

ANNA CZECH, ELŻBIETA RUSINEK

ZAWARTOŚĆ METALI CIĘŻKICH ORAZ AZOTANÓW I AZOTYNÓW W WYBRANYCH WARZYWACH Z REJONU LUBELSZCZYZNY

THE HEAVY METALS, NITRATES AND NITRITES CONTENT IN THE SELECTED VEGETABLES FROM LUBLIN AREA

Katedra Biochemii i Toksykologii
Akademia Rolniczej w Lublinie
20-934 Lublin, ul. Akademicka 13
Kierownik: prof. dr hab. J. Truchliński

Oznaczono zawartość ołowiu i kadmu oraz azotanów i azotynów w wybranych warzywach pochodzących z terenów ogródków działkowych: w centrum Lublina i poza miastem oraz z targowiska i supermarketu. W badanych próbkach warzyw nie stwierdzono przekroczenia dopuszczalnych zawartości ołowiu i kadmu. Większość warzyw pozyskanych z targowiska charakteryzowała się wyższym poziomem badanych metali ciężkich niż warzywa z obszarów potencjalnie nie zanieczyszczonych (ogródki działkowe poza Lublinem, supermarket). Przekroczenie dozwolonych limitów dla azotanów wystąpiło jedynie w rzodkiewce oraz szczyporze pochodzących z terenów działkowych w centrum Lublina oraz w szczyporze z supermarketu. Średnie zawartości azotynów w badanych warzywach były niewielkie i nie stanowiły zagrożenia dla organizmu człowieka.

Słowa kluczowe: warzywa, ołów, kadm, azotany, azotyny, zawartość metali ciężkich
Key words: vegetables, lead, cadmium, nitrates, nitrites, heavy metals content

WSTĘP

Do istotnych zanieczyszczeń chemicznych wprowadzanych do żywności należą azotany i azotyny, a także metale ciężkie. Pochodzą one z gleby (nawożenie), wody (ścieki, nawozy) oraz powietrza (pyły, spaliny). Głównym źródłem azotanów w diecie człowieka są warzywa, które dostarczają nawet do 87% ogólnej ilości wnoszonej z pożywieniem [1, 5, 11]. Stopień kumulacji tych związków w roślinach zależy m.in. od typu gleby, jej pH, wilgotności, zawartości mikroelementów oraz pory zbioru [2]. Same azotany są mało szkodliwe dla zdrowia, ale powstające z nich, w wyniku redukcji mikrobiologicznej, azotyny są wysoce toksyczne [1, 5, 8]. Warzywa są również znaczącym źródłem (40%) metali szkodliwych dla zdrowia: kadmu i ołowiu [12]. Wspólną cechą wymienionych metali jest zdolność do kumulacji w organizmie, a długi czas biologicznego półtrwania powoduje chroniczną toksyczność [4]. Dlatego celowym było przeanalizowanie zawartości kadmu i ołowiu oraz

ilości azotanów i azotynów w warzywach z rejonu Lubelszczyzny w zależności od miejsca pozyskania.

MATERIAŁ I METODY

Zbadano po 5 próbek świeżych warzyw: sałata, rzodkiewka, szpinak, szczypior oraz szczaw, które zakupiono i zebrano w maju 2004 roku. Warzywa pochodziły z: ogródki działkowe w centrum Lublina (ok. 100 m od trasy szybkiego ruchu), ogródki działkowe poza miastem (20 km od centrum Lublina, z dala od trasy szybkiego ruchu), targowisko (gospodarstwa indywidualne, uprawy gruntowe), supermarket (zaopatrzenie od producentów prywatnych, uprawy szklarniowe).

W badanych warzywach oznaczano zawartość azotanów i azotynów metodą kolorymetryczną opartą na reakcji *Griessa*, z redukcją azotanów do azotynów i wykorzystaniem bezpośredniej redukcji kadmem [7]. Pomiar absorbancji roztworów wzorcowych i badanych przeprowadzono na spektrofotometrze Helios Epsilon przy długości fali 538 nm. Zawartość ołowiu i kadmu oznaczono metodą atomowej spektrofotometrii absorpcyjnej (ASA). Przebadano łącznie 100 próbek warzyw. Oznaczenia wykonano w dwukrotnym powtórzeniu. Oceny stopnia zanieczyszczenia warzyw metalami ciężkimi dokonano opierając się na Rozporządzeniu Komisji (WE) Nr 466/2001, a dopuszczalne zawartości azotanów i azotynów określono zgodnie z Rozporządzeniem MZ [9, 13].

Uzyskane dane liczbowe poddano analizie statystycznej testem analizy wariancji jednoczynnikowej ANOVA, przyjmując poziom istotności 0,05.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

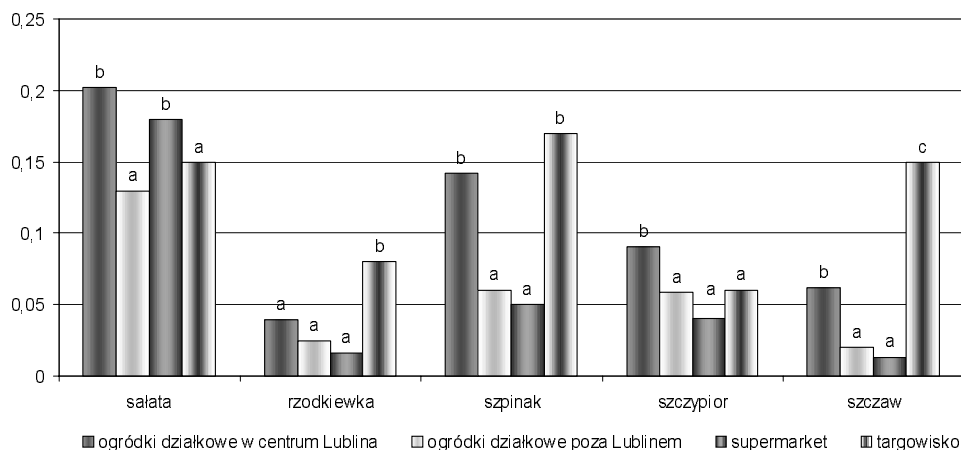
O wyborze próbek warzyw do badania zadecydowała powszechność uprawiania jak i ich wybiórcza zdolność kumulowania metali szkodliwych dla zdrowia: ołowiu i kadmu, a także azotanów i azotynów [4].

W tabeli I przedstawiono zawartość ołowiu i kadmu w wybranych warzywach z rejonu Lubelszczyzny. W próbkach warzyw pochodzących z terenów działkowych w centrum Lublina najwyższą średnią zawartość ołowiu stwierdzono w sałacie, natomiast niższą o około $80 \pm 10\%$ w rzodkiewce i szczawiu. Podobne tendencje zaobserwowano w warzywach zebranych na terenie ogródków działkowych poza miastem, a także zakupionych na targowisku. Nieco odmiennie rezultaty uzyskano w warzywach zakupionych w supermarkecie na terenie Lublina. Zawartość ołowiu w sałacie, szpinaku i szczawiu kształtowała się na zbliżonym poziomie ($0,16 \pm 0,02$ mg kg⁻¹ ś.m.) i była o około $55 \pm 10\%$ wyższa od ilości tego pierwiastka w rzodkiewce i szczypiorze (Tab. I). Średnia zawartość kadmu w warzywach z ogródków działkowych w centrum Lublina wahała się w granicach od $0,006$ mg kg⁻¹ ś.m. (dla szczypioru) do $0,027$ mg kg⁻¹ ś.m. (dla sałaty). Natomiast w warzywach działkowych zebranych poza miastem najwyższą zawartość tego pierwiastka zanotowano w szpinaku $0,022$ mg kg⁻¹ ś.m., nieco mniejszą ilość w sałacie i szczawiu. Najwyższą kumulację kadmu odnotowano w sałacie zakupionej w supermarkecie oraz w szpinaku z targowiska, natomiast najniższą w szczypiorze z supermarketu. Otrzymane w badaniach wyniki w zakresie zanieczyszczenia analizowanych warzyw metalami ciężkimi są wyższe lub porównywalne z otrzymanymi w ostatnich latach przez innych autorów [3, 4, 10]. Wg *Kowalskiej-Pylka* i wsp. [4] zawartość ołowiu i kadmu w sałacie kształtuje się na poziomie odpowiednio $0,115$ mg kg⁻¹ i $0,016$ mg kg⁻¹, a w szczypiorze $0,181$ mg kg⁻¹ i $0,007$ mg kg⁻¹ ś.m. Większość warzyw wyhodowanych w szklarniach (supermarket) lub na glebach z dala od szkodliwego wpływu zanieczyszczeń (ogrodki działkowe poza Lublinem) zawierały niewielkie

Tabela I. Zawartość ołowiu i kadmu w wybranych warzywach (mg kg⁻¹ świeżej masy)
The content of lead and cadmium in selected vegetables (mg kg⁻¹ of fresh mass)

| Miejsce pozyskania | Rodzaj warzywa | Zawartość (mg kg ⁻¹ świeżej masy) | |
|--|----------------|--|--|
| | | ołów | kadm |
| Ogródki działkowe w centrum Lublina | sałata | 0,18 - 0,24 \bar{x} 0,202 ± 0,026 | 0,021 - 0,039 \bar{x} 0,027 ± 0,008 |
| | rzodkiewka | 0,035 - 0,044 \bar{x} 0,039 ± 0,004 | 0,014 - 0,02 \bar{x} 0,016 ± 0,002 |
| | szpinak | 0,11 - 0,18 \bar{x} 0,142 ± 0,038 | 0,055 - 0,068 \bar{x} 0,06 ± 0,005 |
| | szczypior | 0,085 - 0,098 \bar{x} 0,09 ± 0,005 | 0,004 - 0,009 \bar{x} 0,006 ± 0,002 |
| | szczaw | 0,044 - 0,085 \bar{x} 0,062 ± 0,018 | 0,012 - 0,03 \bar{x} 0,021 ± 0,009 |
| Ogródki działkowe poza Lublinem | sałata | 0,09 - 0,19 \bar{x} 0,13 ± 0,04 | 0,005 - 0,045 \bar{x} 0,017 ± 0,012 |
| | rzodkiewka | 0,015 - 0,04 \bar{x} 0,025 ± 0,01 | 0,003 - 0,007 \bar{x} 0,005 ± 0,002 |
| | szpinak | 0,048 - 0,075 \bar{x} 0,06 ± 0,01 | 0,008 - 0,036 \bar{x} 0,022 ± 0,014 |
| | szczypior | 0,036 - 0,083 \bar{x} 0,059 ± 0,024 | 0,003 - 0,006 \bar{x} 0,004 ± 0,001 |
| | szczaw | 0,012 - 0,03 \bar{x} 0,02 ± 0,008 | 0,005 - 0,027 \bar{x} 0,013 ± 0,009 |
| Supermarket | sałata | 0,145 - 0,234 \bar{x} 0,18 ± 0,04 | 0,035 - 0,05 \bar{x} 0,041 ± 0,006 |
| | rzodkiewka | 0,009 - 0,024 \bar{x} 0,016 ± 0,007 | 0,022 - 0,031 \bar{x} 0,026 ± 0,004 |
| | szpinak | 0,045 - 0,074 \bar{x} 0,05 ± 0,01 | 0,013 - 0,025 \bar{x} 0,018 ± 0,005 |
| | szczypior | 0,037 - 0,056 \bar{x} 0,04 ± 0,008 | 0,002 - 0,005 \bar{x} 0,003 ± 0,001 |
| | szczaw | 0,007 - 0,02 \bar{x} 0,013 ± 0,006 | 0,018 - 0,025 \bar{x} 0,021 ± 0,003 |
| Targowisko | sałata | 0,06 - 0,24 \bar{x} 0,15 ± 0,09 | 0,023 - 0,058 \bar{x} 0,038 ± 0,015 |
| | rzodkiewka | 0,05 - 0,11 \bar{x} 0,08 ± 0,03 | 0,014 - 0,07 \bar{x} 0,04 ± 0,026 |
| | szpinak | 0,03 - 0,47 \bar{x} 0,17 ± 0,14 | 0,037-0,084 \bar{x} 0,06 ± 0,02 |
| | szczypior | 0,043-0,09 \bar{x} 0,06 ± 0,02 | 0,014 - 0,035 \bar{x} 0,02 ± 0,006 |
| | szczaw | 0,04 - 0,29 \bar{x} 0,15 ± 0,13 | 0,015 - 0,038 \bar{x} 0,02 ± 0,01 |

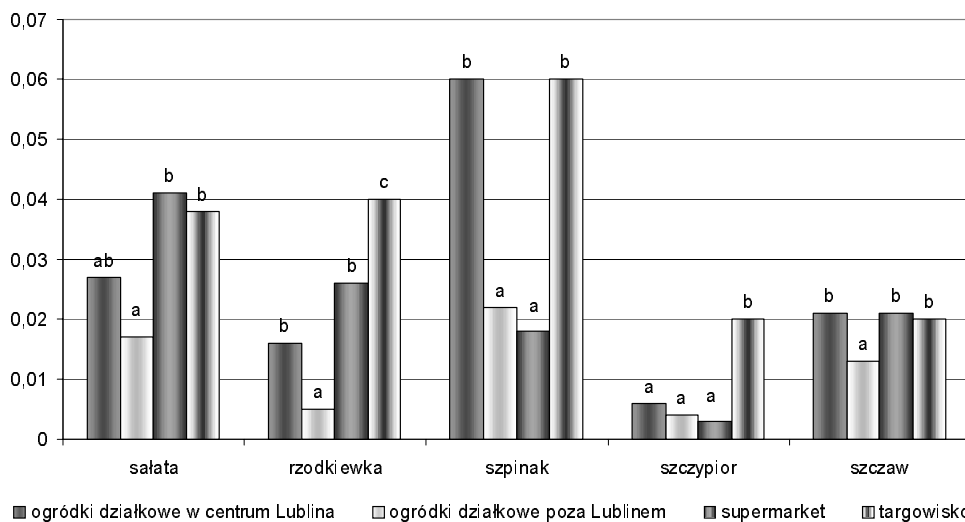
ilości ołowiu i kadmu (Ryc.1 i 2), co zbieżne jest z wynikami innych autorów [3, 4, 10]. Wyniki badań wykazują niższą zawartość badanych metali ciężkich niż przyjęte dopuszczalne normy zgodne z rozporządzeniem Ministra Zdrowia [9].



a, b – wartości oznaczone różnymi literami różnią się istotnie przy $P \leq 0,05$

Ryc. 1. Średnia zawartość ołowiu w wybranych warzywach w zależności od miejsca pozyskania (mg kg^{-1} świeżej masy).

The mean lead content in the selected vegetables depending on the place of collection (mg kg^{-1} of fresh mass).



a, b – wartości oznaczone różnymi literami różnią się istotnie przy $P \leq 0,05$

Ryc. 2. Średnia zawartość kadmu w wybranych warzywach w zależności od miejsca pozyskania (mg kg^{-1} świeżej masy).

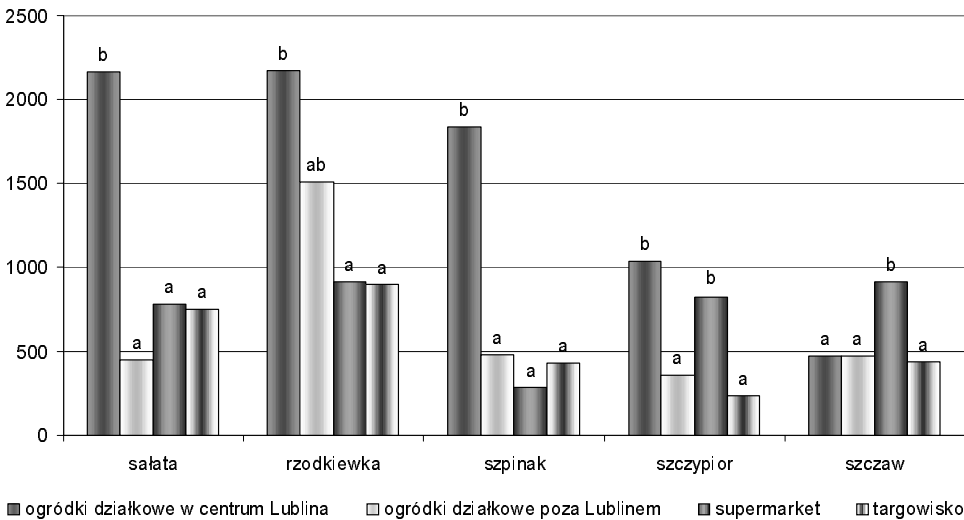
The mean cadmium content in the selected vegetables depending on the place of collection (mg kg^{-1} of fresh mass).

W tabeli II przedstawiono zawartość azotanów i azotynów w warzywach pochodzących z rejonu Lublina. W próbkach warzyw pochodzących z ogródków działkowych w centrum

Tabela II. Zawartość azotanów i azotynów w wybranych warzywach (mg kg⁻¹ świeżej masy)
The content of nitrates and nitrites in selected vegetables (mg kg⁻¹ of fresh mass)

| Miejsce pozyskania | Rodzaj warzywa | Zawartość (mg kg ⁻¹ świeżej masy) | |
|-------------------------------------|----------------|--|---|
| | | azotany | azotyny |
| Ogródki działkowe w centrum Lublina | sałata | 1459,3 - 3000,6 \bar{x} 2165,0 ± 705,7 | 0,011 - 0,017 \bar{x} 0,014 ± 0,003 |
| | rzodkiewka | 833,7 - 2890,3 \bar{x} 2168,8 ± 915,0 | 0,005 - 0,014 \bar{x} 0,006 ± 0,001 |
| | szpinak | 988,3 - 2688,9 \bar{x} 1838,6 ± 850,3 | 0,004 - 0,024 \bar{x} 0,011 ± 0,007 |
| | szczypior | 844,3 - 1231,8 \bar{x} 1033,6 ± 189,3 | 0,003 - 0,019 \bar{x} 0,007 ± 0,004 |
| | szczaw | 313,7-745,8 \bar{x} 468,5 ± 154,8 | 0,0025 - 0,014 \bar{x} 0,008 ± 0,005 |
| Ogródki działkowe poza Lublinem | sałata | 322,1 - 622,4 \bar{x} 449,6 ± 127,5 | 0,006 - 0,021 \bar{x} 0,011 ± 0,005 |
| | rzodkiewka | 906,7 - 2740,3 \bar{x} 1507,4 ± 600,7 | 0,008 - 0,016 \bar{x} 0,012 ± 0,003 |
| | szpinak | 422,6 - 609,3 \bar{x} 480,0 ± 57,4 | 0,004 - 0,008 \bar{x} 0,006 ± 0,001 |
| | szczypior | 212,2 - 481,6 \bar{x} 353,8 ± 118,3 | 0,008 - 0,017 \bar{x} 0,011 ± 0,003 |
| | szczaw | 328,4 - 726,82 \bar{x} 474,6 ± 146,2 | 0,005 - 0,031 \bar{x} 0,015 ± 0,01 |
| Supermarket | sałata | 528,7 - 1223,4 \bar{x} 776,7 ± 247,9 | 0,007 - 0,025 \bar{x} 0,014 ± 0,008 |
| | rzodkiewka | 622,8 - 1487,9 \bar{x} 916,2 ± 293,4 | 0,008 - 0,035 \bar{x} 0,014 ± 0,006 |
| | szpinak | 209,2 - 489,2 \bar{x} 283,6 ± 74,4 | 0,004 - 0,04 \bar{x} 0,01 ± 0,006 |
| | szczypior | 624,4 - 1060,2 \bar{x} 823,7 ± 199,3 | 0,006 - 0,013 \bar{x} 0,009 ± 0,003 |
| | szczaw | 514,4 - 1952,7 \bar{x} 917,1 ± 402,7 | 0,004 - 0,037 \bar{x} 0,013 ± 0,009 |
| Targowisko | sałata | 302,3 - 1218,7 \bar{x} 753,3 ± 451,0 | 0,001 - 0,007 \bar{x} 0,004 ± 0,003 |
| | rzodkiewka | 542,8 - 1442,6 \bar{x} 899,3 ± 356,5 | 0,002 - 0,015 \bar{x} 0,006 ± 0,004 |
| | szpinak | 302,6-644,3 \bar{x} 426,3 ± 123,7 | 0,005 - 0,012 \bar{x} 0,007 ± 0,002 |
| | szczypior | 201,9 - 332,7 \bar{x} 234,2 ± 32,3 | 0,003-0,005 \bar{x} 0,004 ± 0,001 |
| | szczaw | 307,9 - 825 \bar{x} 437,7 ± 129,8 | 0,001 - 0,025 \bar{x} 0,013 ± 0,012 |

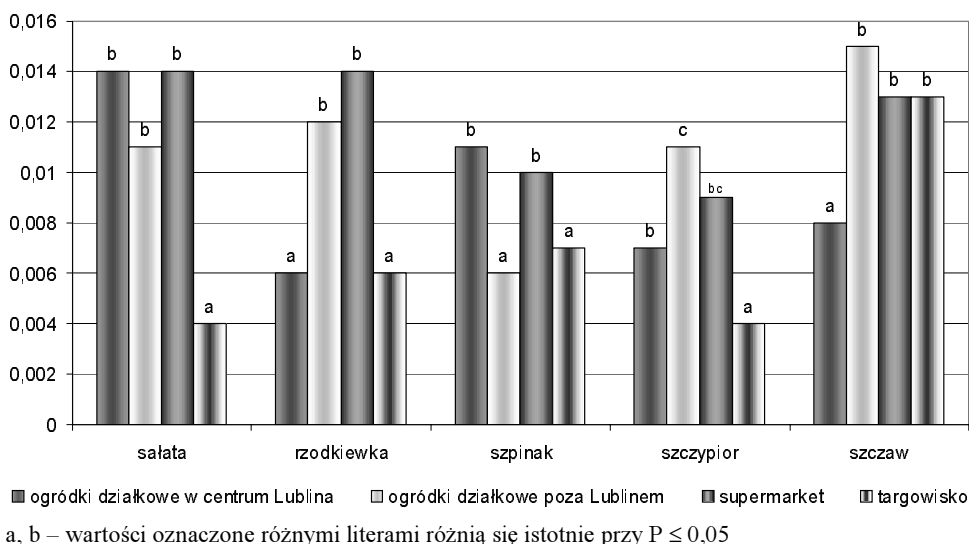
Lublina najwyższą średnią zawartość azotanów stwierdzono w sałacie, rzodkiewce i szpinaku, natomiast najniższą o około $76 \pm 2\%$ w szczawiu. W rzodkiewce i szczypiorze został przekroczony limit dopuszczalnej zawartości azotanów, który wynosi odpowiednio 1500 i 750 mg kg^{-1} ś.m. [9]. Średnia zawartość azotanów w rzodkiewce pochodzącej z działek poza Lublinem była, aż 3-4 krotnie wyższa w porównaniu z pozostałymi warzywami i w niewielkim stopniu przekraczała dopuszczalną normą [9], naturalna jej skłonność do kumulowania większych ilości azotanów wiąże się z jej krótkim okresem wegetacji przypadającym na okres wiosenny. W szczypiorze pochodzącym z supermarketu również przekroczony został dozwolony limit zawartości azotanów, w pozostałych warzywach z supermarketu i targowiska nie doszło do przekroczenia dopuszczalnych norm [9]. W próbkach szczawiu zakupionych w supermarkecie zanotowano, aż o $66 \pm 2\%$ mniejszą zawartość azotanów w porównaniu do pozostałych warzyw. Najniższą zawartość azotanów w warzywach zanotowano w szczypiorze z targowiska ($234,2 \text{ mg kg}^{-1}$ ś.m.), wyższą o ok. 45,5% w szpinaku i szczawiu, a najwyższą o ok. 72% w sałacie i rzodkiewce. Nie zanotowano istotnych różnic w zawartości azotanów we wszystkich analizowanych warzywach z rejonów Lublina, kształtowały się one w granicach $0,004 - 0,015 \text{ mg kg}^{-1}$ ś.m. Uzyskane wyniki są dużo niższe w porównaniu z badaniami innych autorów [8, 11, 14]. Wg *Rostkowskiego* i wsp. [8] oraz *Szymczaka* i wsp. [11] średnia zawartość azotanów dla rzodkiewki wynosiła odpowiednio: $3,43 \text{ mg kg}^{-1}$ i $2,90 \text{ mg kg}^{-1}$, a dla sałaty $0,45 \text{ mg kg}^{-1}$ i $2,47 \text{ mg kg}^{-1}$. Wg *Woźniaka* i wsp. [14] średnia zawartość azotanów w szczypiorze kształtowała się na poziomie $0,09 \text{ mg kg}^{-1}$. Analizując dane można stwierdzić, że najwyższe zawartości azotanów występują w większości warzyw z terenów ogródków działkowych w centrum Lublina (Ryc. 3). Najniższe średnie zawartości azotanów występują w większości warzyw pochodzących



a, b – wartości oznaczone różnymi literami różnią się istotnie przy $P \leq 0,05$

Ryc. 3. Średnia zawartość azotanów w wybranych warzywach w zależności od miejsca pozyskania (mg kg^{-1} świeżej masy).

The mean nitrates content in the selected vegetables depending on place of collection (mg kg^{-1} of fresh mass).



Ryc. 4. Średnia zawartość azotanów w wybranych warzywach w zależności od miejsca pozyskania (mg kg^{-1} świeżej masy).

The mean nitrites content in the selected vegetables depending on place of collection (mg kg^{-1} of fresh mass).

z targowiska (Ryc. 4). Dla warzyw nie można ustalić jednej granicy zawartości azotanów, ponieważ zalicza się do nich wiele gatunków. Poszczególne gatunki warzyw różnią się metodami, sposobem, terminem uprawy, długością okresu wegetacji, mają różne wymagania klimatyczno-glebowe i pokarmowe, a wszystkie te czynniki wpływają na zawartość w nich azotanów [6].

WNIOSKI

1. W badanych warzywach nie zostały przekroczone dopuszczalne normy zawartości ołowiu i kadmu.

2. Większość warzyw pozyskanych z targowiska charakteryzowała się wyższym poziomem badanych metali ciężkich niż warzywa z obszarów potencjalnie nie zanieczyszczonych (ogródki działkowe poza Lublinem, supermarket).

3. Przekroczenie dozwolonych limitów dla azotanów wystąpiło jedynie w rzodkiewce oraz szczypiorze pochodzących z terenów działkowych w centrum Lublina oraz w szczypiorze z supermarketu.

4. Średnie zawartości azotanów w badanych warzywach były niewielkie i nie stanowiły zagrożenia dla organizmu człowieka.

A. Czech, E. Rusinek

THE HEAVY METALS, NITRATES AND NITRITES CONTENT IN THE SELECTED VEGETABLES FROM LUBLIN AREA

Summary

The content of heavy metals (the lead, the cadmium) and nitrates and nitrites have been analyzed in the selected vegetables (lettuce, radish, spinach, chives, sorrel) obtained from the following allotments; the Lublin centre, the city surrounding and also from the marketplace and the supermarket. The tested vegetables did not exceed the acceptable lead and cadmium content norm. Most vegetables from the marketplace had a higher content of the analyzed heavy metals than the vegetables from the unpolluted areas (the allotments Lublin surrounding, the supermarket). The acceptable norm for nitrates was exceeded only in the radish and the chives which came from the allotments in the Lublin centre and also in the supermarket chives. The mean nitrites content in the test vegetables were not significant and were not harmful to people's health.

PIŚMIENNICTWO

1. *Gębczyński P., Kmiecik W.*: Porównanie trzech metod oznaczania azotanów w świeżych warzywach. *Bromat. Chem. Toksykol.*, 1998, 31, 79-83.
2. *Leitzmann C.*: Nutrition ecology : The contribution of vegetarian diets. *Am. J. Clin. Nutr.* 2003, 78, 657S-659S.
3. *Kocjan R., Kot A., Ptasiński H.*: Zawartość chromu, cynku, miedzi, niklu, kadmu i ołowiu w warzywach i owocach z terenów Stalowej Woli. *Roczn. PZH*, 2002, 15, 31-38.
4. *Kowalska-Pylka H., Kot A., Wierciński J., Kurska K., Walkuska G., Cybulski W.*: Zawartość ołowiu, kadmu, miedzi i cynku w warzywach, owocach agrestu oraz glebie ogrodów działkowych Lublina. *Roczn. PZH*, 1995, 46, 3-12.
5. *Markowska A., Kotkowska A., Furmanek W., Gackowska L., Siwek B., Kacprzak - Strzałkowska., Błońska A.*: Ocena zawartości azotanów i azotynów w warzywach pochodzących z terenu województwa łódzkiego. *Roczn. PZH*, 1995, 46, 341-348.
6. *Michalik H.*: Uwaga na azotany. *Zdrowa żywność*. 1994, 23, 37-38.
7. Polska Norma. Owoce, warzywa i ich przetwory. Oznaczanie zawartości azotanów i azotynów. PN-92/A-75112.
8. *Rostkowski J., Borawska M., Omieljaniuk N., Otlog K.*: Występowanie azotanów i azotynów we wczesnych warzywach i ziemniakach dostępnych w handlu Białegostoku w 1992 roku. *Roczn. PZH*, 1994, 45, 81-87.
9. Rozporządzenie Ministra Zdrowia (Dz. U z 2003, Nr 37 poz.326).
10. *Szymczak J., Iłow R., Regulska-Iłow B.*: Zawartość kadmu i ołowiu w warzywach, zbożach, owocach i glebie pochodzących z terenów o zróżnicowanym zanieczyszczeniu przemysłowym oraz ze szklarni. *Roczn. PZH*, 1993, 44, 4, 331-346.
11. *Szymczak J., Prescha A.*: Zawartość azotanów i azotynów w warzywach rynkowych we Wrocławiu w latach 1996-1997. *Roczn. PZH*, 1999, 50, 17-23.
12. *Śmigiel D.*: Kumulacja metali ciężkich (Pb, Cd) w wybranych warzywach różnych odmian. *Roczn. PZH*, 1994, 45, 279-284.
13. *Wojciechowska-Mazurek M., Starska K., Brulińska-Ostrowska E., Karłowski K.*: Maksymalne dopuszczalne poziomy metali szkodliwych dla zdrowia w żywności. *Przem. Spoż.*, 2003, 44-51.
14. *Woźniak J., Pokorska-Lis A.*: Azotany i azotyny w warzywach z upraw konwencjonalnych i ekologicznych. *Roczn. PZH*, 1999, 32, 317-321.

Otrzymano: 2005.03.27