

Spôľahlivosť kontroly dusičnanov v potravinovom reťazci

II. Posúdenie vhodnosti používaných metód

KATARÍNA JANEKOVÁ - ALENA ORAVKINOVÁ -
TERÉZIA ŠINKOVÁ - MILAN KOVÁČ

SÚHRN. Posudzovala sa vhodnosť analytických metód používaných pri kontrole a monitoringu dusičnanov v potravinovom reťazci v rámci Slovenskej republiky. Na základe cieľne získaných informácií v rámci medzilaboratórnych testov spôsobilosti vykonaných Strediskom AQA v rezorte Ministerstva pôdohospodárstva SR v období 1995–1997 sa vyhodnotili parametre metód, ktoré sa porovnali s požiadavkami Európskej únie. Sprehľadnili sa tiež parametre spoľahlivosti medzinárodne odporúčaných metód stanovenia dusičnanov. Najviac medzinárodne odporúčaných metód je založených na princípe redukcie dusičnanov na kadmium a ich následnom fotometrickom stanovení. Výsledky štúdie poukazujú na potrebu orientácie na používanie metód overených v medzinárodných kolaboratívnych štúdiách.

KLÍČOVÉ SLOVÁ: dusičnany; vnútrolaboratórna kontrola; parametre analytických metód

Medzilaboratórne testy spôsobilosti umožnili vyhodnotiť spoľahlivosť kontroly dusičnanov v rámci programov inšpekcie a monitoringu potravín v Slovenskej republike. Vyhodnotenie výsledkov medzilaboratórnych testov za obdobie 1993–1998 ukázalo, že nižšia úspešnosť laboratórií v testoch na dusičnany je všeobecný jav v národnom i medzinárodnom meradle, pričom spoľahlivosť výsledkov je ovplyvnená mnohými faktormi, medzi ktoré patrí aj vhodnosť výberu metódy podľa typu vzorky [1]. V rámci analýzy problémov pri kontrole dusičnanov sa Rezortné stredisko AQA sústredilo na posúdenie vhodnosti používaných metód.

Podľa rozhodnutia Európskej komisie laboratóriá podieľajúce sa na kontrole a monitoringu majú mať zavedený systém kvality a používať metódy podľa vlastného uváženia, ktoré vyhovujú všeobecným požiadavkám uvedeným v tabuľke 1 [2]. Podľa smernice 85/591/EHS [3] pre analytické metódy

Ing. Katarína JANEKOVÁ, Ing. Alena ORAVKINOVÁ, Ing. Terézia ŠINKOVÁ, CSc., Ing. Milan KOVÁČ, CSc., Výskumný ústav potravinársky, Priemyselná 4, P. O. Box 25, 824 75 Bratislava 26.

Tabuľka 1. Požiadavky na analytické metódy používané pri kontrole a monitoringu dusičnanov v EÚ [2].
TABLE 1. Requirements on analytical methods used in EU for inspection and monitoring of nitrates [2].

Kritérium ¹	Koncentrácia ² [mg.kg ⁻¹]	Odporučená hodnota ³ [%]	Najvyššia povolená hodnota ⁴ [%]
Slepý pokus ⁵	celé rozpätie ⁸	zanedbateľná ⁹	–
Výťažnosť ⁶	celé rozpätie	90–110	–
Zhodnosť ⁷ RSD _R	celé rozpätie	vypočítaná z Horwitzovej rovnice ¹⁰	dvojnásobok hodnoty z Horwitzovej rovnice ¹¹
	1 000	5,6	11,2
	2 000	5,1	10,2
	3 000	4,8	9,6
	4 000	4,6	9,2
	5 000	4,4	8,8
	6 000	4,3	8,6

1 - criterion, 2 - concentration, 3 - recommended value, 4 - maximum permissible value, 5 - blank, 6 - recovery, 7 - precision, 8 - within entire range, 9 - negligible, 10 - calculated from equation of Horwitz, 11 - double of the value calculated from equation of Horwitz.

uplatňované pri kontrole a monitoringu dusičnanov platia nasledujúce kritériá:

1. Metódy musia mať definovanú špecifickosť, presnosť, zhodnosť, vnútrolaboratórnu opakovateľnosť a variabilitu medzilaboratórnej reprodukovateľnosti, detekčný limit, citlivosť, rozsah použiteľnosti, prípadne aj ďalšie vhodné ukazovatele.
2. Hodnoty zhodnosti musia pochádzať z kolaboratívnej skúšky, t. j. medzilaboratórneho testu vykonaného v súlade s medzinárodne schváleným protokolom (napr. ISO 5725/1981 „Precision of Test Methods“). Hodnoty opakovateľnosti a reprodukovateľnosti sa vyjadrujú medzinárodne uznaným spôsobom (t. j. 95 % interval spoľahlivosti podľa ISO 5725 /1981). Výsledky kolaboratívnych skúšok majú byť publikované alebo voľne dostupné.

Materiál a metódy

S cieľom posúdenia vhodnosti metód, používaných v skúšobných laboratóriách na stanovenie dusičnanov, sa sústredili

- a) údaje o výsledkoch vnútrolaboratórnej kontroly v jednotlivých laboratóriách SL AQA za obdobie 1994–1998,
- b) informácie o metódach analýzy uplatňovaných v SL AQA,
- c) informácie o medzinárodne odporúčaných a normovaných metódach analýzy dusičnanov.

Výsledky vnútrolaboratórnej kontroly pre jednotlivé metódy sa porovnali s deklarovanými všeobecne prijateľnými hodnotami zhodnosti a presnosti [2,4-6], čo umožnilo vzájomne porovnať spoľahlivosť metód uplatňovaných v SL AQA.

Všeobecne prijateľné hodnoty zhodnosti a presnosti metód v závislosti od hladiny koncentrácie uvádzajú tabuľky 2 a 3. Relatívna smerodajná od-

TABUĽKA 2. Všeobecne prijateľné hodnoty zhodnosti analytických metód.

TABLE 2. Generally acceptable precision of analytical methods.

Koncentrácia ¹	EÚ (93/256/EEC)		USA	Horwitz
	RSD _r [2] [%]	Opakované analýzy ² [4]	RSD _r [5] [%]	RSD _R [2,6] [%]
0,1 mg.kg ⁻¹ (0,1 ppb)	–	43	–	–
1 µg.kg ⁻¹ (1 ppb)	45	30	≤ 35	45
10 µg.kg ⁻¹ (10 ppb)	32	21	≤ 20	32
100 µg.kg ⁻¹ (100 ppb)	23	15	≤ 20	23
1 mg.kg ⁻¹ (1 ppm)	16	11	≤ 15	16
10 mg.kg ⁻¹	–	7	–	11,3
100 mg.kg ⁻¹	–	5	–	8
1 g.kg ⁻¹	–	4	–	5,5
10 g.kg ⁻¹	–	3	–	4
100 g.kg ⁻¹	–	2	–	3

1 - concentration, 2 - repeated analyses.

TABUĽKA 3. Všeobecne prijateľné hodnoty presnosti analytických metód.

TABLE 3. Generally acceptable accuracy of analytical methods.

Koncentrácia ¹	EÚ prijateľné rozpätie ² [%]
< 1 µg.kg ⁻¹ (1 ppb)	–50 až +20
1 µg.kg ⁻¹ až 10 µg.kg ⁻¹ (1–10 ppb)	–30 až +10
> 10 µg.kg ⁻¹ (10 ppb)	–20 až +10

1 - concentration, 2 - acceptable range [%] in EU.

chýlka rastie so znižujúcou sa koncentráciou analytu v matrici. Pri opakovaných analýzach vykonaných tým istým pracovníkom by sa mala dosiahnuť hodnota RSD_r , ktorá zodpovedá jednej polovici až dvom tretinám hodnôt EÚ pre RSD_r . Hodnoty v tabuľke 3 sa očakávajú v prípade, ak sa analyzuje vzorka vo viacerých laboratóriách. V jednom laboratóriu sa očakáva lepšia presnosť - od jednej polovice do dvoch tretín uvedených hodnôt.

Hodnoty RSD_R pri konkrétnych koncentráciách dôležitých pre účely monitoringu (t. j. 1000 až 6000 mg.kg⁻¹) sa vypočítali z Horwitzovej rovnice (zhodnosť RSD_r sa môže vypočítať ako 0,66 násobok zhodnosti RSD_R pre určitú konkrétnu koncentráciu).

Výsledky a diskusia

Vnútrolaboratórna kontrola pri analýzach dusičnanov a dusitanov v SL AQA

Vnútrolaboratórna kontrola pri stanovení dusičnanov a dusitanov sa v SL AQA uskutočňuje formou regulačných diagramov výberového priemeru, do ktorých sa zaznamenáva stredná hodnota kontrolnej vzorky (KV) z dvoch alebo viacerých nameraných hodnôt. Kontrolnou vzorkou je buď certifikovaný referenčný materiál (CRM), referenčný materiál (RM), najlepšie matričný, alebo interný RM, t. j. kontrolná vzorka pripravená v laboratóriu a spĺňajúca požiadavky na homogenitu a stabilitu. V prípadoch, keď nie je k dispozícii vhodný CRM alebo RM (na trhu nie sú pre účely potravinárstva vhodné referenčné materiály z hľadiska kombinácie koncentrácia analytu/komodita), vykonáva sa vnútorná kontrola pomocou štandardného roztoku sledovaného analytu. Týmto spôsobom sa však sleduje iba konečná fáza analýzy (samotné meranie).

Frekvencia zaraďovania KV je v každom laboratóriu individuálna pre konkrétny pracovný postup a meranie. Koncentrácia sledovaného analytu v kontrolných vzorkách sa pohybuje v blízkosti koncentrácie reálnych vzoriek, ako aj pri hornej alebo dolnej hranici rozsahu metódy, podľa uváženia zodpovedných pracovníkov.

Pri zohľadnení údajov zo všetkých SL AQA bolo priemerné rozpätie hodnôt RSD_r (t. j. variačný koeficient VC) pre dusičnany v sledovanom období 3,5 až 6,0 %. Pri porovnaní použitých metód s hodnotami RSD_r sa ako najmenej spoľahlivá javí xylenolová metóda. Túto skutočnosť potvrdzuje aj nedávne preradenie xylenolovej metódy v rámci Codexu Alimentarius FAO/WHO z kategórie referenčných (typ II) do dočasných metód (typ IV).

Metódy uplatňované pri analýze dusičnanov v SL AQA

Pri kontrole a monitoringu dusičnanov sa v jednotlivých SL analyzujú rôzne typy vzoriek (matric) a uplatňujú sa rozdielne postupy. Pri stanovení dusičnanov a dusitanov v rastlinných materiáloch sa používa prevažne xylenolová metóda (kolorimetrická metóda stanovenia dusičnanov ako aromatických nitroderivátov), v rastlinných aj v živočíšnych materiáloch metóda redukcie na kadmium (kolorimetrická metóda merania dusičnanov ako diazofarby), prípadne prietoková injekčná analýza (FIA).

K dispozícii sú parametre spoľahlivosti, ktoré sa vyžadujú pri udelení akreditácie, t. j. prevažne iba kombinovaná neistota, súvisiaca so zhodnosťou danej metódy, a rozsah merania. Nedostatočne sú definované parametre nevyhnutné pri validácii metód (opakovateľnosť, reprodukovateľnosť, linearita, citlivosť, selektivita a pod.). Zrejmé je široké rozpätie kombinovaných neistôt U_c pre konkrétne metódy v laboratóriách (napr. xylenolová od 3 % do 20 %). Hodnoty medzi stanovenia LOQ sa taktiež líšia. V prípade FIA sa pohybujú od 1,6 mg.kg⁻¹ do 68,25 mg.kg⁻¹, v prípade xylenolovej metódy od 24,9 mg.kg⁻¹ do 171,18 mg.kg⁻¹.

Hodnoty RSD_r ako ukazovateľa zhodnosti v rámci laboratória sú navzájom porovnateľné. Sú porovnateľné aj s medzinárodnými normovanými a odporúčanými metódami, čo potvrdzuje tabuľka 4. Keďže hodnoty RSD_r vzťahujúce sa k metódam používaným v SL AQA sa získali z výsledkov analýz vykonávaných prevažne na štandardných roztokoch, ide iba o zhodnosť merania, nie celého postupu zahrnujúceho úpravu vzorky. Používané metódy neboli validované prostredníctvom medzilaboratórnych testov, preto pre ne nejestvujú hodnoty RSD_R .

V tabuľke 5 sú uvedené parametre opakovateľnosti a reprodukovateľnosti na dusičnany získané z MTS AQA za obdobie 1995–1997. Spracované sú jednotlivo pre xylenolovú metódu a pre metódu redukcie na Cd. Hodnoty zhodnosti opakovateľnosti (RSD_r), ako aj reprodukovateľnosti (RSD_R) oboch metód, sú porovnateľné.

V medzinárodných medzilaboratórnych testoch sa rozdeľujú metódy stanovenia dusičnanov (dusitanov) na:

- kolorimetrické metódy (xylenolová, redukcia na Cd, príp. FIA),
- inštrumentálne metódy (HPLC, iónovo-výmenná chromatografia),
- ostatné (potenciometria, kapilárna elektroforéza, enzymatické stanovenie, titrimetria).

V SL AQA sa stanovujú dusičnany a dusitany výlučne kolorimetricky. Pritom práve inštrumentálne metódy vykazujú v medzinárodných testoch vo všeobecnosti spoľahlivejšie výsledky ako metódy kolorimetrické, čo doka-

TABUĽKA 4. Prehľad parametrov spoľahlivosti metód na stanovenie dusičnanov.
TABLE 4. Quality parameters review of methods for nitrate determination.

Metóda ¹	Komodita ²	Rozsah použitia ³ [mg.kg ⁻¹]	Hladina NO ₃ ⁴ [mg.kg ⁻¹]	r [mg.kg ⁻¹]	R [mg.kg ⁻¹]	RSD _r [%]	RSD _R [%]
CEN 12014-3 (enzýmová redukcia ⁵)	mäsové výrobky ¹⁰	> 25 NO ₂ ⁻	25	4	5,3	5,7	7,6
		10-50 NO ₂ ⁻	37	2	3	5,8	7,7
CEN 12014-4 (iónovo-výmenná chromatografia ⁶)	mäsové výrobky	50-300 NO ₃ ⁻	NO ₃ – 60,8	6	27,7	3,5	16,1
		cca 40 NO ₂ ⁻	NO ₃ – 289,6	25	26,6	3,1	3,3
			NO ₂ – 38,9	4,4	27,7	4,0	9,4
			NO ₂ – 7	3,3	6,5	17,0	2,9
CEN 12014-4 (iónovo-výmenná chromatografia)	zelenina (špenát) ¹¹ zelenina (mrkva) ¹² detská výživa ¹³ cvikla ¹⁴	–	1347,1	55,6	196,9	1,5	5,2
			63,3	12,1	27,3	6,7	15,2
			83,2	7	16,7	3,0	7,1
		900–5200 NO ₃ ⁻	901	139	149	5,5	5,9
CEN 12014-7 (FIA)	hlávkový šalát ¹⁵	> 50 NO ₃ ⁻	1319	183	201	5,0	5,4
	čakanka ¹⁶		1981	94	209	1,7	3,8
	cvikla		2655	246	338	3,3	4,6
	hlávkový šalát		2738	252	252	3,3	3,3
	hlávkový šalát		4021	271	420	2,4	3,7
	špenát ¹⁷		5197	342	573	2,4	3,9
	syry ¹⁸	≥ 0,001 NO ₃ ⁻	–	–	–	–	–
AOAC 976.14 (redukcia + fotometria ⁷)	dojčenská výživa obsahujúca mäso ¹⁹	100–300 NO ₃ ⁻	152	20,0	24,2	11,33	14,49
			260	35,2	42,0	18,08	21,57
			1105	22,2	40,7	6,52	11,96
			2204	48,2	73,5	7,22	11,02
			1309	51,5	88,3	5,25	9,01
AOAC 935.48 (xylenol ⁹)	mäso ²⁰	–	–	–	–	–	–
AOAC 968.07 (redukcia + fotometria)	živočišne krmivo ²¹	–	–	–	–	–	–

Metóda	Komodita	Rozsah použitia [mg.kg ⁻¹]	Hladina NO ₃ [mg.kg ⁻¹]	r [mg.kg ⁻¹]	R [mg.kg ⁻¹]	RSD _r [%]	RSD _R [%]
ISO 4099 (redukcia + fotometria)	tvrdé, polotvrdé, mäkké a tavené syry ²²	–	≥ 30 < 30	– –	– –	≤ 33 ≤ 10	≤ 83 ≤ 20
ISO 6635 (redukcia + fotometria)	ovocie, zelenina a výrobky z nich ²³	–	–	–	–	–	≤ 3
ISO 3091 (redukcia + fotometria)	mäso a masové výrobky	–	–	–	–	≤ 10	–
ISO 2918 (redukcia + fotometria)	mäso a masové výrobky	–	–	–	–	≤ 10	–
ÚZM 01.00-36 (xylenol)	sušené mlieko ²⁴	–	12	3	7	8,8	20,6
	sušená srvátka ²⁵	–	106	9	17	3,0	5,7
	sušený syr ²⁶	–	92	7	23	2,7	8,8
	sušený syr	–	8	2	4	8,9	17,6
	masové výrobky	–	–	–	–	–	–
ÚZM 07.00-12 (redukcia + fotometria)	varená klobása ²⁷	≤ 150 KNO ₃	< 150	6	8	5,4	8,1
ÚZM 26.00-1 (HPLC, iónovo-výmenná chromatografia)	špenát	–	2898	90,4	247,5	1,1	3,0
	šťava z cvikly ²⁸	–	1163	47,1	96,7	1,4	2,9
	šťava z redkvy ²⁹	–	960	77,3	112,2	2,8	4,1
	šťava z mrkvy ³⁰	–	200	12,2	17,7	2,2	3,2
ÚZM 26.26-2 (enzýmová redukcia)	šťava z cvikly	–	970	42,8	64,1	1,6	2,3
	dojčenská výživa - špenát ³¹	–	64	15,5	24,5	8,6	13,6
	dojčenská výživa - špenát	–	98	5	26	1,8	9,5
	dojčenská výživa - mrkva ³²	–	101	4	51	1,4	18
ÚZM 48.03.05-1 (enzýmová redukcia)	dojčenská výživa - špenát ³¹	–	76	5	11	2,4	5,1
	dojčenská výživa - mrkva ³²	–	86	5	58	1,6	24,1

r - limit opakovateľnosti, R - limit reprodukovateľnosti, RSD_r - relatívna smerodajná odchýľka opakovateľnosti, RSD_R - relatívna smerodajná odchýľka reprodukovateľnosti.

r - repeatability limit, R - reproducibility limit, RSD_r - repeatability relative standard deviation, RSD_R - reproducibility relative standard deviation.
 1 - method, 2 - commodity, 3 - scope, 4 - content of NO₃, 5 - enzymatic reduction, 6 - ion-exchange chromatography, 7 - reduction + photometry, 8 - spectrophotometry, 9 - xyleneol, 10 - meat products, 11 - vegetable - spinach, 12 - vegetable - carrot, 13 - baby food, 14 - beet-root, 15 - lettuce, 16 - chicory, 17 - cheese, 18 - spinach, 19 - baby food containing meat, 20 - meat, 21 - animal feed, 22 - hard and semi-hard, soft and processed cheese, 23 - fruits, vegetables and products from them, 24 - milk powder, 25 - whey powder, 26 - cheese powder, 27 - cooked sausage, 28 - beet-root juice, 29 - radish juice, 30 - carrot juice, 31 - baby food containing spinach, 32 - baby food containing carrot.

Tabuľka 5. Parametre metód vyhodnotených na základe MTS AQA za obdobie 1995–1997.

TABLE 5. Parameters of methods evaluated from interlaboratory tests of AQA Centre run in 1995–1997.

Test ¹	Koncentrácia ²	Vzorka ³	RSD _r		RSD _R	
			(redukcia ⁴)	(xylenol ⁵)	(redukcia)	(xylenol)
02/1995	NL	kaleráb ⁶	2,6 %	3,0 %	4,0 %	4,0 %
	NL	kapusta ⁷	1,6 %	2,9 %	3,6 %	3,6 %
04/1995	NL	redkovka ⁸	–	–	2,9 %	2,9 %
	NL	keľ ⁹	–	–	3,5 %	3,5 %
01/1996	L	petržlen ¹⁰	2,6 %	2,9 %	6,4 %	6,2 %
	L	sušené mlieko ¹¹	6,6 %	8,6 %	10,3 %	8,9 %
01/1997	L	fazuľa ¹²	18,4 %	12,4 %	9,6 %	9,3 %
			Opakovateľnosť ¹³		Reprodukovateľnosť ¹⁴	

NL - obsah dusičnanov je vyšší ako hodnota NPM v PK SR [26], L - obsah dusičnanov je nižší ako hodnota NPM v PK SR [26], RSD_r - relatívna smerodajná odchýlka opakovateľnosti, RSD_R - relatívna smerodajná odchýlka reprodukovateľnosti.

NL - nitrate content exceeds the maximum limit level defined by the Slovak Food Codex [26], L - nitrate content is lower than the maximum limit level defined by the Slovak Food Codex [26], RSD_r - repeatability relative standard deviation, RSD_R - reproducibility relative standard deviation.

1 - test, 2 - concentration, 3 - sample, 4 - reduction, 5 - xylenol, 6 - kohlrabi, 7 - cabbage, 8 - radish, 9 - savoy cabbage, 10 - parsley, 11 - milk powder, 12 - beans, 13 - repeatability, 14 - reproducibility.

zujú údaje uverejnené v predošlej časti nášho článku [1]. Tieto metódy sú však finančne, materiálne a niektoré i časovo náročnejšie.

Medzinárodné normované alebo odporúčané metódy na stanovenie dusičnanov
Codex Alimentarius FAO/WHO:

- ISO 4099 - v tvrdých, polotvrdých, mäkkých a tavených syroch (redukcia na Cd a fotometria) [7]
- AOAC 976.14 - v syroch (redukcia na Cd a fotometria) - referenčná metóda (typ II) [8]

Európska organizácia pre normalizáciu CEN, technická komisia TC 275 (konečné návrhy noriem):

- CEN 12014-3 - v mäsových výrobkoch (spektrofotometrické stanovenie po enzýmovej redukcii dusičnanov na dusitany) [9]
- CEN 12014-4 - v mäsových výrobkoch (iónovo-výmenná chromatografia) [10]
- CEN 12014-7 - v zelenine a zeleninových výrobkoch (prietoková injekčná metóda po redukcii na kadmiu) [11]

Medzinárodná organizácia pre normalizáciu ISO:

- ISO 3091 - v mäse a mäsových výrobkoch (redukcia na Cd a fotometria) [12]
- ISO 2918 - v mäse a mäsových výrobkoch (redukcia na Cd a fotometria) [13]
- ISO 6635 - v ovocí, zelenine a výrobkoch z nich (redukcia na Cd a fotometria) [14]

AOAC:

- AOAC 976.14 - v syroch (redukcia na Cd a fotometria) [8]
- AOAC 935.48 - v mäse (xylenolová metóda) - dočasná metóda (typ IV) [15]
- AOAC 993.03 - v detskej výžive (redukcia na Cd a fotometria) [16]
- AOAC 968.07 - v živočíšnom krmive (redukcia na Cd a fotometria) - definičná metóda (typ I) [17]
- AOAC 973.31 - v nasolenom mäse (redukcia na Cd a fotometria) [18]

Úradná zbierka metód SRN (metódy, ktoré sa v rámci EÚ považujú za referenčné)

- 01.00-36 - v mlieku a mliečnych výrobkoch (xylenolová metóda) [19]
- 07.00-12 - v mäsových výrobkoch (redukcia na Cd a fotometria) [20]
- 08.00-14 - v údeninách (enzýmová redukcia) [21]
- 26.00-1 - vo výrobkoch zo zeleniny (HPLC, prípadne iónovo-výmenná chromatografia) [22]
- 26.26-2 - v zeleninových šťavách (enzýmová redukcia) [23]
- 48.03.05-1 - v zeleninovom pretlaku pre dojčatá a malé deti (enzýmová redukcia) [24]
- 48.03.05-2 - v zeleninovom pretlaku pre dojčatá a malé deti (HPLC, prípadne iónovo-výmenná chromatografia) [25]

Parametre spoľahlivosti jednotlivých metód sú v tabuľke 4. Z porovnania postupov vyplýva, že najviac medzinárodne odporúčaných metód je založených na princípe redukcie dusičnanov na kadmiu a ich následnom fotometrickom stanovení. Zahrňuje najširšie spektrum komodít zo všetkých uvedených metód - od syrov cez mäso, mäsové výrobky, detskú výživu obsahujúcu mäso, zeleninu, zeleninové šťavy až po živočíšne krmivá. Chromatografické metódy sa odporúčajú pri zelenine, zeleninových šťavách, detskej zeleninovej výžive a mäsových výrobkoch. Xylenolová metóda sa odporúča iba pri mlieku a mliečnych výrobkoch. Na porovnanie sú v tabuľkách pri príslušných metódach uvedené aj hodnoty reprodukovateľnosti získané z testov Strediska AQA.

Záver

Pri kontrole a monitoringu dusičnanov sa v jednotlivých skúšobných laboratóriách analyzujú rôzne typy vzoriek (matric), pričom sa uplatňujú rozdielne postupy. Výber metód významne ovplyvňuje spoľahlivosť výsledkov. Obmedzený počet laboratórií v národnom meradle a rozdielne materiálne vybavenie sú prekážkou uskutočnenia kolaboratívnej štúdie na preverenie určitej metódy cielenej na odstránenie kritických krokov pri analýze. Nebolo by tiež vhodné preverovať postup v laboratóriách, ktoré nemajú skúsenosti s analýzou konkrétneho typu matrice. Vzhľadom na potrebu harmonizácie s EÚ je vhodné, aby sa laboratóriá preorientovali na dôsledné využívanie metód odporúčaných v rámci EÚ, ktoré boli overené v medzinárodných kolaboratívnych štúdiách.

Zoznam použitých symbolov a skratiek

AOAC	(Association of Official Analytical Chemists) Združenie úradných analytických chemikov
AQA	(Analytical Quality Assurance) zabezpečovanie kvality analytických výsledkov
CEN	(Comité européen de normalisation) Európska organizácia pre normalizáciu
CRM	certifikovaný referenčný materiál
FIA	(flow injection analysis) prietoková injekčná analýza
ISO	(International Standard Organization) Medzinárodná organizácia pre normalizáciu
KV	kontrolná vzorka
LOQ	(Limit of Quantification) medza stanovenia
MTS AQA	medzilaboratórny test spôsobilosti organizovaný Strediskom AQA
NPM	najvyššie prípustné množstvo
PK SR	Potravinový kódex SR
r	limit opakovateľnosti
R	limit reprodukovateľnosti
RM	referenčný materiál
RSD _r	relatívna smerodajná odchýlka opakovateľnosti
RSD _R	relatívna smerodajná odchýlka reprodukovateľnosti
SL AQA	skúšobné laboratórium zapojené do realizácie AQA
TC	(Technical Committee) technická komisia
ÚZM	Úradná zbierka metód SRN
VC	variačný koeficient

Literatúra

1. JANEKOVÁ, K. - ORAVKINOVÁ, A. - ŠINKOVÁ, T. - KOVÁČ, M.: Spoľahlivosť analytickej kontroly dusičnanov v potravinovom reťazci I. Bulletin potravinárskeho výskumu, 39, 2000, č. 1, s. 49-57.

2. WOOD, R. - NILSSON, A. - WALIN, H.: Quality in the food analysis laboratory. 1. vyd. Cambridge : The Royal Society of Chemistry, 1998. 312 s. ISBN 0-85404-566-X.
3. Council Directive 85/591/EEC of 20 December 1985 concerning the introduction of Community methods of sampling and analysis for the monitoring of foodstuffs intended for human consumption. Official Journal of the European Communities, 1985, L 372, 31.12.1985, s. 50-52.
4. PRICHARD, E.: Quality in the analytical chemistry laboratory. 1. vyd. Chichester : John Wiley & Sons Ltd, 1995. 307 s. ISBN 0 471 95470 5.
5. NMKL Procedure No 4. Validation of Chemical Analytical Methods. The Nordic Committee on Food Analysis, Association of Official Analytical Chemists, 1997. 24 s.
6. GARFIELD, F. M.: Quality assurance principles for analytical laboratories. 2. vyd. USA : Association of Official Analytical Chemists, 1992. 196 s. ISBN 0-935584-46-3.
7. ISO 4099:1984. Determination of nitrate and nitrite contents - Method by cadmium reduction and photometry.
8. AOAC 976.14. Nitrate and nitrite in cheese. Official Methods of analysis of AOAC International. 16. vyd. Arlington : AOAC International, 1995. ISBN 0-935584-54-4.
9. CEN 12014-3. Determination of nitrate and/or nitrite content - Part 3: Spectrometric determination of nitrate and nitrite content of meat products after enzymatic reduction of nitrate to nitrite. Final draft. January 1998.
10. CEN 12014-4. Determination of nitrate and/or nitrite content - Part 4: IC method for the determination of nitrate and nitrite content of meat products. Final draft. January 1998.
11. CEN 12014-7. Determination of nitrate and/or nitrite content - Part 7: Continuous flow method for the determination of nitrate content of vegetable products after cadmium reduction. Final draft. January 1998.
12. ISO 3091:1975. Meat and meat products - Determination of nitrate content.
13. ISO 2918:1975. Meat and meat products - Determination of nitrite content.
14. ISO 6635:1984. Fruits, vegetables and derived products - Determination of nitrite and nitrate content, molecular - absorption spectrometric method.
15. AOAC 935.48. Nitrates and nitrites in meat. Official Methods of Analysis of AOAC International. 16. vyd. Arlington : Association of AOAC, Inc., 1995. ISBN 0-935584-54-4.
16. AOAC 993.03. Nitrate in baby foods. Official Methods of Analysis of AOAC International. 16. vyd. Arlington : Association of AOAC, Inc., 1995. ISBN 0-935584-54-4.
17. AOAC 968.07 Nitrogen (nitrate and nitrite) in animal feed. Official Methods of Analysis of AOAC International. 16. vyd. Arlington : Association of AOAC, Inc., 1995. ISBN 0-935584-54-4.
18. AOAC 973.31. Nitrites in cured meat. Official Methods of Analysis of AOAC International. 16. vyd. Arlington : Association of AOAC, Inc., 1995. ISBN 0-935584-54-4.
19. Amtliche Sammlung von Untersuchungsverfahren nach § 35 LMBG. 01.00-36. Untersuchung von Lebensmitteln. Nitratgehaltes in Milch und Milchprodukten. Xylenol-Verfahren. 1990.
20. Amtliche Sammlung von Untersuchungsverfahren nach § 35 LMBG. 07.00-12. Untersuchung von Lebensmitteln. Bestimmung des Nitrit- und Nitratgehaltes in Fleischerzeugnissen. 1990.
21. Amtliche Sammlung von Untersuchungsverfahren nach § 35 LMBG. 08.00-14. Untersuchung von Lebensmitteln. Bestimmung des Nitrit- und Nitratgehaltes in Wurstwaren nach enzymatischer Reduktion. 1990.
22. Amtliche Sammlung von Untersuchungsverfahren nach § 35 LMBG. 26.00-1. Untersuchung von Lebensmitteln. Bestimmung des Nitrat in Gemüseerzeugnissen. 1989.

23. Amtliche Sammlung von Untersuchungsverfahren nach § 35 LMBG. 26.26-2. Untersuchung von Lebensmitteln. Bestimmung des Nitrats in Gemüsesäften. 1988.
24. Amtliche Sammlung von Untersuchungsverfahren nach § 35 LMBG. 48.03.05-1. Untersuchung von Lebensmitteln. Bestimmung des Nitrats in Gemüsebrei für Säuglinge und Kleinkinder. 1988.
25. Amtliche Sammlung von Untersuchungsverfahren nach § 35 LMBG. 48.03.05-2. Untersuchung von Lebensmitteln. Bestimmung des Nitrats in Gemüsebrei für Säuglinge und Kleinkinder. 1992.
26. Výnos Ministerstva pôdohospodárstva Slovenskej republiky a Ministerstva zdravotníctva Slovenskej republiky č. 981/1996-100 z 20. mája 1996, ktorým sa vydáva prvá časť a prvá, druhá a tretia hlava druhej časti Potravinového kódexu Slovenskej republiky. Vestník ministerstva zdravotníctva SR, 44, 1996, čiastka 9-13, s. 56-141.

Do redakcie došlo 26.6.2000.

Quality of nitrate control in food chain II. Assessment of used methods

JANEKOVÁ, K. - ORAVKINOVÁ, A. - ŠINKOVÁ, T. - KOVÁČ, M.:
Bull. potrav. Výsk., 39, 2000, p. 273-284.

SUMMARY. Analytical methods used for nitrate inspection and monitoring of food chain in Slovak Republic were evaluated. Based on aimed information, as gained within the inter-laboratory proficiency tests of the AQA Centre under the SR Ministry of Agriculture in 1995–1997, characteristics of methods were evaluated and compared with the requirements of the European Union. Characteristics of internationally recommended methods for nitrate determination were reviewed. Most of the internationally recommended methods are based on the principle of the reduction of nitrates on cadmium and their subsequent photometric determination. The study demonstrates a need to introduce the methods approved by international collaborative studies.

KEYWORDS: nitrates; intralaboratory control; characteristics of analytical methods