

ANNA MARKOWSKA, ALICJA KOTKOWSKA, WIESŁAWA FURMANEK,
LUCYNA GACKOWSKA, BARBARA SIWEK, ELŻBIETA KACPRZAK-STRZAŁKOWSKA,
ANNA BŁOŃSKA

OCENA ZAWARTOŚCI AZOTANÓW I AZOTYNÓW W WARZYWACH POCHODZĄCYCH Z TERENU WOJEWÓDZTWA ŁÓDZKIEGO

ESTIMATION OF CONTENTS OF NITRATES AND NITRITES
IN VEGETABLES FROM THE PROVINCE OF ŁÓDŹ

Z Centralnego Ośrodka Badawczo-Rozwojowego Przemysłu Gastronomicznego
i Artykułów Spożywczych – Centralne Laboratorium Jakości
Kierownik: dr A. Markowska

Zbadano zawartość azotanów i azotynów w wybranych warzywach zebranych latem i jesienią 1993 r. Próbkę warzyw pobierano bezpośrednio u producentów z miejscowości położonych w obrębie miasta Łodzi i na obrzeżach województwa łódzkiego.

Chemizacja wszystkich dziedzin życia między innymi produkcji i przetwórstwa żywności, zrodziły problem zanieczyszczenia produktów spożywczych substancjami niekorzystnie wpływającymi na organizm człowieka. Należą do nich azotany i azotyny, które mogą być celowo dodawane do żywności, jako substancje konserwujące, a także przedostawać się do żywności z otaczającego środowiska jako niezamierzone zanieczyszczenia. Warzywa i ich przetwory są głównym źródłem azotanów i azotynów w całodziennym pożywieniu człowieka. *Stasiak* [6] podaje, że około 75% spożywanych azotanów pochodzi z warzyw. Według danych autorów amerykańskich [1] ocenia się, że warzywa dostarczają ponad 80% azotanów występujących w całodziennym pożywieniu. Azotany są głównym źródłem azotynów powstających w organizmie w wyniku redukcji przy udziale mikroorganizmów przewodu pokarmowego, a zwłaszcza jamy ustnej [1, 4, 5]. Należy zaznaczyć, że szkodliwe są głównie azotyny. Związki te pobrane z pożywieniem w nadmiernych ilościach mogą u niemowląt wywołać methemoglobinemię. Nie można także pominąć ich udziału w wytwarzaniu nitrozoamin, związków o działaniu rakotwórczym [2, 3, 5].

Zawartość azotanów w płodach rolnych jest zależna od gatunku rośliny, jej czynników genetycznych i środowiskowych oraz stosowania praktyk rolniczych. Przyczyną obecności azotanów w warzywach jest nadmierne stosowanie nawozów mineralnych (sole amonowe, saletra, mocznik). Istotny wpływ na stopień kumulacji tych związków w roślinach ma również typ gleby, jej pH, wilgotność, zawartość mikroelementów oraz pora zbioru [7]. Dla przykładu gleba torfiasta, stosowana najczęściej w uprawach szklarniowych, przyczynia się do kumulowania znacznych ilości azotanów w warzywach na niej uprawianych.

W niniejszej pracy zbadano zawartość azotanów i azotynów w płodach rolnych pochodzących z terenów w aglomeracji łódzkiej. Celem badań była ocena zanieczyszczenia tymi związkami spożywanych warzyw. Przenosząc rozważania z zakresu ochrony środowiska na teren województwa łódzkiego trzeba stwierdzić, że działalność ta jest szczególnie utrudniona, co spowodowane jest głównie specyficznym położeniem i zagospodarowaniem terenu.

Jest to województwo o powierzchni 1523 km², co stanowi tylko 0,5% powierzchni kraju, wykazujące największą gęstość zaludnienia 746 osób na km², sześciokrotnie większą od średniej krajowej, z odsetkami ludności miejskiej rzędu 92%.

Rozwój gospodarczy i rosnąca urbanizacja województwa łódzkiego powoduje wzrastającą degradację zasobów środowiska naturalnego. Ma to szczególnie wpływ na zanieczyszczenie wody, powietrza i gleb, a co za tym idzie, również płodów rolnych.

MATERIAŁ I METODYKA

Do badań wybrano warzywa powszechnie spożywane: cebulę, kapustę, marchew, ogórki, pietruszkę, pomidory, por, sałatę, seler, ziemniaki. Próbkę pobierano bezpośrednio u producentów z miejscowości położonych w obrębie miasta Łodzi i na obrzeżach województwa łódzkiego. Badania przeprowadzono latem i jesienią 1993 r. Przebadano ogółem 304 próbki warzyw.

Zawartość azotanów i azotynów oznaczano metodą opartą na reakcji *Griessa* w modyfikacji do badań żywności.

Zasada oznaczania azotanów i azotynów oparta jest na spektrofotometrycznym pomiarze barwy w wyniku reakcji azotynów z kwasem sulfanilowym i chlorowodorkiem N-(1-Naftyl) etylenodiaminy w środowisku kwasu octowego. Azotany oznaczano po uprzedniej redukcji do azotynów na kolumnie wypełnionej kadmem. Natężenie barwy oznaczano przy długości fali 520 nm na spektrofotometrze UV/VIS Unicam 8625.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Wyniki badań zawartości azotanów i azotynów w wybranych warzywach przedstawiono w tabelach I–VI.

W Dzienniku Ustaw Nr 104 z dnia 4 listopada 1993 roku opublikowano rozporządzenie Ministra Zdrowia i Opieki Społecznej z dnia 8 października 1993 roku w sprawie najwyższych dopuszczalnych pozostałości w środkach spożywczych środków chemicznych stosowanych przy uprawie, ochronie, przechowywaniu i transporcie roślin. W rozporządzeniu warzywa podzielono na kilka grup o różnej dopuszczalnej zawartości azotanów (mg NaNO₃/kg).

Do warzyw o najwyższej dopuszczalnej zawartości azotanów 2000 mg NaNO₃/kg zaliczono sałatę, rzodkiewkę, buraki, rzepę, kalarepę, koper i szpinak. Natomiast kapusta i szczypior charakteryzują się niższą dopuszczalną zawartością azotanów, tj. 1000 mg NaNO₃/kg. Marchew, pietruszka, czosnek, ogórek, kalafior, por, seler mogą osiągnąć najwyższą dopuszczalną zawartość azotanów do 500 mg NaNO₃/kg, a w granicach do 250 mg NaNO₃/kg powinny mieścić się takie warzywa jak pomidor, ziemniak, cebula, papryka, fasola.

Analizując dane dotyczące zawartości azotanów w warzywach zamieszczonych w tabeli I można zauważyć, że większość przebadanych warzyw charakteryzuje się wyższą zawartością azotanów niż wartości dopuszczalne.

Na 30 przebadanych próbek sałaty w 21 próbkach stwierdzono od 500 do 2000 mg NaNO_3/kg . 5 próbek przewyższało dopuszczalną zawartość, maksymalna wartość wynosiła 4124,8 mg NaNO_3/kg .

Natomiast na 30 przebadanych próbek kapusty w 27 próbkach stwierdzono zawartość do 1000 mg NaNO_3/kg , a w 3 próbkach powyżej tej wartości. Najwyższa wartość wynosiła 4834,5 mg NaNO_3/kg .

Znacznie gorzej przedstawiają się wyniki dotyczące zawartości azotanów oznaczanych w marchwi i pietruszce. Na 35 przebadanych próbek marchwi aż w 14 stwierdzono przekroczenie dopuszczalnej zawartości 500 mg NaNO_3/kg , osiągając najwyższą wartość 3442,8 mg NaNO_3/kg produktu. Natomiast w przypadku pietruszki na 29 przebadanych próbek aż 20 przekroczyło górną dopuszczalną granicę zawartości azotanów 500 mg NaNO_3/kg . Również niekorzystne wyniki przedstawiają się w przypadku selera. Aż 12 próbek na 29 przebadanych przekroczyło górną granicę 500 mg NaNO_3/kg .

Warzywami, dla których dopuszczalną zawartość azotanów ustalono na poziomie 250 mg NaNO_3/kg są pomidor, ziemniak i cebula. Analizując dane zawarte w tabeli I stwierdzono, że dla cebuli i pomidorów zawartość azotanów, z wyjątkiem jednej próbki cebuli, mieszczą się w granicy dopuszczalnej wartości 250 mg NaNO_3/kg . Natomiast dla ziemniaków, połowa przebadanych próbek (14 próbek na 30 przebadanych) przekroczyła dopuszczalną wartość 250 mg NaNO_3/kg . Wartość maksymalna jest bardzo wysoka jak dla tego produktu i wynosi 849,7 mg NaNO_3/kg produktu.

W tabeli II zawarte są dane dotyczące poziomu azotynów (mg NaNO_2/kg produktu) w przebadanych warzywach surowych. Z danych wynika, że ich wartość jest mniej więcej równomiernie rozmieszczona w poszczególnych przedziałach.

Poziom powyżej 4 mg NaNO_2/kg osiągnęły tylko 3 próbki sałaty na 30 przebadanych. Inne warzywa jak kapusta, marchew, pietruszka, seler osiągnęły wartości maksymalne w przedziale od 2 mg NaNO_2/kg do 4 mg NaNO_2/kg produktu.

W przypadku cebuli (32 próbki), pora (29 próbek), ziemniaków (30 próbek) wartości maksymalne mieszczą się w przedziale od 1 mg NaNO_2/kg do 2 mg NaNO_2/kg .

Natomiast pomidory osiągnęły wartości maksymalne (17 próbek na 32 przebadane) w przedziale 0,0 do 0,5 mg NaNO_2/kg . Wartość największa równa się 0,31 mg NaNO_2/kg produktu.

Nie stwierdzono obecności azotynów w 15 przebadanych próbkach pomidorów na 32 pobrane próbki.

W przypadku marchwi i ogórków w 6 próbkach na 28 przebadanych (ogórki) i 35 przebadanych (marchew) nie wykryto azotynów. Również nie stwierdzono obecności azotynów w 6 próbkach selera (29 próbek pobranych) i 6 próbkach ziemniaków (30 próbek pobranych). Jedynie w 2 próbkach pora (29 przebadanych) i 2 próbkach sałaty (30 próbek przebadanych) nie stwierdzono zawartości azotynów.

Pobierając próbki warzyw, starano się pobierać je z obrzeży województwa miejskiego i z miejscowości położonych blisko granicy miasta. Wyniki badań przedstawiono w tabelach III–VI.

Analizując dane zawarte w tabelach III i IV można stwierdzić, że generalnie wyższe wartości azotanów występują na terenie obrzeży miasta. Tak dzieje się w przypadku

Tabela I. Zawartość azotanów w warzywach (mg NaNO₃/kg produktu)
 Contens of nitrates in vegetables (mg NaNO₃/kg of product)

Lp.	Nazwa produktu	Liczba próbek	Poziom NaNO ₃ (mg NaNO ₃ /kg produktu)							Zakres	Średnia
			50	50-250	250-500	500-1 000	1 000-2 000	2 000-4 000	4 000		
1	Cebula	32	1	30	1	-	-	-	-	43,9-241,4	117,9
2	Kapusta	30	1	13	9	4	2	-	1	21,9-4834,5	557,8
3	Marchew	35	3	13	7	11	-	1	-	21,9-3442,8	422,2
4	Ogórki	28	10	15	3	-	-	-	-	21,9-446,8	115,0
5	Pietruszka	29	-	7	2	13	3	4	-	117,2-3149,8	918,4
6	Pomidory	32	26	6	-	-	-	-	-	7,3-197,8	41,2
7	Por	29	1	3	9	7	7	2	-	36,6-2710,3	836,5
8	Salata	30	-	2	1	10	11	3	2	212,4-4124,8	1389,0
9	Seler	29	6	8	3	5	5	2	-	14,6-2600,4	334,8
10	Ziemniaki	30	1	15	13	1	-	-	-	7,3-849,7	268,1

Tabela II. Zawartość azotynów w warzywach (mg NaNO₂/kg produktu)
 Contens of nitrites in vegetables (mg NaNO₂/kg of product)

Lp.	Nazwa produktu	Liczba próbek	Poziom NaNO ₂ (mg NaNO ₂ /kg produktu)						Zakres	Średnia
			0,0	0,0-0,5	0,5-1,0	1,0-2,0	2,0-4,0	4,0		
1	Cebula	32	5	7	15	5	-	-	0,0-1,21	0,49
2	Kapusta	30	4	4	3	12	7	-	0,0-3,42	1,34
3	Marchew	35	6	-	8	15	6	-	0,0-3,82	1,18
4	Ogórki	28	6	20	2	-	-	-	0,0-0,52	0,25
5	Pietruszka	29	1	6	11	7	4	-	0,0-3,22	1,09
6	Pomidory	32	15	17	-	-	-	-	0,0-0,31	0,11
7	Por	29	2	16	9	2	-	-	0,0-1,21	0,47
8	Salata	30	2	7	9	3	6	3	0,0-6,30	1,47
9	Seler	29	6	13	3	6	1	-	0,0-2,22	0,59
10	Ziemniaki	30	6	21	2	1	-	-	0,0-1,10	0,31

W Polsce, podobnie jak w wielu krajach, najczęściej są poddawane obróbce radiacyjnej przyprawy, suszone grzyby oraz suszone warzywa, ze względu na znaczny stopień zanieczyszczenia mikrobiologicznego. Może ono powodować niekorzystne zmiany sensoryczne w produktach spożywczych, skracać ich trwałość oraz stanowić zagrożenie dla zdrowia konsumenta [7, 12].

Na zlecenie przemysłu rolno-spożywczego w Doświadczalnej Stacji Radiacyjnego Utrwalania Płodów Rolnych następujące artykuły: lubczyk, tymianek, kminek, cząber, seler (natka), papryka czerwona i zielona, zanieczyszczone mikrobiologicznie, poddano działaniu promieniowania elektronowego.

Po próbie radiacyjnej uzyskano znaczne obniżenie wyjściowego poziomu zanieczyszczenia (tabela III).

Tabela III. Radiacyjna dekontaminacja przypraw i suszonych warzyw
Radiation decontamination of spices and dry vegetables

Produkt	Ogólna ilość drobnoustrojów w 1 g	
	Poziom wyjściowy	Po napromienieniu dawką 8 kGy
Lubczyk	6 000 000	2 000
Tymianek	150 000	300
Kminek	110 000	40
Cząber	140 000	100
Seler (natka)	150 000	100
Papryka (czerwona)	800 000	100
Papryka (zielona)	900 000	100

Ogółem w ostatnim okresie napromieniowano 3000 kg przypraw, 1500 kg suszonej pieczarki oraz 500 kg suszonych warzyw.

Obecnie metoda radiacyjna ma szansę być metodą z wyboru, ponieważ inne metody dekontaminacji takie jak np. ozonowanie, wysokie ciśnienie hydrostatyczne czy ekstruzja są mało skuteczne albo zmieniają własności sensoryczne przypraw [8].

W. Migdał

FOOD IRRADIATION

Summary

A worldwide standard on food irradiation was adopted in 1983 by Codex Alimentarius Commission of the Joint Food Standard Programme of the Food and Agriculture Organization (FAO) of the United Nations and the World Health Organization (WHO). As a result, 41 countries have approved the use of irradiation for treating one or more food items and the number is increasing.

Generally, irradiation is used to: food loses, food spoilage, disinfestation, safety and hygiene.

The number of countries which use irradiation for processing food for commercial purposes has been increasing steadily from 19 in 1987 to 33 today.

In the frames of the national programme on the application of irradiation for food preservation and hygienization an experimental plant for electron beam processing has been established in

Institute of Nuclear Chemistry and Technology. The plant is equipped with a small research accelerator Pilot (19MeV, 1 kW) and an industrial unit Elektronika (10MeV, 10 kW).

On the basis of the research there were performed at different scientific institutions in Poland, health authorities have issued permissions for irradiation for: spices, garlic, onions, mushrooms, potatoes, dry mushrooms and vegetables.

PIŚMIENNICTWO

1. Codex Alimentarius, tom XV, 1984. – 2. Food Irradiation, a technique for preserving and improving the safety of food. WHO, Geneva, 1988. – 3. GIS-EŻ-4431-Sd-32/87, Główny Inspektorat Sanitarny, 1987. – 4. GIS-EŻ-4431-Sd-2/90, Główny Inspektorat Sanitarny, 1990. – 5. GIS-EŻ-4431-Sd-3/90, Główny Inspektorat Sanitarny, 1990. – 6. ZPU-4434-Og.-12/LR/95, Główny Inspektorat Sanitarny, 1995. – 7. IAEA-TECDOC-639, Irradiation of spices, herbs and other vegetable seasonings. IAEA. Vienna, 1992. – 8. *Kostrzewa E.*: Metody sterylizacji przypraw. Seminarium IBPRS i IChTJ, Warszawa, 1995, 7. – 9. *Migdał W., Kosmał W., Malec-Czechowska K., Maciszewski W.*: Doświadczalna Stacja Radiacyjnego Utrwalania Płodów Rolnych. Post. Tech. Jądrow. 1992, 3-4, 189. – 10. *Migdał W., Waliś L., Chmielewski A.G.*: The Pilot Plant for Electron Beam Food Irradiation. Radiat. Phys.Chem., 1993, 42, 567.
11. *Migdał W., Stachowicz W.*: The Pilot Plant for Electron Beam Processing. Soz. Ep. Hefse. 1993, 16, 182. – 12. *Nowakowska B.*: Mikrobiologiczna jakość przypraw i problemy z tym związane. Seminarium IBPRS i IChTJ, Warszawa, 1995, 1. – 13. Raport Komitetu Ekspertów FAO/IAEA/WHO, Raport techniczny nr 659. WHO. Geneva, 1981. – 14. Summary Report. Eleventh Meeting of the International Consultative Group on Food Irradiation (ICGFI), IAEA, Vienna, 1995.

Dn. 1995.05.26

03-195 Warszawa, ul. Dorodna 16.