



Oznaczanie azotanów w warzywach i w wodzie pitnej metodą potencjometryczną i spektrofotometryczną

Cecylia Wardak, Małgorzata Grabarczyk, Joanna Reszko-Zygmunt*

W niniejszej pracy przedstawiono badania dotyczące zastosowania nowej jonoselektywnej elektrody azotanowej do oznaczania azotanów w produktach spożywczych. Miarodajność wyników oznaczenia metodą potencjometryczną zweryfikowano wykonując oznaczenie tej samej próbki metodą spektrofotometryczną zgodnie z Polską Normą PN-82/C-04576/08. Dla każdego rodzaju analizowanej próbki uzyskano zadowalającą zgodność wyników oznaczeń co potwierdza przydatność analityczną badanej elektrody azotanowej.

Wprowadzenie

Azotany (V) to sole kwasu azotowego (V) krystaliczne związki o silnych właściwościach utleniających bardzo dobrze rozpuszczalne w wodzie.

W środowisku występują jako minerały np. nitratyn oraz nityryt. Obecne są też w glebie, wodach powierzchniowych i gruntowych oraz w roślinach. Ich źródłem jest naturalny rozkład substancji organicznych (białka roślinne i zwierzęce, odchody hodowlane i komunalne) oraz opady atmosferyczne i ścieki przemysłowe. Azotany (V) są naturalnie obecne w roślinach na skutek ich intensywnego nawożenia.

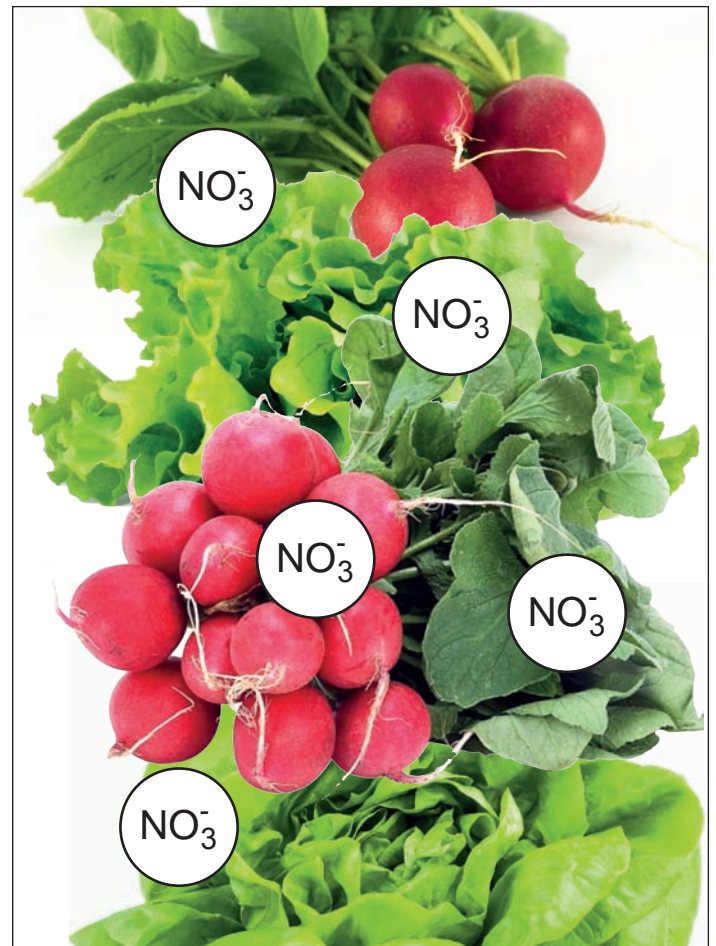
Do organizmu człowieka dostają się przede wszystkim drogą pokarmową. Najwięcej azotanów spożywamy w warzywach takich jak szpinak, sałata, rzodkiewka, buraki oraz w produktach zbożowych w mięsie i wodzie pitnej. Według Polskiej Normy dopuszczalna zawartość jonów azotanowych (V) w wodzie

do picia wynosi 50 mg L⁻¹ (0,806 mM). Dla warzyw maksymalną zawartość azotanów reguluje rozporządzenie Unii Europejskiej. Normy te zależą od okresu i sposobu uprawy i wynoszą odpowiednio [1]:

- dla sałaty masłowej z upraw gruntowych w okresie 1 X-31 III 4000 mg kg⁻¹;
- dla sałaty masłowej z upraw gruntowych w okresie 1 IV-30 IX 2500 mg kg⁻¹;
- dla sałaty masłowej z upraw pod osłoną w okresie 1 X-31 III 4500 mg kg⁻¹;
- dla sałaty masłowej z upraw pod osłoną w okresie 1 IV-30 IX 3500 mg kg⁻¹;
- dla sałaty lodowej uprawianej w okresie 1 X-31 III 2500 mg kg⁻¹;
- dla sałaty lodowej uprawianej w okresie 1 IV-30 IX 2000 mg kg⁻¹;
- dla szpinaku uprawianego w okresie 1 X-31 III 3000 mg kg⁻¹;
- dla szpinaku uprawianego w okresie 1 IV-30 IX 2500 mg kg⁻¹.

Toksyczność azotanów (V) wynika z możliwości ich redukcji do azotanów (III). Azotany (V) mogą pod wpływem

flory bakteryjnej jelit oraz enzymów występujących w ślinie ulec przemianom do azotanów (III). Obecne w prze-



wodzie pokarmowym azotany (III) w reakcji z hemoglobina tworzą methemoglobinę która nie jest zdolna do transportu tlenu do komórek [2]. Azotany (III) są również uważane za jedną z przyczyn powstawania raka żołądka [3]. Dlatego bardzo ważne jest monitorowanie zawartości azotanów w artykułach spożywczych przede wszystkim w warzywach i w wodzie pitnej. Prostą, tanią i szybką metodą oznaczania jonów azotanowych (V) jest potencjometria z zastosowaniem elektrod jonoselektywnych. W niniejszej pracy przedstawiono analityczne zastosowanie opracowanej ostatnio jonoselektywnej elektrody azotanowej (V) [4] do oznaczania poziomu azotanów w sałacie, szpinaku i rzodkiewce oraz w wodzie pitnej.

Część eksperymentalna

Przygotowanie próbek

Próbki wody pitnej analizowano bez wstępnego przygotowania bezpośrednio po pobraniu. Próbki warzyw przygotowano następująco: 5 g sałaty, rzodkiewki lub szpinaku rozdrobnilo mikserem a następnie zalano wodą dejonizowaną i ogrzewano do 80°C przez 30 min. Po ostudzeniu roztwór przesączono do kolby miarowej o pojemności 500 mL i uzupełniono wodą do kreski. Każdą próbkę dzielono na dwie porcje. Jedną połowę analizowano metodą potencjometryczną a drugą oznaczano spektrofotometrycznie.

Pomiary potencjometryczne wykonano z użyciem 16-kanalowego systemu zbierania

danych (Lawson Labs. Inc. USA) sprzężonego z komputerem. Jako elektrodę odniesienia zastosowano elektrodę chlorosrebrową Orion 90 02 z podwójnym kluczem. Oznaczenia spektrofotometryczne wykonano według Polskiej Normy PN-82/C-04576/08 z zastosowaniem salicylanu sodu, który w obecności stężonego kwasu siarkowego reaguje z jonami NO₃⁻. W wyniku reakcji nitrowania powstaje kwas nitrosalicylowy, który po zalkalizowaniu przechodzi w postać zdysocjowaną o intensywnym żółtym zabarwieniu. Pomiary absorbancji wykonano przy długości fali 410 nm przy użyciu spektrofotometru Cary 50 Bio UV-V (Varian, Australia).

Wyniki

Przydatność analityczna każdej elektrody jonoselektywnej determinowana jest jej parametrami analitycznymi takimi

Tabela 1. Parametry analityczne badanej elektrody azotanowej [3]

Parametr	NO ₃ -ISE	
Granica wykrywalności, M	2,8×10 ⁻⁶	
Nachylenie charakterystyki, mV/pa	60,1	
Zakres pomiarowy, M	1×10 ⁻⁵ - 1×10 ⁻¹	
Zakres pH	3,0-10,0	
Czas odpowiedzi, s	5-10	
Dryft potencjału, μV/h	5,2	
Współczynnik selektywności log K ^{pot} _{NOS/X}	H ₂ PO ₄ ⁻	-5,2
	SO ₄ ²⁻	-4,7
	CO ₃ ²⁻	-3,6
	CH ₃ COO ⁻	-3,3
	F ⁻	-3,7
	Cl ⁻	-2,2
	NO ₂ ⁻	-1,8
	Br ⁻	-1,0

jak: granica wykrywalności, nachylenie charakterystyki, zakres pomiarowy, selektywność, zakres pH, czas odpowiedzi i stabilność potencjału. Parametry analityczne badanej elektrody azotanowej zamieszczono w tabeli 1. Z analizy parametrów analitycznych elektrody azotanowej wynika, że jest to odpowiednie

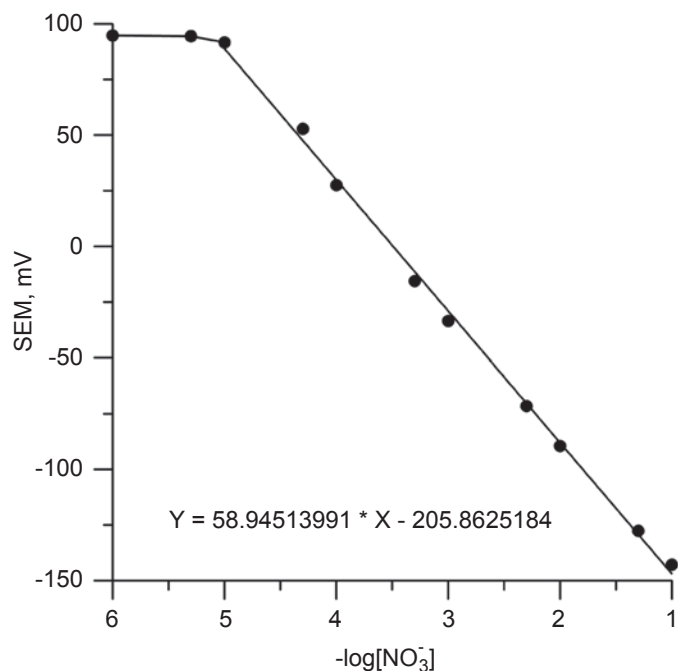
narzędzie do oznaczania jonów NO₃⁻ zarówno w wodzie pitnej jak i w warzywach. W celu przeprowadzenia oznaczeń wykonano świeże elektrody i wykonano ich kalibrację w roztworach wzorcowych NO₃⁻ zawierających 0,01 M CH₃COONa jako bufor mocy jonowej. Uzyskana krzywa kalibracyjna przedstawiona jest na rysunku 1.

Tabela 2. Wyniki oznaczania azotanów (V) w wodzie pitnej

Próbka	Stężenie azotanów wyznaczone metodą potencjometryczną, mM n=5	Stężenie azotanów wyznaczone metodą spektrofotometryczną, mM n=5
Woda wodociągowa	0,138 ±0,005	0,146 ±0,014
Woda wodociągowa + 0.5 mM	0,642 ±0,015	0,630 ±0,055
Woda wodociągowa + 1.0 mM	1,142 ±0,022	1,155 ±0,101
Woda mineralna	0,048±0,003	0,044±0,015
Woda mineralna + 0.5 mM	0,550±0,0011	0,546±0,046
Woda mineralna + 1,0 mM	1,043±0,027	1,050±0,110

Tabela 3. Wyniki oznaczania azotanów (V) w warzywach

Próbka	Zawartość azotanów wyznaczone metodą potencjometryczną, mg/kg n=5	Zawartość azotanów wyznaczone metodą spektrofotometryczną, mg/kg n=5
Sałata masłowa	1946±31	1996±121
Sałata lodowa	1358±19	1311±112
Szpinak	1268±21	1312±119
Rzodkiewka	435±8	446±35



Rys. 1. Krzywa kalibracyjna elektrody azotanowej

Po kalibracji elektrody prze-mywano wodą destylowaną i zanurzano w badanej próbce. Oznaczenie azotanów wykonano metodą dodatku standardu do próbki.

W próbkach wody pitnej badano także odzysk wzbogacając badane próbki określoną ilością azotanów (V). Badano warzywa z upraw gruntowych rosnące w okresie od 1 kwietnia do 30 września. Dopuszczalna zawartość azotanów dla takich upraw jest niższa niż dla upraw w okresie jesienno-zimowym pod osłonami. Wyniki oznaczeń z zastosowaniem badanej elektrody azotanowej porównano z wynikami uzyskanymi metodą spektrofotometryczną (tabela 2 i 3).

Wnioski

Wyznaczona zawartość azotanów (V) w każdym przypadku nie przekraczała dopuszczalnej wartości. Wyniki oznaczenia zawartości azotanów (V)

metodą potencjometryczną są zgodne z wynikami uzyskanymi metodą spektrofotometryczną- różnice między wartościami uzyskanymi w obu metodach nie przekraczają 10%. Poprawne wyniki oznaczeń z zastosowaniem nowej elektrody czułej na jony NO_3^- potwierdzają jej przydatność analityczną.

Literatura

- [1] M. Iammarino, A. Di Taranto, M. Cristino, Food Chem., 140 (2013) 763.
- [2] G. M. McKnight, C. W. Duncan, C. Leifert, M. H. Golden, Brit. J. Nutr., 81(1999) 349.
- [3] M. C. Archer, Cancer Surv., 8(1989) 241.
- [4] C. Wardak, Electroanalysis, 26 (2014) 864.

* C. Wardak, M. Grabarczyk, J. Reszko-Zygmunt – UMCS, Wydział Chemii, Zakład Chemii Analitycznej i Analizy Instrumentalnej, Lublin.



DONSERV®

**najwyższa jakość
sprzętu, obsługi i serwisu**



Zapraszamy na warsztaty szkoleniowe

**WYPOSAŻAMY I OBSŁUGUJEMY
LABORATORIA W BRANŻACH:**

- Tworzywa sztuczne;
- Przemysł metalurgiczny;
- Przemysł petrochemiczny;
- Przemysł chemiczny;
- Farmacja i kosmetyka;
- Przemysł spożywczy;
- Przemysł paszowy;
- Badanie środowiska;
- Biologia/biotechnologia;
- Mikrobiologia;
- Jednostki naukowo-badawcze.



DONSERV

ul. Michała Spisaka 31, 02-495 Warszawa

☎ 22 863-19-30, fax: 22 863-19-33

@ info@donserv.pl

www.donserv.pl