



Otrzymano: 15 lutego 2016  
Zaakceptowano: 3 listopada 2016  
Udostępniono online: 8 listopada 2016

## Wpływ poziomu wzbogacenia próbek żywności solami magnezu, wapnia, potasu i sodu na współczynnik odzysku wyznaczony metodą płomieniowej absorpcyjnej spektrometrii atomowej

### The impact of the level of enrichment of food samples by salts of magnesium, calcium, potassium, and sodium for the recovery factor determined by the flame atomic absorption spectrometry

Dorota BAJEK,<sup>1</sup> Joanna ŁĘSKA,<sup>1</sup> Dariusz NOWICKI,<sup>1</sup> Cezary KOZŁOWSKI<sup>2,\*</sup>

<sup>1</sup> Powiatowa Stacja Sanitarno-Epidemiologiczna w Częstochowie, 42-200 Częstochowa, Jasnogórska 15 A, Polska;

<sup>2</sup> Wydział Matematyczno-Przyrodniczy, Akademia im. Jana Długosza w Częstochowie, 42-200 Częstochowa, Armii Krajowej 13/15, Polska

**Streszczenie:** W artykule podjęto próbę określenia wpływu poziomu wzbogacenia próbek żywności na wartości współczynników odzysku substancji badanej. Na podstawie badań przeprowadzonych techniką FAAS na próbkach żywności należących do siedmiu różnych grup produktów spożywczych stwierdzono zależność pomiędzy rodzajem zastosowanej matrycy, wielkością naważki, poziomem wzbogacenia i warunkami mineralizacji, a wyznaczonymi wartościami współczynników odzysku. Średnie wartości współczynników odzysku wyznaczone dla analizowanych matryc były najbardziej zbliżone w przypadku wapnia, a najbardziej rozbieżne w przypadku sodu. Spośród analizowanych próbek żywności mięso surowe było matrycą, dla której średnie wartości współczynników odzysku wyznaczone dla wszystkich oznaczanych pierwiastków miały zbliżoną wartość. Z kolei najmniej wyrównanym poziomem średniej wartości odzysku charakteryzowało się mleko surowe.

**Słowa kluczowe:** żywność, składnik mineralny, próbka wzbogacona, mineralizacja mikrofalowa, walidacja metody analitycznej

**Abstract:** The article attempts to identify the impact of the state of food samples, their complexity, size, and homogeneity of weighed amounts, the level of enrichment, as well as the conditions used for mineralization on the recovery coefficients of the test substance. The research conducted by the FAAS technique on samples of food belonging to seven different groups of food products showed a relationship between the type of matrix used, the size of the sample, the level of enrichment, and mineralization conditions and the designated recovery coefficients. Average values of the coefficients set for the recovery among analyzed matrices were most similar for calcium, and the most divergent in the case of sodium. Among the analyzed samples of food raw, meat was the matrix for which the average values of coefficients determined for the recovery of all elements had similar value. The lowest average balanced level of recovery was observed for raw milk.

**Keywords:** food, mineral component of food, enriched samples, microwave mineralization, validation of analytical methods

#### 1. Wstęp

Składniki mineralne stanowią około 4% masy ciała dorosłego człowieka. To sole 46 pierwiastków pełniących funkcje żywieniowe i technologiczne, z których 30 uważanych jest za niezbędne do zapewnienia prawidłowego rozwoju organizmu ludzkiego. Z punktu widzenia żywieniowego najistotniejsze z nich to sole wapnia, fosforu, potasu, cynku i magnezu [1]. Podczas procesów produkcji, przechowywania czy przetwarzania żywności poziom składników mineralnych może ulec obniżeniu, dlatego producenci uzupełniają straty, wzbogacając nimi żywność, stosując formy chemiczne określone w obowiązujących przepisach prawnych [2,3]. Należy jednak wziąć pod uwagę fakt, iż nadmierne spożycie składników mineralnych może wywołać niekorzystne skutki, stąd konieczność

ustalenia maksymalnych bezpiecznych poziomów spożycia składników mineralnych obecnych w żywności lub dodanych do niej w celach technologicznych lub innych [4].

W Tabeli 1 przedstawiono wartości zalecanego dziennego spożycia magnezu, wapnia i potasu określone w Rozporządzeniu Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 25.10.2011 r. w sprawie przekazywania konsumentom informacji na temat żywności (dziennik ustaw Unii Europejskiej nr L 304 z dnia 22.11.2011 r., załącznik nr XIII) [3].

#### 2. Część eksperymentalna

##### 2.1. Materiał badawczy

Materiał badawczy stanowiły próbki żywności, rzeczywiste i wzbogacane dodatkiem roztworów wzorcowych oznaczanych pierwiastków, należące do różnych grup produktów spożywczych: suplementy diety, środki specjalnego przeznaczenia żywieniowego, mięso surowe, mleko spożywcze, produkty zbożowe, owoce świeże i woda mineralna.

\* Autor korespondencyjny.  
Adres e-mail: [c.kozlowski@ajd.czest.pl](mailto:c.kozlowski@ajd.czest.pl) (C. Kozłowski).

**Tabela 1.** Dienne referencyjne wartości spożycia składników mineralnych dla osób dorosłych.

Składnik mineralny	Zalecane dzienne spożycie
Magnez	375 mg
Wapń	800 mg
Potas	2 000 mg

## 2.2. Metodyka badawcza

Zastosowana metoda polegała na mineralizacji mikrofalowej próbek i oznaczeniu w nich zawartości magnezu, wapnia, potasu i sodu metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej z zastosowaniem odpowiednich modyfikatorów matryc [5–7]. Naważki, których wielkość uzależniono od rodzaju próbki i spodziewanej zawartości składników mineralnych, przeniesiono ilościowo do naczyń ciśnieniowych przy użyciu 10 ml 65% kwasu azotowego i dodano 2 ml 30% nadtlenu wodoru, a następnie macerowano przez godzinę. Analogicznie postępowano z próbkami wzbogaconymi dodatkiem roztworów wzorcowych. Zaprogramowane warunki pracy mineralizatora zamieszczono w Tabeli 2.

Po zakończeniu mineralizacji zawartości naczyń ciśnieniowych przeniesiono przy użyciu wody dejonizowanej do kolb pomiarowych o pojemności 100 ml i dodano 10 ml roztworu podstawowego lantanu o stężeniu  $c(\text{La}^{3+}) = 50 \text{ g/L}$  w przypadku oznaczania magnezu i wapnia lub 10 ml roztworu podstawowego cezu o stężeniu  $c(\text{Cs}^+) = 40 \text{ g/L}$ , jako modyfikatorów matrycy. Ponadto przygotowano dwie próbki ślepe i postępowano z nimi tak jak z próbkami rzeczywistymi.

Równolegle przygotowano sześciopunktowe krzywe wzorcowania na bazie certyfikowanych materiałów odniesienia firmy MERCK przeznaczonych do analiz techniką absorpcyjnej spektrometrii atomowej, roztworów mianowanych  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{KNO}_3$  i  $\text{NaNO}_3$  w 0.5 mol/L  $\text{HNO}_3$  o stężeniu 1000 mg/L. Wykonano trzy równoległe pomiary absorbancji przygotowanych roztworów wzorcowych po ustawieniu zera na próbkę odczynnikową nie zawierającą oznaczanego pierwiastka, stosując odpowiednie długości fali, tj. 285.2 nm w przypadku oznaczania magnezu, 422.7 nm w przypadku oznaczania wapnia, 766.5 nm w przypadku oznaczania potasu i 589.0 nm w przypadku oznaczania sodu. Po wykonaniu pomiarów wyznaczono równania krzywych wzorcowania. Następnie wykonano pomiary absorbancji roztworów mineralizatów próbek żywności i próbek ślepych, zachowując takie same warunki pomiarowe jakie zastosowano podczas pomiarów absorbancji roztworów wzorcowych dla magnezu, wapnia, potasu i sodu. W przypadku, gdy wskazania przyrządu były wyższe niż wskazania uzyskane dla roztworu wzorcowego o najwyższym stężeniu mineralizaty rozcieńczano. Obliczono zawartość oznaczanych pierwiastków w mg/100 g.

**Tabela 2.** Podstawowe parametry mineralizacji próbek żywności.

Parametr	Etap I	Etap II	Etap III	Etap IV	Etap V
Temperatura [°C]	130	200	100	100	100
Ciśnienie [bar]	24	30	20	20	20
Czas [min]	10	20	14	3	3
Czas narastania temperatury [min]	2	2	2	2	2
Moc [%]	40	40	10	10	10

## 2.3. Walidacja metody

Zakresem walidacji objęto analizę próbek ślepych mającą na celu sprawdzanie czystości używanych materiałów pomocniczych oraz analizę materiału kontrolnego, tj. roztworów wzorcowych oznaczanych pierwiastków i roztworów fortyfikowanych próbek rzeczywistych przygotowanych w warunkach laboratoryjnych, mającą na celu sprawdzanie prawidłowości postępowania analitycznego. Prawidłowość postępowania analitycznego oceniono na podstawie wyznaczonych wartości współczynników zmienności wzorcowania i odzysku substancji badanej. W wyniku analizy próbek ślepych wyznaczono granice wykrywalności i oznaczalności dla magnezu, wapnia, potasu i sodu. W szacowaniu niepewności wyniku uwzględniono również niepewność związaną z używanymi przyrządami pomiarowymi, wagami analitycznymi, pipetami automatycznymi i spektrometrami absorpcji atomowej.

W celu oceny przydatności metody do oznaczania zawartości wybranych składników mineralnych w żywności przeprowadzono analizę odzysku substancji badanej. Wartości współczynników odzysku obliczono ze wzoru:

$$f = \frac{x_m - x_z}{x_d} \quad (1)$$

w którym  $x_m$  – stężenie substancji zmierzone w próbce [mg/100 g],  $x_z$  – stężenie substancji zmierzone w próbce, do której nie dodano substancji oznaczanej [mg/100 g], a  $x_d$  – stężenie substancji dodanej do próbki [mg/100 g].

Przyjęto następujące kryteria walidacji: wartość granicy wykrywalności  $\leq 0.1 \text{ mg/L}$ , wartość granicy oznaczalności  $\leq 0.3 \text{ mg/L}$ , wartość współczynnika korelacji liniowej  $r \geq 0.996$ , średnia wartość współczynnika odzysku 0.8–1.2 i niepewność wyniku  $\leq 30\%$  [8].

## 3. Wyniki i dyskusja

Zawartość pierwiastków oznaczono w próbkach rzeczywistych i fortyfikowanych należących do różnych grup żywności o wielkości naważek uzależnionej od jednorodności i złożoności matrycy wahającej się od 0.0250 g w przypadku suplementów diety do 1.0 g w przypadku wody mineralnej. Poziomy wzbogacenia próbek odpowiednimi roztworami wzorcowymi, uzależnione od zawartości oznaczanych pierwiastków w badanych próbkach ( $X$ ), wyniosły od 0.1 mg/L do 50.0 mg/L. Najniższemu poziomowi wzbogacenia próbek odpowiadała wartość  $0.2 \cdot X$ , średniemu  $X$ , a najwyższemu –  $2 \cdot X$ . Szczegółowe zestawienie poziomów wzbogacenia badanych próbek przedstawiono w Tabeli 3.

W Tabeli 4 zestawiono wartości współczynników odzysku wyznaczone na podstawie analizy techniką FAAS zawartości magnezu, wapnia, potasu i sodu w matrycach należących do różnych grup żywności wzbogaconych na poziomach określo-

**Tabela 3.** Wielkości naważek i poziomy wzbogacenia badanych próbek.

Rodzaj matrycy	Wielkość naważki g	Oznaczany pierwiastek	Poziomy wzbogacenia mg/L		
			I	II	III
Suplement diety	0.0250	Magnez	0.1	5.0	10.0
		Wapń	0.1	10.0	20.0
		Potas	0.2	10.0	20.0
		Sód	0.2	10.0	20.0
Środek specjalnego przeznaczenia żywieniowego	0.10	Magnez	0.1	2.5	5.0
		Wapń	0.5	10.0	20.0
		Potas	1.0	10.0	20.0
		Sód	0.5	5.0	10.0
Mięso surowe	0.10	Magnez	0.1	5.0	10.0
		Wapń	0.1	10.0	20.0
		Potas	0.2	10.0	20.0
		Sód	0.2	10.0	20.0
Mleko spożywcze	1.0	Magnez	0.25	25.0	50.0
		Wapń	0.25	25.0	50.0
		Potas	0.25	25.0	50.0
		Sód	0.25	25.0	50.0
Produkt zbożowy	0.10	Magnez	0.5	10.0	20.0
		Wapń	1.5	10.0	20.0
		Potas	1.0	10.0	20.0
		Sód	0.2	10.0	20.0
Owoc świeży	0.10	Magnez	0.1	2.5	5.0
		Wapń	0.1	2.5	5.0
		Potas	0.5	5.0	10.0
		Sód	0.1	2.5	5.0
Woda mineralna	1.0	Magnez	0.1	2.5	5.0
		Wapń	0.1	2.5	5.0
		Potas	0.1	2.5	5.0
		Sód	0.1	2.5	5.0

**Tabela 4.** Wartości współczynników odzysku magnezu, wapnia, potasu i sodu z matryc należących do różnych grup żywności.

Rodzaj matrycy	Oznaczany pierwiastek	Współczynnik odzysku dla różnych poziomów wzbogacenia			Średnia wartość współczynnika odzysku
		I poziom	II poziom	III poziom	
Suplement diety	Magnez	0.899	1.05	1.10	1.02
	Wapń	0.966	1.07	1.02	1.02
	Potas	0.969	0.984	1.02	0.991
	Sód	0.900	0.920	0.878	0.900
Środek specjalnego przeznaczenia żywieniowego	Magnez	1.13	0.924	0.947	1.00
	Wapń	0.962	1.01	1.01	0.994
	Potas	1.11	1.01	1.01	1.04
	Sód	0.983	1.0	1.06	1.01
Mięso surowe	Magnez	0.988	1.1	1.08	1.06
	Wapń	0.986	1.08	1.02	1.03

Tabela 4. (c.d.).

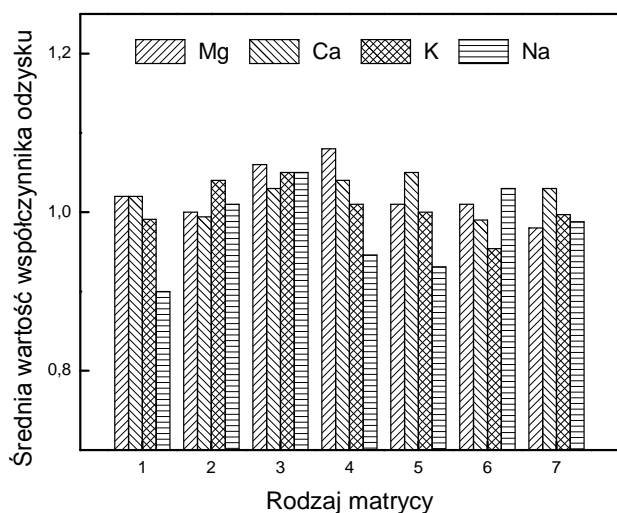
Rodzaj matrycy	Oznaczany pierwiastek	Współczynnik odzysku dla różnych poziomów wzbogacenia			Średnia wartość współczynnika odzysku
		I poziom	II poziom	III poziom	
Mięso surowe	Potas	0.971	1.11	1.06	1.05
	Sód	1.11	1.07	0.966	1.05
Mleko spożywcze	Magnez	1.08	1.08	1.08	1.08
	Wapń	0.957	1.06	1.10	1.04
	Potas	1.03	0.986	0.998	1.01
	Sód	0.983	0.926	0.929	0.946
Produkt zbożowy	Magnez	0.951	1.08	0.985	1.01
	Wapń	1.01	1.1	1.04	1.05
	Potas	1.02	1.01	0.976	1.00
	Sód	1.01	0.885	0.899	0.931
Owoc świeży	Magnez	1.17	0.892	0.959	1.01
	Wapń	0.922	1.01	1.00	0.977
	Potas	0.977	0.885	0.921	0.928
	Sód	1.00	1.02	1.02	1.01
Woda mineralna	Magnez	1.00	0.920	1.01	0.977
	Wapń	1.00	1.11	0.994	1.03
	Potas	1.00	0.928	1.02	0.983
	Sód	1.00	0.975	0.914	0.963

nych w Tabeli 3.

Na Rysunku 1 przedstawiono średnie wartości współczynników odzysku uzyskane dla poszczególnych matryc fortyfikowanych na trzech różnych poziomach.

W wyniku przeprowadzonych analiz stwierdzono, iż najniższą średnią wartość współczynnika odzysku magnezu odnotowano w przypadku wody mineralnej (0.980), wapnia i potasu w przypadku owocu świeżego (0.990) i (0.954), a sodu

w przypadku suplementu diety (0.900). Najwyższą średnią wartość współczynnika odzysku magnezu odnotowano w przypadku mleka spożywczego (1.08), wapnia w przypadku produktu zbożowego (1.05), a potasu i sodu w przypadku mięsa surowego (1.05). Średnie wartości współczynników odzysku wyznaczone dla analizowanych matryc były najbardziej zbliżone w przypadku wapnia, a najbardziej rozbieżne w przypadku sodu. Spośród analizowanych próbek żywności mięso surowe było matrycą, dla której średnie wartości współczynników odzysku wyznaczone dla wszystkich oznaczanych pierwiastków miały zbliżoną wartość.



Rysunek 1. Średnie wartości współczynników odzysku Mg, Ca, K i Na wyznaczonych dla różnych matryc\* na trzech poziomach wzbogacenia. \* 1 – suplement diety, 2 – środek spożywczy specjalnego przeznaczenia żywieniowego, 3 – mięso surowe, 4 – mleko spożywcze, 5 – produkt zbożowy, 6 – owoc świeży, 7 – woda mineralna.

#### 4. Podsumowanie

Zakresy robocze krzywych wzorcowania, w których współczynniki korelacji liniowej miały wartość nie mniejszą niż 0.996 wyniosły odpowiednio 0.05–1.0 mg/L dla magnezu, 0.05–2.0 mg/L dla wapnia, 0.1–2.0 mg/L dla potasu i 0.1–1.0 mg/L dla sodu. Wyznaczone granice wykrywalności wyniosły 0.01 mg/L dla magnezu, 0.03 mg/L dla wapnia, 0.03 mg/L dla potasu i 0.07 mg/L dla sodu, natomiast granice oznaczalności 0.03 mg/L w przypadku oznaczania magnezu, 0.12 mg/L w przypadku wapnia, 0.11 mg/L w przypadku potasu i 0.23 mg/L w przypadku sodu. Wartości niepewności wyników wyrażone pierwiastkiem kwadratowym z sumy kwadratów niepewności cząstkowych związanych z dokładnością przyrządów pomiarowych, wykonaniem krzywych wzorcowania oraz odzyskiem substancji badanej wyniosły odpowiednio 24% dla magnezu, 20% dla wapnia, 16% dla potasu i 15% dla sodu.

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, iż wartości współczynników odzysku uzyskane w wyniku analizy wzbogaconych próbek żywności uzależnione są od stanu skupienia matrycy, jej złożoności, wielkości naważki i stopnia jednorodności, a także od warunków mineralizacji.

Na wartość współczynników odzysku, poza czynnikami wymienionymi powyżej, istotny wpływ ma również poziom wzbogacenia próbek.

## Literatura

- [1] D. Zaręba, E. Trebnió, M. Ziarno, *Przem. Spoż.*, **2012**, 66, 30–34.
- [2] Rozporządzenie (WE) nr 178/2002 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 20 grudnia 2006 r. w sprawie dodawania do żywności witamin i składników mineralnych oraz niektórych innych substancji (Dz. U. L 404 z 30.12.2006, s. 26).
- [3] J. Olszak, *Przem. Spoż.*, **2013**, 67, 38–40.
- [4] Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) nr 1169/2011 z dnia 25 października 2011 r. w sprawie przekazywania konsumentom informacji na temat żywności, zmiany rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1924/2006 i (WE) nr 1925/2006 oraz uchylecia dyrektywy Komisji 87/250/EWG, dyrektywy Rady 90/496/EWG, dyrektywy Komisji 1999/10/WE, dyrektywy 2000/13/WE Parlamentu Europejskiego i Rady, dyrektyw Komisji 2002/67/WE i 2008/5/WE oraz rozporządzenia Komisji (WE) nr 608/2004 (Dziennik Urzędowy Unii Europejskiej nr L 304 z dnia 22.11.2011 r.).
- [5] **PN EN 1134:1999** „Soki owocowe i warzywne. Oznaczanie zawartości sodu, potasu, wapnia, magnezu metodą spektrometrii absorpcji atomowej (AAS)”.
- [6] **PN EN 15505:2009** „Artykuły żywnościowe. Oznaczanie pierwiastków śladowych. Oznaczanie zawartości sodu i magnezu metodą płomieniowej absorpcyjnej spektrometrii atomowej (AAS) po mineralizacji mikrofalowej”.
- [7] Procedury mineralizacji pieca mikrofalowego MWS – 3<sup>+</sup> firmy BERGHOF.
- [8] P. Konieczka, J. Namieśnik, *Ocena i kontrola jakości wyników pomiarów analitycznych*, WNT, Warszawa, **2007**.
- [9] W. Hyk, Z. Stojek, *Analiza statystyczna w laboratorium analitycznym*, wyd. III, Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego, Warszawa, **2010**.