

MARIA DYMKOWSKA-MALESA, MONIKA RADZYMIŃSKA, STEFAN S. SMOCZYŃSKI

ZAWARTOŚĆ AZOTANÓW (V) I AZOTANÓW (III) W WYBRANYCH WARZYWACH POCHODZĄCYCH Z REGIONU WARMII I MAZUR

CONTENT OF NITRATES (V) AND NITRITES (III) IN SOME VEGETABLES GROWN IN THE REGION OF WARMIA AND MAZURY

Katedra Towaroznawstwa i Badań Żywności
Uniwersytet Warmińsko-Mazurski
10-910 Olsztyn, Plac Cieszyński 1
Kierownik: prof. dr hab. S.S. Smoczyński

Oznaczono zawartość azotanów (V) i azotanów (III) w wybranych próbkach warzyw pochodzących bezpośrednio od warmińsko-mazurskich producentów oraz w próbkach handlowych, pochodzących z zakładu produkującego mrożonki. Badane warzywa charakteryzowały się niską zawartością badanych związków, znacznie niższą od danych dostępnych w piśmiennictwie. Najwyższe średnie zawartości azotanów 48,79mg/kg i 33,63 mg/kg oraz azotynów 1,79 mg/kg i 4,83 mg/kg stwierdzono odpowiednio w próbkach od dostawców i próbkach handlowych szpinaku. Nie stwierdzono wpływu pochodzenia warzyw na zawartość badanych związków.

Słowa kluczowe: azotany (V), azotany (III), zawartości, warzywa

Key words: nitrates (V), nitrites(III), contents, vegetables

WSTĘP

Zainteresowanie problematyką dotyczącą zawartości azotanów (V) i azotanów (III) w żywności trwa od lat sześćdziesiątych kiedy to stwierdzono rakotwórcze, mutagenne i embriotoksyczne działanie N-nitrozozwiązków. W dostępnym piśmiennictwie fachowym, zarówno w Polsce jak i w innych krajach, powstało wiele publikacji dotyczących zawartości azotanów (V) i (III) w żywności oraz opracowań odnośnie metod ich usuwania [14, 22, 24]. Pomimo wielu danych w piśmiennictwie krajowym i zagranicznym, ze względu na bezpieczeństwo konsumenta jakość surowców roślinnych i żywności pod kątem zawartości tych związków powinna być stale monitorowana.

W obecnym czasie w obliczu zagrożeń środowiskowych, będących wynikiem działalności człowieka niezbędne staje się podejmowanie działań w celu maksymalnego ograniczenia w żywności zanieczyszczeń chemicznych. Celowe jest zatem stosowanie takich zabiegów agrotechnicznych, metod produkcji i przetwarzania, aby nie zagrażały zdrowiu ludzi

i zwierząt. Alternatywą staje się ukierunkowanie produkcji rolniczej na tzw. ekologiczną produkcję żywności organicznej.

Celem niniejszej pracy było oznaczenie zawartości azotanów (V) i azotanów (III) w wybranych warzywach pochodzących z regionu Warmii i Mazur oraz ustalenie, czy rodzaj warzywa i jego pochodzenie ma wpływ na zawartość tych związków.

MATERIAŁ I METODY

Materiał badany stanowiły warzywa takie jak: marchew, kalafior, brokuły, groszek zielony, fasolka szparagowa i szpinak. Przebadano próbki warzyw, pochodzące od dostawców, oraz próbki handlowe.

Próbki pobierano od 10 producentów (dostawców) warzyw z rejonu północno-wschodniej Polski. Grupę producentów stanowili indywidualni rolnicy, dostawcy warzyw do „Chłodni Olsztyn”. Łącznie przebadano 180 próbek warzyw pochodzących bezpośrednio od dostawców oraz 72 próbki handlowe, stanowiące produkty rynkowe.

Azotany i azotyny oznaczono metodą spektrofotometryczną, zgodnie z metodyką opisaną w Polskiej Normie PN-92/A-75112 [15]. Wyniki zawartości azotanów (V) i azotanów (III) w warzywach podano odpowiednio w przeliczeniu na azotan (V) sodu i azotan (III) sodu.

Otrzymane wyniki opracowano statystycznie wyliczając średnią arytmetyczną, odchylenie standardowe oraz współczynnik zmienności. Do porównania średnich stężeń badanych związków ze wszystkich analizowanych warzyw, w zależności od dostawcy zastosowano jednoczynnikową analizę wariancji oraz procedurę najmniejszej istotnej różnicy wg *Tukey' a*. Obliczenia i analizy statystyczne zostały wykonane z wykorzystaniem oprogramowania Microsoft Excel i Statistica 6.0.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Spośród analizowanych warzyw (tabela I) najwyższe poziomy zarówno azotanów (V) jak i azotanów (III) stwierdzono w szpinaku odpowiednio w próbkach od dostawców i handlowych 48,78 mg NaNO(V)/kg (zakres od 37,48 do 56,29) i 33,63 mg NaNO(V)/kg (zakres od 32,05 do 35,75) oraz 1,79 mg NaNO(III)/kg (zakres 0,85 do 2,23) i 4,83 mg NaNO(III)/kg (zakres 4,39 do 5,46).

Marchew i brokuły charakteryzowały się najniższymi stężeniami badanych związków. Stężenia azotanów (V) w tych warzywach wynosiły: dla w marchwi dostarczonej do zakładu oraz stanowiącej produkt finalny odpowiednio 1,71 mg NaNO(V)/kg (zakres od 1,44 do 2,30) i 0,04 mg NaNO(V)/kg (zakres od 0,02 do 0,08) oraz w przypadku brokuł 1,50 mg NaNO(V)/kg (zakres od 0,80 do 2,30) i 2,86 mg NaNO(V)/kg (zakres od 2,23 do 3,28). Natomiast udział azotanów (III) w omawianych warzywach kształtował się na poziomach wynoszących odpowiednio dla próbek dostawców i handlowych marchwi oraz brokuł: 1,03 mg NaNO(III)/kg (zakres od 0,02 do 1,92) i 0,03 mg NaNO(III)/kg (zakres od 0,03 do 0,06) oraz 0,78 mg NaNO(III)/kg (zakres od 0,11 do 1,11) i 0,03 mg NaNO(III)/kg (zakres od 0,02 do 0,03).

Stwierdzone w niniejszych badaniach zawartości azotanów (V) i azotanów (III) w warzywach są zdecydowanie niższe od wyników zamieszczonych w pracach innych autorów [1, 4, 7, 8, 10, 12, 13, 25, 26, 27, 28]. W badaniach *Smoczyńskiego* i *Pietrzak-Fiećko* [23] średnie stężenia azotanów (V) i azotanów (III) w fasolce szparagowej, kalafiorze oraz groszku zielonym pochodzących z chłodni w Olsztynie kształtowały się na poziomach wynoszących

Tabela I. Średnie zawartości azotanów (V) i azotanów (III) w próbkach warzyw pochodzących od dostawców oraz próbkach handlowych
 Mean content of nitrates (V) and nitrates (III) in vegetable samples originating from suppliers and in commercial samples

	Azotany (V) (mg NaNO(V)/kg produktu)			Azotany (III) (mg NaNO(III)/kg produktu)	
		próbki dostawców	próbki handlowe	próbki dostawców	próbki handlowe
Marchew	x	1,71	0,04	1,03	0,03
	Z	1,44-2,30	0,02-0,08	0,02-1,92	0,03-0,06
	S	0,26	0,01	0,35	0,01
	V	14,95	30,77	34,31	29,41
Kalafior	x	6,43	5,36	0,96	0,04
	Z	3,72-9,72	5,03-5,60	0,48-1,82	0,03-0,06
	S	1,94	0,28	0,35	0,01
	V	30,63	5,22	35,91	27,02
Brokuly	x	1,50	2,86	0,78	0,03
	Z	0,80-2,30	2,23-3,28	0,11-1,11	0,02-0,03
	S	0,51	0,29	0,37	0,01
	V	34,07	10,02	46,79	14,28
Groszek zielony	x	2,03	3,29	0,08	0,04
	Z	0,67-4,13	3,00-3,54	0,20-1,26	0,03-0,04
	S	1,36	0,15	0,33	0,01
	V	66,63	4,43	47,95	18,42
Fasolka szparagowa	x	13,57	17,71	0,97	0,04
	Z	6,68-19,22	14,93-19,31	0,41-1,11	0,02-0,05
	S	3,84	1,67	0,40	0,01
	V	28,29	9,44	40,44	27,77
Szpinak	x	48,78	33,63	1,79	4,83
	Z	37,48-56,29	32,05-35,75	0,85-2,23	4,39-5,46
	S	5,74	1,18	0,41	0,30
	V	11,76	3,49	23,11	6,23

x – wartość średnia

S – odchylenie standardowe

V – współczynnik zmienności

Z – zakres

odpowiednio: 93 mg NaNO(V)/kg i 5 mg Na NO(III)/kg, 52 mg NaNO(V)/kg i 0,9 mg NaNO(III)/kg oraz 21 mg NaNO(V)/kg i 0,3 mg Na NO(III)/kg.

Z badań innych autorów wynika, że szpinak w stosunku do innych warzyw charakteryzuje się wyższą koncentracją azotanów (V) i azotanów (III) [4, 9, 16, 17, 23, 27]. W prezentowanych badaniach oznaczone stężenia azotanów w szpinaku były nieco wyższe w porównaniu do innych warzyw, jednak dużo niższe w stosunku do wyników prac innych autorów. Z Raportu z Badań Monitoringowych Jakości Gleb, Roślin, Produktów Rolniczych i Spożywczych [16] wynika, że średnia zawartość azotanów (V) w 2000 roku w szpinaku wynosiła 991 mg NaNO(V) (zakres od 33 do 1830). W badaniach Czech i Rusinek [4] średni poziom tych związków wynosił 284 mg NaNO(V) i 0,01 mg NaNO(III) w szpinaku zaku-

pionym w supermarkecie oraz 426 mg NaNO(V) i 0,007 mg NaNO(III) w szpinaku zakupionym na targowisku.

Szczególnie ważny jest fakt niewielkiego skażenia tymi związkami marchwi. Uzyskana w pracy ilość badanych związków w marchwi była również niższa do wartości określonych przez innych autorów dla w marchwi z upraw ekologicznych [8, 14, 27].

Stwierdzone w pracy niskie zawartości badanych związków w warzywach mogą wynikać ze stosunkowo niskiego nawożenia gleb w regionie Warmii i Mazur. Jak wynika z danych zamieszczonych w Roczniku Statystycznym Rolnictwa [18] poziom zużycia nawozów mineralnych w latach 1999/2000 w tym województwie było niższy w stosunku do ich stosowania w pozostałych województwach i wynosiło 66,5kg na hektar użytków rolnych, podczas gdy np. w województwie wielkopolskim – 109,1, zachodnio-pomorskim – 111, pomorskim – 131,1.

W świetle obowiązujących aktualnie uregulowań prawnych [2, 21] dopuszczalne limity zawartości azotanów dotyczą jedynie sałaty i świeżego oraz mrożonego szpinaku, w których poziom tych związków nie może przekroczyć w zależności od pory roku odpowiednio: od 25000 do 45000 oraz od 2000 do 3000 mg NO (V)/kg. Wcześniejsze Rozporządzenia Ministra Zdrowia [19, 20] dzieliły warzywa i ziemniaki odpowiednio na pięć i siedem grup ze względu na stopień koncentracji azotanów (V).

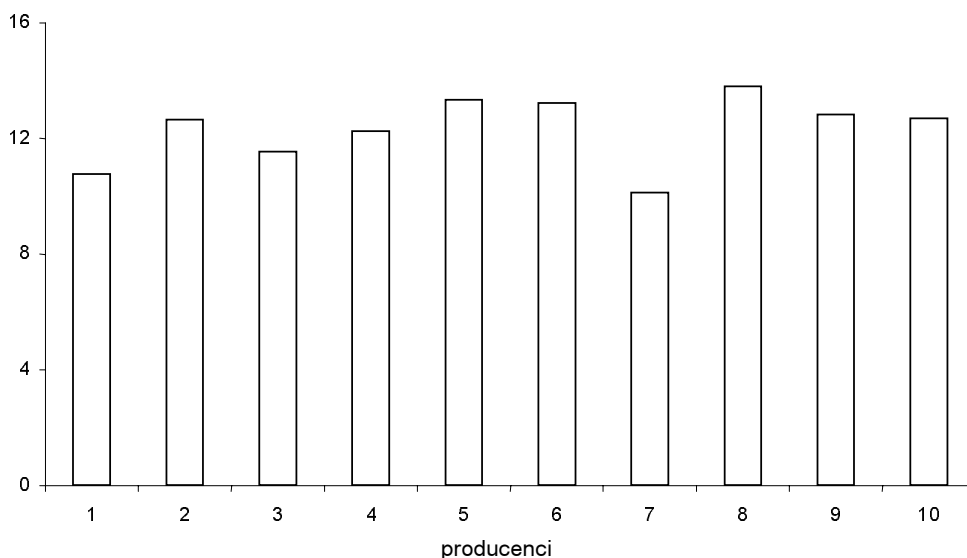
Rozpatrując koncentracje badanych związków, w zależności od rodzaju próbek (próbki dostawców, próbki handlowe) zaobserwowano, że generalnie próbki handlowe posiadały niższe ilości azotanów (V) i (III). Wyjątek stanowiła średnia zawartość azotanów (V) w próbkach handlowych kalafiora, brokuł i groszku, w których średnia ilość tych związków była około 50% wyższa, w porównaniu z próbkami pochodzącymi bezpośrednio od dostawców oraz zawartość azotanów (III) w próbkach handlowych szpinaku, w których stwierdzono około 2,5-krotnie wyższe stężenia tych związków.

Jak wynika z danych piśmiennictwa niektóre procesy przygotowywania i przechowywania mogą mieć wpływ na zmiany zawartości tych związków w warzywach [3, 5, 6, 9, 11].

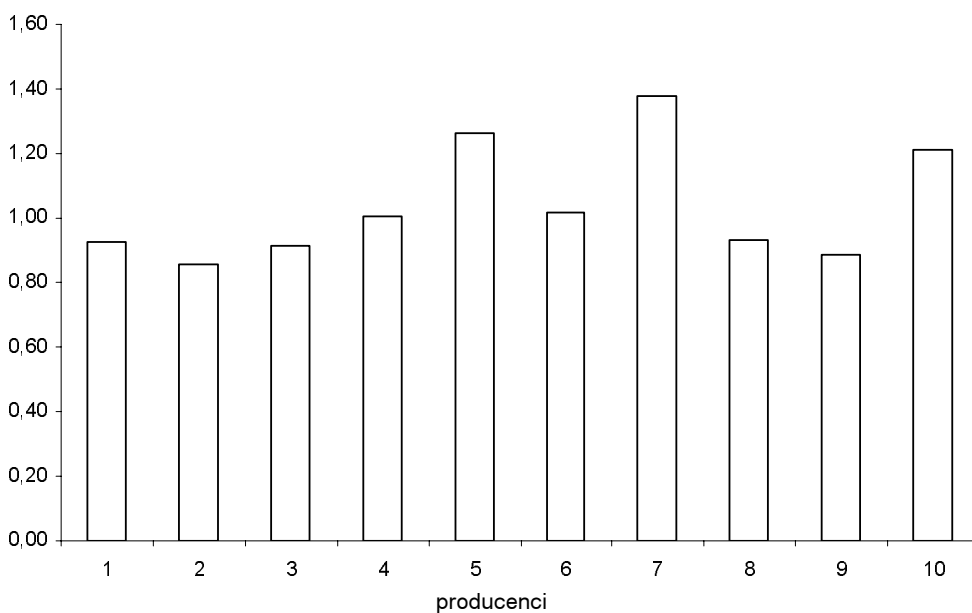
W celu określenia wpływu produkcji warzyw na zawartość w nich badanych związków dokonano porównania średnich zawartości azotanów (V) i azotanów (III), ze wszystkich analizowanych warzyw, pomiędzy dostawcami tych warzyw (tyc. 1 i 2).

Poziomy zawartości badanych związków w warzywach, w zależności od producentów nie były zróżnicowane i kształtowały się w zakresach: dla azotanów (V) od 10,11 do 13,81 mg/kg, natomiast dla azotanów (III) od 0,85 do 1,38 mg/kg. Przeprowadzona jednoczynnikowa analiza wariancji oraz procedura najmniejszej istotnej różnicy wg *Tukey'a* wykazała brak istotnych różnic pomiędzy średnimi zawartościami obu oznaczanych związków pomiędzy producentami dostarczającymi warzywa.

Bliższa interpretacja uzyskanych wyników wydaje się być trudna. Może to świadczyć m.in. o braku zróżnicowania w nawożeniu gleb. Na stopień kumulacji azotanów w warzywach mogą wpływać również takie czynniki jak typ gleby, pH, wilgotność i nasłonecznienie, niedobór związków mineralnych, takich jak molibden, mangan, magnez, żelazo, które wchodzi w skład aktywnego centrum reduktazy azotanowej. Badania należy kontynuować.



Ryc. 1. Średnie zawartości azotanów (V) ze wszystkich analizowanych warzyw, w zależności od producenta w mg NaNO(V)/kg produktu
Mean content of nitrates (V) in all the analyzed vegetables by producer in mg NaNO(V)/kg of product



Ryc. 2. Średnie zawartości azotanów (III) ze wszystkich analizowanych warzyw, w zależności od producenta w mg NaNO(III)/kg produktu
Mean content of nitrates (III) in all the analyzed vegetables by producer in mg NaNO₃/kg of product

WNIOSKI

1. Wyniki badań wskazują na niewielkie, śladowe skażenie azotanami (V) i azotanami (III) warzyw wyprodukowanych w regionie Warmii i Mazur. Nie stwierdzono, aby producenci warzyw w istotny sposób wpływali na poziom badanych związków w warzywach. Podjęcie szerszych badań w tym zakresie, mogłoby w przyszłości mieć znaczenie dla ukierunkowania rozwoju w tym regionie rolnictwa ekologicznego.

2. Proces mrożenia nie miał istotnego wpływu na zawartość azotanów (V) i azotanów (III) w warzywach.

M. Dymkowska-Malesa, M. Radzyńska, S. S. Smoczyński

CONTENT OF NITRATES (V) AND NITRITES (III) IN SOME VEGETABLES
GROWN IN THE REGION OF WARMIA AND MAZURY

Summary

The aim of this paper was to determine the concentration of nitrates (V) and nitrites (III) in some vegetables originating from producers from the province of Warmia and Mazury and in commercial samples provided by a plant producing frozen vegetables situated in the region.

Nitrates and nitrites were measured using the spectrometric method according to the methodology described in the Polish Standard PN-92/A-75112.

The analyzed vegetables had small amounts of the examined compounds, which were considerably lower than those reported by other authors. The highest means of 48.79 and 33.63 mg NaNO₃/kg and 1.79 and 4.83 mg NaNO₂/kg were found in the samples from the suppliers and in the commercial spinach samples, respectively.

The obtained residual amounts of the examined compounds and lack of significant differences in their concentration between the vegetables produced by different producers indicate the necessity of further studies in this field. Should these results be confirmed in future studies, this fact may have a great importance in the development of an ecological farming strategy for the region of Warmia and Mazury.

PIŚMIENNICTWO

1. Buczek S., Jaboński E., Pytasz U.: Azotany i azotyny w marchwi przeznaczonej do żywienia pacjentów w szpitalu. *Żyw. Człow. i Metab.* 1998, 25,1, 61-67.
2. Commission Regulation (EC) NO 466/2001 of 8 March 2001. Setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs. *Official Journal of the European Communities L 77/1.*
3. Czarnecka-Skubina E., Dudzińska B., Zalewski S.: Wpływ stopnia przetworzenia na jakość i poziom skażeń marchwi. *Przem. Spoż.* 1997, 8, 42-44.
4. Czech A., Rusinek E.: Zawartość metali ciężkich oraz azotanów i azotynów w wybranych warzywach z regionu Lubelszczyzny. *Roczn. PZH* 2005, 56,3, 229-236.
5. Gębczyński P.: Zmiany ilościowe wybranych składników chemicznych w procesie mrożenia i zamrażalniczego składowania głównych i bocznych róż brokuła. *ACTA Scientiarum Polonorum Technologia Alimentaria* 2003,2,1, 31-39.
6. Gębczyński P., Kmiecik W., Lisiewska Z.: Wpływ terminu zbioru oraz mrożenia i przechowywania mrożonek z buraka liściowego na zawartość azotanów i azotynów. *Bromat. Chem. Toksykol.* 1999, 32,1, 81-85.

7. *Huarte-Medicoa J.C., Astiasaran I., Bello J.*: Nitrate and nitrite levels in fresh and frozen broccoli. Effect of freezing and cooking. *Food Chemistry* 1997, 58,1-2, 39-42.
8. Leszczyńska T.: Azotany i azotyny w warzywach pochodzących z upraw konwencjonalnych i ekologicznych. *Bromat. Chem. Toksykol.* 1996, 29, 3, 289-293.
9. *Markiewicz R., Omieljaniuk N., Pawłowska I., Witkowska A., Borawska M.*: Zawartość azotanów i azotynów w mrożonkach warzywnych. *Bromat. Chem. Toksykol.* 1995, 28,1, 119-121.
10. *Markowska A., Kotkowska A., Furmanek W., Gackowska L., Siwek B., Kasprzak-Strzałkowska E., Błońska A.*: Ocena zawartości azotanów i azotynów w warzywach pochodzących z terenu województwa łódzkiego. *Roczn. PZH* 1995, 46,4, 343-348.
11. *Międzybrodzka A., Leszczyńska T., Krawontka J.*: Zmiany poziomu azotanów i azotynów w procesie zamrażalniczego składowania marchwi. *Bromat. Chem. Toksykol.* 1992, 25,4, 337-341.
12. *Michalik H.*: Zawartość azotanów w warzywach w zależności od gatunku i odmiany. *Hodowla Rośl. Nasien.* 1996, 3, 15-17.
13. *Michalik H., Bąkowski J.*: Zawartość azotanów i azotynów w przetworach z marchwi i szpinaku w czasie składowania i przygotowania do spożycia. *Przem. Ferm.* 1997,6, 32-34.
14. *Petersen A., Stoltze S.*: Nitrate and nitrite in vegetables on the Danish market: contents and intake. *Food Addit. Contam.* 1999, 16,7, 291-299.
15. PN-92/A-75112:1992. Owoce, warzywa i ich przetwory. Oznaczanie zawartości azotanów i azotynów.
16. Raport z Badań Monitoringowych Jakości Gleb, Roślin, Produktów Rolniczych i Spożywczych w 2000 roku. Ministerstwo Rolnictwa i Rozwoju Wsi, red. *Michna W., Szteke B.*, Warszawa 2001.
17. Raport z Badań Monitoringowych Jakości Gleb, Roślin, Produktów Rolniczych i Spożywczych w 2001 roku. Ministerstwo Rolnictwa i Rozwoju Wsi, red. *Michna W., Szteke B.*, Warszawa 2002.
18. Rocznik Statystyczny Rolnictwa. Główny Urząd Statystyczny. Warszawa 2001.
19. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 27 grudnia 2000 r. w sprawie wykazu dopuszczalnych ilości substancji dodatkowych i innych substancji obcych dodawanych do środków spożywczych lub używek, a także zanieczyszczeń, które mogą znajdować się w środkach lub używkach. *Dz. U.* Nr. 9, poz.72 z dnia 11.05.2001 r.
20. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 13 stycznia 2003 r. w sprawie maksymalnych poziomów zanieczyszczeń chemicznych i biologicznych, które mogą znajdować się w żywności, składnikach żywności, dozwolonych substancjach dodatkowych, substancjach pomagających w przetwarzaniu albo na powierzchni żywności. *Dz. U.* Nr.37, poz. 326 z dnia 4.03.2003 r.
21. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 16 kwietnia 2004 roku w sprawie najwyższych dopuszczalnych poziomów pozostałości chemicznych środków ochrony roślin, które mogą znajdować się w środkach spożywczych lub na ich powierzchni. *Dz.U.* Nr 94, poz. 932 z dnia 27.04.2004 r.
22. *Rutkowska B.*: Azotany i azotyny w ziemniakach z gospodarstw ekologicznych i konwencjonalnych. *Rocz PZH* 2001, 52,3, 231-236.
23. *Smoczyński S., Pietrzak-Fiečko R.*: Nitrates and nitrites in selected vegetables. *Nat Sci* 1999, 3, 333-339.
24. *Walkowiak-Tomczak D., Grajek W., Nowak A., Czapski J.*: Akumulacja azotanów w warzywach i metody ich usuwania. *Przem. Ferm.* 1996, 1, 25-27.
25. *Woźniak J., Pokorska-Lis G., Olędzka R., Tokarz A.*: Oznaczanie azotanów w warzywach. *Bromat. Chem. Toksykol.* 1990, 23,1-2, 11-15.
26. *Woźniak J., Pokorska-Lis G.*: Azotany i azotyny w warzywach z upraw konwencjonalnych i ekologicznych. *Bromat. Chem. Toksykol.* 1999, 32,4, 317-321.
27. *Jordanov N.D., Novakova S.*: Consecutive estimation of nitrate and nitrite ions in vegetables and fruits by electron paramagnetic resonance spectrometry. *Anal Chim Acta* 2001, 437, 131-138.
28. *Zhong W., Hu C., Wang M.*: Nitrate and nitrite in vegetables from north China: content and intake. *Food Addit. Contam.* 2002, 19,12, 1125-1129.

Otrzymano: 2005.12.15