

Stanovenie dusičnanov v mrazenej zelenine pomocou iónovoselektívnej dusičnanej elektródy CRYTUR

ANNA PRUGAROVÁ — SOŇA HNÁTHOVÁ

Súhrn: V článku je opísané použitie potenciometrickej metódy s aplikáciou dusičnanej iónovoselektívnej elektródy čs. výroby na stanovenie dusičnanov v mrazenej zelenine s cieľom posúdiť vhodnosť návrhu zaradenia tejto metódy do pripravovanej ČSN, medzi predpísané metódy skúšania mraziarenských výrobkov. Získané výsledky poskytujú obraz o obsahu dusičnanov v rôznych druhoch mrazenej zeleniny. Presnosť získaných výsledkov sa hodnotila pomocou relatívnej smerodajnej odchýlky s , ktorá pri koncentrácii NaNO_3 1900 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ je 3,20 %, pri 300 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ je 3,76 % a pri 46 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ je 6,67 %. Opísaná metóda stanovenia dusičnanov je jednoduchá, rýchla a presná, s dostupným prístrojovým vybavením.

Dusičnany a dusitaný v potravinách predstavujú závažný hygienický problém, ktorý má značný spoločenský význam. Na jednej strane je to potreba zabezpečiť dostatočné dávky dusíka v pôde na zaistenie rastlinnej produkcie a používanie dusičnanov a dusitanov pri spracúvaní potravinárskych výrobkov živočíšneho pôvodu, a na druhej strane sú to závažné zdravotné dôsledky z príjmu vyšších dávok týchto látok a ich derivátov do ľudského organizmu.

Charakter tohto problému je daný postavením dusíka v prírode a kolobehom jeho zlúčenín. Dusík má v prírode zvláštne postavenie: vstupuje do rôznych zlúčenín, ktoré v životných pochodoch a metabolických procesoch hrajú protikladné úlohy. Jeho väzba s vodíkom v amínovej skupine a následné zabudovanie do bielkovinovej molekuly je príkladom pozitívnej biogénnej funkcie, kým naopak, väzba dusíka s kyslíkom v niektorých zlúčeninách predstavuje pre vyššie živočíchy zložku abiogénnu.

Pretože prirodzené zdroje dusičnanového dusíka nestačia na krytie potreby súčasnej intenzívnej produkcie rastlín, je potrebné na zaistenie dostatočnej výživy rastlín dusík do pôdy pridávať v rôznych formách. Neustálym zvyšovaním dávok dusičnanových hnojív sa však mení rovnováha a dusičnanový dusík, ktorý rastliny nestačili spotrebovať, prechádza postupne do vody a hromadí sa v niektorých

rastlinách. Dusičnany sa do našej potravy môžu dostať z viacerých zdrojov. V malých koncentráciách sú prirodzenou zložkou životného prostredia ako súčasť kolobehu dusíka v prírode. Vo zvýšených koncentráciách sa vyskytujú v pôde a z nej prechádzajú do vody a do rastlín v dôsledku už spomínanej intenzifikácie poľnohospodárskej výroby. Ďalej sa dusičnany hromadia aj v dažďovej vode v oblastiach so silnými priemyselnými imisiami kyslíkatých zlúčenín dusíka do ovzdušia. Oplachová voda zo zeleniny z takýchto lokalít môže obsahovať značné množstvo dusičnanov. Pri spracúvaní niektorých živočíšnych surovín v potravinárskom priemysle sa dusičnany pridávajú ako aditíva na zlepšenie senzorickej hodnoty finálnych výrobkov a na zabránenie určitých mikrobiálnych procesov [1].

Schopnosť akumulovať dusičnany je do značnej miery druhovou a čiastočne aj odrodovou vlastnosťou. Napríklad niektoré druhy zeleniny, označované ako nitrofilné, reagujú na dusíkatú výživu vysokými prírastkami výnosov, ale okrem toho majú takmer vždy aj nepriaznivú schopnosť silne akumulovať práve dusičnany. Medzi takéto nitrofilné druhy zeleniny patrí napr. špenát, karfiol, kaleráb, mrkva, reďkovka, chren i rôzne druhy hlávkových šalátov [1].

Hygienická závažnosť výskytu dusičnanov v potravinách spočíva predovšetkým v možnosti ich redukcie na dusitaný, a prípadne potom v nasledujúcej nitrozácii niektorých organických zlúčenín, najmä sekundárnych amínov za vzniku nitrozamínov (N-nitroz zlúčenín), ktoré majú výrazné karcinogénne účinky. Okrem toho výskyt dusitanov vzniknutých redukciou dusičnanov vážne ohrozuje zdravie detí v prvých 2—3 mesiacoch života, pretože tieto majú ešte tzv. fetálny hemoglobín, ktorý môže tvoriť s dusitanmi methemoglobín oveľa ľahšie ako hemoglobín dospelých jednotlivcov. Preto treba pri výbere surovín pre detskú a dojčenskú výživu dbať na sledovanie obsahu dusičnanov a dusitanov v týchto surovinách [2].

Skúmaniu obsahu dusičnanov ako zdravotne rizikovej zložky potravín sa venuje v súčasnosti veľká pozornosť. Najvyššie prípustné množstvá dusičnanov sú vo väčšine vyspelých krajín sveta zakotvené v rôznych predpisoch a opatreniach. WHO stanovila hodnotu maximálneho denného príjmu dusičnanov pre osobu o hmotnosti 70 kg 350 mg NaNO_3 , t. j. 5 mg NaNO_3 na 1 kg telesnej hmotnosti. Podľa literárnych údajov 3/4 z celkového denného príjmu dusičnanov pripadá na zeleninu, asi 18 % na mäso a údeniny, kým na všetky ostatné zložky potravy iba necelých 10 % [3]. V SSR v Záväzných opatreniach č. 35 z roku 1977 uverejnených vo Vestníku Ministerstva zdravotníctva SSR a nazvaných „Hygienické požiadavky na cudzorodé látky v požívatinách“ sú určené najvyššie prípustné množstvá dusičnanov (vo forme NaNO_3) pre jednotlivé druhy potravín. Konkrétne je to 15 mg $\cdot \text{kg}^{-1}$ v nealkoholických nápojoch, v šťavách na prípravu detskej výživy a v detskej výžive, 50 mg $\cdot \text{kg}^{-1}$ v nápojoch a 200 mg $\cdot \text{kg}^{-1}$ v údeninách, nakladanom mäse, trvanlivých mäsových výrobkoch a v syroch [4].

Obsah dusičnanov v potravinárskych výrobkoch je takto zakotvený ako ich významný kvalitatívny ukazovateľ. Táto skutočnosť si vyžaduje zaradiť kontrolu

obsahu dusičnanov medzi predpísané metódy skúšania potravinárskych výrobkov. Napríklad v rámci riešenia úlohy štátneho plánu štandardizácie 57/138-81 sa pripravovali podklady pre revíziu doteraz platnej ČSN 56 0290 „Metódy skúšania mraziarenských výrobkov“. V tejto norme nebolo doteraz zakotvené stanovenie dusičnanov, ale v novej, prepracovanej verzii normy podľa požiadaviek budúcich užívateľov má byť už zaradená aj vhodná analytická metóda na stanovenie dusičnanov najmä v mrazenej zelenine, pretože na základe súčasných poznatkov možno konštatovať, že hlavným zdrojom dusičnanov v potrave človeka je práve zelenina, najmä niektoré jej nitrofilné druhy.

Účinná kontrola obsahu dusičnanov vo väčšom množstve vzoriek potrebuje jednoduchú, rýchlu a dostatočne spoľahlivú metódu stanovenia. Uvedené požiadavky už celkom bez konkurencie a prakticky zo všetkých stránok spĺňa metóda priamej potenciometrie s iónovoselektívnou elektródou. Stanovenie koncentrácie dusičnanov v roztoku elektródou je prakticky podobné potenciometrickému stanoveniu pH. Rozšíreniu tejto progresívnej analytickej metódy u nás dosiaľ bránila skutočnosť, že dusičnanové elektródy boli prípustné iba z dovozu a sú pomerne drahé vzhľadom na časovo obmedzenú životnosť.

Na katedre analytickej chémie prírodovedeckej fakulty Univerzity Jana Evangelistu Purkyně v Brne bola po štúdiu vlastností asociátov dusičnanov s základnými farbivami a po technickom vyriešení problému telesa elektródy s fixovaním fázového rozhrania zostrojená prakticky použiteľná iónovoselektívna dusičnanová elektróda [5]. Podľa vynálezu autorského kolektívu Šenkýř, Petr sa už táto elektróda u nás vyrába.

Experimentálna časť

V rámci riešenia úlohy štátneho plánu štandardizácie 57/138-81 sme odskúšali potenciometrickú metódu s aplikáciou iónovoselektívnej elektródy čs. výroby na stanovenie dusičnanov v rôznych druhoch mrazenej zeleniny. Ako elektródu indikačnú, t. j. elektródu, ktorej potenciál je zdrojom informácií o zložení roztoku elektrolytu, sme použili dusičnanovú iónovoselektívnu elektródu CRYTUR, typ 07-15, v spojení s referenčnou elektródou, ktorej potenciál nezávisí od zloženia meraného roztoku. Ako referenčnú elektródu sme použili nasýtenú kalomelovú elektródu CRYTUR, typ RCE 102, ktorá má dvojité soľný mostík. Horný mostík referenčnej elektródy obsahuje nasýtený roztok KCl a spodný mostík sa môže plniť podľa potreby ľubovoľným indierentným elektrolytom. Na splnenie spodného mostíka sme použili 1 % roztok $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Výrobcom oboch použitých elektród sú Monokrystaly, Ústav pre výskum, výrobu a využitie monokrystalov v Turnove, dodávateľom je Labora, n. p.

Elektromotorickú silu tohto elektródového článku sme merali elektrónkovým

striedavým milivoltmetrom s mechanickým modulátorom, značka Radiometer Copenhagen pH-meter 22.

Meranie koncentrácie dusičnanov v roztokoch filtrovaného extraktu vzorky sme robili metódou priamej potenciometrie za použitia analytickej čiary. Na premeranie dusičnavej iónovoselektívnej elektródy CRYTUR, typ 07-15, v celom rozsahu indikovateľných koncentrácií sme použili šesť základných roztokov NaNO_3 , líšiacich sa koncentráciou vždy o jeden rad, t. j. $1 \cdot 10^{-1}$ až $1 \cdot 10^{-6}$ mol.l⁻¹. Zásobný roztok o koncentracii $1 \cdot 10^{-1}$ mol.l⁻¹ bol pripravený rozpustením predpísaného množstva NaNO_3 p. a. v extrakčnom roztoku. Analytickú čiaru sme zostrojili tak, že na semilogaritmický papier sme vyniesli závislosť elektromotorickej sily článku od logaritmu koncentrácie NaNO_3 . Analytická čiara nemá v oblasti nízkych koncentrácií lineárny priebeh. V oblasti koncentrácií od $1 \cdot 10^{-1}$ do $1 \cdot 10^{-4}$ mol.l⁻¹ je analytická čiara lineárna. Zakrivenie analytickej čiary je pre dusičnanovú iónovoselektívnu elektródu špecifické a je individuálne pre každú elektródu.

Úprava vzorky spočívala z extrakcie rozpustných dusičnanov zo vzorky pomocou extrakčného roztoku, ktorý súčasne obsahuje zložky odstraňujúce rušiacie látky. Stanovenie s dusičnanovou iónovoselektívnou elektródou nie je totiž celkom selektívne, preto musí byť vplyv tých iónov, na ktoré je elektróda tiež citlivá, odstránený pomerne jednoduchými operáciami. Napríklad ióny Cl^- , CN^- , Br^- a I^- možno odstrániť prídavkom síranu strieborného a síranu hlinitého. Kyselina amidosírová obmedzuje vplyv nadmerných koncentrácií NO_2^- a ióny Al^{3+} viažu do komplexu anióny organických kyselín [6].

Pri vlastnom stanovení sme postupovali tak, že návažok zhomogenizovanej vzorky sme extrakčným roztokom [5], zohriatym na 80 °C, extrahovali 15 min za trepania na laboratórnej trepačke. Filtrovaný extrakt sa po premiešaní preleje do polyetylénovej meracej nádoby, ponoria sa doň elektródy a odčíta sa hodnota elektromotorickej sily článku v tomto roztoku. Porovnaním tejto hodnoty s analytickou čiarou sa zistí hodnota koncentrácie dusičnanov vo vzorke.

Výsledky a diskusia

Tabuľka 1 uvádza zistené hodnoty obsahu dusičnanov (ako NaNO_3) za použitia opísanej potenciometrickej analytickej metódy. Každý výsledok je aritmetickým priemerom z výsledkov analýz troch výrobkov jednej vzorky. Ako vzorky sa použili rôzne druhy mrazenej zeleniny. Celkove sme analyzovali 11 druhov mrazenej zeleniny, z čoho 9 druhov bolo z tuzemskej produkcie a dva druhy boli z dovozu.

Pri hodnotení presnosti získaných výsledkov sa zistilo, že za uvedených podmienok relatívna smerodajná odchýlka s_r je pri obsahu 1900 mg $\text{NaNO}_3 \cdot \text{kg}^{-1}$ vzorky 3,20 %, ale pri nižších obsahoch dusičnanov je vyššia. Napríklad pri koncentrácii 300 mg $\text{NaNO}_3 \cdot \text{kg}^{-1}$ vzorky s_r je ešte 3,76 %, ale pri koncentrácii 46 mg $\text{NaNO}_3 \cdot \text{kg}^{-1}$ vzorky s_r je už 6,67 %.

Tabuľka 1. Obsah dusičnanov v rôznych druhoch mrazenej zeleniny
Table 1. Content of nitrates in various kinds of frozen vegetables

Výrobok	Výrobca	Obsah dusičnanov	
		mg NaNO ₃ . kg ⁻¹ vzorky	mg NaNO ₃ . kg ⁻¹ sušiny vzorky
Mrazený špenátový pretlak	Mraziareň, závod 01 Bratislava	1 496	27 349
		1 870	27 910
	Mraziareň, závod 03 Nitra	1 723	20 540
Mrazený tekvicový pretlak	Konzerváreň Nové Zámky	646	13 952
		612	14 400
Mrazené fazuľové struky	Mraziareň, závod 03 Nitra	366	3 045
		476	3 482
Mrazená karotka	Mraziareň, závod 03 Nitra	425	3 180
Mrazený kel rezaný	Mraziareň, závod 01 Bratislava	267	4 140
Mrazený ružičkový kel	Hortex, PLR	234	1 555
Mrazený karfiol	Hortex, PLR	153	2 201
Mrazený uhorkový šalát	Mraziareň, závod 01 Bratislava	67	2 875
Mrazený hrášok	Mraziareň, závod 01 Bratislava	50	180
Mrazená paprika	Mraziareň, závod 09 Sládkovičovo	46	676
Mrazené rajčiny	Mraziareň, závod 01 Bratislava	12	213

Z dosiahnutých výsledkov je zrejmy vysoký obsah dusičnanov najmä v nitrofilných druhoch zeleniny. Podľa údajov literatúry [1] je medzinárodne prijatý štandard pre špenátový pretlak 410 mg NaNO₃ . kg⁻¹ pretlaku. Z výsledkov je zrejme, že analyzované vzorky mrazeného špenátového pretlaku, odobrané z maloobchodnej siete v Bratislave a Nitre v marci 1982, obsahovali asi 4-krát viac dusičnanov, ako povoľuje medzinárodne prijatý štandard. Vysoký obsah dusičnanov sa zistil aj v mrazenom tekvicovom pretlaku. Už niektoré výsledky získané pri sledovaní obsahu dusičnanov v zelenine inými autormi [7] naznačovali, že pre tekvicu je vysoký obsah dusičnanov charakteristický. Nami zistené výsledky tento fakt potvrdzujú, čo spochybňuje možnosť používať tento druh zeleniny napr. na výrobu detskej výživy. Pomerne vysoký obsah dusičnanov sa zistil aj v mrazenej zelenej fazuľke, karotke a mrazenom keli.

Možno konštatovať, že potenciometrická metóda stanovenia dusičnanov s použitím iónovoselektívnej dusičnavej elektródy CRYTUR je dostatočne rýchla a presná, z hľadiska prístrojového vybavenia finančne nenákladná a jednoduchá a dá sa použiť v štandardne vybavených prevádzkových laboratóriách. Vzhľadom na

využitie tejto metódy ako jednej z metód skúšania mraziarenských výrobkov možno predpokladať, že nájde použitie pri kontrole obsahu dusičnanov najmä v nitrofilných druhoch zeleniny.

Literatúra

1. PRUGAR, J. — PRUGAROVÁ, A. : Nitráty, nitrity a nitrozamíny v potravinách. Praha, STIPP 1982 (v tlači).
2. HLAVSOVÁ, D. a spol. : Štúdium dusičnanov a dusitanov v ľudskej potrave. Závěrečná správa. OHS Klatovy, KHS Plzeň 1980.
3. SELENKA, F. — BRAND-GRIMM, D. : Zbl. Bakt. Hyg., I. Abt. Orig. B, 162, 1976, s. 449.
4. SZOKOLAY, A. : Posudzovanie cudzorodých látok v požívatinách z hľadiska racionálnej výživy. Bratislava, SSRV 1981.
5. HUBÁČEK, J. — BERNATZIK, K. : Stanovení dusičnanů v půdě, rostlinách a krmivech. Metodiky pre zavádzanie výsledkov výskumu do praxe. Praha, ÚVTIZ 1979.
6. VESELÝ, J. — WEISS, D. — ŠTULÍK, K. : Analýza iontově selektivními elektrodami. Praha 1979.
7. PRUGAR, J. a spol. : Obsah dusičnanov v niektorých zeleninových druhoch. In : Zborník z IV. seminára o problematike chemizácie v poľnohospodárstve a potravinárskom priemysle. Praha 1981 (v tlači).

Определение нитратов в замороженных овощах при помощи ионоселективного электрода CRYTUR

Резюме

В статье описано применение потенциометрического метода с использованием нитратного ионоселективного электрода чехословацкого производства для определения нитратов в замороженных овощах с целью оценки пригодности этого метода для предложения включить его в подготавливаемый стандарт ЧСН в качестве предписанного метода испытания изделий холодильной промышленности. Полученные результаты дают представление о содержании нитратов в различных видах замороженных овощей. Точность полученных результатов оценивалась при помощи относительного стандартного отклонения s_r , которое при концентрации NaNO_3 1900 мг. кг⁻¹ составляет 3,20 %, при 300 мг. кг⁻¹ — 3,76 %, а при 46 мг. кг⁻¹ — 6,67 %. Описанный метод определения нитратов является простым, быстрым и точным, с доступным приборным оснащением.

Determination of nitrates in frozen vegetables by means of the ion-selective electrode CRYTUR

Summary

This article presents detailed description of the potentiometric method using the nitrate ion-selective electrode of Czechoslovak production for determining nitrates in frozen vegetables with the aim to consider the proposal for adopting this method into prepared Czechoslovak Standard and ranking it among prescribed methods used for testing frozen products. Results acquired thus far present valuable information on content of nitrates in various kinds of frozen vegetables. The preciseness of data has been evaluated using relative decisive deviation s_r , which at NaNO_3 concentration of 1900 mg kg⁻¹ represents 3.20 %, at 300 mg kg⁻¹ 3.76 %, and at 46 mg kg⁻¹ as much as 6.67 %. This method of determining nitrates is simple, quick, and precise with accessible instrumentation.