

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

WPLYW PAKOWANIA I PRZECHOWYWANIA W ATMOSFERZE MODYFIKOWANEJ NA ZAWARTOŚĆ AZOTANÓW(V) I (III) W SAŁATCE WARZYWNEJ TYPU COLESLAW ORAZ NA JEJ CECHY SENSORYCZNE I FIZYKOCHEMICZNE

Streszczenie

Badano wpływ pakowania w atmosferze modyfikowanej, z zastosowaniem folii o różnej przepuszczalności tlenu ($3000 \text{ cm}^3/\text{m}^2/24 \text{ h}\cdot\text{bar}$ oraz $1900 \text{ cm}^3/\text{m}^2/24 \text{ h}\cdot\text{bar}$) na zawartość azotanów(V) i (III) oraz cech sensorycznych i fizykochemicznych w sałatce warzywnej typu coleslaw, przechowywanej przez 12 dni w temperaturze $4 \text{ }^\circ\text{C}$. Produkt zapakowano w atmosferze powietrza oraz w atmosferze modyfikowanej o następującym składzie: 2 % O_2 , 10 % CO_2 , 88 % N_2 ; 10 % O_2 , 10 % CO_2 , 80 % N_2 i 20 % O_2 , 25 % CO_2 , 55 % N_2 .

Największą zawartość azotanów(V) stwierdzono w sałatkach zapakowanych w atmosferze modyfikowanej z 10 % udziałem CO_2 , zamkniętych w woreczki z folii o przepuszczalności tlenu $3000 \text{ cm}^3/\text{m}^2/24 \text{ h}\cdot\text{bar}$. W sałatkach zapakowanych w folię o mniejszej przepuszczalności tlenu ($1900 \text{ cm}^3/\text{m}^2/24 \text{ h}\cdot\text{bar}$) zarówno w atmosferze powietrza, jak i w atmosferze modyfikowanej o składzie: 2 % O_2 , 10 % CO_2 , 88 % N_2 oraz 10 % O_2 , 10 % CO_2 , 80 % N_2 stwierdzono występowanie azotanów(III). W trakcie przechowywania, we wszystkich próbach odnotowano istotne zmniejszenie ($p \leq 0,05$) noty sensorycznej i zawartości ekstraktu oraz obniżenie wartości pH. Sałatki były akceptowane pod względem sensorycznym do 6 dni przechowywania.

Słowa kluczowe: sałatka warzywna typu coleslaw, azotany(V) i (III), pakowanie w atmosferze modyfikowanej

Wprowadzenie

Problem nadmiernej zawartości azotanów w surowcach roślinnych oraz ich negatywny wpływ na organizm człowieka stał się w ostatnich latach przedmiotem wielu

Dr inż. E. Radziejewska-Kubzdela, dr inż. D. Walkowiak-Tomczak, dr inż. R. Biegańska-Marecik, Instytut Technologii Żywności Pochodzenia Roślinnego, Wydz. Nauk o Żywności i Żywieniu, Uniwersytet Przyrodniczy im. A. Cieszkowskiego, ul. Wojska Polskiego 31, 60-624 Poznań

badania. Zawartość azotanów w roślinach zależy m.in. od: poziomu, formy i sposobu nawożenia azotem, warunków klimatyczno-glebowych oraz terminu zbioru [9]. Uważa się, że nadmierną akumulacją azotanów charakteryzują się gatunki roślin o krótszym okresie wegetacji oraz odmiany wczesne [10].

Niebezpieczeństwo dużej zawartości azotanów(V) wynika z faktu, że są one prekursorami silnie toksycznych azotanów(III) wywołujących m. in. methemoglobinemię czy niedobory witaminy A. Dotychczasowe badania epidemiologiczne wskazują na korelację pomiędzy śmiertelnością spowodowaną nowotworami żołądka, a długotrwałym spożyciem nadmiernej ilości azotanów. Azotany(III) powstają na skutek redukcji azotanów(V). Proces ten może się nasilać jeszcze przed spożyciem warzyw, na przykład w czasie dłuższego transportu i składowania w temperaturze wyższej niż zalecana lub przy braku dostępu tlenu [1].

Jednym z częściej uprawianych i spożywanych warzyw w Polsce jest kapusta głowiasta biała. Zawiera ona szereg związków aktywnych biologicznie, w tym glukozynolany, witaminę C i związki fenolowe. Kapusta głowiasta biała spożywana jest najczęściej w formie świeżych surówek. Przykładem takiej surówki jest sałatka typu coleslaw, której dodatkowym składnikiem jest marchew (20 %). Kapusta biała i marchew charakteryzują się wysoką wartością odżywczą, mogą jednak kumulować znaczne ilości azotanów.

Producenci żywności coraz częściej pakują rozdrobnione warzywa i owoce, w tym również sałatkę warzywną typu coleslaw, w atmosferze modyfikowanej. Istotną rolę w uzyskaniu odpowiedniego składu atmosfery modyfikowanej wewnątrz opakowania z produktem mało przetworzonym odgrywa rodzaj użytego materiału opakowaniowego. Folie opakowaniowe stosowane do uzyskania atmosfery modyfikowanej, powinny charakteryzować się wysokim stopniem przepuszczalności dla tlenu i ditlenku węgla. Wewnątrz opakowania z produktem, którego tkanka zachowuje procesy oddychowe, nie powinna powstawać atmosfera beztlenowa, sprzyjająca wzrostowi zawartości azotanów(III).

Celem pracy było określenie wpływu pakowania w atmosferze modyfikowanej, z zastosowaniem folii o różnej przepuszczalności tlenu, na zawartość azotanów(V) i (III) oraz cechy sensoryczne i fizykochemiczne w sałatce warzywnej typu coleslaw, przechowywanej przez 12 dni w temperaturze 4 °C.

Materiały i metody badań

Do badań użyto mieszanek warzywną typu coleslaw o składzie: 80 % kapusty głowiastej białej (*Brassica oleracea*) oraz 20 % marchwi (*Daucus carota*). Surowiec zakupiono w handlu detalicznym. Zarówno kapusta biała, jak i marchew, zbierane były w miesiącu czerwcu.

Surowiec myto, obierano ręcznie, ponownie myto w wodzie i osuszano na bibule, następnie rozdrabniano mechanicznie w Robocie-Coupe (Vincennes, Francja). Przygo-

towaną sałatkę z 80 % udziałem kapusty białej i 20 % marchwi pakowano po 100 g i umieszczano na tackach styropianowych, po czym zamykano w woreczkach o wymiarach 20 x 25 cm w atmosferze powietrza oraz w atmosferze modyfikowanej o następującym składzie: 2 % O₂, 10 % CO₂, 88 % N₂; 10 % O₂, 10 % CO₂, 80 % N₂ i 20 % O₂, 25 % CO₂, 55 % N₂. Do pakowania zastosowano dwa rodzaje folii o różnej przepuszczalności tlenu: 3000 cm³/m²/24 h·bar [My Films Standard (Cryovac)] oraz 1900 cm³/m²/24 h·bar [Intact SP 100 (Cryovac)]. Oznaczenie zawartości azotanów(V) i (III) oraz ekstraktu, pomiar pH i ocenę sensoryczną przeprowadzano po 1, 6, 12 dniach przechowywania produktu w temp. 4 °C.

Zawartość azotanów(V) i (III) oznaczano metodą kolorymetryczną z odczynnikami Griessa (długość fali $\lambda = 538$ nm), z wykorzystaniem bezpośredniej redukcji azotanów(V) do azotanów(III) kadmem metalicznym, zgodnie z normą PN-92/A-75112 odpowiadającej normie ISO 6635-1984 [7]. Próby analizowano w dwóch równoległych powtórzeniach.

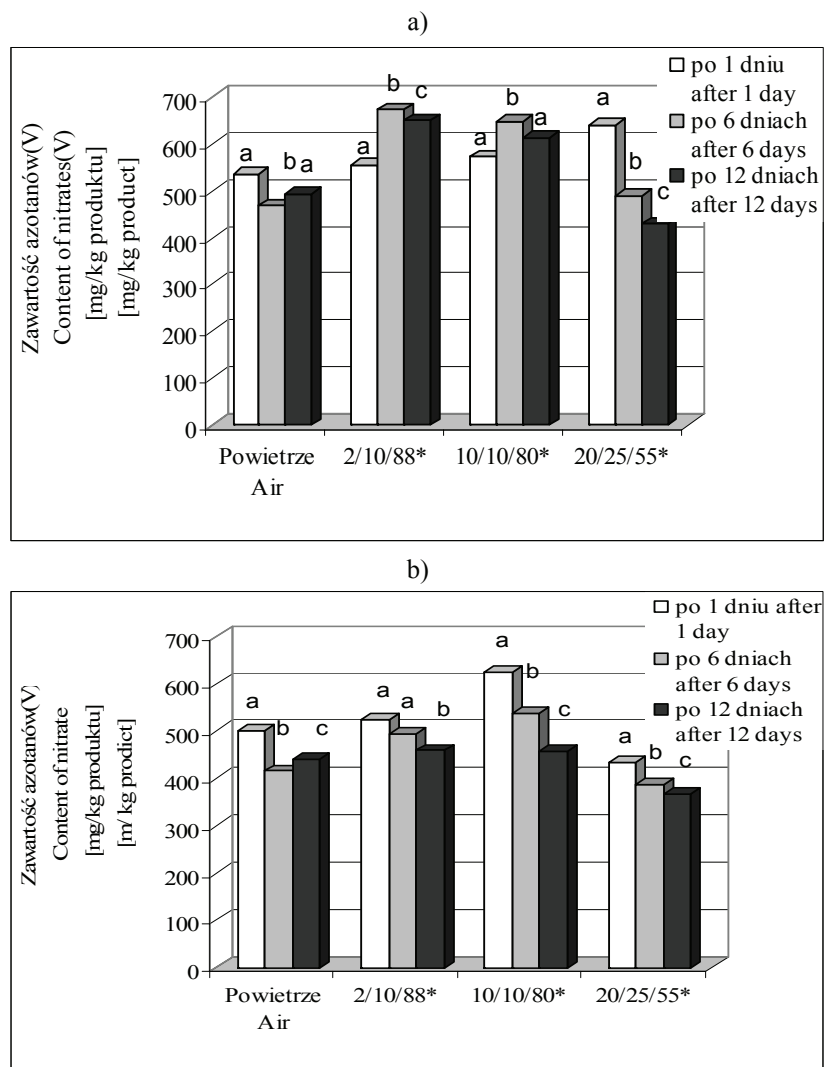
Zawartość ekstraktu [6] i kwasowość czynną [5] analizowano w trzech powtórzeniach.

Ocenę sensoryczną przeprowadzano bezpośrednio po otwarciu opakowań z sałatką warzywną typu coleslaw. Ocenę przeprowadzano metodą 5-punktową, każdą próbę oceniano trzykrotnie [3].

Do statystycznej analizy wyników zastosowano jednoczynnikową analizę wariancji i test NIR Fishera. Różnice statystycznie istotne opisywano przy poziomie istotności $p \leq 0,05$. Obliczenia przeprowadzono za pomocą programu komputerowego Statistica wersja 7.0.

Wyniki i dyskusja

W sałatkach zapakowanych w atmosferze modyfikowanej o składzie: 20 % O₂, 25 % CO₂ i 55 % N₂, w folię o przepuszczalności tlenu 3000 cm³/m²/24 h·bar oraz w próbach zapakowanych w folię o przepuszczalności tlenu 1900 cm³/m²/24 h·bar (niezależnie od składu atmosfery wewnątrz opakowania) obserwowano istotny ($p \leq 0,05$) ubytek zawartości azotanów(V) w czasie przechowywania (rys. 1a i 1b). Najmniejszą zawartością badanych związków, zarówno po 1, 6, jak i 12 dniach przechowywania charakteryzowały się sałatki zapakowane w atmosferze modyfikowanej o składzie: 20 % O₂, 25 % CO₂ i 55 % N₂, zamknięte w woreczki foliowe o przepuszczalności tlenu 1900 cm³/m²/24 h·bar. W próbach tych zawartość azotanów(V) wynosiła odpowiednio 433, 385 i 366 mg/kg. Największą zawartość wyżej wymienionych związków stwierdzono w sałatkach zapakowanych w atmosferze modyfikowanej o składzie: 2 % O₂, 10 % CO₂, 88 % N₂ oraz 10 % O₂, 10 % CO₂, 80 % N₂, zamkniętych w woreczki z folii o przepuszczalności tlenu 3000 cm³/m²/24 h·bar. Po 6 dniach zawartość azotanów(V) w próbach tych wynosiła odpowiednio 648 i 672 mg/kg, a po 12 dniach przechowywania 612 i 650 mg/kg (rys. 1a i 1b).



Objaśnienia: / Explanatory notes:

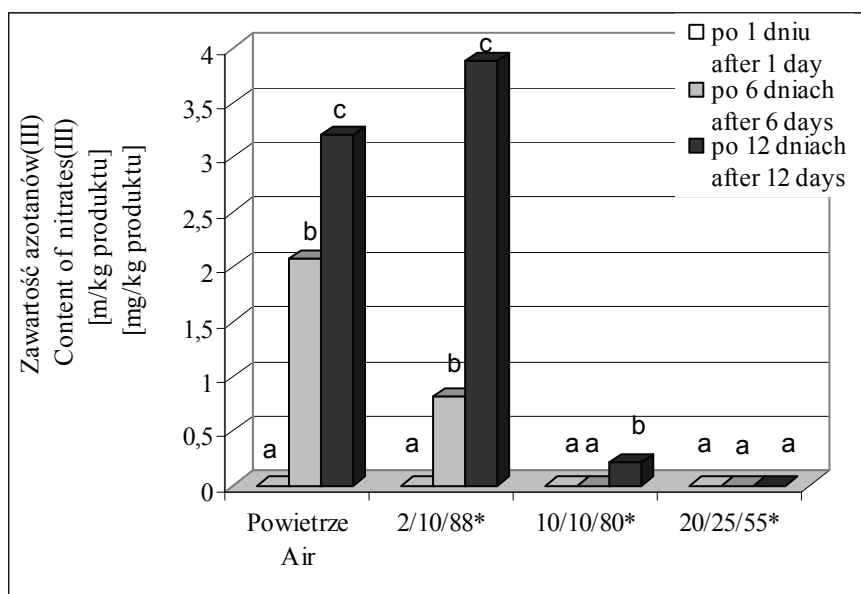
*- skład atmosfery modyfikowanej %O₂/%CO₂/%N₂ / the composition of modified atmosphere %O₂/%CO₂/%N₂;

a, b, c – wartości oznaczone tą samą literą nie różnią się statystycznie istotnie (p≤0,05) w obrębie danego wariantu / the values denoted by the same letter and appearing within the same variant are not statistically significantly (p≤0.05) different.

Rys. 1. Zmiany zawartości azotanów(V) w sałatce warzywnej typu coleslaw, zapakowanej w atmosferze modyfikowanej z użyciem folii o przepuszczalności tlenu: a) 3000 cm³/m²/24 h·bar; b) 1900 cm³/m²/24 h·bar, podczas przechowywania

Fig. 1. Changes occurring in the contents of nitrates (V) in Coleslaw mix during its storage and packed in modified atmosphere using a film showing an oxygen permeability of a) 3000 cm³/m²/24 h·bar; b) 1900 cm³/m²/24 h·bar.

W próbach zapakowanych w folię o przepuszczalności tlenu $3000 \text{ cm}^3/\text{m}^2/24 \text{ h}\cdot\text{bar}$, nie stwierdzono zawartości azotanów(III). Natomiast w sałatkach zapakowanych w atmosferze powietrza oraz w atmosferze modyfikowanej o składzie 10 % O_2 , 2 % CO_2 i 88 % N_2 , przy zastosowaniu folii o niższej przepuszczalności tlenu, po 6 dniach przechowywania zawartość azotanów(III) wynosiła odpowiednio 2,1 i 0,8 mg/kg. Po 12 dniach przechowywania sałatek zapakowanych w folię o przepuszczalności tlenu $1900 \text{ cm}^3/\text{m}^2/24 \text{ h}\cdot\text{bar}$, obecność azotanów(III) odnotowano również w próbach zapakowanych w atmosferze o składzie 10 % O_2 , 10 % CO_2 i 80 % N_2 (rys. 2).



Objaśnienia, jak do rys. 1. / Explanatory notes as in Fig. 1.

Rys. 2. Zmiany zawartości azotanów (III) w sałatce warzywnej typu coleslaw, zapakowanej w atmosferze modyfikowanej z użyciem folii o przepuszczalności tlenu $1900 \text{ cm}^3/\text{m}^2/24 \text{ h}\cdot\text{bar}$, podczas przechowywania.

Fig. 2. Changes in the contents of nitrates (III) in Coleslaw mix during its storage and packed in modified atmosphere using a film showing an oxygen permeability of $1900 \text{ cm}^3/\text{m}^2/24 \text{ h}\cdot\text{bar}$.

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że zawartość azotanów(V) w badanych sałatkach nie przekraczała dopuszczalnego dziennego pobrania (ADI) wg FAO/WHO, które wynosi $350 \text{ mg NaNO}_3/\text{dzień}$ (dla osoby o masie 70 kg) [8].

Tabela 1

Wyniki oceny sensorycznej, wartości pH i zawartość ekstraktu w sałatce warzywnej typu coleslaw, zapakowanej w atmosferze modyfikowej, podczas przechowywania.

Evaluation results of sensory evaluation, pH value and content of extract in Coleslaw mix during its storage and packed in modified atmosphere.

Skład atmosfery w opakowaniu Composition of the atmosphere in package	Przepuszczalność tlenu przez folię Oxygen permeability of the film [cm ³ /m ² /24 h·bar]	Czas przechowywania Storage time [dni] [days]	Badany parametr Parameter evaluated		
			Ogólna ocena sensoryczna [pkt] General sensory quality	pH	Ekstrakt [%] Extract [%]
powietrze air	1900	1	5,0a	6,94a	6,4a
		6	3,5a	6,15b	6,2a
		12	3,0c	5,77c	5,4b
2 % O ₂ , 10 % CO ₂ , 88 % N ₂		1	5,0a	7,03a	7,3a
		6	4,0b	6,20b	7,0b
		12	2,5c	5,92c	5,9c
10 % O ₂ , 10 % CO ₂ , 80 % N ₂		1	5,0a	6,91a	7,0a
		6	3,5b	6,05b	6,4b
		12	3,0c	5,61c	6,0c
20 % O ₂ , 25 % CO ₂ , 55 % N ₂		1	5,0a	6,97a	7,2a
		6	3,5b	5,83b	6,3b
		12	2,0c	5,45c	5,6c
powietrze air	3000	1	5,0a	7,03a	6,9a
		6	3,5b	6,13b	6,6b
		12	3,0c	6,10c	5,7c
2 % O ₂ , 10 % CO ₂ , 88 % N ₂		1	5,0a	7,04a	6,8a
		6	3,5b	6,18b	6,3b
		12	3,0c	6,02c	6,1c
10 % O ₂ , 10 % CO ₂ , 80 % N ₂		1	5,0a	7,04a	6,9a
		6	3,8b	6,26b	6,5b
		12	2,0c	5,46c	6,0c
20 % O ₂ , 25 % CO ₂ , 55 % N ₂		1	5,0a	7,12a	6,9a
		6	3,5b	6,33b	6,5b
		12	2,5c	5,65c	5,9c

Objaśnienia: / Explanatory notes:

a, b, c – wartości oznaczone tą samą literą nie różnią się statystycznie istotnie ($p \leq 0,05$) w obrębie poszczególnych parametrów i danego wariantu / values denoted by the same letter do not differ statistically significantly ($p \leq 0.05$) within the individual parameters and the given variant.

W badanych sałatkach oznaczono azotany(III) w próbach zapakowanych w powietrzu oraz w atmosferze z 10 % udziałem ditlenku węgla, przy zastosowaniu folii o mniejszej przepuszczalności tlenu. Z wcześniejszych doświadczeń prowadzonych

przez autorów niniejszego opracowania wynika, że w próbach o małej zawartości ditlenku węgla w atmosferze wewnątrz opakowania z folii o przepuszczalności tlenu $1900 \text{ cm}^3/\text{m}^2/24 \text{ h}\cdot\text{bar}$, atmosfera beztlenowa powstaje już po 3 dniach przechowywania (dane niepublikowane). Można więc stwierdzić, że warunki beztlenowe stymulują wzrost zawartości azotanów(III). Potwierdzają to badania Bąkowskiego i wsp. [2] oraz Biegańskiej-Marecik i wsp. [4].

W czasie przechowywania, we wszystkich próbach wystąpiło statystycznie istotne obniżenie ($p \leq 0,05$) not oceny sensorycznej, zawartości ekstraktu i wartości pH. Sałatki były akceptowane pod względem sensorycznym do 6 dni przechowywania (tab. 1). Po tym okresie obserwowano objawy zepsucia mikrobiologicznego.

Wnioski

1. Największą zawartość azotanów(V) stwierdzono w sałatkach zapakowanych w atmosferze modyfikowanej o składzie: 2 % O_2 , 10 % CO_2 , 88 % N_2 oraz 10 % O_2 , 10 % CO_2 , 80 % N_2 , zamkniętych w woreczki z folii o przepuszczalności tlenu $3000 \text{ cm}^3/\text{m}^2/24 \text{ h}\cdot\text{bar}$.
2. W próbach zapakowanych w folię o przepuszczalności tlenu $1900 \text{ cm}^3/\text{m}^2/24 \text{ h}\cdot\text{bar}$ zarówno w powietrzu, jak i w atmosferze z 10 % udziałem CO_2 stwierdzono występowanie azotanów(III).
3. W czasie przechowywania we wszystkich próbach obserwowano istotne obniżenie ($p \leq 0,05$) not oceny sensorycznej, zawartości ekstraktu i wartości pH. Badane sałatki były akceptowane sensorycznie do 6 dni przechowywania. Po tym okresie obserwowano objawy zepsucia mikrobiologicznego.

Praca była prezentowana podczas VI Konferencji Naukowej nt. „Nowoczesne metody analityczne w zapewnieniu jakości i bezpieczeństwa żywności”, Warszawa, 6 - 7 grudnia 2007 r.

Literatura

- [1] Amr A., Hadidi N.: Effect of cultivar and harvest date on nitrate (NO_3) and nitrite (NO_2) content of selected vegetables grown under open field and greenhouse conditions in Jordan. *J. Food Compos. Anal.*, 2001, **14**, 59-67.
- [2] Bąkowski J., Michalik H., Horbowicz M.: Wpływ opakowania i warunków składowania na niektóre cechy jakościowe szpinaku. *Biul. Warzyw.*, 1996, **45**, 91-103.
- [3] Baryłko-Pikielna N.: Zarys analizy sensorycznej żywności. WNT, Warszawa 1975, s. 272-273.
- [4] Biegańska-Marecik R., Walkowiak-Tomczak D., Czapski J.: Changes in contents of nitrates(III) and (V) in spinach (*Spinacia oleracea*) and kale (*Brassica oleracea var acephala*) under modified atmosphere storage conditions. *Pol. J. Envir. Stud.*, 2006, **15 (2b)**, 56-59.
- [5] PN-90/A-75101/02. Przetwory owocowe i warzywne. Przygotowanie próbek i metody badań fizykochemicznych. Oznaczenie ekstraktu ogółem.

- [6] PN-90/A-75101/06. Przetwory owocowe i warzywne. Przygotowanie próbek i metody badań fizykochemicznych. Oznaczenie pH metodą potencjometryczną.
- [7] PN-92/A-75112. Owoce, warzywa i ich przetwory. Oznaczanie zawartości azotynów i azotanów.
- [8] JECFA: Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives – Evaluation of certain food additives and contaminants. World Health Organization, 2002.
- [9] Sady W.: Czynniki ograniczające zawartość azotanów i metali ciężkich w warzywach. Przem. Ferm. Owoc. Warz., 2001, 5, 21-23.
- [10] 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.

EFFECT OF PACKAGING AND STORAGE IN MODIFIED ATMOSPHERE ON THE CONTENT OF NITRATES (V) & (III) IN COLESLAW MIX AND ON ITS SENSORY AND PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES

S u m m a r y

Under the study project, the effect was investigated of modified atmosphere packaging with the use of a packaging film showing an oxygen permeability of 1900 cm³/m²/24 h-bar and 3000 cm³/m²/24 h-bar on changes in the content of nitrates(V) and (III) in the Coleslaw mix, as well as in its sensory quality and in the selected physicochemical properties, during the 12-day storage at 4 °C. The product was packed in both the air and the modified atmosphere having the following composition: 2 % O₂, 10 % CO₂, 88 % N₂; 10 % O₂, 10 % CO₂, 80 % N₂, and 20 % O₂, 25 % CO₂, 55 % N₂.

The highest content of nitrates(V) was found in the samples packed in air and in modified atmosphere containing 10 % CO₂; those packages were sealed film bags of an oxygen permeability of 3000 cm³/m²/24 h-bar. Nitrates(III) were found in the samples packed in bags of film with a reduced permeability of oxygen, both in air and in modified atmosphere containing 2 % O₂, 10 % CO₂, 88 % N₂ and 10 % O₂, 10 % CO₂, 80 % N₂. During the storage, in all the samples analyzed, a statistically significant (p≤0.05) decrease was reported in the scores of sensory examination, in the content of extract, and in the pH level. The vegetable mixes investigated were accepted with regard to their sensory attributes during a period of 6 day storage.

Key words: Coleslaw mix, nitrates(V) and (III), modified atmosphere packaging 