

UNIVERZITA KARLOVA
Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Klinická a toxikologická analýza



Martina Barkovská

STANOVENÍ MAKROPRVKŮ V OVOCI A ZELENINĚ
TECHNIKOU ICP-MS

Determination of macroelements in fruits and vegetables
using ICP-MS technique

Bakalářská práce

Vedoucí bakalářské práce: RNDr. Jakub Hraníček, Ph.D.

Praha 2021

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto závěrečnou práci zpracovala samostatně a že jsem uvedla všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

Jsem si vědoma toho, že případné využití výsledků získaných v této práci mimo Univerzitu Karlovu je možné pouze po písemném souhlasu této univerzity.

V Praze dne 18. srpna 2021.

Poděkování

Ráda bych poděkovala RNDr. Jakobovi Hraníčkoví, Ph.D. za vedení mé práce, cenné rady, trpělivost a vstřícnost při konzultacích během vypracování této bakalářské práce.

Abstrakt CZ

Tato bakalářská práce je prací rešeršní a je zaměřena na studium a popis vybraných prvků, na metodu nejčastěji využívanou při stanovení i nízkých koncentrací těchto prvků a stručné shrnutí několika vybraných příkladů podobného tématu s použitím stejné metody. Celá práce je tedy vypracována na konkrétní téma stanovení vybraných prvků v ovoci a zelenině pomocí metody hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS).

Klíčová slova

Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem, makroprvky, sodík, vápník, hořčík, draslík, fosfor

Abstrakt EN

This bachelor's thesis is a short review thesis and it is focused on the study and description of selected elements, on the method most commonly used in its determination at low concentrations and on a brief summary of several selected examples with a similar topic using the same method. This thesis is therefore focused on a specific topic of determination of selected elements in fruits and vegetables using the inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS).

Key words

Inductively coupled plasma mass spectrometry, macroelements, sodium, calcium, magnesium, potassium, phosphorus

Obsah práce

1	ÚVOD	- 7 -
2	MAKROPRVKY	- 8 -
2.1	Sodík	- 8 -
2.2	Draslík	- 9 -
2.3	Vápník	- 11 -
2.4	Hořčík	- 12 -
2.5	Fosfor	- 14 -
2.6	Chlor	- 15 -
2.7	Výskyt makroprvků v ovoci a zelenině	- 17 -
3	HMOTNOSTNÍ SPEKTROMETRIE S INDUKČNĚ VÁZANÝM PLAZMATEM	- 18 -
3.1	Instrumentace	- 19 -
3.1.1	Vnášení vzorku do plazmatu	- 19 -
3.1.2	Iontový zdroj	- 19 -
3.1.3	Rozhraní mezi iontovým zdrojem a hmotnostním spektrometrem	- 20 -
3.1.4	Iontová optika	- 20 -
3.1.5	Analyzátor	- 20 -
3.1.6	Detektor iontů	- 22 -
3.2	Interference	- 23 -
3.2.1	Interference spektrální	- 23 -
3.2.2	Interference nespektrální	- 24 -
3.3	Srovnání s jinými spektrálními metodami	- 24 -
4	PRAKTICKÉ VYUŽITÍ ICP-MS PRO STANOVENÍ PRVKŮ V ROSTLINNÉM MATERIÁLU	- 25 -
4.1	Stanovení kovů v zázvoru	- 25 -
4.2	Stanovení hlavních stopových prvků v listech černého čaje	- 25 -
4.3	Obsah kyselin a minerální obsah některých kultivarů černého a červeného rybízu	- 25 -
4.4	Distribuce prvků v semenech některých plodů	- 26 -
4.5	Stanovení prvků v různých kultivarech jablek	- 26 -
4.6	Účinek hroznových semen na obsah polyfenolů a složení ICP-MS hroznových šťáv	- 26 -
4.7	Analýza obsahu minerálů a kovů v ovocných šťávách	- 27 -
4.8	Typ půdy ovlivňuje minerální složení plodin v Malawi	- 27 -
4.9	Posouzení esenciálních a toxických prvků v hořké tykvi	- 27 -
4.10	Stanovení prvků v materiálech rostlin a zhodnocení jejich faktorů obohacení	- 28 -
4.11	Zkoumání obsahu jednadvaceti různých odpadů z ovoce, zeleniny, olejnin a nápojů	- 28 -
4.12	Elementární složení malawské rýže	- 28 -
5	ZÁVĚR	- 29 -
6	Použitá literatura	- 30 -

Seznam uvedených zkratek a symbolů

CE	kapilární elektroforéza
DL	instrumentální detekční limit
ETV	elektrotermické vypařování
FAAS	plamenová atomová absorpční spektrometrie
GC	plynová chromatografie
HPLC	vysokoúčinná kapalinová chromatografie
ICP-AES	atomová emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
ICP-MS	hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
ICP-OES	optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
K	Kelvin
MHz	megahertz
m/z	poměr hmotnost/náboj
ppb	jednotka koncentrace $\mu\text{g/l}$
ppq	jednotka koncentrace pg/l
TOF	analyzátor doby letu
$^{\circ}\text{C}$	stupeň Celsia

1 ÚVOD

Prvková analýza rostlinného materiálu (zejména ovoce a zeleniny) je důležitá především z hlediska lidského zdraví. Slouží ke zjištění zastoupení vybraných prvků v nejrůznějších matricích. Vybrané prvky mohou mít na lidské zdraví negativní vlivy, avšak většinou se jedná spíše o vlivy pozitivní, a to tím, že jsou součástí (nebo se přímo řadí) mezi vitamíny. Pro stanovení prvků lze využít různé metody, přičemž naší metodou stanovení bude hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem, která se řadí mezi jednu z nejefektivnějších technik dosahující nízkých detekčních limitů. Makroprvky jsou obecně prvky anorganické, které tělo vyžaduje a podle své potřeby spotřebovává, přičemž jsou potřebné ve větším množství než prvky ostatní (např. stopové). Do těla se dostávají ve formě doplňků či v potravinách. Jsou nezbytné pro životní procesy a jsou základními složkami v celém organismu. Jejich potřeba se liší v závislosti na pohlaví, věku nebo fyziologickém a zdravotním stavu.

Kromě této metody je možné pro stanovení vybraných prvků využít i metody další, především je využívána metoda FAAS (plamenová atomová absorpční spektrometrie), jejíž hlavní nevýhodou je obvykle možnost stanovení pouze jednoho prvku během jedné analýzy.

V následující části bakalářské práce budou popsány vlastnosti jednotlivých prvků stanovovaných metodou ICP-MS, dále samotný princip hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem, a nakonec budou uvedeny příklady analýzy zaměřené na problematiku stanovení makroprvků v rostlinném materiálu.

2 MAKROPRVKY

2.1 Sodík

Sodík (Na) je z alkalických kovů v přírodě nejhojněji zastoupen¹. Řadí se také jako sedmý v řadě nejrozšířenějších prvků v horninách zemské kůry (2,27 %) a jako pátý v řadě nejrozšířenějších kovů. Vyskytuje se například jako sůl kamenná neboli halit (NaCl)², přičemž celá ložiska tohoto minerálu vznikla odpařením prehistorických moří¹. Jejím neomezeným zdrojem je mořská voda nebo přírodní solanky. Dále se může sodík vyskytovat jako dusičnan (chilský ledek), uhličitan (trona), síran nebo boritan².

Jedná se o biogenní prvek, který je součástí rostlinných i živočišných organizmů. Je vyráběn elektrolýzou taveniny směsi NaCl s CaCl₂ při 600 °C nebo roztavením NaOH při 330 °C¹. Kovový sodík je využíván také v průmyslu díky svým silným redukčním vlastnostem. Z přibližně 60 % produkce slouží k přípravě PbEt₄ jako antidetonátoru do benzínu. Reakce je prováděna za vysokého tlaku spolu se slitinou Na/Pb a alkylchloridem. Dále slouží k výrobě zirkonia, titanu či jiných kovů redukcí jejich chloridů nebo pro přípravu sloučenin NaH, NaOR a Na₂O₂. Jako kapalina pak slouží pro výměnu tepla v rychlých množivých reaktorech a rozptýlený sodík ve funkci katalyzátoru slouží při výrobě některých druhů elastomeru a pryže².

Tab 1.1: Atomové a fyzikální vlastnosti sodíku²

<i>Vlastnost</i>	<i>Hodnota</i>
<i>Atomové číslo</i>	11
<i>Počet přírodních izotopů</i>	1
<i>Atomová hmotnost</i>	22,99
<i>Elektronová konfigurace</i>	[Ne] 3s ¹
<i>Ionizační energie [kJ·mol⁻¹]</i>	495,7
<i>Hustota (při 20°C) [g·cm⁻³]</i>	0,968
<i>Teplota tání [°C]</i>	97,8
<i>Teplota varu [°C]</i>	881,4

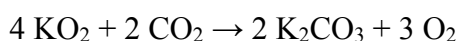
Sodík je stříbrolesklý, měkký a poměrně reaktivní kov. Bouřlivě reaguje s vodou, kdy se při reakci uvolňuje množství tepla, kterým se sodík roztaví. Plamen barví žlutě a jeho páry jsou užívány ve výbojkách. Kapalný sodík slouží v jaderných reaktorech jako chladicí kapalina¹.

Vysoký příjem sodíku má za následek zvýšení krevního tlaku, což představuje rizikový faktor pro kardiovaskulární onemocnění³. Je také spojen s větším rizikem například rakoviny žaludku nebo osteoporózy⁴, přičemž ta je způsobena vysokým příjmem soli. Nízký příjem sodíku kostní hmotu naopak pomáhá zachovat⁵. Sodík je přirozeně přítomný v potravinách, přidáný během průmyslového zpracování potravin nebo přidáný ve formě soli pro přímou úpravu pokrmu. Obsah sodíku je pak vysoký zejména v masech a sýrech, v menším množství poté v obilovinách, ovoci a zelenině⁴. Při stanovení metodou hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS) je hodnota jeho detekčního limitu DL 1-10 ng/l⁵.

2.2 Draslík

V přírodě je draslík (K) poměrně hojně zastoupen, avšak oproti sodíku je více rozptýlen. Je obsažen v mořské vodě a je součástí křemičitanů¹. Vyskytuje se jako chlorid KCl (sylvín), podvojný chlorid (karnalit) a také jako bezvodý síran (langbeinit)².

Draslík je důležitým biogenním prvkem a je obsažen v rostlinách. Umělý přísun draslíku k rostlinám je realizován formou draselných hnojiv pro podporu růstu. Vyrábí se z taveniny KOH či metalotermickou redukcí KCl sodíkem¹. Kovový draslík je produkován v poměrně menší míře, z důvodu jeho dražší výroby a obtížné přípravy. Jeho hlavní užití je na přípravu superoxidu KO₂ přímým spalováním. Tato sloučenina je poté využívána jako pomocný zdroj O₂ v dolech, kosmických lodí nebo ponorkách do dýchacích přístrojů².



Tab 1.2: Atomové a fyzikální vlastnosti draslíku²

<i>Vlastnost</i>	<i>Hodnota</i>
<i>Atomové číslo</i>	19
<i>Počet přírodních izotopů</i>	2 + 1 radioaktivní
<i>Atomová hmotnost</i>	39,10
<i>Elektronová konfigurace</i>	[Ar] 4s ¹
<i>Ionizační energie [kJ·mol⁻¹]</i>	418,6
<i>Hustota (při 20 °C) [g·cm⁻³]</i>	0,856
<i>Teplota tání [°C]</i>	63,2
<i>Teplota varu [°C]</i>	765,5

Má stříbřitou barvu a jedná se o poměrně měkký kov, který je mnohem reaktivnější než sodík. S vodou reaguje tak prudce, že dochází ke vznícení uvolněného vodíku¹. Plamen barví červenofialovou barvou, přičemž nejintenzivněji zbarvují plamen chloridy kovů, které jsou při teplotě kahanu těkavé⁶. Vykazuje také fotoelektrický jev, čehož je užíváno ve fotočláncích¹.

Obecně jsou ionty draslíku nezbytné pro správnou funkci všech živých buněk. Vyčerpání draslíku u lidí i zvířat má za následek různé srdeční dysfunkce⁵. Podobně tedy jako příjem sodíku je i příjem draslíku spojen s krevním tlakem⁷. Při vysokém obsahu draslíku v potravě dochází ke snížení krevního tlaku, což příznivě ovlivňuje riziko ischemické choroby srdeční, mrtvice či cévní mozkové příhody. Draslík je mimo jiné prospěšný také pro kosti. Zařazením ovoce a zeleniny do jídelníčku se příjem draslíku zvyšuje. Brambory jsou pak nejvyšším zdrojem draslíku⁸. Draslík mimo to patří mezi běžně užívané doplňky stravy⁵.

Při stanovení metodou ICP-MS je limit detekce draslíku DL 10-100 ng/l⁵.

2.3 Vápník

Vápník (Ca) je pátý nejrozšířenější prvek zemské kůry a třetím nejrozšířenějším kovem². V přírodě se vyskytuje pouze vázaný¹. Nejvíce rozšířenou sloučeninou je uhličitan vápenatý CaCO₃, jehož obrovské usazeniny zabírají velkou část zemského povrchu. Ložiska obsahují buď kalcit (vápenec), který je více běžný, nebo aragonit². Velmi čistým kalcitem je mramor, jehož zbarvenost je dána různými přísadami. Dalšími minerály vápníku jsou pak sádrovec, anhydrit, fluorit nebo apatit¹.

Stejně jako draslík je i vápník důležitým biogenním prvkem. V lidském těle je vázán ve formě fosforečnanu a uhličitanu v kostech. Jeho sloučeniny mají schopnost ovlivňovat krevní oběh a řídit srdeční činnost¹. Průmyslově je vyráběn elektrolýzou roztaveného CaCl₂, který se získává jako vedlejší produkt při výrobě sody. Je poměrně málo reaktivní, protože vytváří ochranou oxid-nitridovou vrstvičku na svém povrchu při styku se vzduchem. Díky této vrstvičce je dále možné jeho opracování metalurgickou metodou nebo obrábění soustruhem. Kovový vápník je využíván jako legovací látka pro zesílení hliníkových nosníků nebo při výrobě oceli jako čisticí látka².

Tab 1.3: Atomové a fyzikální vlastnosti vápníku²

<i>Vlastnost</i>	<i>Hodnota</i>
<i>Atomové číslo</i>	20
<i>Počet přírodních izotopů</i>	6
<i>Atomová hmotnost</i>	40,08
<i>Elektronová konfigurace</i>	[Ar] 4s ²
<i>Ionizační energie [kJ·mol⁻¹]</i>	589,6
<i>Hustota (při 20 °C) [g·cm⁻³]</i>	1,55
<i>Teplota tání [°C]</i>	839
<i>Teplota varu [°C]</i>	1494

Jedná se o stříbrolesklý, neušlechtilý měkký kov, který barví plamen cihlově červenou barvou. Má také vysokou afinitu ke kyslíku. Vápník je používán jako dobré redukční činidlo¹.

Jediným možným zdrojem vápníku je strava. Jeho nízká hladina se projevuje sníženou kostní hmotou a u rychle rostoucího dítěte může způsobovat nemoc křivici. Při nízké hladině vápníku ve střevě vzniká vyšší riziko rakoviny tlustého střeva nebo i vznik ledvinových kamenů. Nadměrný příjem pak způsobuje vyšší riziko hyperkalcemie a hyperkalciurie. Zdrojem vápníku jsou především mléčné výrobky⁹ nebo také minerální pitné vody¹⁰. Jako doplněk stravy spolu s vitamínem D3 může předcházet rakovině. Detekční limit vápníku při stanovení metodou ICP-MS se pohybuje v hodnotách DL 10-100 ng/l⁵.

2.4 Hořčík

Hořčík (Mg) se vyskytuje v přírodě vždy vázaný, buď ve formě různých křemičitanů (granát, olivín, hadec) nebo ve formě uhličitanu, která je nejčastější. Jeho minerály jsou dolomit a magnezit, které tvoří celé pohoří. Vyskytovat se může také jako podvojný chlorid karnalit¹. Hořčík je obsažen v chlorofylu (zeleném barvivu rostlin) získaný primárně fotosyntézou².

I hořčík spadá mezi biogenní prvky, který je důležitý pro iontovou rovnováhu v těle člověka. Je vyráběn elektrolyticky z roztaveného chloridu nebo termochemickou redukcí oxidu hořečnatého uhlíkem¹. Obecně je nejlehčím konstrukčním kovem, jehož hustota je menší než dvě třetiny hustoty Al². Hořčík má největší význam pro výrobu lehkých slitin s hliníkem, které jsou využívány v automobilovém a leteckém průmyslu¹. Také je využíván jako přísada do konvenčních pohonných hmot během výroby nodulárního grafitu v litině nebo k výrobě čistého uranu, chromu, zirkonia nebo titanu. V medicíně je jeho využití v podobě magnesiového (hydroxidového), chloridového, síranového či citrátového mléka. Organické sloučeniny hořčíku (např. Grignardovo činidlo) jsou pak také důležité⁵.

Tab 1.4: Atomové a fyzikální vlastnosti hořčíku²

<i>Vlastnost</i>	<i>Hodnota</i>
<i>Atomové číslo</i>	12
<i>Počet přírodních izotopů</i>	3
<i>Atomová hmotnost</i>	24,305
<i>Elektronová konfigurace</i>	[Ne] 3s ²
<i>Ionizační energie [kJ·mol⁻¹]</i>	737,5
<i>Hustota (při 20 °C) [g·cm⁻³]</i>	1,738
<i>Teplota tání [°C]</i>	649
<i>Teplota varu [°C]</i>	1105

Hořčík je lehký, stříbrolesklý, tažný a kujný kov. Z důvodu pokrytí vrstvou oxidu, je na vzduchu stálý. S vodou reaguje pouze za varu¹. Hoří ve směsi společně s chlorečnanem draselným nebo peroxidem barnatým oslnivě bílým plamenem⁶, kdy se toho v počátcích fotografie využívalo k osvětlování a dnes se využívá v pyrotechnice, včetně zápalných bomb¹.

Hořčík se řadí jako čtvrtý nejhojnější minerál v těle. Nízká hladina hořčíku může být spojena s řadou chronických onemocnění, včetně mrtvice, migrény, Alzheimerovy choroby, hypertenze nebo i s kardiovaskulárním onemocněním¹¹. Mimo to může způsobovat rozvoj cukrovky, astmatu nebo osteoporózy⁵. Zvýšeným příjmem hořčíku, stejně jako u draslíku, lze snížit krevní tlak¹², avšak jeho příliš vysoké dávky mohou poté vyvolávat během 1-2 dnů průjem. Je využíván k léčbě mnoha nemocí⁵. Zdrojem je především špenát, nerafinovaná zrna, luštěniny, ořechy nebo bílé brambory¹¹. Detekční limit hořčíku stanovením metodou hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem je v rozmezí hodnot DL 1-10 ng/l⁵.

2.5 Fosfor

Fosfor (P) je druhý nejhojnější materiál v lidském těle, všudypřítomný minerál v přírodě a přibližně jedenáctým prvkem v pořadí výskytu v horninách zemské kůry. V těle je obsažen jako strukturální jednotka v kostech, zubech a DNA/RNA, a tím se řadí do prvků biogenních¹³². Je součástí sloučenin například fosforitu, chlorapatitu, hydroxoapatitu nebo fluorapatitu. Samotný fosfor je vyráběn z fosfátů v elektrické peci při teplotě 1400 °C redukcí uhlíkem za přítomnosti křemene.

Obecně se vyskytuje ve třech modifikacích – bílý, černý a červený fosfor a jednotlivé modifikace se vzájemně značně liší svými vlastnostmi. Červenou modifikaci lze získat zahřátím fosforu bílého při teplotě 300 °C po dobu několika dní¹⁴. Nejobvyklejší je forma bílá, která má voskovitou, kubickou modifikaci. Jedná se o nejreaktivnější, nejtěkavější a nejméně termodynamicky stálou pevnou formu. Nejvíce charakteristickou vlastností je jeho pomalá oxidace par nad jeho krystaly provázena fluorescencí. Bílý fosfor je velmi toxický a je zapotřebí zabránit jeho vdechnutí, požití i kontaktu s kůží. Červený fosfor má vyšší teplotu tání, vyšší hustotu a je méně reaktivní a tím je bezpečnější a v podstatě netoxický. Amorfni červený fosfor je možné transformovat vhodným tepelným zpracováním na různé krystalické červené modifikace. Černý fosfor je nejstálější formou prvku, byl připraven v jedné amorfni modifikaci a třech krystalových modifikacích. Původně byl připraven zahřátím bílého fosforu na 200°C. Je polovodivý, avšak jeho elektrické vlastnosti jsou poměrně ovlivněny nečistotami vnášených při jeho přípravě².

Elementární fosfor je využíván k výrobě zápalek, ocelových či zápalných bronzů. Fosfáty jsou používány při výrobě speciálních skel, do prášku do pečiva, do zpracovaných sýrů a masa nebo do zubní pasty. Organofosfátové insekticidy jsou využívány v lesnictví a zemědělství nebo také jako válečné plyny Sarin, Soman, Tabun⁵.

Tab 1.5: Atomové a fyzikální vlastnosti fosforu²

<i>Vlastnost</i>	<i>Hodnota</i>
<i>Atomové číslo</i>	15
<i>Počet přírodních izotopů</i>	6
<i>Atomová hmotnost</i>	30,97
<i>Elektronová konfigurace</i>	[Ne] 3s ² 3p ³
<i>Ionizační energie [MJ·mol⁻¹]</i>	5,825
<i>Hustota (při 25°C) [g·cm⁻³]</i>	1,823
<i>Teplota tání [°C]</i>	44,1
<i>Teplota varu [°C]</i>	280,5

Fosfor je hlavní živinou kriticky důležitou při kontrole homeostázy těla a funkce buněk a tkání. Vysoká hladina může způsobit zdravotní následky, především kardiovaskulární onemocnění, přičemž mění fenotyp buněk hladkého svalstva. Zapříčiňuje také chronické onemocnění ledvin s narušenou homeostázou fosfátů a minerální či kostní poruchy¹⁵. Bílý fosfor může být absorbován gastrointestinálním traktem, kůží nebo dýchacími cestami, a tím představuje vysoké nebezpečí⁵. Studie na zvířatech v nedávném výzkumu ukázaly, že vysoké dávky anorganického fosfátu, které dále vedou k vysoké hladině sérového fosfátu mohou podpořit rakovinu kůže, plic či močového měchýře¹³. Detekční limit při stanovení metodou ICP-MS je DL 0,1 – 1 µg/l⁵.

2.6 Chlor

Chlor (Cl) se řadí se svou koncentrací na dvacáté místo v pořadí výskytu v zemské kůře. V podobě NaCl se velké množství chloridů nachází v rozsáhlých evaporitních ložiskách vzniklých vysycháním mořských ramen. Velké množství chloridů je obsaženo také v mořské vodě, přičemž právě tam tvoří více než polovinu celkového obsahu solí a menší množství lze najít také ve vodách slaných jezer a některých vnitrozemských moří (Mrtvé moře, Velké Solné jezero)².

Chlor se používá převážně komerčně dostupný v plynném stavu v tlakových lahvích a méně se pak připravuje laboratorně. V laboratoři je připravován přikapáváním HCl z dělicí nálevky k oxidu manganičitému, který je umístěn v baňce. Vývoj plynu je regulován případným zahřátím². Chlor je používán při výrobě spotřebních i průmyslových výrobků, např. při výrobě plastů, rozpouštědel pro chemické čištění, odmašťování kovů, argochemikálií a barviv, léčiv nebo také domácích čisticích prostředků⁵.

Tab 1.6: Atomové a fyzikální vlastnosti chloru²

<i>Vlastnost</i>	<i>Hodnota</i>
<i>Atomové číslo</i>	17
<i>Počet přírodních izotopů</i>	2
<i>Atomová hmotnost</i>	35,45
<i>Elektronová konfigurace</i>	[Ne] 3s ² 3p ⁵
<i>Ionizační energie [kJ·mol⁻¹]</i>	1255,7
<i>Hustota (kapal., t°C) [g·cm⁻³]</i>	1,655
<i>Teplota tání [°C]</i>	-101,0
<i>Teplota varu [°C]</i>	-34,0

Za standardních podmínek je chlor zelenožlutým plynem, je jedovatý, štiplavý a rozpustný ve vodném diatomickém plynu. Má poměrně silný výrazný zápach a zkapalňuje se na mobilní žlutou kapalinu. Je také vysoce reaktivní a silně oxidující nekov. Vyskytuje se ve formě halitu (NaCl), sylvitu (KCl), kainitu nebo karnalitu⁵.

Chlor se řadí mezi nejdůležitější anorganické anionty v živých organismech. V rostlinách se podílí na fotosyntéze a fosforolýze. Je plynem toxickým, a tak už v nízkých koncentracích dráždí oči a dýchací systém. Při vyšší teplotě (30 °C) se může objevit kašel či zvracení a při vyšší hustotě ve vzduchu může dokonce dojít až k poškození plic⁵. Plyn Cl má mimo to také potenciál expozice poškodit mimoplicní tkáň a přímo zprostředkovat endoteliální dysfunkci. Tyto účinky jsou méně známé a týkají se mnoha dráždivých plynů. Jako takové pak vedou k akutním a chronickým chorobám¹⁶. Stanovením metodou ICP-MS je jeho limit detekce DL 10 µg/l⁵.

2.7 Výskyt makroprvků v ovoci a zelenině

Díky vyššímu obsahu vlákniny jsou ovoce i zelenina schopné chránit před různými chronickými onemocněními, jako je cukrovka II. typu nebo také srdeční onemocnění. Jsou zdrojem různých makroprvků a mikroprvků, avšak mohou představovat i zdroj expozice různých toxických prvků. Mezi nejčastější makroprvky patří hořčík, draslík, sodík, vápník a fosfor. Obecně jsou právě ovoce a zelenina klíčové pro lidskou minerální výživu a jsou zdrojem množství prvků. Pokud jsou však minerální látky užívány dlouhodobě ve větším množství, mohou se stát látkami pro tělo toxickými. Velká skupina databází se často zaměřuje jen na nutričně nezbytné nebo prospěšné prvky a neobsahuje údaje o potenciálně toxických prvcích (As, Cd, Pb, Hg).

Makroprvky v ovoci a zelenině můžou být stanovovány technikou atomové absorpční spektrofotometrie plamene (FAAS), avšak obecně u této metody lze stanovit vždy pouze jeden prvek, i když některé modernější spektrometry jsou již schopny stanovit i více prvků současně – obvykle však 3-4. Technika hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS) je naopak vhodnější pro stanovení více makroprvků současně v jednom kroku analýzy a zároveň během krátkého času.

Koncentrace sodíku v ovoci i zelenině jsou na poměrně nízkých koncentračních hodnotách. Jedná se o hodnoty nižší než 100 mg/kg, přičemž hodnoty některé vařené zeleniny jsou ale vyšší. Draslík a vápník se spolu pohybují na velmi podobných hodnotách, jen kořenová zelenina může vykazovat určité odchylky od těchto hodnot, avšak i přesto ve stejném řádu. Hořčík je poté obsažen v ovoci a zelenině na stejných hodnotách jako vápník¹⁷.

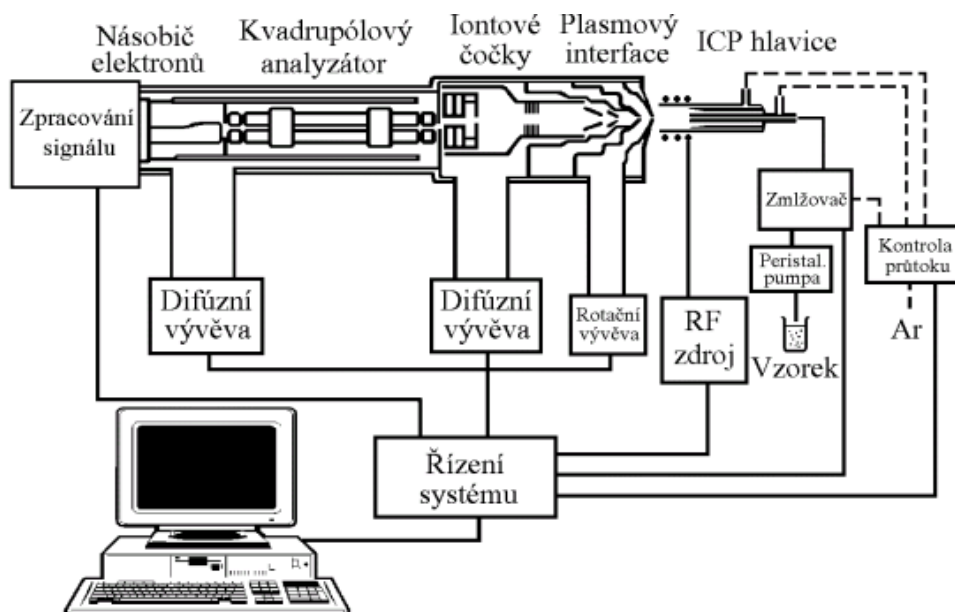
3 HMOTNOSTNÍ SPEKTROMETRIE S INDUKČNĚ VÁZANÝM PLAZMATEM

Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS) je metoda používaná pro řadu prvkových stanovení. Jako příklad lze uvést stanovení jednotlivých prvků, včetně těžkých kovů, v enviromentální vzorcích, obsahu stopových prvků ve vybraných hnojivech nebo pro víceprvkovou analýzu syntetických drog. Může se také použít pro stanovení základních nebo toxických prvků v různých vzorcích potravin¹⁸. Jedná se o jednu z nejefektivnějších metod prvkové analýzy díky své vysoké univerzálnosti, rychlosti i citlivosti. Její nevýhodou jsou však vyšší provozní i investiční náklady¹⁹. Tuto metodu je také možné spojit s elektrotermickým vypařováním (ETV) nebo s vysoce účinnými separačními technikami (HPLC, GC, CE)²⁰. Metoda využívá spojení indukčně vázaného plazmatu s hmotnostní spektrometrií, kde indukčně vázané plazma představuje budící zdroj, jako zdroj iontů pro hmotnostní spektrometr. Ten poté separuje ionty na základě jejich hmotností²¹.

Technika ICP-MS je založena na vnášení příslušného vzorku do plazmového hořáku, ve kterém je udržováno argonové plazma o teplotě 6 000 – 10 000 K. V analytickém kanálu plazmatu je vysušený aerosol vzorku vypařen, účinně atomizován a ionizován. Přednostně dochází k ionizaci do prvního stupně. Ionty z analytického kanálu vstupují do předvakua malým otvorem v kuželovitém sampleru a z daného plazmatického paprsku projde část otvorem v kuželovitém skimmeru do vakua hmotnostního spektrometru s elektromagnetickými čočkami (popř. kolizní celou). Z iontové optiky dále vstupuje fokusovaný svazek iontů do analyzátoru. Analyzátor je schopen rozdělit ionty podle poměru m/z v čase (TOF, průletové analyzátor) v prostoru (sektorové analyzátor) či vyfiltruje z iontového svazku pouze ionty o vybraném poměru m/z (kvadrupólové analyzátor). Z analyzátoru dopadají ionty na detektor tvořený prvky, které převádějí proud iontů na elektrický signál¹⁹.

3.1 Instrumentace

Mezi základní části ICP-MS spektrometrů patří zařízení pro přívod analyzovaného vzorku, iontový zdroj, rozhraní (interface) mezi iontovým zdrojem a hmotnostním spektrometrem, kolizní cela, iontová optika s analyzátozem a detektorem, vakuový systém a řídicí jednotka (počítač)¹⁹.



Obr 2.1: Schéma ICP-MS spektrometru s kvadrupólovým filtrem²¹

3.1.1 Vnášení vzorku do plazmatu

Dávkovacím kohoutem jsou plyny, těkavé sloučeniny nebo ablatované částice vnášeny do plazmatu v proudu argonu. Kapalný vzorek je zmlžován a vnášen do plazmatu ve formě aerosolu, kde je následně odpařen a jednotlivé sloučeniny jsou disociovány, atomizovány a ionizovány¹⁹. Výběr vhodného zmlžovače závisí především na spotřebě vzorku, vlastnostech roztoku či charakteru aerosolu²². Pevná látka je většinou převáděna do roztoků přímo nebo po mineralizaci či vytavení. Ojedinele se může použít přímé vnášení suspenzí (slurry technika), volných plynných atomů po elektrotermické vaporizaci nebo suchého aerosolu generovaného například elektrojiskrovou abrazí¹⁹.

3.1.2 Iontový zdroj

Iontový zdroj je tvořen indukční cívkou, radiofrekvenčním generátorem (obvyklá frekvence 27 nebo 40 MHz) a plazmovou hlavici²². Energie RF pole se soustředí ve vnějším kruhovém prstenci proudícího argonu (indukční cívka). Plazmová hlavice u ICP-MS je vždy

orientována horizontálně v ose dalšího směru zpracování iontů¹⁹. Je tvořena třemi koncentrickými křemennými trubicemi, jimiž protéká vzorek argonu různými rychlostmi²².

3.1.3 Rozhraní mezi iontovým zdrojem a hmotnostním spektrometrem

Rozhraní neboli interface je součást ICP-MS přístroje, která je v přímém kontaktu s plazmatem. Zajišťuje efektivní oddělení hlavního toku argonu od středního toku atomů a iontů analyzovaného vzorku. Ve většině případů je tvořen dvěma vodou chlazenými kužely (sampler a skimmer), které jsou vyrobené z tepelně vodivých materiálů (např. Ni, Cu, Pt)¹⁹. Vnější kuželem (samplerelem) procházejí ionty produkované v plazmě a tvoří iontový paprsek. Druhý kužel (skimmer) je umístěn hned za samplerelem a vzorkuje nadzvukový proud plynu, který se rozpíná kuželovým otvorem a nasměruje ionty do hmotnostního spektrometru²³. V prostoru mezi kužely je vývěvou (obvykle rotační olejovou) udržován tlak cca 500 Pa, přičemž tedy rychlost proudění plynu do hmotnostního spektrometru mírně přesahuje rychlost zvuku a jeho teplota značně klesá¹⁹.

3.1.4 Iontová optika

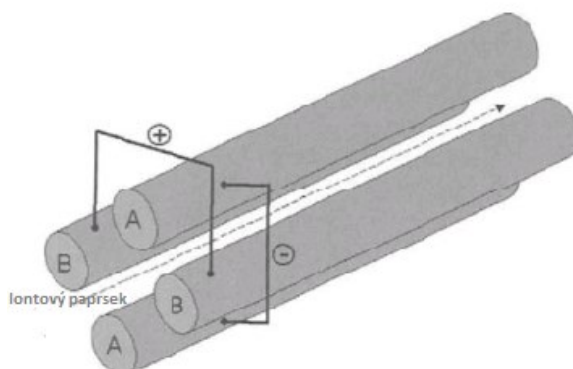
Před samotným vstupem do analyzátoru iontů je zapotřebí získat kolineární proud iontů, ze kterého jsou oddělovány fotony, elektroneutrální částice a část některých iontů, jejichž důsledkem by mohlo být zvýšené pozadí (šum) detektoru iontů. Pro jejich odstranění stačí umístit do jejich dráhy mechanickou překážku (kovový terčík), na kterém se příslušné elektroneutrální částice i fotony zastaví¹⁹. Pro přepravu kladně nabitých iontů z oblasti rozhraní se používají iontové čočky. Obvykle jsou konfigurovány jako jedna nebo více válcových elektrod, jimiž iontový paprsek prochází²³. Iontové čočky nasměrují proud iontů tak, aby se vyhnuly překážce a také aby vytvořily kolineární proud iontů¹⁹.

3.1.5 Analyzátor

Analyzátor iontů rozděljuje jednotlivé ionty podle jejich relativní atomové hmotnosti, tedy podle poměru m/z . Většina hmotnostních spektrometrů s indukčně vázaným plazmatem používá kvadrupólový analyzátor. Může také využívat analyzátory průletové (TOF, time of flight), statické sektorové či využít iontovou past¹⁹.

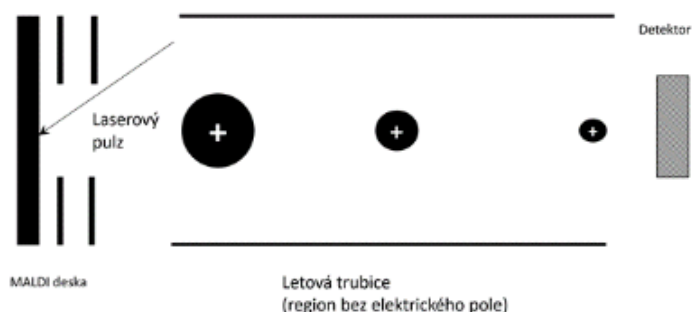
Kvadrupólový hmotnostní analyzátor pracuje jako filtr, kdy podél jeho osy mohou projít pouze ionty s daným poměrem m/z ¹⁹. Skládá se ze čtyř válcových tyčí, které jsou uspořádány rovnoběžně. Středovým prostorem mezi tyčemi prochází směs iontů s různými hodnotami m/z , přičemž projdou jen ionty s vybranými poměry m/z a všechny ostatní jsou

kvadrupólem odstraněny²³. Propouštěná hmotnost je lineárně závislá na elektrickém potenciálu elektrod¹⁹.



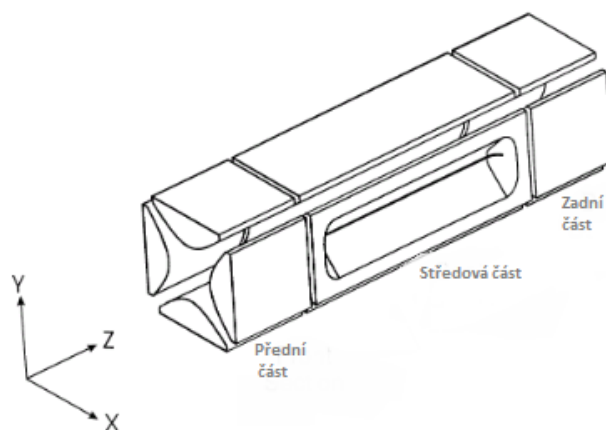
Obr 2.2: Kvadrupólový hmotnostní analyzátor²³

Analyzátor doby letu (TOF) slouží pro separaci iontů na základě různé hmotnosti. A proto i přesto, že všechny ionty mají stejnou energii, tak driftovou trubicí prolétávají různou rychlostí. Lehké ionty, které letí rychleji, tedy dosáhnou konce driftové trubice v kratším čase než ionty těžší. Výhodou je, že lze sledovat všechny ionty s poměrem m/z současně²³.



Obr 2.3: Analyzátor doby letu TOF²⁴

Iontová past využívá místo symetricky umístěných válcových tyčí prstencovou elektrodu a dvě další koncové elektrody, kdy na elektrody je vloženo napětí. Ionty jsou vstupním signálem přivedeny do pasti a tam zadrženy s výjimkou iontů se specifickým poměrem m/z , které dále proudí směrem k detektoru výstupním otvorem²³.

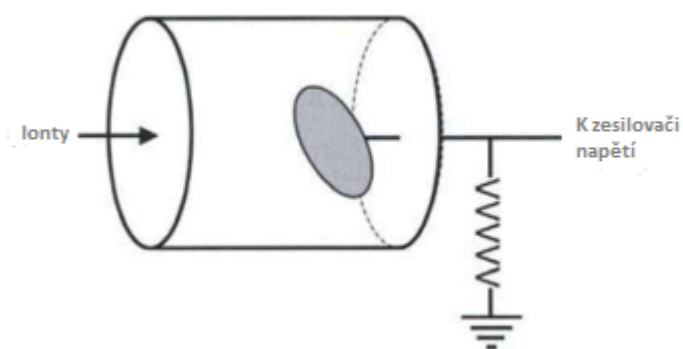


Obr 2.4: Lineární (2D) iontová past²⁵

3.1.6 Detektor iontů

Poté, co jsou iontové paprsky specifické pro prvek vybrány vhodným analyzátozem, k měření velikosti iontového proudu je potřeba detektor. Velikost iontového paprsku je úměrná koncentraci analyzovaných iontů v původním iontovém paprsku²³. Používají se různé typy detektorů.

Faradayův kelímek, který je konstrukčně jednoduchý, ale má nízkou citlivost a velkou časovou konstantu. Používá se pro iontové toky.



Obr 2.5: Faradayův kelímek²³

Elektronový násobič s kontinuální dynodou má relativně krátkou životnost, ale zato se vyznačuje poměrně vysokou citlivostí a krátkou časovou konstantou.

Elektronový násobič s diskretními dynodami má také velkou citlivost s poměrně malou časovou konstantou, podobně jako elektronový násobič s kontinuální dynodou.

Kombinace fotonásobiče a scintilátoru, přičemž jsou ionty na konci své dráhy pomocným elektrickým polem urychleny. Poté dopadnou na scintilátor, jehož záblesky jsou registrovány fotonásobičem. Je odolný vůči znečištění velkými iontovými proudy.

Často používané jsou také tzv. multikolektory, ve kterých se používají kombinace několika detektorů zároveň nebo plošné multikanálové detektory. Multikolektory se používají ke stanovení přesných izotopových poměrů¹⁹.

3.2 Interference

Výsledek procesu celého měření je hmotnostní spektrum, které má rozsah většinou 5-250 atomových hmotnostních jednotek²². Jeden z hlavních problémů metody ICP-MS jsou hmotnostní interference, přičemž v iontovém spektru plazmy, kam byl zaveden vzorek v příslušném rozpouštědle, je přítomno množství molekulových iontů pozadí, které jsou detekovány při stejné hmotnostní jednotce. Většinou se jedná o prvky s nižším atomovým číslem, které při použití organického rozpouštědla mohou vytvářet fragmenty s vyššími hmotnostními jednotkami²¹. Existují dva druhy interferencí, se kterými se setkáváme, přestože je hmotnostní spektrum mnohem jednodušší oproti spektru atomovému. Prvním typem jsou interference spektrální dané překryvem izobarických iontů ve spektru a druhým typem jsou interference nespektrální, které jsou pak způsobené především složením matrice²².

3.2.1 Interference spektrální

Jedná se o některé částice vyskytující se v argonovém plazmatu, které jsou vynechávány v hmotnostním spektru z důvodu snahy o minimalizaci zátěže daného detektoru. Tím se však komplikují stanovení především vápníku, draslíku, železa či selenu. Některé izobarické interference jednotlivých prvků je možné eliminovat počítačově, přičemž se měří signál dalšího izotopu nezatíženého interferencí. Poté se vypočítá korekční faktor pro interferující izotop na základě jejich přirozeného zastoupení a jeho signál (koncentrace) se nakonec odečte od signálu celkového.

Mimo to také prvky matrice nebo nosného plynu spojené do polyatomických částic mohou vyvolávat spektrální interference. Nejčastěji to jsou interferující polyatomické částice vznikající kombinací C, O, N, Ar a H s dalšími ionty²².

3.2.2 Interference nespektrální

Matriční prvky ovlivňují energetické poměry a tím ionizační rovnováhy v plazmatu. Tímto způsobem tak vyvolávají nespektrální interference. Je obecně platné, že signál izotopově lehkého analytu v izotopově těžké matici je více potlačen než v opačném případě. Konkrétně např. koncentrace Th v roztoku obsahujícím B se stanovuje lépe než B v matici obsahující Th. Praxe ukazuje i možnost zvýšení signálu některých prvků přítomností polárních sloučenin uhlíku, také nižších alkoholů nebo kyseliny octové. Jednotlivé interferující vlivy lze potlačit třemi způsoby: měřením pomocí interního přídatku, pomocí externího přídatku a metodou izotopového ředění²².

3.3 Srovnání s jinými spektrálními metodami

Oproti běžným spektrálním metodám je použití ICP-MS velmi nákladné nejen díky pořizovací ceně, ale i díky vysokým provozním nákladům. Jedná se zejména o velkou spotřebu čistého argonu, spotřebu elektrické energie, i když se na přístroji právě neměří (tři vakuová čerpadla zůstávají většinu času v neustálém chodu), a také energie vynaložená na chod ventilace a klimatizace laboratoře²².

Detekční limity u ICP-MS jsou ve srovnání s ostatními spektrálními metodami velmi nízké. Dosahuje se tedy velmi dobrých výsledků i vysoké citlivosti, i když jsou brány v potaz matriční efekty, interferenční vlivy a změny ve stabilitě signálu přístroje. U řady kovů se meze detekce pohybují v řádech jednotek ppt a u řady ostatních prvků v desetínách ppb²². Ve spojení s magnetickým sektorem či kolizní celou je následně ICP-MS schopna dosáhnout pro mnoho prvků meze detekce až v jednotkách ppq²⁶.

Touto metodou je možné stanovit až 20-30 elementárních prvků během několika málo minut, v závislosti na požadované úrovni koncentrace či přesnosti. Jedná se tedy o nejvíce upřednostňovanou techniku společně s technikou ICP-OES, u které je množství stanovitelných analytů podobné, může mít i stejnou rychlost, avšak oproti ICP-MS se liší v detekční schopnosti²⁶.

4 PRAKTICKÉ VYUŽITÍ ICP-MS PRO STANOVENÍ PRVKŮ V ROSTLINNÉM MATERIÁLU

4.1 Stanovení kovů v zázvoru

V této studii byl stanovován obsah esenciálních kovů (Ca, Mg, Fe, Zn,..) a neesenciálních kovů (Cd a Pb) v zázvoru ve čtyřech odlišných oblastech Etiopie a také půda z těchto oblastí pěstování. Bylo zjištěno, že stanovované zázvory jsou kvalitním zdrojem esenciálních kovů jako například Ca a Mg, které neobsahují prakticky žádné olovo a obsahují pouze zanedbatelné množství kadmia²⁷.

4.2 Stanovení hlavních stopových prvků v listech černého čaje

Víceprvkové stanovení hlavních stopových prvků bylo provedeno technikami atomové emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-AES) a hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS) s pomocí vylučovací chromatografie. Čajové výluhy byly připraveny obvyklým způsobem uvařením listů černého čaje. Na základě výsledků účinnosti extrakce byly stopové prvky rozděleny do tří skupin: 1. velmi extrahovatelné prvky (Na, K, Co, Ni), 2. méně extrahovatelné prvky (Mg, Al, P, Mn) a špatně extrahovatelné prvky (Ca, Fe, Cu). Hmotnostní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem bylo zjištěno, že spousta prvků v čajových výluzích se nachází v komplexech spojené s organickými molekulami²⁸.

4.3 Obsah kyselin a minerální obsah některých kultivarů černého a červeného rybízu

U rybízu byly studovány některé fyzikálně-chemické vlastnosti, dále antokyany, jejichž obsah byl stanovován metodou diferenciální absorpance pH, kyselina askorbová, jablečná, vinná a citronová, které byly stanoveny metodou HPLC s reverzní fází a minerální obsah byl stanoven metodou ICP-MS. Bylo zjištěno, že černý i červený rybíz mají poměrně bohaté minerální složení, především obsah vápníku, draslíku a hořčíku. Při jejich porovnání měly poté vyšší obsah vápníku a hořčíku plody černého rybízu oproti rybízu červenému²⁹.

4.4 Distribuce prvků v semenech některých plodů

V této studii bylo stanovováno 20 makroprvků, mikroprvků a stopových prvků v semenech 70 divokých a kultivovaných druhů ovoce metodou atomové emisní spektrometrie (ICP-AES) a hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS). Dále byly prostudovány aspekty výživy a autenticity. Nejvíce zastoupenými makroprvky byly vápník a fosfor, po nich následovaly sodík a draslík. Obsah mikroprvků a prvků stopových byl u různých plodů již poměrně odlišný. Zatímco divoké plody měly vyšší obsah Ba, Pb a Sr, pěstované plody měly více Mg, Fe, Ni nebo Zn³⁰.

4.5 Stanovení prvků v různých kultivarech jablek

Cílem této studie bylo stanovení různých makroprvků až stopových prvků a polyfenolů za pomoci metody hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS) a optické emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES). Identifikovány byly hlavní prvky – Na, K, Ca, Mg a P a dále i vedlejší – Cu, Fe a Mn nebo prvky stopové. Mezi hlavními minerály převládal draslík (cca 32 g/kg) a z vedlejších prvků byla měď s železem přibližně na stejné hodnotě (3,57 – 3,68 mg/kg). Obsah toxických stopových kovů byl poté nižší než jejich meze detekce³¹.

4.6 Účinek hroznových semen na obsah polyfenolů a složení ICP-MS hroznových šťáv

V této studii byl pozorován vliv přítomnosti semen v hroznech na základní obsah minerálů a obsah polyfenolů v hroznových šťávách různých odrůd hojně pěstovaných v Brazílii. Obsah minerálů byl stanovován metodou hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS). Bylo zjištěno, že hroznové semeno zvyšuje obsah fenolických látek a také antioxidační kapacitu šťáv. Přidání semen bylo také pozitivně korelováno s koncentracemi minerálů (Ca, Mg, Na, K, Mn a Zn). Nejvíce zastoupeným makroelementem v odrůdových šťávách byl pak draslík v rozmezí koncentrací 653,2 – 753,0 mg/l, přičemž při přidavku hroznových jader se jeho koncentrace zvýšila ještě o dalších 14 %³².

4.7 Analýza obsahu minerálů a kovů v ovocných šťávách

V této studii bylo metodou hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem analyzováno 21 komerčních ovocných šťáv z hlediska obsahu minerálů a těžkých kovů. Jednalo se o šťávy z jablka, pomeranče, meruňky, broskve, ananasu, kiwi, hrušky a multifruit z rumunského trhu. Nejvíce vápníku a draslíku bylo nalezeno v pomerančových šťávách, zatímco nejvyšší obsah hořčíku byl stanoven v ananasové šťávě. Výsledky získané tímto stanovením byly porovnány s výsledky, které jsou uvedeny v literatuře. Bylo zjištěno, že výsledky jsou prakticky srovnatelné³³.

4.8 Typ půdy ovlivňuje minerální složení plodin v Malawi

Během studie bylo analyzováno 652 různých rostlinných vzorků, které byly odebrány na více než 150 místech. Stanoveny byly i základní minerály (Ca, Cu, Zn, Mg atd.) pomocí metody hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS). Koncentrace minerálů Ca, Cu, Mg, Zn, Fe a Se například v kukuřičném zrně byly zvýšené u rostlin vypěstovaných na vápenaté půdě oproti půdám s nízkým pH. Listová zelenina pak měla vyšší koncentrace Ca, Cu, Se a Fe a sníženou koncentraci Zn u vápenatých půd³⁴.

4.9 Posouzení esenciálních a toxických prvků v hořké tykvi

Hlavním cílem studie bylo posoudit esenciální (Ca, Mg, Cu, Mn, Zn,...) a také toxické stopové prvky (As, Cd, Pb a Hg) v hořké tykvi metodou hmotnostní spektrometrie s indukčně vázanou plazmou (ICP-MS). Následovně byly průměrné hodnoty koncentrace každého prvku porovnány s údaji v literatuře. Hodnoty koncentrace Hg a Pb vyšly v analyzovaných vzorcích mnohem nižší než hodnoty popisované v literatuře, zatímco As a Cd nebylo možné vůbec detekovat. Také bylo zjištěno, že hořká tykev je dobrým zdrojem esenciálních prvků. Výsledky pro koncentrace vápníku a hořčíku ukazují shodnost s publikovanými hodnotami a sice koncentrace pro vápník 140 ± 110 mg/kg a pro hořčík 17 ± 3 mg/kg.³⁵

4.10 Stanovení prvků v materiálech rostlin a zhodnocení jejich faktorů obohacení

Metodami ICP-AES a ICP-MS bylo provedeno víceprvkové stanovení stopových prvků v referenčních materiálech rostlin (listy rajčat, borovicové jehly a čajové lístky). Analytická data byla změřena asi pro 40 různých prvků včetně prvků vzácných zemin v širokém rozsahu koncentrací (např. 49 600 $\mu\text{g/g}$ u vápníku až k 6,2 ng/g u lutecia). Bylo zjištěno, že mimo prvků vzácných zemin byla většina prvků v jehličí a čajových listech významně nahromaděna. Jednalo se především o základní prvky, tedy Ca, Mg, K, Mn, Cu, Zn, P a B, které poskytly pro růst rostlin velké faktory obohacení³⁶.

4.11 Zkoumání obsahu jednadvaceti různých odpadů z ovoce, zeleniny, olejnin a nápojů

Ve studii byly zkoumány metodou hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem převládající chemické složky (esenciální mastné kyseliny a obsah prvků, polyfenolů) a antioxidační aktivita ve čtyřech potravinových odpadech – cibulová slupka, kůra ředkvičky, ananasová slupka a datlové semeno. Analýza odhalila, že vysoký polyfenol a esenciální mastné kyseliny tvořící slupky cibule, ananasu a ředkvičky jsou velmi bohaté na esenciální makro a mikroživiny, avšak ředkvičková kůra byla s obsahem základních prvků na nejvyšší pozici³⁷.

4.12 Elementární složení malawské rýže

Cílem dané studie bylo zjistit minerální složení rýže ze zemědělských polí a trhů v Malawi. Byly odebrány vzorky z 18 oblastí s 21 bílými leštěnými vzorky a 33 hnědými vzorky. Elementární složení pak bylo analyzováno metodou hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS). Bylo zjištěno, že malawská rýže podobně jako místně hojně konzumovaná kukuřice má nedostatečný obsah Ca, I, Zn nebo Se (Ca = 66,5 mg/kg , I = 0,006 mg/kg , Zn = 17,0 mg/kg a Se = 0,025 mg/kg). Obsah toxických kovů v malawské rýži je zanedbatelný³⁸.

5 ZÁVĚR

V této bakalářské práci byly nejprve popsány vybrané makroprvky a jejich základní vlastnosti, které jsou obsaženy v ovoci a zelenině. Jednalo se o sodík, draslík, vápník, hořčík a v menší míře poté fosfor a chlor. Každý z těchto prvků má nějaký vliv na zdraví člověka, přičemž mají schopnost dostávat se do organismu a působit tam především ve formě vitamínů. Vzhledem k poměrně nízkému obsahu koncentrací těchto prvků v ovoci a zelenině je pro jejich stanovení nejvíce vhodné použít metodu hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS), kdy tato metoda dosahuje nejnižších detekčních limitů v porovnání s jinými metodami. Tato metoda byla popsána v druhé části bakalářské práce.

V poslední části práce bylo shrnuto 12 prací, které jsou zaměřené na stejné či podobné téma, tedy práce s využitím metody hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS) pro stanovení vybraných prvků (Na, K, Ca, Mg, P, Cl) v různých matricích. Matrice měla vždy jiný původ, od ovoce a zeleniny až k rostlinnému materiálu, jako např. čajové lístky či rýže.

6 POUŽITÁ LITERATURA

- ¹ Kulveitová, H.: *Chemie II (chemie prvků)*. Ostrava. VŠB - Technická univerzita Ostrava, 2007.
- ² Greenwood, N. N., Earnshaw, A.: *Chemistry of the elements*. Pergamon, 1984.
- ³ Mozaffarian, D., Fahimi, S., Singh, G. M., Micha, R., Khatibzadeh, S., Engell, R. E., Lim, S., et al.: Global Sodium Consumption and Death from Cardiovascular Causes. *The New England Journal of Medicine* **371**: 7, 624–634 (2014).
- ⁴ Strazzullo, P., Leclercq, C.: Sodium¹. *Advances in Nutrition* **5**: 2, 188–190 (2014).
- ⁵ Bobrowska-Grzesik, E., Ciba, J., Grossman, A., Kluczka, J., Trojakowska, J., Zolotajkin, M.: *Chemical Elements Compendium*. 2 THETA, 2013.
- ⁶ Brown, G.I.: *Úvod do anorganické chemie*. Praha. SNTL – Nakladatelství technické literatury, 1982.
- ⁷ Nomura, N., Shoda, W., Uchida, S.: Clinical Importance of Potassium Intake and Molecular Mechanism of Potassium Regulation. *Clinical and Experimental Nephrology* **23**: 10, 1175–1180 (2019).
- ⁸ Weaver, C. M.: Potassium and Health. *Advances in Nutrition* **4**: 3, 368S–377S (2013).
- ⁹ Weaver, C. M., Peacock, M.: Calcium. *Advances in Nutrition* **2**: 3, 290–292 (2011).
- ¹⁰ Vannucci, L., Fossi, C., Quattrini, S., Guasti, L., Pampaloni, B., Gronchi, G., Giusti, F., et al.: Calcium Intake in Bone Health: A Focus on Calcium-Rich Mineral Waters. *Nutrients* **10**: 12, E1930 (2018).
- ¹¹ Volpe, S. L.: Magnesium in Disease Prevention and Overall Health. *Advances in Nutrition (Bethesda, Md.)* **4**: 3, 378S–383S (2013).
- ¹² Houston, M.: The Role of Magnesium in Hypertension and Cardiovascular Disease. *Journal of Clinical Hypertension (Greenwich, Conn.)* **13**: 11, 843–847 (2011).
- ¹³ Calvo, M. S., Lamberg-Allardt, C. L.: Phosphorus¹. *Advances in Nutrition* **6**: 6, 860–862 (2015).
- ¹⁴ Šrámek, V. *Obecná a anorganická chemie*. Olomouc. Nakladatelství Olomouc, 2000.
- ¹⁵ Winiarska, A., Filipka, I., Knysak, M., Stompór, T.: Dietary Phosphorus as a Marker of Mineral Metabolism and Progression of Diabetic Kidney Disease. *Nutrients* **13**: 3, 789 (2021).
- ¹⁶ Samal, A., Honovar, J., White, C. R., Patel, R. P.: Potential for Chlorine Gas-Induced Injury in the Extrapulmonary Vasculature. *Proceedings of the American Thoracic Society* **7**: 4, 290–293 (2010).
- ¹⁷ De la Guardia, M., Garrigues, S. *Handbook of Mineral Elements in Food*. 1. vyd. John Wiley & Sons, Ltd, 2015.
- ¹⁸ Mittal, M., Kumar, K., Anghore, D., Rawal, R. K.: ICP-MS: Analytical Method for Identification and Detection of Elemental Impurities. *Current Drug Discovery Technologies* **14**: 2, 106–120 (2017).
- ¹⁹ Otruba, V.: *Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem, sborník 8. kurz ICP-MS/OES*. Spektroskopická společnost Jana Marka Marci, 2015.

-
- ²⁰ Pluháček, T., Maier, V.: Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem – analýza jediné buňky. *Chemické listy* **114**: 3, 239–243 (2020).
- ²¹ Němcová, I., Rychlovský, P., Čermáková, L.: *Spektrometrické analytické metody*. Praha. Karolinum, 2004.
- ²² Mihaljevic, M., Strnad, L., Sebek, O.: Application of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry in Geochemistry. *Chemické Listy* **98**: 3, 123–130 (2004).
- ²³ Taylor, H. E.: *Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry: Practices and Techniques*. Academic Press, 2001.
- ²⁴ Volný, M.: Hmotnostní analyzátor doby letu. *Chemické listy* **114**: 2, 113–118 (2020).
- ²⁵ Syka, J. E. P.: A two-dimensional quadrupole ion trap mass spectrometer. *American Society for Mass Spectrometry*: **13**: 659–669 (2002).
- ²⁶ Thomas, R.: *Practical guide to ICP-MS*. New York. Marcel Dekker, 2004.
- ²⁷ Wagesho, Y., Chandravanshi, B. S.: Levels of essential and non-essential metals in ginger (*Zingiber officinale*) cultivated in Ethiopia. *SpringerPlus* **4**: 1, 107 (2015).
- ²⁸ Matsuura, H., Hokura, A., Katsuki, F., Itoh, A., Haraguchi, H.: Multielement Determination and Speciation of Major-to-Trace Elements in Black Tea Leaves by ICP-AES and ICP-MS with the Aid of Size Exclusion Chromatography. *Analytical Sciences* **17**: 3, 391–398 (2001).
- ²⁹ Nour, V., Trandafir, I., Ionica, M. E.: Ascorbic Acid, Anthocyanins, Organic Acids and Mineral Content of Some Black and Red Currant Cultivars. *Fruits* **66**: 5, 353–362 (2011).
- ³⁰ Krstić, Đ., Vukojević, V., Mutić, J., Akšić, M. F., Ličina, V., Milojković-Opsenica, D., Trifković, J.: Distribution of Elements in Seeds of Some Wild and Cultivated Fruits. Nutrition and Authenticity Aspects. *Journal of the Science of Food and Agriculture* **99**: 2, 546–554 (2019).
- ³¹ Todea, D. A., Cadar, O., Simedru, D., Roman, C., Tanaselia, C., Suatean I., Naghiu, A.: Determination of Major-to-Trace Minerals and Polyphenols in Different Apple Cultivars. *Notulae Botanicae Horti Agrobotanici Cluj-Napoca* **42**: 2, 523–529 (2014).
- ³² Toaldo, I. M., Fogolari, O., Pimentel, G. C., Santos de Gois, J., Borges, D. L. G., Caliari, V., Bordignon-Luiz, M.: Effect of Grape Seeds on the Polyphenol Bioactive Content and Elemental Composition by ICP-MS of Grape Juices from *Vitis Labrusca* L. *LWT - Food Science and Technology* **53**: 1, 1–8 (2013).
- ³³ Dehelean, A., Magdas, D. A.: Analysis of Mineral and Heavy Metal Content of Some Commercial Fruit Juices by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *The Scientific World Journal* **2013** (2013).
- ³⁴ Joy, E. J. M., Broadle, M. R., Young, S. D., Black, C. R., Chilimba, A. D. C., E., Ander, L., Barlow, T. S., Watts, M. J.: Soil Type Influences Crop Mineral Composition in Malawi. *The Science of the Total Environment* **505**: 587–595 (2015).
- ³⁵ Kosanovic, M., Hasan, M. Y., Petroianu, G., Marzouqi, A., Abdularhman, O., Adem, A.: Assessment of Essential and Toxic Mineral Elements in Bitter Gourd (*Momordica Charantia*) Fruit. *International Journal of Food Properties* **12**: 4, 766–773 (2009).

-
- ³⁶ Hokura, A., Matsuura, H., Katsuki, F., Haraguchi, H.: Multielement Determination of Major-to-Ultratrace Elements in Plant Reference Materials by ICP-AES/ICP-MS and Evaluation of Their Enrichment Factors. *Analytical Sciences* **16**: 11, 1161–1168 (2000).
- ³⁷ Kuppusamy, S., Venkateswarlu, K., Megharaj, M.: Examining the Polyphenol Content, Antioxidant Activity and Fatty Acid Composition of Twenty-One Different Wastes of Fruits, Vegetables, Oilseeds and Beverages. *Sn Applied Sciences* **2**: 4, 673 (2020).
- ³⁸ Joy, E. J. M., Ander, E. L., Broadley, M. R., Young, S. D., Chilimba, A. D. C., Hamilton, E. M., Watts, M. J.: Elemental Composition of Malawian Rice. *Environmental Geochemistry and Health* **39**: 4, 835–845 (2017).