Akceptuję
W ramach naszej witryny stosujemy pliki cookies w celu świadczenia państwu usług na najwyższym poziomie, w tym w sposób dostosowany do indywidualnych potrzeb. Korzystanie z witryny bez zmiany ustawień dotyczących cookies oznacza, że będą one zamieszczone w Państwa urządzeniu końcowym. Możecie Państwo dokonać w każdym czasie zmiany ustawień dotyczących cookies. Więcej szczegółów w naszej Polityce Prywatności

Wybrane metody oznaczania azotanów (V) i (III) w wodzie i produktach spożywczych cz.II

Największym źródłem azotanów w żywności są warzywa. Ich obecność jest zjawiskiem naturalnym wynikającym z procesu nawożenia azotowego roślin. Z racji tego, że azotany są szybko wydalane z organizmu, stanowią niewielkie zagrożenie dla człowieka. Ich szkodliwość wzrasta dopiero po redukcji do azotanów (III), co zazwyczaj ma miejsce po zbiorze warzyw, a także w przewodzie pokarmowym człowieka. Zawartość azotanów (III) i azotanów (V) w produktach spożywczych zależy od kilku czynników: gatunku rośliny,czynników środowiskowych,nawożenia azotowego, typu gleby czy terminu zbioru [1], [4].

Azotany (V) gromadzą się głównie w warzywach korzeniowych np. burak ćwikłowy, marchwi oraz w warzywach liściastych o krótkim okresie wegetacji, w tym np. w szpinaku [4]. Z kolei, azotany (III) w warzywach mogą tworzyć się podczas składowania i przechowywania w zamkniętych opakowaniach foliowych. Najczęściej powstają w warzywach przechowywanych w pomieszczeniach, które są niechłodzone lub w warzywach uszkodzonych (na skutek uszkodzenia tkanki) z zachodzącymi procesami gnilnymi [4]. Największe ilości azotanów występują w młodych roślinach. Jednym ze sposób zmniejszania zagrożeń zdrowotnych jest rozwój rolnictwa ekologicznego i zmiana nawyków żywieniowych. Co ciekawe, pomimo mniejszych ilości zanieczyszczeń chemicznych w roślinach pochodzących z gospodarstw ekologicznych niż konwencjonalnych, w porównaniu z dietą tradycyjną większe ilości azotanów wykrywane są w diecie wegetariańskiej [1].

Azotany (V) i (III) przedostają się do organizmu człowieka głównie z żywnością i wodą do picia. Związki te wpływają na wykorzystanie witamin, białek, węglowodanów i tłuszczów zawartych w pożywieniu [3]. W wodach powierzchniowych azotany występują zwykle w niewielkich stężeniach, stanowiąc najwyższy stopień utlenienia związków organicznych i nieorganicznych. W znacznych ilościach azotany identyfikowane są także w ściekach po biologicznym oczyszczeniu, z kolei obecność azotanów wodach powierzchniowych wiąże się z doprowadzeniem ze ścieków miejskich i przemysłowych, z odwodnień kopalń bądź wskutek spływu wody z pól, na których stosowano sztuczne nawożenie [8].

Droga azotanów i azotynów w organizmie

Przeprowadzone badania potwierdziły, że w oparciu o jonowe mechanizmy transportu aniony azotanowe oraz azotynowe mogą być wchłaniane w żołądku, jelicie, tarczycy oraz gruczołach ślinowych. Po wchłonięciu do krwi azotany oraz azotyny transportowane są do wątroby, gdzie ulegają utlenianiu do azotanów i w tej postaci zostają wydalone z organizmu. W przypadku np. infekcji bakteryjnej pęcherza moczowego, azotany i azotyny wydalane są z moczem w postaci azotynów. Jest jedyny przypadek kiedy to jon azotynowy może być wydalony z organizmu. Azotany i azotyny wchłonięte do organizmu ssaków mogą ulegać recylkulacji w następstwie przeniknięcia z krwi do gruczołów ślinowych, następnie ze śliną związki te ponownie przedostają się do odcinka żołądkowo-jelitowego w przewodzie pokarmowym, gdzie ulegają ponownemu wchłanianiu. Azotyny obok związków N-nitrozowych zostały sklasyfikowane jako czynniki, które zwiększają ryzyko raka żołądka i raka jelita grubego u ludzi [2].

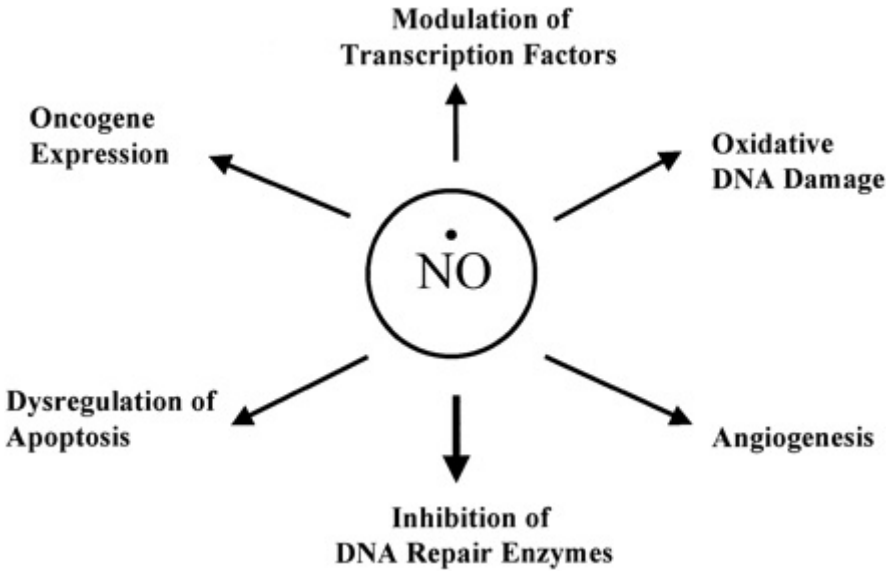
Tlenek azotu (NO)

Analiza jonów NO_2^- i NO_3^- powstających w metabolizmie tlenku azotu, pozwala na badania nad jego uczestnictwem w wielu fizjologicznych i patofizjologicznych procesach, takich jak rozkurczanie mięśni gładkich,regulacje immunologiczne organizmu, arterioskleroza, nadciśnienie tętnicze czy cukrzyca. Tlenek azotu powstaje w organizmach żywych w małych ilościach i bardzo szybko zostaje utleniony do azotynów i azotanów. Dlatego też, bezpośrednie oznaczenie NO jest problematyczne, a jednym z elementów badań metabolizmu tlenku azotu w próbkach tkanek jest określanie stosunku NO_2^-/NO_3^- [5].

Tlenek azotu (NO) produkowany jest w organizmach zwierząt przez 3 odrębne formy enzymu znanego jako syntaza tlenku azotu (NOS). Tak więc, w organizmie powstają dwie konstytutywne formy tlenku azotu: neuronalna (nNOS — NOS I) i śródbłonkowa (eNOS — NOS III), które zależne są od jonów wapnia i stymulowane są za pośrednictwem kalmoduliny oraz tzw. forma indukowana (iNOS — NOS II) [6].

Tlenek azotu a kancerogeneza

Stan zapalny opisywany jest jako reakcja organizmu na wywołaną infekcję. W procesie tym aktywowane przez antygeny (np. bakterie, wirusy, substancje rakotwórcze) komórki krwi oraz komórki śródbłonka naczyń krwionośnych uwalniają wiele mediatorów prozapalnych. Nadmierna ekspresja mediatorów prozapalnych prowadzi do uszkodzenia tkanek. Do mediatorów zalicza się np. cytokiny, które stymulują białe krwinki do produkcji znacznych ilości tlenku azotu (NO) poprzez długotrwałą aktywację iNOS (formy indukowanej) [6]. Badania dowodzą, że tlenek azotu (NO) przyczynia się do uruchomienia procesów nowotworzenia podczas przewlekłego zapalenia [7]. Oprócz uszkodzeń DNA, związek ten może bezpośrednio działać z białkami w reakcji nitrozylowania. Konsekwencją uszkodzenia białek przez NO mogą być zachodzące reakcje pronowotworowe [7].



Zdjęcie: Rola tlenku azotu (NO) w karcinogenezie, http://ajpgi.physiology.org/content/281/3/G626

Obecność azotanów w wodach pitnych musi być ograniczona, ponieważ mogą one powodować wiele niekorzystnych zjawisk, w tym sinicę u niemowląt (methemoglobinemia) czy nowotwory układu pokarmowego u ludzi i zwierząt. W związku z tym, zawartość azotynów w wodach do picia musi być ściśle kontrolowana. Jednocześnie azotany i azotyny są wykorzystywane jako dodatki do produktów żywnościowych, które odpowiadają m.in. za zabezpieczenie żywności przed skażeniem biologicznym. Niestety związki te mogą też reagować *in vivo* z aminami tworząc kancerogenne nitrozaminy, co z kolei wymusza określanie zawartości azotynów i azotanów w żywności, podobnie jak w wodzie do picia. Powszechne występowanie w środowisku jonów NO_2^- i NO_3^- sprawia, że monitorowanie ich stężeń w próbkach wody jest dość trudne [5].

Analiza azotanów w wodzie

Wśród głównych metod oznaczania jonów NO_2^- i NO_3^- znajdują się te oparte na technikach spektroskopowych (podobnie jak klasyczna metoda Griessa). Niestety, procedury te są czasochłonne, a dodatkowo bardzo podatne na różnego rodzaju interferencje. Ponadto mogą być niemożliwe do zastosowania dla niektórych próbek żywności i próbek biologicznych, gdyż często wiąże się to z problemami związanymi z otrzymaniem klarownych roztworów do końcowego pomiaru. Problem

stanowi też obecność innych jonów (np. chlorkowych) występujących zwłaszcza w próbkach biologicznych. Czułość metody w stosunku do jonów azotynowych jest stosunkowo niska, a śladowy poziom tych jonów w próbkach bardzo często jest niemożliwy do wykrycia. Dlatego też, bardzo przydatną metodą jest wysokosprawna chromatografia cieczowa (HPLC). HPLC jest metodą szybszą, czulszą i bardziej selektywną niż metody oparte na oznaczeniach kolorymetrycznych [5]. Na przestrzeni kilku lat opracowano wiele metod rozdzielania i detekcji anionów nieorganicznych z wykorzystaniem chromatografii jonowymiennej lub chromatografii odwróconych faz i par jonowych przy wykorzystaniu detekcji anionów za pomocą detektora konduktometrycznego, odwróconej detekcji UV, absorpcyjnych detektorów promieniowania UV czy detektorów chemiluminescencyjnych i detektorów elektrochemicznych. Analizę azotanów w wodzie pitnej najczęściej przeprowadza się stosując wysokosprawną chromatografię jonowymienną (IC-HCLP) [5].

Oznaczanie zawartości azotanów (V) i (III) metodą kolorymetryczną w próbkach pochodzenia roślinnego

W metodzie tej wykorzystywany jest odczynnik Griessa, a pomiar wykonywany jest przy długości fali równej λ=538 nm. W reakcji wykorzystywana jest bezpośrednia redukcja azotanów (V) do azotanów (III) za pomocą metalicznego kadmu. Na początkowym etapie oznaczania, próbę wytrząsa się z węglem aktywnym, w celu usunięcia zabarwienia pochodzącego z chlorofilu. W trakcie doświadczenia dokonuje się pomiaru pH w zhomogenizowanej miazdze (próbka roślinna) z wykorzystaniem pH-metru. Oznaczanie ekstraktu ogólnego wykonuje się metodą refraktometryczną [4].

Metoda kolorymetrycznego oznaczania azotanów w próbkach wody

Zasada metody:

W środowisku stężonego kwasu siarkowego jony azotanowe ulegają reakcji z salicylanem sodu. Produktem reakcji jest mieszanina kwasów: 3-nitrosalicylowego i 5-nitrosalicylowego, których sole w środowisku alkalicznym wykazują żółte zabarwienie. Bez konieczności rozcieńczania (bądź zatężania) próbki wody za pomocą metody kolorymetrycznej można oznaczać azotany znajdujące się w stężeniach: od 0,02 –4,5 mg/dm^3 N_{NO3}. W prawidłowym oznaczaniu azotanów przeszkadzają: mętność znajdująca się powyżej poziomu 30 mg/dm^3 O_2, żelazo w ilościach powyżej 5 mg/dm^3 Fe oraz chlorki w stężeniach powyżej 200 mg/dm^3 [9].

Przygotowanie roztworów wykorzystywanych podczas oznaczenia próbek wody

- Azotan (V) potasu (podstawowy roztwór wzorcowy)

0,7216 g azotanu potasu wysuszonego wcześniej w 105°C do stałej masy należy rozpuścić w wodzie destylowanej,a dalej dodać 1 cm^3 chloroformu. Kolbę dopełnić wodą destylowaną do 1 dm^3. W 1 cm^3 tak przygotowanego roztworu zawarte jest 0,1 mg azotu azotanowego (V) [9].

- Azotan (V) potasu (roboczy roztwór wzorcowy)

Z podstawowego roztworu wzorcowego azotanu (V) potasu pobrać 10 cm^3 do parownicy, dodać 2-3 krople 0,5 % roztworu NaOH i 20 cm^3 roztworu salicylanu sodu. Odparować mieszaninę w parownicy do sucha na łaźni wodnej. Do suchej pozostałości dodać 1 cm^3 roztworu H_2SO_4 (rozprowadzić go po ściankach w miejscach z białym osadem). Inkubować 10 minut, a dalej do parownicy dodać ok. 30 cm^3 wody destylowanej. Całość dokładnie wymieszać i przenieść ilościowo do kolby miarowej o poj. 100 cm^3 (dopełnić wodą destylowaną do kreski). Przygotowany roztwór w 1 cm^3 zawiera 0,01 mg azotu azotanowego (V) [9].

- Przygotowanie skali wzorców

Przygotować 10 kolb miarowych, do których kolejno odmierzyć odpowiednie ilości roboczego roztworu wzorcowego azotanu (V) potasu, tj.: 0,0; 0,2; 0,3; 0,5; 0,7; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 i 5,0 cm^3. Do każdej z kolb odmierzyć po 7 cm^3 alkalicznego roztworu winianu i potasu. Całość dopełnić wodą destylowaną do kreski i dokładnie wymieszać . Przygotowane wzorce zawierają następujące ilości N_{NO3}: 0,00; 0,002; 0,003; 0,005; 0,007; 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05 mg.

Każdy z roztworów przelać kolejno do kuwety i dokonać pomiaru absorbancji (przy długości fali λ= 436 nm). W trakcie wykonywania oznaczenia jako odnośnik należy wykorzystać roztwór wzorcowy (przygotowany jako pierwszy – pierwsza kolba) [9].

W trakcie pomiaru absorbancji w zależności od wyników zawartości azotanów w próbce należy wykorzystywać kuwety pomiarowe o różnej grubości warstwy absorpcyjnej, i tak:

- przy zawartości N_{NO3} znajdujących się w granicach od 0,002 –0,007 mg w próbce należy stosować kuwety o grubości warstwy absorpcyjnej równej 5 cm,
- przy zawartości w granicach 0,01 –0,5 mg używa się kuwet o grubości warstwy absorpcyjnej równej 1 cm [9].

Wykonanie oznaczenia:

W parownicy porcelanowej umieścić taką ilość przygotowanej próbki wody, by zawartość w niej N_{NO3} mieściła się w granicach 0,002 –0,05 mg. Do próbki dodać 2 –3 krople 0,5% roztworu wodorotlenku sodu i 1 cm^3 0,5% roztworu salicylanu sodu. Zawartość parownicy odparować do sucha na łaźni wodnej, pozostawić do ostygnięcia. Zwilżyć suchą pozostałość za pomocą 1 cm^3 kwasu siarkowego (VI) (kwas należy rozprowadzić po ściankach parownicy w miejscach pokrytych osadem). Próbkę inkubować przez 10 minut, a dalej rozcieńczyć 20 cm^3 wody destylowanej. Do próbki dodać 7 cm^3 alkalicznego roztworu winianu sodu i potasu (tj.: 400 g NaOH i 60 g winianu sodu i potasu rozpuścić w wodzie destylowanej, ostudzić i rozcieńczyć do objętości 1 dm^3 wodą destylowaną, dokładnie wymiesza). Całość przenieść ilościowo do kolby miarowej, uzupełnić wodą destylowaną do kreski i dokładnie wymieszać. Oznaczać absorbancję przy długości fali λ = 436 nm, stosując odpowiednią kuwetę, a jako odnośnik zastosować próbkę kontrolną (przygotowaną jak pierwszy wzorzec).

Zawartość azotu azotanowego (V) w badanej próbce należy odczytać z przygotowanej wcześniej krzywej kalibracyjnej, stanowiącej zależność zmierzonej absorpcji [AU] od ilości azotu azotanowego w próbce [mg].

Stężenie azotu azotanowego w wodzie obliczyć stosując poniższy wzór:

$$\mathbf{X= a * 1000 / V\ mg/dm^3\ N_{NO3}}$$

gdzie:

a - ilość azotu azotanowego w próbce określona na podstawie krzywej kalibracyjnej [mg]

V – objętość próbki wody użytej do oznaczania [cm^3] [9].

Gotowy test do kolorymetrycznego oznaczania azotanów (wg instrukcji ze strony: http://www.perfectwater.com.pl/instrukcje/Testoval%20AZOTANY%20instrukcja.pdf)

Na rynku dostępne są gotowe testy do kolorymetrycznego oznaczania azotanów. Oznaczenie można wykonywać w zakresie od 0 do 20 mg/l NO_3^-. Testy te są niezwykle przydatne, ponieważ skracają całkowity czas pomiaru do kilku minut [10].

Wykonanie oznaczenia z wykorzystaniem gotowego zestawu odczynników (http://www.perfectwater.com.pl/instrukcje/Testoval%20AZOTANY%20instrukcja.pdf)

Szklaną probówkę napełnić badaną wodą do górnej podziałki o wartości 10 ml. Następnie dodać dwie czubate miarki (łyżeczka czerwona) odczynnika A oraz dwie pełne łyżeczki odczynnika B. Probówkę natychmiast zatkać korkiem i obracać probówkę przez 60 sekund (obracać ok. 30 razy probówką –korkiem w dół i do góry). Nie wstrząsać! Po upływie 1 minuty zamkniętą probówkę pozostawić na 6-minutową inkubację. Po tym czasie z kasetki kolorymetrycznej (dołączonej do zestawu) wyjąć kwadratowy pojemniczek, napełnić go wodą uprzednio wymieszaną z odczynnikami A i B, po czym pojemnik włożyć z powrotem do kasetki kolorymetrycznej (w celu porównania barw i odczytania wyniku)- w tym celu kasetkę ustawić pod światło lub na białym tle. Barwę ze środkowego pola należy porównać z polami zewnętrznymi, które oznaczone są różnymi wartościami. Wynikiem przeprowadzonego oznaczenia będzie wartość z pola zewnętrznego i najbardziej zbliżonego barwą do barwy pola środkowego [10].

W przypadku, gdy podczas przygotowywania próbki wody z odczynnikami w probówce pojawi się barwa mocno czerwona lub zmętnienie próbki oznacza to, że zawartość azotanów w badanej próbce przekracza zakres pomiarowy przyrządu [10]. W celu oznaczenia próbki należy postąpić następująco:

probówkę należy przemyć wodą destylowaną, po czym napełnić ją do wysokości 1 ml (na podziałce probówki) badaną próbką wody. Całą próbkę uzupełnić do poziomu 10 ml wodą destylowaną, po czym dodać odczynniki A i B (w ilości jak wyżej). Wszystkie pozostałe czynności wykonywać w identyczny sposób jak opisano powyżej [10]. W przypadku występowania w próbce ilości azotanów przekraczających zakres pomiarowy przyrządu wynik pomiaru należy pomnożyć przez liczbę 10 (wówczas oznaczy się właściwą zawartość azotanów w badanej próbce wody) [10].

Zespół wstrzykowych analizatorów przepływowych do równoległego oznaczania azotynów i azotanów (zestaw firmy MLE)

Oprócz gotowych zestawów odczynników na rynku dostępne są specjalnie zaprojektowane analizatory wykorzystywane do równoległego oznaczania azotynów i azotanów w próbce. Analizatory mają konstrukcję modułową i kompaktową, wyposażone są w ośmioportowe zawory wstrzykowe z dwiema pętlami o różnych pojemnościach oraz sześciokanałowe pompy perystaltyczne i fotometry z dwoma sensorami. Cała zaawansowana konstrukcja analizatora zapewnia dużą stabilność sygnału analitycznego. Wstrzykowe analizatory przepływowe pozwalają na oznaczenie w prosty, a zarazem równoległy sposób stężenia azotanów i azotynów mieszczące się w zakresie od 0,2 mg/L $N\text{-}NO_2$ i $N\text{-}NO_3$.

Zasada metody oznaczania azotynów polega na tworzeniu soli diazowej, która powstaje w wyniku reakcji azotynów z sulfanilamidem. Sól diazowa ulega sprzężeniu z N-(1-naftylo-)-etylenodiaminą w wyniku czego powstaje barwnik azowy. Oznaczanie azotanów w próbce polega na ich wcześniejszym oddzieleniu od matrycy na membranie dializatora, a następnie redukcji w kolumnie kadmowej do azotynów. Reakcja zachodzi w środowisku buforu imidazolowego w pH=7,5. Azotyny oznaczane są w sposób opisany powyżej [12].

Próba fenoloftaleinowa na wykrywanie HNO_3 i jego soli [11].

Jony azotanowe NO_3^- odbarwiają fenoloftaleinę zabarwioną w kwasie siarkowym, z kolei sole kwasu azotowego przeprowadzają powyższą reakcję w obecności nadtlenku wodoru (H_2O_2). Wykorzystując tę zasadę możliwe jest oznaczanie śladowych zanieczyszczeń w kwasie siarkowym lub innych substancjach pochodzących od kwasu azotowego i azotynów, a oznaczenie można przeprowadzać w stosunku 1: 1500 000. Z wykorzystaniem tej próby możliwe jest również oznaczanie mniejszych zanieczyszczeń, co ujawnia się nie całkowitym, a częściowym odbarwieniem fenoloftaleiny [11].

Wykonanie:

1 g azotynu rozpuścić w 500 ml wody, a y otrzymanego roztworu pobrać 1 kroplę i wprowadzić do 100 ml stężonego kwasu H_2SO_4. Z tak zanieczyszczonego roztworu kwasu pobrać kolejne 4 ml (przed każdym pobraniem wytrząsnąć roztwór macierzysty) i dodać do nich 1 kroplę 0,05% alkoholowego roztworu fenoloftaleiny. Powstająca w próbce różowa barwa fenoloftaleiny znika po dodaniu 1 kropli 0,25% roztworu nadtlenku wodoru (H_2O_2) [11].

Stężony roztwór nadtlenku wodoru może i bez pomocy azotynu odbarwić fenoloftaleinę (np. kropla 15% H_2O_2 odbarwia ją po 2 godzinach) dlatego ważne jest dobranie takich rozcieńczeń nadtlenku wodoru, które nie mogą samodzielnie przeprowadzić opisanej reakcji. Czułość opisanej próby fenoloftaleinowej na wykrywanie kwasu HNO_3 i jego soli wzrasta dzięki zastosowaniu w doświadczeniu H_2O_2. W tym celu najlepiej przygotowywać odczynnik do wykrywania śladowych

zanieczyszczeń HNO_3 i jego soli w H_2SO_4 wg przepisu: 50 ml 0,05% alkoholowego roztworu fenoloftaleiny zmieszać z 1 kroplą perhydrolu. Dzięki temu przeprowadzona próba jest czulsza od niespecyficznej próby dwufenyloaminowej, ponieważ 1 kropla odczynnika (odbarwienie) może wykryć w obj. 4 ml kwasu siarkowego około 0,00005% HNO_3 lub jego soli. Niestety powyższe oznaczenie nie może być wykorzystywane do oznaczania azotynów i azotanów w substancjach zabarwiających stężony kwas siarkowy [11].

Oznaczanie azotynów i azotanów (wg Garbuliński T., 1955)

- Oznaczanie azotynów: do 4-5 ml chemicznie czystego roztworu kwasu siarkowego dodać 1 kroplę 0,05% alkoholowego roztworu fenoloftaleiny. W wyniku reakcji w próbce pojawi się różowe zabarwienie. Następnie do zabarwionej próbki kwasu siarkowego dodać kilka kropli substancji badanej na zawartość azotynów. Barwa w próbce znika po dodaniu 1 kropli 0,25% H_2O_2.

Jeżeli barwa w próbce zniknie przed dodaniem nadtlenku wodoru oznacza to, że w badanej substancji obecne są azotany [11].

- Oznaczanie azotanów: do 4-5 ml chemicznie czystego kwasu siarkowego znajdującego się w probówce dodać 1 kroplę 0,05% alkoholowego roztworu fenoloftaleiny z dodatkiem perhydrolu (tj.: 1 kropla perhydrolu w 50 ml fenoloftaleiny). Kwas zmienia zabarwienie na różowe, które znika po dodaniu do próbki kilku kropli próbki zawierającej w swoim składzie azotany (dodatek nadtlenku wodoru rozszerza zakres czułości próby na azotany) [11].

Jeżeli chcemy oznaczyć azotyny lub azotany w zanieczyszczonym kwasie siarkowym możliwe jest przeprowadzenie próby bezpośrednio na próbce zanieczyszczonego kwasu (nie jest konieczne stosowanie chemicznie czystego kwasu). Wówczas do 5 ml kwasu należy dodać 1 kroplę 0,05% alkoholowego roztworu fenoloftaleiny oraz 1 kroplę 0,25% roztworu H_2O_2. Większe stężenia azotanów w kwasie siarkowym blokują powstawanie różowego zabarwienia fenoloftaleiny. W przypadku obecności w próbce azotanów i azotynów pojawiające się w próbce zabarwienie można usunąć dodatkiem nadtlenku wodoru [11].

Autor: Lidia Koperwas

Literatura:

[1]. Murawa D., Banaszkiewicz T., Majewska E., Błaszczuk B., Sulima J., 2008. Zawartość azotanó (III) i (V) w wybranych gatunkach warzyw i ziemniakach dostępnych w handlu w Olsztynie w latach 2003-2004. BROMAT. CHEM. TOKSYKOL. – XLI, 2008, 1, str. 67–71. http://www.ptfarm.pl/pub/File/wydawnictwa/b_2008/1_2008/Artykul%2010%20Bromatologia%201-2008.pdf

[2]. Grudziński I.P., 1998. Effect of nitrates and nitrites of small intestine. ROCZN.PZH. 1998, 49, 321-330.

http://www.google.pl/books?hl=pl&lr=&id=UWLSBa8tPYkC&oi=fnd&pg=PA321&dq=azotany+i+azotyny+w+%C5%BCywno%C5%9Bci&ots=Cxr8zRwMqF&sig=i2um3jEvClKxxWcacZcSxlhkdUo&redir_esc=y#v=onepage&q=azotany%20i%20azotyny%20w%20%C5%BCywno%C5%9Bci&f=false

[3]. Śmiechowska M., Przybyłowski P., 1999. Zawartość azotanów (V) i (III) w racjach pokarmowych studentów wyższej szkoły morskiej w Gdyni. ROCZ.PZH, 1999,NR 4, 385-390. http://books.google.pl/books?id=mHlhSpqkIi4C&pg=PA390&lpg=PA390&dq=azotany+i+azotyny+w+%C5%BCywno%C5%9Bci&source=bl&ots=w45k8jfwFX&sig=ujKNBaixUZDcPnTHnIh7XBrpI74&hl=pl&sa=X&ei=b0lfVPzxJsXsaMjOgcgF&ved=0CEgQ6AEwBzgK#v=onepage&q=azotany%20i%20azotyny%20w%20%C5%BCywno%C5%9Bci&f=false

[4]. Biegańska-Marecik R., Walkowiak-Tomczak D., Radziejewska-Bubzdela E., 2008. Zmiany zawartości azotanó (V) i (III) w szpinaku mało przetworzonym, pakowanym i przechowywanym w atmosferze modyfikowanej. ŻYWNOŚĆ. Nauka. Technologia. Jakość, 2008, 4 (59), 251 – 260. http://www.pttz.org/zyw/wyd/czas/2008,%204%2859%29/29_Bieganska.pdf

[5]. Gierak A., Leboda R., 1999. Analiza azotanów i bromianów powstających podczas dezynfekcji wody ozonem. Ochrona Środowiska, (4)75, 1999. http://www.os.not.pl/docs/czasopismo/1999/Gierak_4-1999.pdf

[6]. Sokołowska M., Włodek L., 2001. Dobre i złe strony tlenku azotu. Artykuł poglądowy. Folia Cardiol. 2001, tom 8, nr 5, 467–477 Copyright © 2001 Via Medica ISSN 1507–4145. http://czasopisma.viamedica.pl/fc/article/viewFile/24687/19754

[7]. Jaiswal M., LaRusso N.F.,Gores G.J., 2001. Nitric oxide in gastrointestinal epithelial cell carcinogenesis: linking inflammation to oncogenesis. American Journal of Physiology, Gastrointestinal and Liver Physiology. http://ajpgi.physiology.org/content/281/3/G626

[8]. http://www.wbns.uksw.edu.pl/sites/default/files/Cw_7_oznaczanie_anionow.pdf

[9]. Kolorymetryczne oznaczanie azotanów, fluorków i fosforanów. Instrukcja do ćwiczeń opracowana w Katedrze Chemii Środowiska Uniwersytetu Łódzkiego. http://www.chemia.uni.lodz.pl/kchs/index_pliki/Dokumenty/4.pdf

[10]. http://www.perfectwater.com.pl/instrukcje/Testoval%20AZOTANY%20instrukcja.pdf

[11]. Garbuliński T., 1955. Wykrywanie śladowych azotynów i azotanów przy użyciu fenoloftaleiny, nadtlenku wodoru i kwasu siarkowego. Notatki laboratoryjne. Roczniki Chemii 29, 1109 (1955). http://www.tadeusz-garbulinski.wroclaw.pl/files/002-55.pdf

[12].http://cctw.gig.eu/cscore/files/aparatura_cctw/wyposazenie_SC/Przebudowa%20zestawu%20analizatorow%20FIA_SC_opis.pdf

http://laboratoria.net/artykul/22590.html
Informacje dnia: Tak klimat uderza w nasze zdrowie Ludzkie ciało z termostatem Zanim kupisz przeczytaj skład Lato z komarami, swędzące lato Polskie dzieci z szansą na refundację leczenia białaczki Powstał światłowodowy "most czasu" Tak klimat uderza w nasze zdrowie Ludzkie ciało z termostatem Zanim kupisz przeczytaj skład Lato z komarami, swędzące lato Polskie dzieci z szansą na refundację leczenia białaczki Powstał światłowodowy "most czasu" Tak klimat uderza w nasze

zdrowie Ludzkie ciało z termostatem Zanim kupisz przeczytaj skład Lato z komarami, swędzące lato Polskie dzieci z szansą na refundację leczenia białaczki Powstał światłowodowy "most czasu"

Partnerzy