

*Elżbieta Radziejewska-Kubzdela, Dorota Walkowiak-Tomczak,  
Róża Biegańska-Marecik*

## ZMIANY ZAWARTOŚCI AZOTANÓW(V) I (III) W SAŁACIE MASŁOWEJ PAKOWANEJ W ATMOSFERZE MODYFIKOWANEJ

Zakład Technologii Owoców i Warzyw Instytutu Technologii Żywności Pochodzenia  
Roślinnego Uniwersytetu Przyrodniczego w Poznaniu  
Kierownik: prof. dr hab. *J. Czapski*

*Celem pracy było określenie zmian zawartości azotanów(V) i (III) oraz cech sensorycznych i fizykochemicznych sałaty masłowej zapakowanej w atmosferze modyfikowanej, z zastosowaniem folii o różnej przepuszczalności tlenu. Sałatę przechowywano przez 12 dni w temperaturze 4°C.*

*W żadnej z badanych prób nie odnotowano przekroczenia dopuszczalnej przez normy (rozporządzenie Komisji WE nr 1822/2005) zawartości azotanów(V). Po 12 dniach przechowywania w sałacie zapakowanej w atmosferze modyfikowanej o procentowym udziale  $O_2/CO_2/N_2$ : 50/20/30; 80/20/0, w folię o przepuszczalności tlenu  $35\text{ cm}^3/m^2/24h$  bar stwierdzono zawartość azotanów(III), która wynosiła odpowiednio 13,5 mg/kg oraz 14,5 mg/kg. Na podstawie przeprowadzonych badań można przypuszczać, że zastosowanie do pakowania sałaty folii barierowej dla gazów może powodować zwiększenie udziału ditlenku węgla w atmosferze wewnątrz opakowania, a tym samym powodować niekorzystne zmiany w surowcu prowadzące do kumulacji azotanów(III) w tkance.*

Hasła kluczowe: sałata masłowa, azotany(V) i (III), atmosfera modyfikowana.  
Key words: lettuce, nitrates, nitrites, modified atmosphere.

Warzywa są niezbędnym składnikiem naszej diety, dostarczają witamin, związków mineralnych i błonnika pokarmowego, a dzięki bogactwu związków aromatycznych, smakowych, olejków eterycznych i barwników podnoszą atrakcyjność sensoryczną potraw. Z drugiej zaś strony, ich wartość żywieniowa może być obniżona przez obecność związków szkodliwych dla zdrowia, jak azotany(V) i (III) czy metale ciężkie. Gromadzenie się azotanów(V) w warzywach jest uwarunkowane czynnikami botanicznymi, środowiskowymi oraz agrotechnicznymi (1, 2). Szkodliwość azotanów(V) wynika z możliwości ich redukcji do azotanów(III), które m.in. wywołują methemoglobinemię, są czynnikiem nitrozującym i kancerogennym. Proces przemiany azotanów(V) do azotanów(III) może zachodzić po zbiorze, podczas transportu i przechowywania warzyw, zwłaszcza w warunkach beztlenowych i podwyższonej temperaturze, kiedy dochodzi do tzw. zaparzenia surowca (3). Tendencje do kumulacji azotanów(V) wykazują zwłaszcza warzywa liściowe o krótkim okresie wegetacji, takie jak sałata, szczególnie, jeżeli uprawiane są w warunkach szklarniowych.

Coraz częściej producenci żywności w celu przedłużenia trwałości oraz zapewnienia konsumentowi wygody w przygotowaniu posiłku pakują warzywa, w tym również sałatę, w opakowania foliowe. Istotną rolę w zachowaniu odpowiedniej jakości surowca ma uzyskanie wewnątrz opakowania odpowiedniego składu atmosfery. Dlatego też szczególną uwagę należy zwrócić na rodzaj użytego materiału opakowaniowego. Wewnątrz opakowania z produktem, którego tkanka zachowuje procesy oddechowe, nie powinna powstawać atmosfera beztlenowa, sprzyjająca wzrostowi zawartości azotanów(III).

Celem pracy było określenie zmian zawartości azotanów(V) i (III) oraz cech sensorycznych i fizykochemicznych sałaty masłowej zapakowanej w atmosferze modyfikowanej, z zastosowaniem folii o różnej przepuszczalności dla tlenu, w czasie 12 dni przechowywania w temperaturze 4°C.

## MATERIAŁY I METODY

Do badań użyto sałatę masłową szklarniową pochodzącą ze zbioru styczniewego. Surowiec zakupiono w handlu detalicznym.

Surowiec myto, odwirowywano w wirówce do warzyw i pakowano po 50 g do tacek polipropylenowych o wymiarach: 205 × 160 × 60 mm, o przepuszczalności tlenu 7–8 cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/24h. Tacki z sałatą zamykano przy użyciu maszyny Multivac T 200 stosując folie o różnej przepuszczalności tlenu: 35 cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/24h bar oraz 3000 cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/24 h bar. Badane próby pakowano w atmosferze powietrza lub w atmosferze modyfikowanej o procentowym udziale O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>: 50/20/30; 80/20/0.

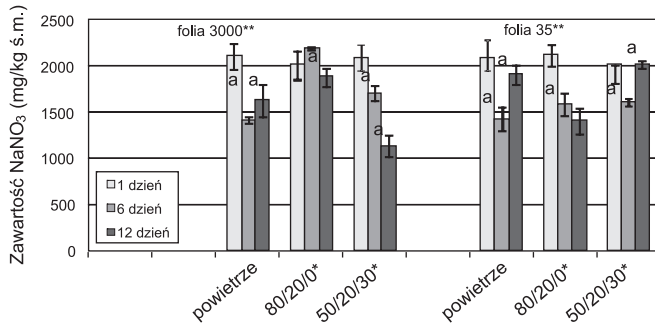
Analizę zawartości azotanów(V) i (III) i ekstraktu, ocenę sensoryczną, pomiar kwasowości czynnej oraz zmian zawartości O<sub>2</sub> i CO<sub>2</sub> w atmosferze wewnątrz opakowań, przeprowadzono po 1, 6 i 12 dniach przechowywania w 4°C. Zawartość azotanów(V) i (III) oznaczano metodą kolorymetryczną z odczynnikami Griessa (długość fali λ=538 nm), z wykorzystaniem bezpośredniej redukcji azotanów(V) do azotanów(III) kadmem metalicznym, zgodnie z normą PN-92/A-75112 odpowiadającą normie ISO 6635-1984 (4). Analizowano trzy próby w dwóch równoległych powtórzeniach. Ocenę sensoryczną przeprowadzano bezpośrednio po otwarciu opakowań z sałatą. Ocenę przeprowadzano wg 5 punktowej skali (5). Pomiar zawartości tlenu i ditlenku węgla w atmosferze wewnątrz opakowania wykonano przy użyciu bezprzewodowego analizatora gazów OXYBABY®V firmy Witt-Gasetechnik. Zawartość ekstraktu oznaczono zgodnie z normą PN-90/A 75101/02 (6), a kwasowość czynną zgodnie z PN-90/A 75101/06 (7). Analizy wykonano dla trzech prób w trzech równoległych powtórzeniach. Analizę statystyczną wyników przeprowadzono na podstawie analizy wariancji jednoczynnikowej i testu NIR *Fishera*. Różnice istotne statystycznie opisywano przy poziomie istotności p ≤ 0,05.

## WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

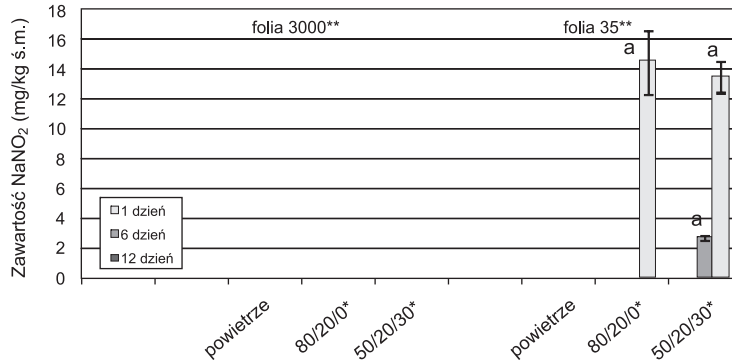
Po 1 dniu przechowywania zawartość azotanów(V) w sałacie zapakowanej w atmosferze powietrza lub w atmosferze modyfikowanej, nie różniła się istotnie

( $p \leq 0,05$ ) i wynosiła od 2015 mg/kg do 2131 mg/kg. W większości badanych prób zarówno po 6, jak i 12 dniach przechowywania stwierdzono istotny spadek zawartości wyżej wymienionych związków (ryc. 1a). Najwyższą zawartość azotanów(V), po założonym czasie przechowywania, stwierdzono w próbach zamkniętych folią barierową wobec tlenu ( $35 \text{ cm}^3/\text{m}^2/24\text{h}$  bar), w atmosferze powietrza lub w atmosferze w atmosferze o procentowym udziale  $\text{O}_2/\text{CO}_2/\text{N}_2$ : 50/20/30, i wynosiła ona odpowiednio 1913 mg/kg i 2023 mg/kg (ryc. 1a). Taka zawartość azotanów(V) mieści się w dopuszczalnych przez rozporządzenie Komisji (WE) nr 1822/2005 (8), poziomach zawartości tych związków w sałacie, zarówno ze zbiorów letnich ( $2500 \text{ mg NO}_3/\text{kg}$

a)



b)



objaśnienia:

\* – skład atmosfery modyfikowanej % $\text{O}_2$ /% $\text{CO}_2$ /% $\text{N}_2$

\* – content modified atmosphere % $\text{O}_2$ /% $\text{CO}_2$ /% $\text{N}_2$

\*\* – przepuszczalności folii dla tlenu w  $\text{cm}^3/\text{m}^2/24 \text{ h} * \text{ bar}$

\*\* – film with oxygen permeability in  $\text{cm}^3/\text{m}^2/24 \text{ h} * \text{ bar}$

a – istotne statystycznie różnice ( $p \leq 0,05$ ) pomiędzy zawartością azotanów(V) po 6 i 12 dniach przechowywania a po 1 dniu przechowywania, w obrębie wariantu

a – statistically significant differences ( $p = 0,05$ ) between: the contents nitrates after 6, 12 days of storage and after 1 day storage (within the same variant)

Ryc. 1. Zmiany zawartości azotanów(V) a) oraz azotanów(III) b) w przechowywanej sałacie zapakowanej w atmosferze modyfikowanej z użyciem folii o różnej przepuszczalności tlenu.

Fig. 1. Changes in contents nitrates (a) and nitrites (b) in stored lettuce packaged in modified atmosphere using film with different oxygen permeability.

oraz 3500 mg  $\text{NO}_3/\text{kg}$  odpowiednio z uprawy gruntowej i szklarniowej), jak i jesienno-wiosennych (4000 i 4500 mg  $\text{NO}_3/\text{kg}$ ). Z drugiej zaś strony, biorąc pod uwagę dopuszczalne dzienne pobranie azotanów(V) (ADI), stwierdzono, że porcja ok. 160 g sałaty pokrywa ADI dorosłego człowieka o masie 70 kg, które wynosi 350 mg  $\text{NaNO}_3/\text{dzień}$  (9).

W przypadku azotanów(III), nie odnotowano ich obecności w próbach zapakowanych w folię o przepuszczalności tlenu 3000  $\text{cm}^3/\text{m}^2/24 \text{ h bar}$  (ryc. 1b). Natomiast w sałacie zapakowanej w atmosferze modyfikowanej o składzie 50%  $\text{O}_2$ , 20%  $\text{CO}_2$  i 30%  $\text{N}_2$ , przy zastosowaniu folii o niższej przepuszczalności tlenu, po 6 dniach przechowywania zawartość azotanów(III) wynosiła 2,7 mg/kg. Po 12 dniach przechowywania w próbach tych zawartość azotanów(III) wynosiła 13,5 mg/kg, a obecność wyżej wymienionych związków odnotowano również w sałacie zapakowanej w atmosferze modyfikowanej o procentowym udziale  $\text{O}_2/\text{CO}_2/\text{N}_2$ : 80/20/0. W tym przypadku zawartość azotanów(III) wynosiła 14,5 mg/kg (ryc. 1b). Oznacza to, że porcja 1 kg produktu pokrywa ADI azotanów(III) dla dorosłego człowieka o masie 70 kg, które wynosi 14 mg  $\text{NaNO}_2/\text{dzień}$  (8). Reasumując, można stwierdzić, że badana sałata była produktem bezpiecznym dla zdrowia uwzględniając, że przeciętne zjadane porcje tego warzywa są niewielkie.

Należy jednak zwrócić uwagę na fakt, że surowiec użyty w badaniach cechował się stosunkowo niewielką początkową zawartością azotanów(V), zwłaszcza, że sałata pochodziła ze zbiorów zimowych i uprawy szklarniowej. Dane literaturowe potwierdzają, że sałata często zawiera znacznie więcej tych związków nawet do kilku tysięcy mg  $\text{NO}_3/\text{kg}$  ś.m. (10). Można więc przypuszczać, że sałata zawierająca więcej azotanów(V), gromadziłaby również więcej azotanów(III).

Na podstawie przeprowadzonego pomiaru zawartości gazów w atmosferze wewnątrz opakowania z przechowywaną sałatą stwierdzono, że we wszystkich badanych próbach utrzymywały się warunki tlenowe do końca założonego okresu przechowywania (tab. I). Należy jednak zwrócić uwagę na znaczny wzrost zawartości ditlenku węgla w atmosferze wewnątrz opakowania z sałatą, którą zapakowano w atmosferze modyfikowanej, w folię barierową. Po 12 dniach przechowywania udział tego gazu w atmosferze wewnątrz opakowania z próbkami zapakowanymi w atmosferze o procentowym udziale  $\text{O}_2/\text{CO}_2/\text{N}_2$ : 50/20/30 i 80/20/0 wynosił odpowiednio 28% i 26,4% (tab. I). Z danych literaturowych wynika, że stosowanie zbyt wysokich stężeń ditlenku węgla w atmosferze wewnątrz opakowania może powodować w przypadku warzyw zmiany fizjologiczne oraz zepsucie mikrobiologiczne (11).

Niekorzystne zmiany wywołane wysokim udziałem ditlenku węgla w atmosferze wewnątrz opakowania potwierdza ocena sensoryczna. Próby, w których stwierdzono zawartość azotanów(III) oraz wysoką zawartość ditlenku węgla w atmosferze wewnątrz opakowania, po 12 dniach przechowywania otrzymały najniższe noty w ogólnej ocenie sensorycznej (3,4 i 3,2). Pozostałe próby uzyskały noty od 4,7 do 4,9 (tab. I).

W próbach zapakowanych w atmosferze o procentowym udziale  $\text{O}_2/\text{CO}_2/\text{N}_2$ : 50/20/30 i 80/20/0, w folię barierową stwierdzono również największy spadek ekstraktu w czasie przechowywania, odpowiednio do 3,1 i 3,8 oraz największy wzrost pH do wartości 6,31 i 6,17 (tab. I).

Tabela I. Zmiany cech sensorycznych i fizykochemicznych oraz zawartości tlenu i dwutlenku węgla w atmosferze wewnątrz opakowania z przechowywaną sałatą zapakowaną w atmosferze modyfikowanej, w folię o różnej przepuszczalności tlenu

Table I. Changes of sensory quality, selected physicochemical properties and content of carbon dioxide and oxygen in the atmosphere inside packaging with the lettuce packaged in modified atmosphere using film with different oxygen permeability

Próby pakowane w atmosferze	Przepuszczalność folii dla tlenu (cm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> /24 h × bar)	Czas przechowywania (dni)	Badany parametr				Ekstrakt (%)
			Udział CO <sub>2</sub> w atmosferze wewnątrz opakowania (%)	Udział O <sub>2</sub> w atmosferze wewnątrz opakowania (%)	Ogólna ocena sensoryczna	pH	
powietrza		1	1,6	22,2	5,0	5,86	4,7
		6	3,1	19,3	4,9	6,02a	4,6
		12	4,2a	16,2a	4,7a	5,99a	5,1
80% O <sub>2</sub> / 20% CO <sub>2</sub> / 0% N <sub>2</sub>	3000	1	18,2	77,1	5,0	5,99	5,0
		6	14,5a	73,5	4,9	6,03	4,9
		12	9,6a	53,8a	4,7a	6,09	4,3a
50% O <sub>2</sub> / 20% CO <sub>2</sub> / 30% N <sub>2</sub>		1	18,5	48,7	5,0	5,86	4,9
		6	14,1a	43,9	4,9	6,05	4,6
		12	11,6a	34,6a	4,9	6,15	4,6
powietrza		1	2,1	21,5	4,9	5,81	4,7
		6	4,4a	20,1	5,0	5,93a	4,8
		12	5,3a	16,9	4,7a	5,91a	4,1a
80% O <sub>2</sub> / 20% CO <sub>2</sub> / 0% N <sub>2</sub>	35	1	20,1	78,0	4,8	5,90	4,7
		6	22,6a	74,8	4,9	5,95a	4,5
		12	26,4a	66,0a	3,2a	6,17a	3,8a
50% O <sub>2</sub> / 20% CO <sub>2</sub> / 30% N <sub>2</sub>		1	20,4	47,8	4,9	5,87	4,3
		6	25,1a	42,1a	4,4	6,13	4,6
		12	28,0a	37,1a	3,4a	6,31a	3,1a

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

Na podstawie przeprowadzonych badań można przypuszczać, że zastosowanie do pakowania sałaty folii barierowej dla gazów może powodować wzrost udziału dwutlenku węgla w atmosferze wewnątrz opakowania, a tym samym niekorzystne zmiany, zwłaszcza mikrobiologiczne, w surowcu prowadzące do kumulacji azotanów(III) w tkance.

## WNIOSKI

1. W większości badanych prób, zapakowanych w atmosferze powietrza lub w atmosferze modyfikowanej, niezależnie od rodzaju użytej folii opakowaniowej, w czasie 12 dni przechowywania stwierdzono istotny statystycznie ( $p \leq 0.05$ ) spadek zawartości azotanów(V).

2. W żadnej z badanych prób nie odnotowano przekroczenia dopuszczalnej przez normy (rozporządzenie Komisji WE nr 1822/2005) zawartości azotanów(V).

3. Po 12 dniach przechowywania w sałacie zapakowanej w atmosferze modyfikowanej o procentowym udziale  $O_2/CO_2/N_2$ : 50/20/30; 80/20/0, w folię o przepuszczalności tlenu  $35 \text{ cm}^3/\text{m}^2/24\text{h}$  bar stwierdzono zawartość azotanów(III), która wynosiła odpowiednio 13,5 mg/kg oraz 14,5 mg/kg.

4. W wyżej wymienionych próbach stwierdzono znaczny wzrost zawartości dwutlenku węgla w atmosferze wewnątrz opakowania, spadek not ogólnej oceny sensorycznej, zawartości ekstraktu oraz wzrost wartości pH, w porównaniu do pozostałych badanych prób.

E. Radziejewska-Kubzdela, D. Walkowiak-Tomczak,  
R. Biegańska-Marecik

### CHANGES IN CONTENTS OF NITRITES AND NITRATES IN GARDEN LETTUCE PACKAGED AND STORED IN MODIFIED ATMOSPHERE

#### Summary

The aim of the study was to determine changes in nitrate and nitrite contents, as well as sensory attributes and physicochemical properties of lettuce, packaged in modified atmosphere using plastic film with different oxygen permeability levels. Admissible nitrate content, specified in respective standards (Ordinance of the EC Commission no.1822/2005) was not exceeded in any of the tested samples. After 12-day storage in lettuce packaged in modified atmosphere with percentage contents of  $O_2/CO_2/N_2$ : 50/20/10 and 80/20/0, using plastic film with oxygen permeability of  $35 \text{ cm}^3/\text{m}^2/24\text{h}^*$  bar, the recorded nitrate contents were 13.5 mg/kg and 14.5 mg/kg, respectively. Based on conducted analyses it may be assumed that the application of plastic film constituting a barrier for gases may result in an increased proportion of carbon dioxide in the atmosphere inside the packaging, thus causing adverse changes in the packaged material and leading to the accumulation of nitrates in the tissue.

## PIŚMIENNICTWO

1. Sady W.: Czynniki ograniczające zawartość azotanów i metali ciężkich w warzywach, Przem. Ferm. Owoc. Warz., 2001; 5: 21-23. – 2. Wojciechowska R., Smoleń S., Przybyła J.: Zawartość azotanów w różnych częściach użytkowych wybranych gatunków warzyw, Zesz. Nauk. AR w Krakowie, ser. Sesja naukowa, 2000; 71: 19-31. – 3. Amr A., Hadidi N.: Effect of cultivar and harvest date on nitrate ( $NO_3$ ) and

nitrite (NO<sub>2</sub>) content of selected vegetables grown under open field and greenhouse conditions In Jordan, J. Food Compos. Anal., 2001; 14: 59-67. – 4. PN-92/A-75112. Owoce, warzywa i ich przetwory. Oznaczanie zawartości azotynów i azotanów. – 5. *Baryłko-Pikielna N.*: Zarys analizy sensorycznej żywności, WNT, Warszawa, 1975; 272-273. – 6. PN-90/A-75101/02. Przetwory owocowe i warzywne. Przygotowanie próbek i metody badań fizykochemicznych. Oznaczenie ekstraktu ogółem. – 7. PN-90/A-75101/06. Przetwory owocowe i warzywne. Przygotowanie próbek i metody badań fizykochemicznych. Oznaczenie pH metodą potencjometryczną. – 8. Rozporządzenie Komisji (WE) nr 1822/2005 z dnia 8 listopada 2005 zmieniające (WE) nr 466/2001 w odniesieniu do azotanów w niektórych warzywach. Dz. Urz. UE z 9.11.2005, L293/11. – 9. JECFA: Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives – Evaluation of certain food additives and contaminants. World Health Organization, 2002. – 10. *Rostkowski J., Borawska M., Omieljaniuk N., Otłog K.*: Występowanie azotanów i azotynów we wczesnych warzywach i ziemniakach dostępnych w handlu Białegostoku w 1992 roku, Roczn. PZH, 1994; 45(1-2): 81-87.

11. *Carlin F., Nguyen-The C., Chambroy Y., Reich M.*: Effect of controlled atmospheres on microbial spoilage, electrolyte leakage and sugar content of ready-to-use grated carrots, Int. J. Sci. Technol., 1990; 25:110-119.

Adres: 60-624 Poznań, ul. Wojska Polskiego 31.