

## Biotín vo vybraných cereálnych výrobkoch

RUŽENA UHEROVÁ - ALENA KRÁĽOVÁ

**SÚHRN.** Cieľom bolo stanoviť koncentráciu biotínu vo vybraných cereálnych výrobkoch vyrobených na báze kukurice, ktoré sa bežne nachádzajú v našej obchodnej sieti. Zo sledovaných výrobkov sme najvyššiu koncentráciu zaznamenali v kukuričnej kaši ( $7,50 \pm 0,98 \mu\text{g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ ), čo znamená úhradu vzhľadom k odporúčanej dennej dávke 2,8 až 7,5 % v závislosti od veku jedinca.

Na stanovenie bola použitá modifikovaná mikrobiologická metóda s *Lactobacillus plantarum* ATCC 8014.

Biotín (vitamín H) sa svojim hydrofilným charakterom zaraďuje medzi vitamíny skupiny B. V prírode sa nachádza voľný, viazaný na lyzín a bielkoviny, alebo vo forme svojich derivátov. V súčasnosti je známe jeho široké uplatnenie v biochemických pochodoch živej bunky [1], predovšetkým pri inkorporácii  $\text{CO}_2$  do niektorých organických kyselín v metabolizme bielkovín, lipidov a sacharidov. Dôležité je jeho uplatnenie pri proteosyntéze.

Príznaky nedostatku biotínu u zdravých dospelých ľudí sú pomerne vzácne. Denná potreba biotínu 150 - 300  $\mu\text{g}$  je pokrytá produkciou črevnej mikroflóry. Deficiencia sa vyskytuje pri špeciálnej diéte, napr. pri konzumácii surového vaječného bielka, kedy dochádza k väzbe biotínu z črevného traktu na avidín. Vzniknutý avidín-biotínový komplex je odolný voči pôsobeniu proteolytických enzýmov i dialýze [2,3]. Nedostatok môže byť spôsobený podávaním väčšieho množstva antibiotík a sulfonamidov, dôsledkom čoho dochádza k likvidácii črevnej mikroflóry, ktorá môže byť u niektorých jedincov jediným zdrojom tohoto vitamínu [3].

Z prác autorov zaoberajúcich sa touto tematikou vyplýva, že medzi najbohatšie zdroje biotínu patria živočíšne vnútornosti, najmä pečeň (kuracia 210  $\mu\text{g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ , hovädzia 100  $\mu\text{g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$  [4,5]), strukoviny (sója 60  $\mu\text{g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ , šošovica, hrášok a fazuľa 9 až 13  $\mu\text{g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$  [4,6]), mlieko a mliečne výrobky v závislosti od kvality mlieka a spôsobu spracovania (0,7 až 5,9  $\mu\text{g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ ) [6].

Obsah biotínu v cereáliach a cereálnych výrobkoch je veľmi variabilný a závisí od druhu a zloženia obilného zrna, stupňa mletieho procesu a pod. Kneale a Hood [7] uvádzajú, že podľa týchto kritérií koncentrácia biotínu v rôznych druhoch chleba sa pohybovala v rozmedzí 1,2 až 9,4  $\mu\text{g}\cdot 100\text{ g}^{-1}$ . V cereálnych výrobkoch uplatňujúcich sa predovšetkým ako cereálne raňajky udávajú autori koncentráciu biotínu v rozmedzí 1,3 - 31,6  $\mu\text{g}\cdot 100\text{ g}^{-1}$  v závislosti od druhu obilia, frakcie, ako i ostatných prísad [8].

### Materiál a metódy

Sledovali sme obsah biotínu vo vybraných výrobkoch, vyrobených na báze kukurice, ktoré sa bežne nachádzajú v našej obchodnej sieti:

NÁZOV VÝROBKU	DODÁVATEĽ/VÝROBCA
Kukurica a kukuričný výluh - koncentrát (Corn Steep)	Slovamyl, Boleráz
Kukuričná instantná kaša	f. Marianna, Ivanka pri Dunaji
Vegaflakes - kukuričná kakaová pochúťka	Vegatrans, Orechová Potôň
Kellogg's Corn Flakes obohatený vitamínmi a železom	GMBH Bremen, Germany
Chlieb kukuričný - Vlaran	PD Nemšová
Pukancová kukurica Vega-POP (popcorn) (deklarovaný obsah sacharidov, tuku, bielkovín, minerálnych látok a niektorých vitamínov)	Weaver, CO, USA
Arašidovo-kukuričné chrumky	ZD Šumvald, CZ.

Na stanovenie koncentrácie tohoto vitamínu sme použili mikrobiologickú metódu pomocou kmeňa *Lactobacillus plantarum* ATCC 8014, vypracovanú autormi Wrightová a Skeggs [8] a modifikovanú Černou [4], za použitia Merck-Biotin testovacej pôdy. Princíp metódy spočíva v turbidimetrickom meraní zákalu buniek použitého mikroorganizmu. Vlastný pracovný postup stanovenia spočíva v kyslej hydrolýze potrebnej na uvoľnenie biotínu z viazaných foriem a vlastného stanovenia, ktoré pozostáva z vhodného nariadenia skúmanej vzorky, rozpipetovania do skúmaviek, sterilizácie, očkovania, inkubácie (37 °C, 20 h) a turbidimetrického merania (540 nm).

Vzhľadom na nie celkom jednotný názor na podmienky kyslej hydrolýzy vo vzťahu k sledovanému biologickému materiálu, overili sme dva spôsoby [4,6,7]:

- 1,5 M roztok  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , čas 45 min pri tlaku 100 kPa,
- 3,0 M roztok  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , čas 120 min pri tlaku 100 kPa.

## Výsledky a diskusia

So zámerom overiť a upresniť podmienky kyslej hydrolýzy pri stanovení koncentrácie biotínu v potravinárskych výrobkoch vyrobených na báze kukurice, stanovili sme biotín vo vzorke „Corn Steep“ za uvedených a) a b) podmienok kyslej hydrolýzy. Z 10 návažkov tejto vzorky sme stanovili priemernú koncentráciu biotínu takto:

a) 1,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 45 min, 100 kPa

$\bar{x} = 127,78 \pm 9,84 \mu\text{g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$   
pri relatívnej smerodajnej  
odchýlke  $s_r = 7,70 \%$

b) 3 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 120 min, 100 kPa

$\bar{x} = 127,8 \pm 39,4 \mu\text{g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$   
pri relatívnej smerodajnej  
odchýlke až 30,9 %

Na základe získaných výsledkov možno konštatovať, že pri vlastnom stanovení na požadované uvoľnenie biotínu z viazaných foriem postačuje v uvedenom type biologického materiálu hydrolýza v prostredí 1,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> počas 45 min pri tlaku 100 kPa.

Výsledky, ktoré sme dosiahli pri stanovení koncentrácie tohoto vitamínu v kukurici a vybraných kukuričných výrobkoch, uvádzame súhrnne v tab. 1.

Tabuľka 1. Koncentrácia biotínu vo vzorkách kukurice a kukuričných výrobkov určených pre ľudskú výživu v  $\mu\text{g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$  ( $n = 3$ ).

Table 1. Biotin concentration in the samples of corn and corn products designed for the human nutrition in  $\mu\text{g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$  ( $n = 3$ ).

VÝROBOK <sup>1</sup>	$x_{\min}$	$x_{\max}$	$\bar{x}$	SR	$s_r$ [%]
Kukurica <sup>2</sup>	12,50	12,86	12,62	$\pm 0,21$	1,69
Kukuričná instantná kaša <sup>3</sup>	6,67	8,33	7,50	$\pm 0,98$	13,08
Vegaflakes <sup>4</sup>	3,18	3,70	3,46	$\pm 0,52$	15,03
Corn Flakes <sup>5</sup>	2,50	3,33	2,78	$\pm 0,49$	17,64
Chlieb kukuričný „Vlaran“ <sup>6</sup>	2,38	2,56	2,44	$\pm 0,11$	4,36
Pukancová kukurica Vega-POP <sup>7</sup>	5,71	7,14	6,19	$\pm 0,84$	13,65
Arašidové chrumky <sup>8</sup>	7,50	8,88	8,42	$\pm 0,82$	9,68

n - počet vzoriek,  $\bar{x}$  - priemer 3 návažkov v 3 paralelných stanoveniach, SR - smerodajná odchýlka,  $s_r$  - relatívna smerodajná odchýlka.

1 - product, 2 - corn, 3 - corn instant gruel, 4 - Vegaflakes, 5 - Corn flakes, 6 - corn bread „Vlaran“, 7 - popcorn „Vega-POP“, 8 - groundnut crisps, n - number of samples,  $\bar{x}$  - average value of 3 samples in 3 parallel determinations, SR - standard deviation,  $s_r$  - relative standard deviation.

Z prezentovaných výsledkov vyplýva, že najvyššiu koncentráciu biotínu sme zaznamenali v kukurici ( $12,62 \pm 0,21 \mu\text{g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ ), v „Kukuricănej instantnej kaši“ ( $7,50 \pm 0,98 \mu\text{g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ ), „Arašidových chrumkách“ ( $8,42 \pm 0,82 \mu\text{g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ ) a „Pukancovej kukurici VEGA“ ( $6,19 \pm 0,84 \mu\text{g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ ). Najnižší obsah bol v kukuričnom chlebe „Vlaran“ ( $2,44 \pm 0,11 \mu\text{g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ ).

Keďže sa niektoré zo sledovaných potravinárskych výrobkov už tradične uplatňujú ako tzv. cereálne raňajky, porovnali sme stanovenú koncentráciu biotínu s odporúčanou dennou dávkou, ktorá je 50 - 100  $\mu\text{g}$  v závislosti od veku a pohlavia [3].

Tabuľka 2. Podiel biotínu sledovaných cereálnych výrobkov na odporúčanú dennú dávku.  
Table 2. Proportion of biotin of investigated cereal products in the recommended daily dose.

VÝROBOK <sup>1</sup>	$\bar{x}$ [ $\mu\text{g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ ]	*Úhrada ODD vo vekovej kategórii <sup>2</sup> [%]	
		1 - 11 rokov	12 a viac rokov
Kukurická instantná kaša <sup>3</sup>	$7,50 \pm 0,98$	15,0	7,5
Kellogg's Corn Flakes <sup>4</sup>	$2,78 \pm 0,49$	5,6	2,8
Vegaflakes - kakaová pochúťka <sup>5</sup>	$3,46 \pm 0,52$	7,0	3,5

\* Priemerná hodnota odporúčanú dennú dávku [8] vo vekovej kategórii: 1 až 11 rokov = 50  $\mu\text{g}$  na deň, nad 12 rokov = 100  $\mu\text{g}$  na deň.

\* Average value of the recommended daily dose [8] at the age category: 1 to 11 years = 50  $\mu\text{g}$  per day, above 12 years = 100  $\mu\text{g}$  per day.

1 - product, 2 - percentage from the recommended daily dose at the age category of 1 to 11 years and 12 to more years, 3 - corn instant gruel, 4 - Kellogg's Corn Flakes, 5 - Vegaflakes - cereal cocoa product.

Ako vidno z hodnôt uvedených v tab. 2., úhrada odporúčanú dennú dávku sledovaného vitamínu pri konzumácii 100 g príslušných potravín vyrobených na báze kukurice, môže sa pohybovať u detí od jedného do jedenásť rokov od 5,6 do 15 %, u starších detí (nad 12 rokov), u dospelých a dospelých je tento podiel úhrady vzhľadom k vyššej potrebe od 2,8 do 7,5 %.

Keď zväžíme skutočnosť, že odporúčané množstvo konzumácie tohoto typu potravín v kombinovanej strave (založenej na báze potravín rastlinného i živočíšneho pôvodu), je podľa literárnych údajov [6,8] pre všetky vekové kategórie v rozmedzí 35 až 60 g na deň, bude podiel úhrady biotínu podstatne nižší.

Prezentované výsledky naznačujú, že cereálne výrobky vyrobené na báze kukurice, nebudú pre ľudský organizmus dostatočným zdrojom biotínu. Túto skutočnosť však možno pozitívne zmeniť prídavkom mlieka, kaka a ovocia.

## Literatúra

1. LÉVY-SCHIL, S. - DEBUSSCHE, L. - RIGAULT, S. et al: Appl. Microbiol. Biotechnol., 38, 1993, s. 755-762.
2. DAVÍDEK, J. - JANÍČEK, G. - POKORNÝ, J.: Chemie potravin. 1.vyd. Praha, SNTL 1983. 632 s.
3. BONJOUR, J. P.: Int. J. Vitam. Nutr. Res., 47, 1977, s. 107.
4. HOZOVÁ, B. - ČERNÁ, J. - VASKOVÁ, P.: Potravn. Vědy, 12, 1994, s. 29-35.
5. FINGLAS, P. M. - FAULKS, R. M. - MORGAN, M. R. A.: J. Micronutr. Anal., 2, 1986, s. 247-257.
6. HOPNER, K. - LAMPI, B.: Food Res. Int., 25, 1992, s. 41-43.
7. KNEALE, C. R. - HOOD, R. L.: Austr. J. Nutr. Diet., 49, 1992, s. 85-86.
8. HOPNER, K. - LAMPI, B.: Nutr. Rep. Int., 28, 1983, s. 793-798.

Do redakcie došlo 1.2.1996.

### Biotin in selected cereal products

RUŽENA UHEROVÁ - ALENA KRÁLOVÁ

**SUMMARY.** The purpose of the paper was to establish the biotin concentration in selected cereal corn-based products available in our trade network. From among the investigated products the highest concentration was observed in the corn gruel ( $7.50 \pm 0.98 \mu\text{g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ ), which corresponded to 2.8 to 7.5 % from the recommended daily dose in dependence on the age of an individual.

The determination was performed using the modified microbiological method with *Lactobacillus plantarum* ATCC 8014.

## **Kontaminácia potravinového reťazca na Slovensku fluoridmi II. Stanovenie fluoridov metódou kapilárnej izotachofórézy a iónovo selektívnou elektródou**

MILAN SUHAJ - PATRÍCIA ZAUŠKOVÁ

**SÚHRN.** V predloženej 2. časti príspevku o kontaminácii potravinového reťazca fluoridmi je pozornosť venovaná analytickej stránke tejto problematiky. Uvádza sa prehľad existujúcich analytických metód aplikovateľných na stanovenie fluoridov v rôznych potravinových matriciach. Hlavná pozornosť je venovaná najmä poteciometrickej metóde s iónovo selektívnou fluoridovou elektródou a metóde kapilárnej izotachofórézy. Uvádzajú sa analytické parametre týchto metód. Uvedené metódy boli použité pri sledovaní rozsahu kontaminácie potravinového reťazca fluoridmi na Slovensku od r. 1991. Výsledky niekoľkoročného sledovania budú uvedené v poslednej časti príspevku.

Fluór, najreaktívnejší prvok v prírode, je v súčasnosti pre svoj výskyt a technické využitie, jedným z najsledovanejších kontaminantov životného prostredia. Systematickému sledovaniu fluóru v potravinovom reťazci v rámci koordinovaného cieleného monitoringu na Slovensku od r. 1991 predchádzalo iba sporadické sledovanie najmä v silne kontaminovaných lokalitách. Zistené výsledky naznačili vážnosť a opodstatnenosť zvýšeného záujmu o riešenie problémov ohľadom tohto kontaminantu.

V prvej časti príspevku bola venovaná pozornosť najmä informáciám o výskyte fluoridov v potravinárskych surovinách a požívatinách a o hygienicko-toxikologických vlastnostiach tejto prírodnej i kontaminujúcej látky [1]. V predloženej druhej časti príspevku uvádzame najnovšie informácie o možnostiach analytického stanovenia fluoridov v požívatinách a v experimentálnej časti analytické parametre metód kapilárnej izotachofórézy a fluoridovej selektívnej elektródy, ktoré sme v modifikovanej forme využili na sledovanie fluoridovej kontaminácie potravinového reťazca v rámci koordinovanej cieľovej monitorizácie na pracovisku VÚP Bratislava.

## Možnosti stanovenia fluoridov v požívatinách

Väčšina klasických stanovení fluoridov využíva spektrofotometrické metódy, ktoré sú založené na odfarbovaní tzv. lakov, najmä zirkonyl-alizarínového, tórium-alizarínového, lantán-alizarínového a pod. Pred vlastným stanovením sa niektoré vzorky musia spopolniť pri 550 °C, pričom sa fluór fixuje v alkalickom prostredí pomocou CaO, CaCO<sub>3</sub>, resp. KOH a potom oddestiluje vodnou parou z prostredia kyseliny chloristej, resp. sa fluór oddelí z nezmineralizovaného biologického materiálu mikrodifúziou [2]. Metódy AOAC využívajú tiež spopolnenie a fluoridovú fixáciu v alkalickom prostredí, oddestilovanie a spektrofotometrické stanovenie [3]. Novšie spektrofotometrické stanovenie využíva absorbanciu fluoridového komplexu rutin-zirkónia vo vodnom roztoku metanolu [4]. Metóda bola odskúšaná najmä na rastlinné materiály (zelenina, ovocie a liečivé rastliny). Pri AAS stanovení sa vzorka spopolňuje v grafitovej kyvete na Lvovskej platforme za prívodu O<sub>2</sub> a za použitia matricového modifikátoru Sr<sup>2+</sup> na redukciu interferencií a zlepšenie analytických charakteristík metódy [5]. Ionexová chromatografia, ktorá umožňuje súčasné stanovenie aj iných aniónov, môže byť použitá na stanovenie fluoridov, napr. v alkoholických a nealkoholických nápojoch [6]. Táto metóda využíva gradientovú ionexovú chromatografickú separáciu použitím ionexovej kolóny (Dionex Omni-Pac PAX-500) a vodivostnú detekciu. Pri HPLC stanovení možno fluoridy stanoviť na kolóne IonPac AS12A, pričom sa ako mobilná fáza uvádza 2,7 mM uhličitanu sodného v zmesi 0,3 mM hydrogénuhličitanu sodného a vodivostná detekcia [14].

Najrozšírenejšou a najvhodnejšou metódou na stanovenie fluoridov je potenciometrické stanovenie pomocou iónovo selektívnej fluoridovej elektródy. Stanovenie je založené na meraní elektromotorického napätia článku tvoreného iónovo selektívnou fluoridovou mebránovou elektródou a referenčnou (spravidla kalomelovou) elektródou. Membránou F-ISE elektródy je monokryštál fluoridu lantanitého. Rušivý vplyv OH<sup>-</sup> iónov sa eliminuje úpravou pH pomocou tlmivého roztoku. Pretože meraný potenciál indikačnej elektródy závisí od aktivity voľných fluoridových iónov, k roztokom vzoriek aj štandardov sa pridáva silný elektrolyt (NaCl). Táto metóda pre rastlinné materiály je aj záväznou metódou AOAC [3] a bola aplikovaná priamo na rôzne požívatiny, ako napr. ocot [7], alkoholické a nealkoholické nápoje [8], víno a pivo [9], čajové nápoje [10], mlieko [11] a rozpustný kakaový prášok [12]. Táto metóda môže byť použitá aj na iné typy potravinových matric po ich mineralizácii v alkalickom prostredí.

Z elektroseparačných metód, ako vhodnú metódu na stanovenie fluoridov vo vodách, je možné využiť kapilárnu izotachofórezu v systéme dvoch rôznych vodiacich elektrolytov [13]. V ďalšej časti príspevku uvádzame výsledky modifikácie tejto metódy a iónovo selektívnej fluoridovej elektródy na analýzu fluoridov v požívatinových matriciach, ktoré boli zahrnuté do monitorizácie fluoridovej kontaminácie.

## Materiál a metódy

### *Stanovenie fluoridov metódou ISE*

Pri aplikácii metódy ISE (ion selective electrode) sa zhomogenizovaná vzorka zmineralizovala pri 550 °C suchou cestou v alkalickom prostredí, uviedla do roztoku a upravila sa hodnota pH na 5,0 - 5,5 pomocou roztoku kyseliny citrónovej a tlmivého roztoku TISAB (Total Ionic Strength Adjustment Buffer). Celkový obsah fluoridov sa vypočítal po zmeraní elektródového potenciálu fluoridovej iónovo selektívnej elektródy v meranej vzorke a odčítaní koncentrácie fluoridov z analytickej čiary  $EMN = f(\log c)$ . Vzorky napájacej vody boli analyzované priamo bez mineralizácie po pridaní tlmivého roztoku TISAB. Na stanovenie sa použili nasledovné prístroje a chemikálie:

- mV (pH) meter HACH One Lab. s ISE fluoridovou elektródou, Model 44500 a Ag/AgCl referenčnou elektródou,
- referenčný zásobný roztok KF, p.a. (Merck) s koncentráciou  $c = 1000 \text{ mg F/l}$  a  $c = 10 \text{ mg/l}$  na prípravu referenčných roztokov s koncentraciami 0,1 až 10 mg/l,
- certifikovaný referenčný materiál „Fluoride Composition in Corn GBW 08506“ (Čína) vo forme pšeničnej múky s deklarovaným obsahom fluoridov 1,91 mg/kg,  $s_x = 0,18 \text{ mg/kg}$ ,
- TISAB, tlmivý roztok: Zmiešame 58 g NaCl, 57 ml ľadovej kyseliny octovej a 4,5 g cyklohexán-diaminotetraoctovej kyseliny (Komplexón 4) v 500 ml destilovanej vody. Za stáleho miešania pridáme 120 ml 5 mol/l NaOH, necháme rozpustiť a schlaďiť. Potom sa pridáva roztok NaOH dovtedy, kým nedosiahne hodnotu  $\text{pH} = 5,5$ .

### *Stanovenie fluoridov metódou kapilárnej izotachofórézy*

Na sledovanie fluoridovej kontaminácie napájacích vôd bola aplikovaná priama metóda kapilárnej izotachofórézy v systéme dvoch rôznych vodiacich elektrolytov [13]. Vzorky boli odobraté do umelohmotných obalov v množstve 0,5 - 1 kg. Odkúšali sme aj možnosť stanovenia ostatných vzoriek po mineralizácii a po uvedení do roztoku ako v prípade použitia ISE metódy. Na stanovenie ITP metódou boli použité nasledovné prístroje a chemikálie:

- ITP analyzátor ZKI 001, ÚRVJT, Spišská Nová Ves, Slovensko,
- štandardný referenčný roztok KF, p.a. (Merck) s koncentráciou 0,5 mg/l,
- vodiace elektrolyty: LEWA I do predseparačnej kapiláry:  $8 \cdot 10^{-3} \text{ M HCl} + 3 \cdot 10^{-3} \text{ M Bistrispropán} + 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ M beta-alanín} + 0,1 \% \text{ hydroxyetylcelulóza (HEC)}$ , pH 3,68; LEWA II do analytickej kapiláry:  $2 \cdot 10^{-3} \text{ M HCl} + 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ M beta-alanín} + 0,1 \% \text{ HEC}$ , pH 3,54,
- zakončujúci elektrolyt: 10 mM kyselina citrónová, p.a.,
- Line Recorder TZ 4620, Laboratorní přístroje, Praha,

Podmienky stanovenia: nástrek vzorky 30  $\mu\text{l}$ , napájací prúd v predseparačnej kapiláre 300  $\mu\text{A}$ , v analytickej kapiláre 10  $\mu\text{A}$ , konduktometrická detekcia.



## Výsledky a diskusia

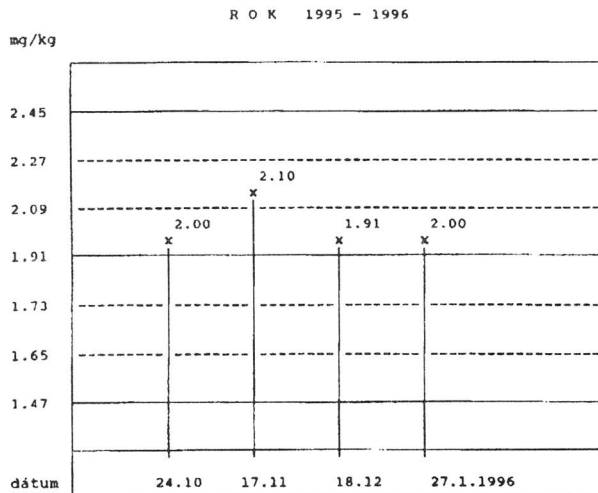
Metóda fluoridovej selektívnej elektródy sa ukázala ako veľmi vhodná pre všetky typy potravinových matric. V rámci koordinovaného cieľného monitoringu cudzorodých látok bol analyzovaný nasledovný materiál: voda, obilniny, trávny porast, siláž, mlieko, mliečne výrobky a mäso. Pri uvedenej ISE metóde sa dosiahli nasledovné analytické parametre:

detekčný limit: 0,05 mg/kg  
 medza stanoviteľnosti: 0,15 mg/kg  
 rozsah merania: 0,15 mg/kg až 10 mg/kg F<sup>-</sup>  
 neistota merania: 4 %

Správnosť uvedenej metódy dokumentuje kontrolná karta uvedená na obr. 1.

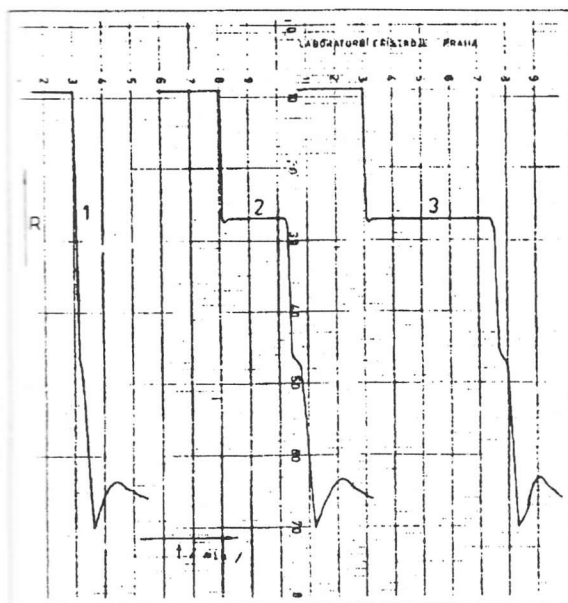
Parametre metódy ISE sú limitované parametrami komerčnej F-ISE elektródy. Výrobca nami použíwanej elektródy uvádza pre jej reprodukovateľnosť  $\pm 1$  %. Vo výluhoch s koncentráciou fluoridov pod 1 mg/l bolo uštalovanie elektródy pomalšie.

Metóda kapilárnej izotachoforézy na stanovenie fluoridov vo vodách poskytuje výsledky s lepšou presnosťou a správnosťou ako klasické spektrofotometrické metódy. Pri úrovni 0,1 mg F/l je výťažnosť stanovenia 106 - 110 %, relatívna smerodajná odchýlka 5 %, detekčný limit 0,005 mg/l a medza stano-



Obr. 1. Kontrolná karta na stanovenie fluoridov.  
 Fig. 1. Control card for fluoride determination.

Kontrolný materiál: certifikovaný referenčný materiál Fluoride Composition in Corn GBW 08506 (pšeničná múka) s deklarovaným obsahom fluoridov F = 1,91 mg/kg,  $s_x$  = 0,18 mg/kg.  
 Tested material: certificated reference material Fluoride Composition in Corn GBW 08506 with declared fluoride content 1,91 mg/kg,  $s_x$  = 0,18 mg/kg.



Obr. 2. Izotachoforeogramy zo stanovenia fluoridov v napájacích vodách.

1 - redistilovaná voda, 2 - štandardný roztok 0,16 mg F/l, 3 - napájacia voda (nájdený obsah 0,39 mg F/l).

Fig. 2. Isotachopherograms from the fluoride determinations in feeding water.

1 - redistilled water, 2 - fluoride standard solution 0,16 mg F/l, 3 - feeding water (found 0,39 mg F/l).

venia 0,01 mg/l. ITP záznam zo stanovenia fluoridov v napájacej vode je na obr. 2. Metóda kapilárnej izotachofórey, vyvinutá na stanovenie fluoridov vo vodách [13] bola odskúšaná aj na stanovenie fluoridov v ostatných vzorkách po ich zmineralizovaní v podmienkach ako je to uvedené v prípade ISE elektródy. pH vzoriek po alkalickkej mineralizácii bolo upravené na hodnotu 4 pomocou roztoku kyseliny citrónovej. Následné ITP stanovenie bolo u takto upravených vzoriek možné, zistili sme však rušivý vplyv dvojfosforečnanov ( $P_2O_7^{4-}$ ), ktoré vznikajú z fosforečnanov v podmienkach mineralizácie a dávajú pri ITP s fluoridmi mohutnú zmesnú zónu.

Výsledky stanovenia fluoridov v jednotlivých komoditách potravinového reťazca získané v rámci niekoľkoročného koordinovaného cieleného monitoringu cudzorodých látok na Slovensku uvedieme v nasledujúcej časti tohto príspevku.

## Literatúra

1. SUHAJ, M. - SKOUMALOVÁ, O. - BARTALSKÁ, A.: Kontaminácia potravinového reťazca na Slovensku fluoridmi. I. Výskyt fluoridov v životnom prostredí, Bull. potrav. Výsk., 34, 1995, č. 1-2, s. 83-89.
2. DAVÍDEK, J. a kol.: Laboratorní příručka analýzy potravin. SNTL, Praha, Alfa 1991. 720 s.
3. Official Methods of Analysis of the AOAC. 15th edition. AOAC, Inc., Arlington, Virginia, 1990.
4. TOPOLEWSKI, P. - ZOMMER-URBANSKA, S.: Determination of Fluoride in plant material by a new spectrophotometric method based on the rutin-Zr (IV) complex. Fluoride, 27, 1988, č. 2, s. 69-75.

5. COBO, G. a kol.: Determination of fluoride in complex liquid matrices by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Microchim. Acta*, 110, 1993, č. 1/3, s. 103-110.
6. BOYLES, S.: Method for the analysis of inorganic and organic acid anions in all phases of beer production using gradient ion chromatography. *J. Amer. Soc. Brew. Chem.*, 50, 1992, č. 2, s. 61-63.
7. GARCIA, C. a kol.: Determination of fluoride in Spanish vinegars. *Food Chem.*, 45, 1992, č. 5, s. 365-367.
8. DELGADO, M. - HARDISSON, T. A. - ALVAREZ, M. R.: Direct potentiometric determination of fluoride in beverages. *Food Chem.*, 46, 1993, č. 1, s. 85-88.
9. ALCORTA, J. C. a kol.: Fluoride determination in wine and beer using ion-selective electrode. *Revta port. Farm.*, 39, 1989, č. 4, s. 35-40.
10. COLINA, J. M. - ARIAS, C. F. - RODRIGUEZ, A.: The influence of the composition of the TISAB solution on the determination of fluoride in tea infusions. *Fluoride*, 23, 1990, č. 1, s. 20-26.
11. WHEELER, S. M. - TURNER, A. D. - MACFARLANE, J.: Comparison of four methods used to measure total fluoride and one method for ionic fluoride in bovine milk, using the fluoride ion-selective electrode. *Austral. J. Dairy Technol.*, 43, 1988, č. 1, s. 21-25.
12. PESSelman, R. L. a kol.: Determination of fluoride in cocoa powder by ion-selective electrode. *J. Food Sci.*, 54, 1989, č. 6, s. 1650-1652.
13. ZELENSKÝ, I. a kol.: Determination of inorganic anions in river water by ITP. *J. Chromatogr.*, 294, 1984, s. 317.
14. DIONEX Corp., Sunnyvale, California: Better Solutions for Food and Beverage Analysis, 1995, s. 4.

Do redakcie došlo 3.4.1996.

### **Contamination of food chain in Slovakia by fluorides**

#### **II. The fluoride determination by capillary isotachophoresis and ion selective electrode**

MILAN SUHAJ - PATRÍCIA ZAUŠKOVÁ

**SUMMARY.** Second part of present contribution about fluoride contamination of food chain deals with analytical aspects of this problem. Review of existing analytical methods for fluoride determination in some food-stuffs is presented. The main attention is given to fluoride determination by potentiometric method with fluoride ion selective electrode and by capillary electrophoresis. The analytical parameters of these methods are presented. These methods were used for detection of fluoride contamination of food chain in Slovakia since 1991. The results of these investigations will be presented in the next part of this contribution.