

APARATURA

BADAWCZA I DYDAKTYCZNA

Zmiany zawartości azotanów(V) i (III) w pietruszce naciowej zapakowanej i przechowywanej w atmosferze modyfikowanej

*RÓŻA BIEGAŃSKA-MARECIK, DOROTA WALKOWIAK-TOMCZAK,
ELŻBIETA RADZIEJEWSKA-KUBZDELA*

UNIWERSYTET PRZYRODNICZY W POZNANIU, INSTYTUT TECHNOLOGII ŻYWNOSCI POCHODZENIA ROŚLINNEGO

STRESZCZENIE

W pracy określono zmiany zawartości azotanów(V) i (III) w pietruszce naciowej zapakowanej i przechowywanej w różnych warunkach atmosfery modyfikowanej. W świeżej pietruszce naciowej zawartość azotanów(V) wynosiła 33,1 mg NaNO₃/kg. Zastosowanie do pakowania pietruszki atmosfery modyfikowanej o 3% początkowej zawartości tlenu i folii opakowaniowej o przepuszczalności tlenu 1500 cm³/ m²/ 24 h*bar spowodowało istotny wzrost zawartości azotanów(V) w czasie 12 dni przechowywania produktu, do wartości 278 i 310 mg NaNO₃/kg produktu. W próbach pietruszki naciowej zapakowanych w atmosferze o wysokiej początkowej zawartości tlenu (50 i 80 %), przy zastosowaniu do pakowania folii o przepuszczalności tlenu 60 cm³/ m²/ 24 h*bar odnotowano spadek zawartości azotanów(V) w czasie przechowywania. W żadnej z analizowanych prób nie odnotowano obecności azotanów(III).

Changes of nitrate and nitrite content in leaves parsley packed and stored in modified atmosphere

ABSTRACT

The changes of nitrate and nitrite in leaves parsley packed and stored under modified atmosphere condition was determined. In fresh leaves parsley the content of nitrate was 33.1 mg NaNO₃/kg. Application of modified atmosphere containing 3% of oxygen and packaging film with oxygen permeability 1500 cm³/ m²/ 24 h*bar to parsley packaging significantly increased the levels of nitrates during 12 days of product storage (to a value of 278 and 310 mg NaNO₃/kg). The use packaging film with oxygen permeability 60 cm³/ m²/ 24 h*bar and high oxygen atmosphere (50 and 80%) for parsley storage resulted in decrease of nitrate content. In none of the analyzed samples there was no nitrite.

1. WSTĘP

Warzywa są ważnym elementem naszej diety ze względu na zawartość witamin, soli mineralnych i związków bioaktywnych. Skłonność warzyw, szczególnie liściowych, do gromadzenia azotanów(V) jest jednak istotnym czynnikiem obniżającym ich wartość żywieniową. Akumulacja azotanów(V) w warzywach jest uwarunkowana zarówno czynnikami botanicznymi (gatunek, odmiana, część stanowiąca organ jadalny) i środowiskowymi (wilgotność, temperatura, nasłonecznienie) jak i agrotechnicznymi (termin i dawka nawożenia, termin zbioru) [1, 2]. Nadmierną akumulacją azotanów(V) charakteryzują się przede wszystkim gatunki roślin o krótkim okresie wegetacji oraz odmiany wczesne [3]. Na zdolność do akumulacji azotanów w liściach roślin o krótkim okresie wegetacji znaczny wpływ mają również intensywne nawożenie azotanowe oraz niedostateczne oświetlenie [4].

Szkodliwość azotanów (V) wynika z możliwości ich redukcji do azotanów (III). Wywołują one methemoglobinię oraz biorą udział w tworzeniu kancerogennych nitrozoamin [5]. Azotny(III) w warzywach, zwłaszcza liściowych, mogą tworzyć się podczas składowania w opakowaniach zamkniętych, najczęściej foliowych, szczególnie przy braku przechowywania chłodniczego, bądź w przypadku ich przemarznięcia, lub na skutek zachodzących procesów gnilnych [6, 7, 8].

Pakowanie w atmosferze modyfikowanej jest coraz częściej stosowaną metodą przedłużania trwałości i czasu przechowywania warzyw o małym stopniu przetworzenia. Jednak zmieniający się podczas przechowywania warzyw skład atmosfery wewnątrz opakowania, może przyczynić się do znacznego pogorszenia jakości surowca, a nawet stwarzać niebezpieczeństwo zdrowotne. Zastosowanie odpowiednio dobranego materiału opakowaniowego jest istotnym elementem decydującym o jakości przechowywanego produktu, w tym również o ograniczeniu nagromadzenia azotanów(III) i zachowaniu związków biologicznie aktywnych.

Celem pracy było określenie zmian zawartości azotanów(V) i (III) w pietruszce naciowej zapakowanej i przechowywanej w różnych warunkach atmosfery modyfikowanej.

2. MATERIAŁY I METODY

Do badań użyto pietruszkę naciową zakupioną w handlu detalicznym (lutym 2009). Surowiec umyło, usunięto części niejadalne, odwirowano na wirówce do warzyw i zapakowano po 50 g do tacek polipropylenowych o wymiarach: 205 x 160 x 60 mm,

i przepuszczalności tlenu 7-8 $\text{cm}^3/\text{m}^2/24\text{h}$. Tacki z nacią pietruszki zamykano przy użyciu maszyny Multivac T 200, folią górną o przepuszczalności tlenu 60 i 1500 $\text{cm}^3/\text{m}^2/24\text{h}\cdot\text{bar}$. Ponadto folie poddano mikroperforacji: 1x10 (10±1 mikrootworów o średnicy 70 μm w folii zamykającej każdą tackę z produktem). Do pakowania zastosowano następujące składy atmosfery modyfikowanej: 80% O_2 / 20% CO_2 ; 50% O_2 /30% CO_2 /20% N_2 (folia o przepuszczalności tlenu 60 $\text{cm}^3/\text{m}^2/24\text{h}\cdot\text{atm}$) oraz 3% O_2 / 10% CO_2 /87% N_2 ; 3% O_2 /20% CO_2 /77% N_2 (folia o przepuszczalności tlenu 1500 $\text{cm}^3/\text{m}^2/24\text{h}\cdot\text{atm}$) a także w atmosferę powietrza (obie zastosowane folie opakowaniowe). Zapakowaną pietruszkę naciową przechowywano przez 12 dni w temperaturze 4°C.

Analizę zawartości azotanów(V) i (III) w produkcie, ocenę sensoryczną oraz pomiar: kwasowości czynnej, zawartości ekstraktu i zmian zawartości O_2 i CO_2 w atmosferze wewnątrz opakowań, przeprowadzono po 1, 6 i 12 dniach przechowywania.

Zawartość azotanów(V) i (III) oznaczano metodą kolorymetryczną z odczynnikami Griessa (długość fali $\lambda=538\text{ nm}$), z wykorzystaniem bezpośredniej redukcji azotanów(V) do azotanów(III) kadmem metalicznym, zgodnie z normą PN-92/A-75112 odpowiadającą normie ISO 6635-1984 [9]. Próby analizowano w dwóch równoległych powtórzeniach.

Ocenę sensoryczną przeprowadzono bezpośrednio po otwarciu opakowań z pietruszką naciową. Ocenę przeprowadzano wg 5 punktowej skali, w trzech powtórzeniach dla każdej próby [10]. Pomiar zawartości tlenu i ditlenku węgla w atmosferze wewnątrz opakowania wykonano w trzech powtórzeniach, przy użyciu bezprzewodowego analizatora gazów OXYBABY®V firmy Witt-Gasetechnik. Zawartość ekstraktu oznaczono zgodnie z normą PN-90/A 75101/02 [11], a kwasowość czynną zgodnie z PN-90/A 75101/06 [12].

Analizę statystyczną wyników przeprowadzono na podstawie analizy wariancji jednoczynnikowej i testu NIR Fishera. Różnice istotne statystycznie opisywano przy poziomie istotności $p\leq 0,05$. Analizę przeprowadzono za pomocą programu komputerowego Statistica wersja 9.0 (StatSoft; Kraków, Poland).

3. WYNIKI I DYSKUSJA

W świeżej pietruszce naciowej zawartość azotanów(V) wynosiła 33,1 $\text{mg NaNO}_3/\text{kg}$. We wszystkich analizowanych próbach po 1 dniu przechowywania odnotowano istotnie wyższą ($p\leq 0,05$) zawartość azotanów(V) w porównaniu do surowca, i wynosiła ona od 81,2 do 186,7 (Rys. 1). Różnice w zawartości

między surowcem a próbkami mogą wynikać zarówno ze zmienności materiału biologicznego, jak i różnego udziału w produkcie stanowiącym próbę do badań liści i łodyg, znacznie różniących się co do zawartości w nich azotanów(V) [13].

Zastosowanie folii opakowaniowej o przepuszczalności tlenu $60 \text{ cm}^3/\text{m}^2/24 \text{ h} \cdot \text{bar}$ pozwoliło na uzyskanie produktu o istotnie niższej zawartości azotanów(V) po 6 i 12 dniach jego przechowywania w porównaniu do próbek zapakowanych z zastosowaniem folii opakowaniowej o przepuszczalności tlenu $1500 \text{ cm}^3/\text{m}^2/24 \text{ h} \cdot \text{bar}$. W przypadku zapakowania produktu z zastosowaniem folii opakowaniowej o przepuszczalności tlenu $1500 \text{ cm}^3/\text{m}^2/24 \text{ h} \cdot \text{bar}$ odnotowano istotny statystycznie ($p \leq 0,05$) wzrost zawartości azotanów(V) w czasie przechowywania. Po 12 dniach przechowywania próby o 3% początkowej zawartości tlenu w atmosferze modyfikowanej zapakowane z zastosowaniem tej folii opakowaniowej charakteryzowały się najwyższą zawartością azotanów(V) spośród wszystkich analizowanych próbek, wynosiła ona od 278 do 310 $\text{mg NaNO}_3/\text{kg}$ produktu. Według Jaworskiej i Kmiecika [14] wzrost poziomu azotanów(V) w surowcach roślinnych może być wynikiem przemian fizjologicznych związków azotowych. Wzrost zawartości azotanów(V) w omawianych próbkach może świadczyć o niekorzystnych przemianach fizjologicznych zachodzących w produkcie zapakowanym w atmosferze o niskiej zawartości tlenu, co potwierdzają niskie noty oceny sensorycznej tych próbek po 12 dniach przechowywania.

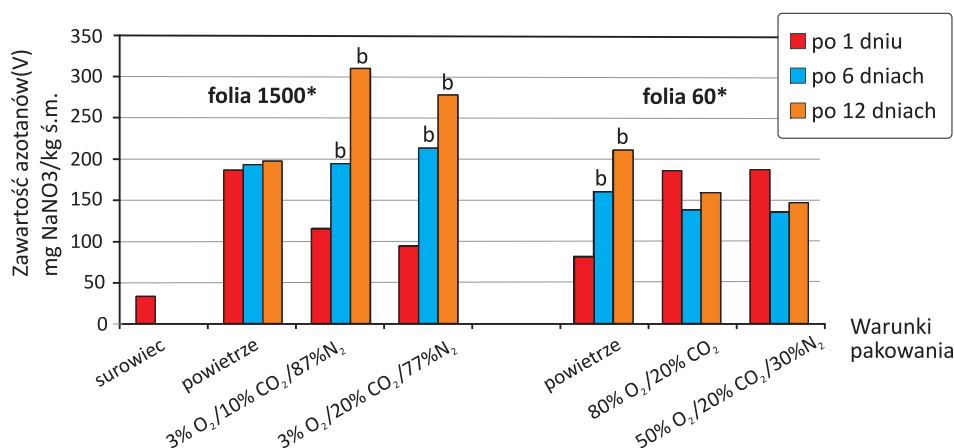
W próbkach zapakowanych w atmosferze o wysokiej zawartości tlenu, przy zastosowaniu do pakowania folii o przepuszczalności $60 \text{ cm}^3/\text{m}^2/24 \text{ h} \cdot \text{atm}$ w czasie przechowywania odnotowano obniżenie

zawartości azotanów(V), jednakże spadek ten nie był istotny statystycznie. Zawartość analizowanych związków w tych próbkach po 12 dniach przechowywania wynosiła od 146,7 do 159,2 $\text{mg NaNO}_3/\text{kg}$ produktu (Rys. 1).

W przypadku obu folii opakowaniowych nie odnotowano istotnych różnic w zawartości omawianych związków pomiędzy zastosowanymi składami atmosfery modyfikowanej.

W żadnej z analizowanych próbek w czasie 12 dni przechowywania nie odnotowano obecności azotanów(III).

Zawartości azotanów(V) w pietruszce naciowej otrzymane w niniejszej pracy są niewielkie, pomimo ich wzrostu w czasie przechowywania w próbkach o niskiej początkowej zawartości tlenu. Biorąc pod uwagę niewielkie ilości spożywanej pietruszki naciowej, która jest stosowana głównie jako warzywo przyprawowe, odnotowane zawartości azotanów(V) nie stanowią żadnego zagrożenia dla zdrowia człowieka. Wg FAO/WHO dzienne dopuszczalne pobranie azotanów(V) wynosi 350 mg NaNO_3 (dla osoby o masie 70 kg), biorąc pod uwagę próby pietruszki o najwyższej zawartości azotanów(V), należałoby zjeść około 1130 g liści pietruszki aby przekroczyć podaną wartość [15]. Doniesienia literaturowe na temat zawartości azotanów(V) w pietruszce naciowej są bardzo zróżnicowane. Lisiewska i Kmiecik [16] oznaczając zawartość azotanów(V) w liściach dwóch odmian pietruszki odnotowali wyższą zawartość omawianych związków: 308 i 685 mg/kg . Natomiast w pracy Petropoulosa i in. [17] zawartość azotanów(V) mieściła się w zakresie od 42 do 288 mg/kg liści, wzrost zawartości omawianych związków następował wraz ze wzrostem poziomu nawożenia



* Próby zamknięte folią opakowaniową górną o przepuszczalności tlenu 1500 lub $60 \text{ cm}^3/\text{m}^2/24 \text{ h} \cdot \text{bar}$
 b – istotna statystycznie różnica ($p \leq 0,05$) pomiędzy zawartością azotanów(V) w próbkach po 6 i 12 dniach przechowywania w porównaniu do zawartości omawianych związków w próbce po 1 dniu przechowywania, w obrębie wariantu

Rysunek. 1. Zmiany zawartości azotanów(v) w pietruszce naciowej zapakowanej w atmosferze modyfikowanej z użyciem folii o różnej przepuszczalności tlenu, w czasie 12 dni przechowywania w temperaturze 4°C

azotem. Znacznie wyższe zawartości azotanów(V) w liściach pietruszki podają Santamaria i in. [18]. W pracy tej podano średnią zawartość azotanów(V) na poziomie 1150 mg/kg, przy czym zakres zawartości mieścił się w granicach od 399 do 1850 mg/kg. Na podstawie analizy składu gazowego wewnątrz opakowań z przechowywaną pietruszką naciową stwierdzono, że zawartość tlenu i ditlenku węgla w opakowaniach na skutek zastosowanej mikroperforacji folii górnej, była zbliżona we wszystkich próbach od 6 do 12 dnia przechowywania, niezależnie od zastosowanego składu atmosfery i przepuszczalności folii opakowaniowej. Po 6. dniu przechowywania wewnątrz opakowań z produktem znajdowało się od 1,5 do 6,2% ditlenku węgla oraz od 18,4 do 22,3% tlenu (Tab. 1). Pomimo zbliżonych zawartości tlenu i ditlenku węgla we wszystkich próbach od 6 dnia przechowywania, niska początkowa zawartość tlenu (3%) w próbach zapakowanych z zastosowaniem folii o przepuszczalności tlenu 1500 cm³/m²/24 h*bar, najprawdopodobniej wpłynęła na istotny wzrost zawartości azotanów(V) w tych próbach. Natomiast zastosowanie atmosfer o wysokiej

zawartości tlenu spowodowało obniżenie zawartości badanych związków po 6. i 12. dniu przechowywania w porównaniu do 1 dnia.

Na podstawie przeprowadzonej oceny sensorycznej we wszystkich próbach stwierdzono istotne obniżenie uzyskanych not po 12 dniach przechowywania, niezależnie od składu atmosfery i folii opakowaniowej zastosowanej do pakowania. Jednakże próby przechowywane w atmosferze o wysokiej zawartości tlenu, w których końcowa zawartość azotanów(V) była niższa, charakteryzowały się istotnie wyższymi wartościami not oceny sensorycznej (3,9 i 3,6) w porównaniu do prób zapakowanych w atmosferze o 3% początkowej zawartości tlenu (noty 2,6 i 3,0) (Tab. 2).

Zawartość ekstraktu prób nieznacznie wzrosła w czasie przechowywania we wszystkich analizowanych próbach i po 12 dniach przechowywania mieściła się w zakresie od 10,3 do 12,7. Wartości pH surowca i produktu mieściły się w zakresie od 5,9 do 6,2 (Tab. 2).

Tabela 1. Zmiany zawartości tlenu i ditlenku węgla wewnątrz opakowań z pietruszką liściową w czasie 12 dni przechowywania w atmosferze modyfikowanej, z zastosowaniem folii opakowaniowej o różnej przepuszczalności tlenu

Próby pakowane w atmosferze	Przepuszczalność folii dla tlenu [cm ³ /m ² /24 h * bar]	Czas przechowywania [dni]	Oznaczany parametr		
			udział CO ₂ w atmosferze wewnątrz opakowania [%]	udział O ₂ w atmosferze wewnątrz opakowania [%]	
surowiec			–	–	
powietrza	1500	1	0,7	20,5	
		6	2,4	18,6a	
		12	3,2	18,6	
3 % O ₂ /10% CO ₂ /87% N ₂		1	6,5 a	10,9 a	
		6	3,0 b	18,5 b	
		12	1,5 b	20,2 b	
3 % O ₂ /20% CO ₂ /77% N ₂		1	13,5 a	9,7 a	
		6	3,4 b	18,7 b	
		12	1,6 b	20,1 b	
surowiec			–	–	
powietrza		60	1	1,4	19,5
			6	3,3 b	18,4
	12		2,9	18,9	
80% O ₂ /20% CO ₂	1		14,8 a	58,3 a	
	6		6,2 ab	22,3 ab	
	12		3,7 b	19,1 b	
50% O ₂ /20% CO ₂ /30% N ₂	1		13,9 a	38,8 a	
	6		4,8 b	20,4 b	
	12		3,9 b	18,4 b	

a – istotne statystycznie różnice ($p \leq 0,05$) pomiędzy wartością badanego parametru prób zapakowanych w atmosferze modyfikowanej, a prób zapakowanych w powietrzu, po tym samym czasie przechowywania

b – istotne statystycznie różnice ($p \leq 0,05$) pomiędzy wartością badanego parametru po 6 i 12 dniach przechowywania, a jego wartością po 1 dniu przechowywania, w obrębie wariantu

Tabela 2. Zmiany cech sensorycznych i fizykochemicznych w czasie 12 dni przechowywania pietruszki liściowej zapakowanej w atmosferze modyfikowanej, z zastosowaniem folii opakowaniowej o różnej przepuszczalności tlenu

Próby pakowane w atmosferze	Przepuszczalność folii dla tlenu [cm ³ /m ² /24 h * bar]	Czas przechowywania [dni]	Oznaczany parametr		
			ogólna ocena sensoryczna	pH	ekstrakt [%]
surowiec			5,0	6,1	10,5
powietrza	1500	1	4,9	6,0	10,3
		6	4,9	6,1 b	9,7
		12	3,4b	6,0	12,7 b
3 % O ₂ /10% CO ₂ /87% N ₂		1	4,9	5,9	10,7
		6	4,7	6,2 b	9,2 b
		12	2,6 ab	6,0	11,3
3 % O ₂ /20% CO ₂ /77% N ₂		1	4,9	5,9	10,3
		6	4,8	6,2 b	9,3
		12	3,0 ab	6,0 b	10,3
surowiec			5,0	6,1	10,4
powietrza	60	1	4,8	5,9	10,8
		6	4,7	6,2 b	10,7
		12	2,8 b	6,0	12,2
80% O ₂ /20% CO ₂		1	4,7	6,0	10,5
		6	4,7	6,2	10,3
		12	3,9 ab	6,1	11,8
50% O ₂ /20% CO ₂ /30% N ₂		1	4,7	6,0	10,3
		6	4,6	6,2 b	10,1
		12	3,6 ab	5,9	11,2

a – istotne statystycznie różnice ($p \leq 0,05$) pomiędzy wartością badanego parametru prób zapakowanych w atmosferze modyfikowanej, a prób zapakowanych w powietrzu, po tym samym czasie przechowywania

b – istotne statystycznie różnice ($p \leq 0,05$) pomiędzy wartością badanego parametru po 6 i 12 dniach przechowywania, a jego wartością po 1 dniu przechowywania, w obrębie wariantu

4. PODSUMOWANIE

Zastosowanie do pakowania pietruszki naciowej atmosfery modyfikowanej o 3% początkowej zawartości tlenu i folii opakowaniowej o przepuszczalności tlenu 1500 cm³/m²/24 h*bar, spowodowało istotny wzrost zawartości azotanów(V) w czasie 12 dni przechowywania produktu. Próby zapakowane i przechowywane w w.w. warunkach charakteryzowały się również najniższymi notami oceny sensorycznej po 12 dniach przechowywania.

W próbach pietruszki naciowej zapakowanych w atmosferze o wysokiej początkowej zawartości tlenu (50 i 80 %) przy zastosowaniu do pakowania folii o przepuszczalności tlenu 60 cm³/m²/24 h*bar odnotowano spadek zawartości azotanów(V) w czasie przechowywania.

W żadnej z analizowanych prób w czasie 12 dni przechowywania nie odnotowano obecności azotanów(III). Zawartość azotanów(V) we wszystkich analizowanych próbach nie przekraczała dopuszczalnego dziennego pobrania wg FAO/WHO, wynoszącego 350 mg NaNO₃/dzień.

LITERATURA

- [1] Sady W.: Czynniki ograniczające zawartość azotanów i metali ciężkich w warzywach, *Przem. Ferm. Owoc. Warz.*, 5: 21-23, 2001.
- [2] Wojciechowska R., Smoleń S., Przybyła J.: Zawartość azotanów w różnych częściach użytkowych wybranych gatunków warzyw, *Zesz. Nauk. AR w Krakowie, ser. Sesja naukowa*, 71: 19-31, 2000.
- [3] Grevsen K., Kaack K.: Quality attributes and morphological characteristics of spinach (*Spinacia oleracea* L) cultivars for industrial processing. *J. Veg. Crop. Production*, 2, 2:15-19, 1996.
- [4] Tyksiński W., Kozik E., Bosiacki M.: Wpływ zróżnicowanego nawożenia fosforem na plon rzodkiewki i zawartość w niej azotanów. *Acta Agroph.*, 7(3), 733-740, 2006
- [5] Amr A., Hadidi N.: Effect of cultivar and harvest date on nitrate (NO₃) and nitrite (NO₂) content of selected vegetables grown under open field and greenhouse conditions In Jordan, *J. Food Compos. Anal.*, 59-67, 2001,
- [6] A A., Santamaria P., Serio F.: Nitrogen nutrition, yield and quality of spinach. *J. Sci. Food Agr.* 76, 1998.
- [7] Jaworska G.: Content of nitrates, nitrites, and oxalates in New Zealand spinach. *Food Chem.*, 89, 395-401, 2005.
- [8] Michalik H., Bąkowski J.: Zawartość azotanów i azotynów w przetworach z marchwii i szpinaku w czasie składowania i przygotowania do spożycia. *Przem. Ferm. Owoc. Warzyw.*, 6, 32-34, 1997.
- [9] PN-92/A-75112. Owoce, warzywa i ich przetwory. Oznaczanie zawartości azotynów i azotanów.
- [10] Baryłko-Pikielna N.: *Zarys analizy sensorycznej żywności*, WNT, Warszawa, 1975, 272-273.
- [11] PN-90/A-75101/02. Przetwory owocowe i warzywne. Przygotowanie próbek i metody badań fizykochemicznych. Oznaczenie ekstraktu ogółem.
- [12] PN-90/A-75101/06. Przetwory owocowe i warzywne. Przygotowanie próbek i metody badań fizykochemicznych. Oznaczenie pH metodą potencjometryczną.
- [13] Chen Bm., Wang Z.H., Li S.X., Wang G.X., Song S.X., Wang X.N.: Effect of nitrate supply on plant growth, nitrate accumulation, metabolic nitrate concentration and nitrate reductase activity in three leafy vegetables. *Plant Sci.*, 167, 635-643, 2004.
- [14] Jaworska G., Kmiecik W.: Content of selected mineral compounds, nitrates III and V, and oxalates in spinach (*Spinacia oleracea* L.) and New Zealand spinach (*Tetragonia expansa* murr.) from spring and autumn growing seasons. *Electronic Journal of Polish Agricultural Universities, Food Sci. Tech.*, 2 (2), 1-10, 1999.
- [15] JECFA: Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives – Evaluation of certain food additives and contaminants. World Health Organization, 2002.
- [16] Lisiewska Z., Kmiecik W.: Effect of freezing and storage on quality factors in Hamburg and leafy parsley. *Food Chem.*, 60, 4, 633-637, 1997
- [17] Petropoulos S.A., Olympios C.M., Passam H.C.: The effect nitrogen fertilization on plant growth and nitrate content of leaves and roots parsley in the Mediterranean region. *Sci. Hort.*, 118, 255-259, 2008.
- [18] Santamaria P., Elia A., Serio F, Todaro E.: A survey of nitrate and oxalate content in fresh vegetables. *J Sci Food Agric.*, 79:1882-1888, 1999.