

JÓZEF SZYM CZAK, ANNA PRESCHA

ZAWARTOŚĆ AZOTANÓW I AZOTYNÓW W WARZYWACH RYNKOWYCH WE WROCŁAWIU W LATACH 1996-1997

CONTENT OF NITRATES AND NITRITES IN MARKET VEGETABLES IN WROCLAW IN THE YEARS 1996-1997

Katedra i Zakład Bromatologii
Akademia Medyczna we Wrocławiu
50-140 Wrocław, pl. Nankiera 1
Kierownik: prof. Dr hab. J. Szymczak

Oznaczano zawartość azotanów i azotynów w warzywach pochodzących z handlu i nabywanych na terenie Wrocławia. Stwierdzono przekroczenie dopuszczalnej zawartości azotanów w badanych próbkach warzyw. Zawartość azotynów była niska.

WSTĘP

Warzywa, które stanowią dla człowieka bogate źródło witaminy C, β -karotenu, soli mineralnych i błonnika są w ostatnich latach coraz bardziej doceniane przez polskich konsumentów. Jak wynika z badań GUS przeprowadzonych w latach 1991-1996, roczne spożycie warzyw i ich przetworów w gospodarstwach domowych wzrosło od roku 1991 do 1995 ze 106 kg/osobę do 120 kg [16]. Ankiety dotyczące upodobań konsumentów prowadzone w latach 1995-1996 wykazały, że zmiany te głównie były efektem większej znajomości wartości odżywczej warzyw, w mniejszym zaś stopniu wynikały z poszerzenia asortymentu warzyw na rynku i ich relatywnie umiarkowanych cen [16].

Na tle zwiększenia konsumpcji warzyw ogromnego znaczenia nabiera obecność w nich szkodliwych azotanów i azotynów, gdyż warzywa stanowią główne źródło narażenia człowieka na działanie tych związków. Szacuje się, że 60-80% azotanów w całodziennym pożywieniu pochodzi z warzyw [3]. Intensyfikacja produkcji warzyw obserwowana w ostatnich kilkudziesięciu latach jest osiągnięta powszechnie poprzez zwiększanie dawek sztucznych nawozów azotowych w uprawach, czego efektem jest większa kumulacja azotanów w warzywach. Konsekwencją wzrostu popytu na tę grupę produktów żywnościowych jest masowa uprawa w okresie wiosennym w szklarniach i inspektach warzyw o krótkim okresie wegetacji (sałata, rzodkiewka), które charakteryzują się naturalną skłonnością do kumulowania znacznych ilości azotanów [24].

Skutki zdrowotne dużego pobrania z pożywieniem azotanów, a zwłaszcza 6-krotnie bardziej toksycznych azotynów, powstających z azotanów w procesach redukcji zachodzących w przechowywanych warzywach oraz w przewodzie pokarmowym człowieka pod wpływem mikroflory, zostały szeroko opisane. Najgroźniejsze z nich to: methemoglobinemia, anemia hemolityczna, niedokrwistość, uszkodzenie wątroby i nerek, uszkodzenie

moglobinemia, inaktywacja witaminy A, upośledzenie wchłaniania białka i tłuszczów, uszkodzenie niektórych struktur mózgu, zaburzenia czynności tarczycy [18, 22]. Szczególne zagrożenie toksycznym działaniem azotanów dotyczy niemowląt i małych dzieci, u których najszybciej dochodzi do methemoglobinemii [21, 22]. Tworzenie się z azotanów, szczególnie w kwaśnym środowisku żołądka, ale także w samych produktach żywnościowych, rakotwórczych N-nitrozoamin poszerza zakres niekorzystnych skutków wywieranych na organizm przez azotany i azotyny pobrane z żywnością [18, 21]. Do zmniejszenia skutków obecności azotanów i azotynów w spożywanej żywności przyczynia się urozmaicona dieta, pozwalająca uniknąć ewentualnego stałego dostarczania produktów o wysokiej zawartości azotanów, a przede wszystkim wzbogacenie diety w antyoksydanty, będące ważnymi czynnikami zapobiegającymi tworzeniu się nitrozoamin, a także znoszącymi mutagenne efekty ich działania [1, 18]. Najważniejsze z antyoksydantów to witaminy C, E, β -karoten, selen, kobalt. Stwierdzono, iż w obecności β -karotenu, witamin z grupy B czy taniny jon azotynowy nie jest zdolny do reagowania z drugorzędowymi aminami [1]. Dla produktów pochodzenia roślinnego zawierających witaminę C oblicza się tzw. wskaźnik AI będący stosunkiem zawartości witaminy C i azotanów, co pozwala ocenić, czy produkt ten może zmniejszać niebezpieczeństwo powstawania N-nitrozoamin [1].

Zawartości azotanów w warzywach zależą przede wszystkim od gatunku, chociaż bywają także różne dla odmian danego gatunku [10, 11, 24]. Sposoby uprawy warzyw, rodzaj gleby, nawożenie, wilgotność gleby i jej pH, poza tym warunki atmosferyczne i nasłonecznienie, osiągnięta dojrzałość w chwili zbioru, czas i warunki przechowywania istotnie wpływają na poziom azotanów i azotynów w nabywanych przez konsumentów warzywach, są więc wypadkową wpływu wszystkich tych czynników.

Zmniejszenie kumulacji azotanów w produktach roślinnych osiąga się stosując uprawy ekologiczne i odpowiednio zrównoważone nawożenie azotowe.

Celem niniejszej pracy była ocena zawartości azotanów oraz azotynów w wybranych warzywach rynkowych pochodzących z różnych punktów handlu we Wrocławiu w sezonach wiosennym i letnim w latach 1996–1997.

MATERIAŁ I METODY

Materiał do badań stanowiło 8 powszechnie spożywanych gatunków warzyw: kapusta, sałata, marchew, buraki, ogórek, pietruszka, rzodkiewka i ziemniaki, zakupionych w okresach od maja do września 1996 roku i od marca do września 1997 roku. Oznaczenia azotanów i azotynów przeprowadzono ogółem w 151 próbkach warzyw metodą kolorymetryczną opartą na reakcji *Griessa*, z redukcją azotanów do azotynów na kolumnie wypełnionej sproszkowanym kadmem [19]. Procedurę analityczną usprawniono przez zastosowanie pompy perystaltycznej zapewniającej jednakową prędkość wymywania eluatów z kolumny kadmowej. Próbkę warzyw myto wodą bieżącą i destylowaną, ziemniaki, buraki i marchew obierano ze skórki, Warzywa rozdrabniano na tarce z tworzywa sztucznego lub ucierano w móżdzierzu (sałata). Do oznaczeń stosowano naważki 1–10 g świeżo przygotowanego materiału.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Badane produkty reprezentowały 4 grupy warzyw o różnej dopuszczalnej zawartości azotanów ustalonej rozporządzeniem Ministra Zdrowia i Opieki Społecznej z 8.10.1993 r. [9]. Z grupy I warzyw o najwyższej dopuszczalnej zawartości azotanów

(2000 mg NaNO_3/kg świeżego produktu) zbadano sałatę, buraki i rzodkiewkę. Grupę II, o limicie azotanów wynoszącym 1000 mg/kg, reprezentowała kapusta. Marchew, pietruszka i ogórek zakwalifikowano do III grupy o dopuszczalnej zawartości azotanów 500 mg/kg. Ziemiaki umieszczone w IV grupie mogą zawierać do 250 mg NaNO_3/kg .

Wyniki oznaczeń azotanów i azotynów w poszczególnych gatunkach warzyw zebrano w tabeli I. W większości warzyw średnie zawartości azotanów nie przekraczały ustalonych limitów. W sałacie oraz rzodkiewce stwierdzono jednak przekroczenie dopuszczalnej zawartości o 34,2 i 25,3% wartości średnich. Skrajne najwyższe zawartości były w sałacie ponad dwukrotnie większe od limitu. Jak przedstawiono w tabeli II większe ilości od dopuszczalnego limitu zawierało 65% próbek sałaty, 82% próbek rzodkiewki oraz 36% próbek buraków. Wynika to z łatwości kumulowania azotanów w tych warzywach oraz - można przypuszczać - z obfitego nawożenia w krótkim okresie wegetacji.

Tabela I. Zawartość azotanów i azotynów w warzywach (mg/kg świeżego produktu)
The content of nitrates and nitrites in vegetables (mg/kg fresh matter)

Produkt	n	NaNO_3 \bar{x}	NaNO_3 SD	zakres wartości min-max	NaNO_2 \bar{x}	NaNO_2 max
Kapusta	33	561,16	458,77	30,4–1557,4	0,69	3,53
Marchew	20	242,99	226,19	28,8–838,2	0,90	3,53
Ogórki	24	255,19	259,94	28,6–1040,2	0,28	2,50
Buraki	14	1448,67	1015,72	461,4–3957,8	1,22	3,33
Pietruszka	9	299,52	314,53	32,2–791,6	0,27	1,77
Sałata	20	2687,23	1175,13	721,1–4674,2	2,47	9,38
Rzodkiewka	11	2505,59	657,05	1370,0–3235,9	2,90	10,50
Ziemiaki	20	142,85	118,39	32,2–588,3	0,32	1,65

Tabela II. Ilość prób warzyw w stosunku do maksymalnie dopuszczalnych zawartości NaNO_3
Number of samples of vegetables in relation to acceptable content of NaNO_3

Warzywo	Liczba próbek	Dopuszczalna zawartość mg NaNO_3/kg n.p.	Liczba próbek \geq dopuszczalnej zawartości	% próbek \geq dopuszczalnej zawartości
Sałata	20	2000	13	65%
Rzodkiewka	11		9	82%
Buraki	14		5	36%
Kapusta	33	1000	7	21%
Marchew	20	500	3	15%
Ogórki	24		2	8%
Pietruszka	9		3	33%
Ziemiaki	20	250	2	10%

Interesujący jest fakt, iż ustawodawstwa niektórych krajów dopuszczają znacznie wyższe zawartości azotanów w tych warzywach; np. w Austrii i Belgii nawet do 5000 mg/kg w warzywach liściastych [10]. Przedstawiony w tabeli III podział badanych prób na sezony zakupu pokazuje, iż wczesną wiosną sałata i rzodkiewka, a także ogórek pochodzące ze szklarni zawierały więcej azotanów niż warzywa z gruntu. Stosowanie do upraw szklarniowych gleb torfowych o intensywnej nitryfikacji wraz z nadmiernym nawożeniem stosunkowo nie wymagających, jeśli chodzi o azot, nowalijek powoduje niekorzystne gromadzenie się w nich azotanów [6].

Tabela III. Średnie zawartości azotanów w warzywach w różnych sezonach
Mean content of nitrates in vegetables in different seasons

	Warzywa gruntowe stare III-V.97 r.	Warzywa gruntowe młode V-IX.96 r. VI-IX.97 r.	Warzywa szklarniowe
Ziemniaki	100,82 ± 44,30 n=8	170,87 ± 144,29 n = 12	
Kapusta	129,19 ± 92,22 n = 10	752,08 ± 420,81 n = 23	
Marchew	212,72 ± 182,84 n = 9	267,15 ± 262,61 n = 11	
Pietruszka	299,52 ± 314,53 n = 9		
Buraki	1676,09 ± 1213,03 n = 8	1145,45 ± 655,21 n = 6	
Sałata		2262,44 ± 1176,86 n = 10	3112,02 ± 1175,13 n = 10
Ogórki		123,66 ± 64,84 n = 9	334,11 ± 301,34 n = 15
Rzodkiewka		1612,17 ± 351,00 n = 3	2840 ± 333,43 n = 8

Badane w ramach niniejszej pracy kapusta, marchew, ziemniaki, ogórki i pietruszka zawierały średnio około 50–60% dopuszczalnych zawartości azotanów co można ocenić pozytywnie pod względem żywieniowym. Kapusta i marchew są najpopularniejszymi warzywami w Polsce, nie uwzględniając ziemniaków, co wykazały analizy budżetów gospodarstw domowych w pierwszej połowie lat 90-tych [16]. Kapusta jako warzywo bogate w witaminę C i ponadto wskazujące dodatnią korelację pomiędzy zawartością azotanów a witaminą C jest wartościowym składnikiem diet, dostępnym i spożywanym przez cały rok, również jako kapusta kiszona [4, 16].

Zawartość azotanów w marchwi, często stosowanej w żywieniu małych dzieci, głównie w postaci soku i przecierów jest zagadnieniem istotnym ze względu na łatwość, z jaką to warzywo kumuluje azotany. Dla dzieci dopuszcza się maksymalną zawartość azotanów w warzywach na poziomie 250 mg NaNO₃/kg. Choć zawartość średnia w badanej przez nas marchwi była zadowalająca, to 15% prób przekroczyło limit dla dorosłych, zaś 25% – limit dla niemowląt i małych dzieci. Marchew kupowana wczesną wiosną, po zimowym przechowywaniu, wykazywała mniejszą zawartość średnią azo-

tanów w stosunku do marchwi pozyskiwanej latem, po zbiorze. Natomiast w kapuście przechowywanej przez zimę zmniejszenie zawartości azotanów w stosunku do kapusty młodej było bardzo duże (tabela III).

Ziemniaki, których spożycie szacuje się średnio 0,247 kg dziennie, mogłyby – w przypadku znacznego przekroczenia dopuszczalnych zawartości – stanowić istotne źródło azotanów w pożywieniu [3]. Limit pobrania dziennego (ADI) azotanów ustalony przez FAO/WHO na 5 mg NaNO_3/kg masy ciała odpowiada dla przeciętnego konsumenta o masie 60 kg pobraniu 300 mg azotanów na dzień. Wyniki z tabeli I odniesione do oszacowanej dawki dziennej dają średnie dzienne pobranie z ziemniaków odpowiednio 33,5 mg i 145,3 mg azotanów dla zawartości średniej i maksymalnej. Poziom azotanów w ziemniakach starych był o 41,5% niższy niż w młodych (tabela III).

Zawartości średnie wahały się od 0,28 mg NaNO_2/kg w ogórkach, do 2,90 mg/kg w rzodkiewce. Największe skrajne zawartości azotynów były wykrywane w warzywach szklarniowych, w rzodkiewce nawet 10,5 mg/kg i 9,38 mg/kg w sałacie i towarzyszyły wysokim zawartościom azotanów w tych próbach.

W przypadku kapusty, ziemniaków i warzyw korzeniowych najwięcej azotynów zawierały warzywa stare, w których powstawanie azotynów może być powodowane warunkami i czasem przechowywania przez zimę [13].

Bezpieczne dzienne pobranie azotynów z pożywienia ustalone przez FAO/WHO wynosi 0–0,2 mg NaNO_2/kg masy ciała, a dla warzyw przeznaczonych dla małych dzieci, kobiet ciężarnych i ludzi chorych Ministerstwo Zdrowia i Opieki Społecznej wraz z Instytutem Matki i Dziecka zalecają nie większą zawartość w produkcie niż 0,5 mg NaNO_2/kg [23]. Średnie zawartości azotynów w przebadanych warzywach, z wyjątkiem ogórków i pietruszki, znajdowały się powyżej tego limitu.

Zaprezentowane wyniki potwierdzają utrzymujące się nadal na wysokim poziomie zawartości azotanów a także azotynów w niektórych popularnych warzywach w porównaniu do badań z lat wcześniejszych [14]. Inni autorzy również stwierdzają nie zmieniony zasadniczo stan jakościowy warzyw pod względem obecności w nich azotanów i azotynów w ostatnich latach [4, 10, 20, 23]. Można z tego wnioskować, że wiedza na temat istniejących agrotechnicznych sposobów obniżenia zawartości azotanów jest wśród plantatorów wciąż niewystarczająca, a dążenie do korzystnych efektów ekonomicznych produkcji warzyw i brak nadzoru warunków uprawy często dominują nad jakością zdrowotną produktu.

W uprawie warzyw, poza surowcami przeznaczonymi do produkcji odżywek i przetworów dla dzieci, rzadko przestrzega się zasady zmierzającej do zmniejszenia zawartości azotanów i azotynów w produkcie.

J. Szymczak, A. Prescha

CONTENT OF NITRATES AND NITRITES IN MARKET VEGETABLES IN WROCLAW IN THE YEARS 1996–1997

Summary

The aim of analytical investigation included in this paper was the determination the nitrate and nitrite contents in 8 common vegetables: cabbage, carrot, parsley, potato, garden beet, cucumber, lettuce and radish in relation to the acceptable levels of nitrates.

The samples of vegetables were taken from detail shops in Wrocław in the years 1996–1997. A total of 151 samples of vegetables were analyzed. The nitrate and nitrite level was determined colorimetrically with sulfanilic acid after previous reduction of nitrates to nitrites by means of cadmium column. The acceptable values of nitrates were exceeded in 82% of the samples of radish and in 65% samples of lettuce. The smallest amount of samples with excess of the acceptable nitrate levels were found in potato, carrot and cucumber. It was found, that the nitrate content in the greenhouse vegetables: lettuce, cucumber and radish was greater than in the field vegetables. The potato, cabbage and carrot investigated after winter storage comprised lower content of nitrates than in freshly harvested.

Nitrite accumulation in investigated vegetables was low, but the highest concentrations were found in lettuce and radish from greenhouse.

PIŚMIENNICTWO

1. *Atanasova-Goranova V.K., Dimova P.I., Pevicharova G.T.*: Effect of food products on endogenous generation of N-nitrosamines in rats. *Br. J. Nutr.*, 1997, 78, 335.
2. *Bakr A.A., Ragaa A. Gawish*: Trials to reduce nitrate and oxalate content in some leafy vegetables. Interactive effects of the manipulating of the soil nutrient supply, different blanching media and preservation methods followed by cooking process. *J. Sci. Food Agric.*, 1997, 73, 169.
3. *Baryłko-Pikielna N., Tyszkiewicz S.*: Chemiczne skażenia żywności, stan i źródła. Ekspertyza PAN, 1991, 157.
4. *Borawska M., Omieljaniuk N., Markiewicz R., Kasialis A.*: Zawartość azotanów, azotynów i witaminy C w jadalnych i odrzucanych częściach wybranych warzyw. *Bromat. Chem. Toksykol.*, 1994, 1, 23.
5. *Borawska M., Omieljaniuk N., Rostkowski J., Otlog T., Hamid F.*: Zawartość azotanów i azotynów w wybranych warzywach i ziemniakach dostępnych w handlu Białegostoku w latach 1991–1992. *Roczn. PZH*, 1994, 1–2, 89.
6. *Buckman H.C., Brady N.C.*: Gleba i jej właściwości. PWRiL Warszawa, 1971, 330.
7. *Cieślak E.*: The effect of weather conditions on the level of nitrates in tubers of some potato varieties. *Pol. J. Food Nutr. Sci.*, 1995, 4/45, 1.
8. *Drews M.*: Nitrate content in head lettuce increases with shortage of light. *TASPO – Gartenbaumagazin*, 1996, 5:2, 50.
9. Dziennik Ustaw Nr 104, poz. 476 z dnia 4.11.1993r.
10. *Gajda J., Karlowski K.*: Zawartość azotanów w warzywach i ziemniakach 1987–1991. *Roczn. PZH*, 1993, 44, 301–307.
11. *Grzebelus D.*: Changes in nitrate content of red beet with growing time. *Folia Horticulture*, 1995, 7:2, 35.
12. *Gutezeit B., Scheunemann C.*: Late harvest of carrot is the most reliable remedy for high nitrate levels. *Gartenbaumagazin*, 1995, 3, 42.
13. *Hiller A., Skolimowska U., Grzelka M.*: Stan mikrobiologiczny a zawartość azotanów i azotynów w warzywach korzeniowych przechowywanych w okresie jesienno-zimowym i narażonych na przemarznięcie. *Bromat. Chem. Toksykol.*, 1987, 1, 1.
14. *Karlowski K., Bojewski J.*: Zawartość azotanów i azotynów w wybranych warzywach. *Roczn. PZH*, 1981, 5–6, 408.
15. *Kolbe H.*: Factors influencing the composition of potatoes. Part 4. Nitrate. *Kartoffelbau*, 1996, 47:7, 259.
16. *Kowrygo B., Sawicka B., Świstak E.*: Zmiany w spożyciu owoców i warzyw w Polsce w latach 90. *Żywność. Technologia. Jakość*, 1997, 3, 61.
17. *Międzobrodzka A., Sikora E., Cieślak E., Leszczyńska T.*: Nitrate and nitrite levels in carrot roots. *Nahrung*, 1993, 37, 41.

18. Ministerstwo Zdrowia i Opieki Społecznej. Kryteria Zdrowotne Środowiska. T. 5. Azotany, azotyny i związki N-nitrozowe. PZWL, Warszawa 1986.
19. Polska Norma. PN92/A-75112. Owoce, warzywa i ich przetwory. Oznaczanie zawartości azotanów i azotynów.
20. *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, 1–2, 81.
21. *Seńczuk W.*: Toksykologia. PZWL, Warszawa 1994, 384, 524.
22. *Szponar L., Kierzkowska E.*: Wpływ na stan zdrowia azotanów i azotynów zawartych w żywności. Żyw. Człow., 1982, 3–4, 103.
23. *Wawrzyniak A., Kwiatkowski S., Gronowska-Senger A.*: Ocena zawartości azotanów i azotynów oraz białka ogółem w wybranych warzywach uprawianych konwencjonalnie i ekologicznie. Roczn. PZH, 1997, 48, 179.
24. *Zalewski W.*: Zagadnienie występowania różnych form azotu w warzywach w związku a nawożeniem azotowym. Cz. 5. Warzywa o dużej zawartości NNO_3 – sałata, rzodkiewka. Bromat. Chem. Toksykol., 1972, 1, 18.

Otrzymano: 1998.06.10