

KATARZYNA OGNIK, ELŻBIETA RUSINEK, IWONA SEMBRATOWICZ, JERZY TRUCHLIŃSKI

ZAWARTOŚĆ METALI CIĘŻKICH ORAZ AZOTANÓW (V) I AZOTANÓW (III) W OWOCACH BZU CZARNEGO I ARONII CZARNOOWOCOWEJ W ZALEŻNOŚCI OD MIEJSCA POZYSKANIA I OKRESU WEGETACYJNEGO

CONTENTS OF HEAVY METALS, NITRATE V, AND NITRATE III IN FRUITS OF ELDERBERRY AND BLACK CHOKEBERRY DEPENDING ON HARVEST SITE AND VEGETATION PERIOD

Katedra Biochemii i Toksykologii  
Akademia Rolnicza w Lublinie  
20-950 Lublin, ul. Akademicka 13  
Kierownik: prof. dr hab. J. Truchliński

*Celem pracy było określenie zawartości azotanów V i III oraz kadmu i ołowiu w świeżych owocach bzu czarnego i aronii czarnoowocowej pozyskanych z rejonu Lubelszczyzny. Zawartość ołowiu w próbkach analizowanych owoców zebranych w latach 2003 i 2004 roku, nie przekraczała wartości granicznej dla owoców jagodowych. Stwierdzono jednak przekroczenie wartości dopuszczalnej dla kadmu w owocach bzu czarnego i aronii czarnoowocowej pozyskanych z sezonu wegetacyjnego 2003 i 2004. W obu sezonach wegetacyjnych, nieco wyższy poziom azotanów V i III, stwierdzono w owocach bzu czarnego i borówki czarnoowocowej zebranych na terenie potencjalnie bardziej zanieczyszczonym. Warunki pogodowo-klimatyczne nie wpłynęły na poziom ołowiu i kadmu oraz azotanów (V) i azotanów (III) w badanych owocach.*

**Słowa kluczowe:** metale ciężkie, azotany (V) i (III), czarny bez, aronia

**Key words:** heavy metals, nitrate (V), nitrate (III), black elderberry, chokeberry

#### WSTĘP

Zawartość metali ciężkich oraz azotanów i azotynów w roślinach zależna jest od miejsca ich wegetacji oraz od specyficznych właściwości, w tym od zdolności kumulowania określonych składników zarówno z gleby jak i z powietrza. Ołów i kadm zaliczane do priorytetowych zanieczyszczeń żywności stwarzają największe zagrożenie dla zdrowia ludzkiego zarówno ze względu na ich właściwości toksykologiczne jak i powszechność występowania. Azotany V i III ze względu na swoje właściwości utleniające i zdolność do tworzenia w organizmie wolnych rodników oraz nitrozozwiązków są również bardzo szkodliwe dla zdrowia człowieka [1, 3, 6, 7, 10, 12]. Z uwagi na cenne właściwości farmakologiczne,

owoce leśne powszechnie wykorzystywane są w ziołolecznictwie oraz stanowią ważny surowiec do produkcji przetworów owocowych. Wobec tego produkcja bezpiecznych surowców leczniczych wykorzystywanych w żywieniu ludzi i zwierząt gospodarskich wymaga spełnienia określonych warunków uprawy, pozyskania, przetworzenia i kontroli jakości uzyskanych preparatów.

Celowe zatem wydało się określenie zawartości ołowiu i kadmu oraz azotanów V i III w owocach aronii czarnoowocowej (*Aronia melanocarpa*) i bzu czarnego (*Sambucus nigra*) pozyskiwanych z dwóch sezonów wegetacyjnych (2003 i 2004 rok), z terenów potencjalnie wolnych od zanieczyszczeń i potencjalnie narażonych na ekspozycję zanieczyszczeń.

## MATERIAŁ I METODY

Materiał badawczy stanowiły owoce aronii czarnoowocowej (*Aronia melanocarpa*) i bzu czarnego (*Sambucus nigra*). Próbkę do badań pobierano w dwóch okresach wegetacyjnych (2003 i 2004 rok), w woj. lubelskim w miejscach nie zanieczyszczonych bezpośrednio przez zakłady przemysłowe, odpowiednio oddalonych od szlaków komunikacyjnych (okolice Woli Uhruskiej) oraz z miejsc uznanych za bardziej narażone na ekspozycję zanieczyszczeń, znajdujących się w pobliżu głównego ciągu komunikacyjnego (okolice „Cementowni Rejowiec S.A.”, w Rejowcu Fabrycznym). Próby pozyskiwano po osiągnięciu przez owoce pełnej dojrzałości konsumpcyjnej, tj. w drugiej połowie września. Z okolic Woli Uhruskiej oraz Rejowca Fabrycznego wybrano losowo po 10 stanowisk pozyskiwania surowców roślinnych (5 dla aronii czarnoowocowej oraz 5 dla bzu czarnego), a następnie mieszano je w celu przygotowania średniej próby laboratoryjnej. Owoce myto, suszono na powietrzu a następnie w suszarce elektrycznej w temp. 60°C. Po całkowitym wysuszeniu owoców rozdrobniono przygotowane próbki w młynku i przechowywano je w opakowaniach szklanych do momentu rozpoczęcia analizy. Z tak przygotowanego materiału odważono następnie z każdej próbki określoną ilość surowca. Do oznaczania zawartości badanych metali ciężkich (Pb, Cd) – po 1g owoców. Surowiec spalono w piecu w temperaturze 450°C, a następnie roztwarzano w 6N kwasie solnym. W otrzymanym mineralizacie oznaczono zawartość ołowiu i kadmu metodą atomowej spektrofotometrii absorpcyjnej. Oznaczanie zawartości azotanów V i III przeprowadzono metodą kolorymetryczną wg PN-92/A-75112, polegającej na pomiarze intensywności zabarwienia, jakie dają jony azotanowe III z odczynnikiem *Griessa* [8]. Wszystkie analizy chemiczne wykonano w dwóch powtórzeniach.

## WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Stopień kumulacji składników mineralnych w roślinach w dużej mierze zależy od gatunku rośliny. Z badań różnych autorów wynika, że owoce jagodowe charakteryzują się większą niż inne owoce koncentracją metali ciężkich [4, 5, 11].

Zawartość ołowiu i kadmu w badanych owocach, w sezonie wegetacyjnym 2003 i 2004 roku przedstawiono w tabeli I. Wyniki oznaczeń zawartości ołowiu wykazały, że w obu surowcach nie przekraczał on dopuszczalnej zawartości określonych w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia [9], która dla owoców jagodowych wynosi 0,2 mgkg<sup>-1</sup> ś.m. Dopuszczalny poziom Pb w obu okresach wegetacyjnych, nie został przekroczony nawet w surowcach pochodzących z terenów położonych blisko cementowni, chociaż w porównaniu z owocami zbieranymi w okolicy Woli Uhruskiej był on wyższy (ok. 3,5 - krotnie w owocach aronii czarnoowocowej pozyskanej w obu sezonach wegetacyjnych oraz 6-krotnie w roku 2003

Tabela I. Zawartość ołowiu i kadmu w wybranych owocach (mg kg<sup>-1</sup> świeżej masy) w okresie wegetacyjnym 2003 i 2004 roku  
Lead and cadmium contents in the selected fruits (mg kg<sup>-1</sup> fresh mass) in 2003 and 2004 vegetation period

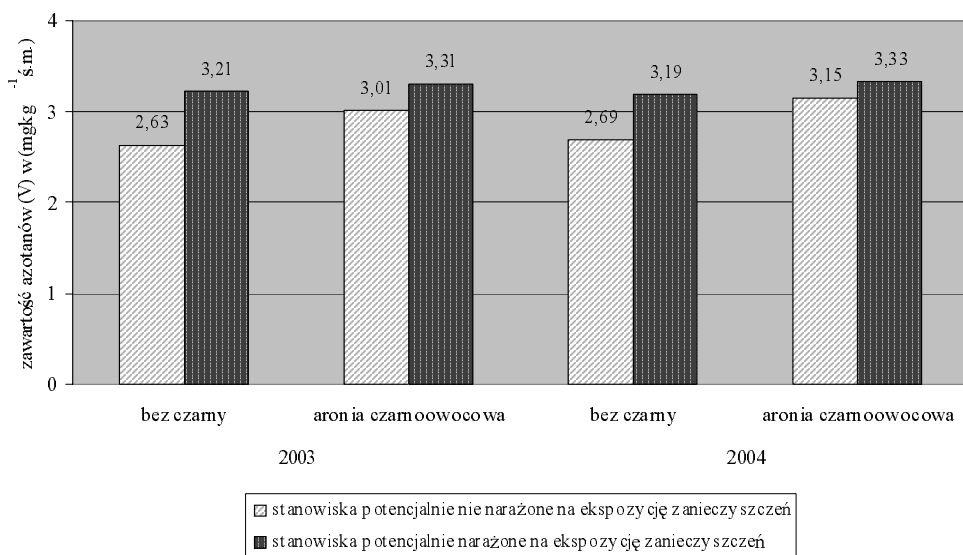
Miejsce pozyskania	Rodzaj owocu	Zawartość (mg kg <sup>-1</sup> świeżej masy)	
		olów	kadm
Stanowiska potencjalnie nie narażone na ekspozycję zanieczyszczeń w 2003 roku	Bez czarny	0,01-0,022 $\bar{x}$ 0,016±0,005	0,032-0,055 $\bar{x}$ 0,043±0,007
	Aronia czarnoowocowa	0,009-0,018 $\bar{x}$ 0,012 ±0,003	0,038-0,06 $\bar{x}$ 0,047±0,01
Stanowiska potencjalnie narażone na ekspozycję zanieczyszczeń w 2003 roku	Bez czarny	0,047-0,17 $\bar{x}$ 0,098±0,045	0,046-0,065 $\bar{x}$ 0,053±0,007
	Aronia czarnoowocowa	0,028-0,058 $\bar{x}$ 0,043±0,012	0,038-0,056 $\bar{x}$ 0,047±0,006
Miejsce pozyskania	Rodzaj owocu	Zawartość (mg kg <sup>-1</sup> świeżej masy)	
		olów	kadm
Stanowiska potencjalnie nie narażone na ekspozycję zanieczyszczeń w 2004 roku	Bez czarny	0,012-0,03 $\bar{x}$ 0,019±0,007	0,028-0,047 $\bar{x}$ 0,039±0,006
	Aronia czarnoowocowa	0,009-0,021 $\bar{x}$ 0,014±0,004	0,027-0,066 $\bar{x}$ 0,045±0,013
Stanowiska potencjalnie narażone na ekspozycję zanieczyszczeń w 2004 roku	Bez czarny	0,057-0,13 $\bar{x}$ 0,081±0,027	0,032-0,06 $\bar{x}$ 0,047±0,016
	Aronia czarnoowocowa	0,039-0,058 $\bar{x}$ 0,048±0,006	0,021-0,062 $\bar{x}$ 0,046±0,016

$\bar{x}$  – wartość średnia (mean value)

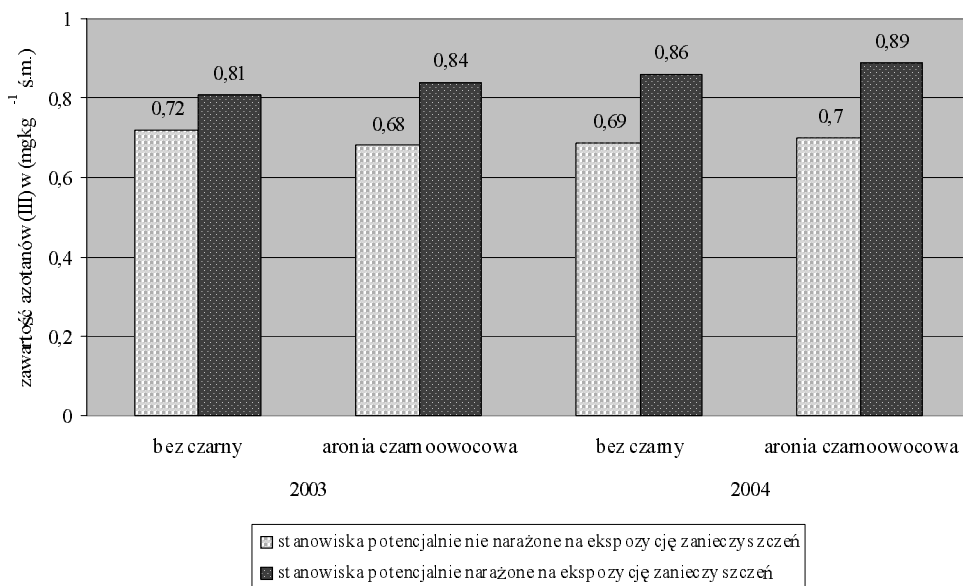
i 4-krotnie w 2004 w bzie czarnym) (Tab. I). Nie ulega wątpliwości, że stopień zanieczyszczenia tym metalem zależy od skażenia środowiska oraz natężenia komunikacji na danym terenie. Wyniki uzyskane w badaniach własnych potwierdzają tę zależność. Jednakże należy stwierdzić zgodnie z *Trędowską* i *Syroką* [11], iż owoce są stosunkowo krótko narażone na ekspozycję zanieczyszczeń w porównaniu do liści, które przez cały okres wegetacji kumulują zanieczyszczenia. Dla przykładu w owocach jagodowych pochodzących z terenów Górnośląskiego Okręgu Przemysłowego ich skażenie ołowiem dyskwalifikowało je jako zdatne do spożycia [2]. Tymczasem wartości uzyskane w badaniach własnych były znacznie niższe od wartości dopuszczalnej dla owoców jagodowych ( $0,2 \text{ mgkg}^{-1} \text{ ś.m.}$ ), [9].

W przeciwieństwie do ołowiu koncentracja kadmu w badanych owocach była bardzo wysoka, przekraczająca dozwoloną ilość, która według Rozporządzenia Ministra Zdrowia [9] nie powinna przekraczać dla owoców jagodowych  $0,03 \text{ mg kg}^{-1} \text{ ś.m.}$  Koncentracja kadmu w 2003 i 2004 roku w badanych owocach była bardzo zbliżona i mieściła się w wąskich granicach odpowiednio:  $0,043 \text{ mgkg}^{-1}$ - $0,053 \text{ mgkg}^{-1} \text{ ś.m.}$  i  $0,039 \text{ mgkg}^{-1}$ - $0,047 \text{ mgkg}^{-1} \text{ ś.m.}$  W przypadku aronii czarnoowocowej pozyskanej z obu okresów wegetacyjnych, nie stwierdzono zależności pomiędzy miejscem pozyskania surowców a zawartością kadmu. Natomiast w owocach bzu czarnego z sezonu wegetacyjnego 2003 i 2004 roku, pochodzących z terenu uprzemysłowionego była ona nieznacznie wyższa odpowiednio (o.ok. 19 % i 17%), niż w owocach zebranych z okolic Woli Uhruskiej (Tab. I). Świadczy to prawdopodobnie o niewielkim stopniu zanieczyszczenia powietrza przez spaliny samochodowe i przemysł. Mimo iż w grupie owoców zbieranych na terenach potencjalnie mniej zanieczyszczonych zawartość kadmu była nieco niższa, to stwierdzone zawartości tego pierwiastka należy uznać za bardzo wysokie. Znacznie większą zawartość kadmu, przekraczającą wartość dopuszczalną stwierdziła *Ognik* i wsp. [7], w owocach jagodowych (żurawiny błotnej i borówki czarnej), pozyskanych z rejonu Lubelszczyzny. Nieco wyższe zawartości Cd w owocach jagodowych niż w innych badanych owocach np. jabłkach i gruszkach stwierdziła również *Jędrzejczak* i wsp. [4] oraz *Wojciechowska-Mazurek* i wsp. [13]. Owoce jagodowe charakteryzują się bardzo dużą zdolnością pobierania z gleby i kumulowania niezbędnych z punktu widzenia żywieniowego składników mineralnych. Tym samym wykazywać mogą większą zdolność pobierania kadmu – metalu zaliczanego do częstych zanieczyszczeń żywności.

Zawartość azotanów V i III w badanych owocach, w sezonie wegetacyjnym 2003 i 2004 roku przedstawiono na ryc. 1 i ryc. 2. *Aronia melanocarpa* charakteryzowała się najwyższą zawartością azotanów V i III, w 2004 roku zebrane na terenach potencjalnie narażonych na ekspozycję zanieczyszczeń oraz azotanów V zebrane ze stanowisk potencjalnie nie narażonych na ekspozycję zanieczyszczeń (ryc. 1, ryc. 2). Na terenach potencjalnie niezanieczyszczonych, w 2003 roku, najmniejsze ilości azotanów V, odnotowano dla bzu czarnego ( $2,63 \text{ mgkg}^{-1} \text{ ś.m.}$ ) oraz azotanów III dla aronii czarnoowocowej ( $0,68 \text{ mgkg}^{-1} \text{ ś.m.}$ ). Bardzo zbliżone zawartości azotanów (V) i azotanów (III) w owocach jagodowych odnotowali również *Ognik* i wsp. [7] oraz *Nabrzycki* i *Gajewska* [6]. W porównaniu z wielokrotnie wyższymi zawartościami azotanów V, jakie stwierdzili w warzywach a szczególnie w warzywach liściastych *Czech* i *Rusinek* [3] oraz *Wóźniak* i *Pokorska-Lis* [13], uzyskane zawartości w badanych owocach leśnych nie powinny budzić niepokoju, tym bardziej, że udział tych owoców w codziennej diecie człowieka jest niewielki. Wiadomym jest również, że do owoców przenika z reguły znacznie mniej zanieczyszczeń niż do korzeni, bulw, łodyg i liści roślin uprawnych. Dlatego też na temat występowania azotanów i azotynów w owocach



Ryc. 1. Średnia zawartość azotanów (V) w badanych owocach (mg kg<sup>-1</sup> świeżej masy) w okresie wegetacyjnym 2003 i 2004 roku  
 The average content of nitrates (V) in tested fruits (mg kg<sup>-1</sup> fresh mass) in 2003 and 2004 vegetation period



Ryc. 2. Średnia zawartość azotanów (III) w badanych owocach (mg kg<sup>-1</sup> świeżej masy) w okresie wegetacyjnym 2003 i 2004 roku  
 The average content of nitrates (III) in tested fruits (mg kg<sup>-1</sup> fresh mass) in 2003 and 2004 vegetation period

ukazuje się mniej publikacji niż odnośnie występowania w warzywach czy innych produktach żywnościowych. W dostępnym piśmiennictwie nie znaleziono także prac wskazujących na istnienie związku pomiędzy zawartością metali ciężkich, azotanów V i III w roślinach a czynnikami pogodowo-klimatycznymi, jednak uzyskane wyniki sugerują, że powyższe czynniki mogły odegrać tutaj niewielką rolę (Tab. II).

Tabela II. Średnie wartości danych meteorologicznych z roku 2003 i 2004  
Mean values of meteorological traits in 2003 and 2004

Dane meteorologiczne z 2003 roku (wartości średnie)			
Miesiąc	Temperatura średnia	Wilgotność powietrza [%]	Opady [mm]
kwiecień	8,593	25,967	0,016
maj	15,98	57,709	0,254
czerwiec	22,06	53,866	0,296
Dane meteorologiczne z 2004 roku (wartości średnie)			
kwiecień	13,776	48,133	0,25
maj	20,406	59,29	0,245
czerwiec	19,44	60,433	0,113

## WNIOSKI

1. Poziom ołowiu we wszystkich badanych owocach w obu sezonach wegetacyjnych był niski, nie przekraczający maksymalnie dopuszczalnej zawartości  $0,2 \text{ mg kg}^{-1} \text{ ś.m.}$  dla owoców jagodowych

2. We wszystkich analizowanych surowcach zarówno w 2003 jak i w 2004 roku koncentracja kadmu przekraczała jego dopuszczalną zawartość  $0,03 \text{ mg kg}^{-1} \text{ ś.m.}$  dla owoców jagodowych. Najwyższy poziom kadmu odnotowano w bzie czarnym pozyskanym, w sezonie wegetacyjnym 2003 roku, ze stanowisk potencjalnie narażonych na ekspozycję zanieczyszczeń –  $0,053 \text{ mg kg}^{-1} \text{ ś.m.}$

3. Zawartość azotanów (V) i azotynów (III) w owocach bzu czarnego i aronii czarnowocowej pochodzących ze stanowisk znajdujących się w pobliżu Cementowni Rejowiec S.A. w obu sezonach wegetacyjnych była wyższa, niż w owocach pochodzących ze stanowisk potencjalnie nie zanieczyszczonych.

4. Nieco odmiennie warunki pogodowe, jakie panowały w latach 2003 i 2004 nie wpłynęły na zawartość badanych metali ciężkich i azotanów V i III w owocach jagodowych.

K. Ognik, E. Rusinek, I. Sembratowicz, J. Truchliński

CONTENTS OF HEAVY METALS, NITRATE (V), AND NITRATE (III) IN FRUITS  
OF ELDERBERRY AND BLACK CHOKEBERRY DEPENDING ON HARVEST  
SITE AND VEGETATION PERIOD

Summary

Lead, cadmium, nitrate V and nitrate III contents were determined in elderberry and black chokeberry fruits harvested in Lublin region. Samples were taken from areas that were potentially exposed and not exposed to pollution. Fruits analyzed in 2003 and 2004 harvested from area exposed to pollution were characterized by higher lead concentration (0.043-0.098 mg kg<sup>-1</sup> fresh mass and 0.048-0.081 mg kg<sup>-1</sup> fresh mass, respectively) than those collected from potentially not polluted area. Levels of tested metals in fruits harvested from both areas in 2004 were fairly similar to those from 2003. However, cadmium content in all collected fruits from both areas (in both vegetation periods) appeared to be high and much exceeded its permissible value (0.03 mg kg<sup>-1</sup> fresh mass). Levels of nitrate V was low and similar in fruits harvested in both seasons from both areas not exceeding 3.4 mg kg<sup>-1</sup> fresh mass. Content of nitrate III was also low and oscillated within the range 0.68-0.89 mg kg<sup>-1</sup> fresh mass.

PIŚMIENNICTWO

1. *Balcerska I., Wędzisz A., Uramowski J.*: Azotany i azotyny w wybranych ziołach i preparatach zielarskich. *Bromat. Chem. Toksykol.*, 1997, 30, 119-123.
2. *Choraży W., Śmigiel D., Bliwert K., Podsiadło R., Filip J.*: Zawartość niektórych metali ciężkich (Pb, Cd) w wybranych warzywach i owocach pochodzących z różnych terenów Górnośląskiego Okręgu Przemysłowego (GOP-U). *Roczn. PZH*, 1987, 6, 484-490.
3. *Czech A., Rusinek E.*: Zawartość metali ciężkich oraz azotanów i azotynów w wybranych warzywach z rejonu Lubelszczyzny. *Roczn. PZH*, 2005, 3, 229-236.
4. *Jędrzejczak R., Szteke B.*: Zawartość kadmu i ołowiu w owocach jagodowych i ziarnkowych. *Roczn. PZH*, 1989, 4-6, 274-278.
5. *Kuboi T., Noguchi A., Mazaki J.*: Relationship between tolerance and accumulation characteristics of cadmium in higher plants. *Plant and Soil.*, 1987, 104, 275-284.
6. *Nabrzycki M., Gajewska R.*: Zawartość azotanów i azotynów w owocach i warzywach oraz w niektórych innych środkach spożywczych. *Roczn. PZH*, 1994, 3, 167-180.
7. *Ognik K., Sembratowicz I., Truchliński J.*: Zawartość wybranych metali oraz azotanów i azotynów w owocach żurawiny błotnej oraz borówki czarnej i czerwonej z rejonu Lubelszczyzny. *Żyw. Człow. i Metabol.*, 2005, 32, supl. nr.1, 267-272.
8. Polska Norma PN-92 A-75112. Owoce, warzywa i ich przetwory. Oznaczanie zawartości azotynów i azotanów.
9. Rozporządzenie Ministra Zdrowia. 2003 (Dz. U Nr 37 poz. 326).
10. *Szydłowska E., Zaręba S., Szydłowski W.*: Azotany (III) i azotany (V) w wybranych lekach ziołowych. *Bromat. Chem. Toksykol.*, 2002, 35, 357-360.
11. *Trętowska J., Syrocka K.*: Próba oceny stanu zanieczyszczenia środowiska w Siedlcach i okolicach na podstawie zawartości metali ciężkich w liściach i owocach bzu czarnego. *Ekol. Techn.*, 2002, 10, 24-28.
12. *Wojciechowska-Mazurek M., Zawadzka T., Karłowski K., Starska K., Ćwiek-Ludwicka K., Brulińska-Ostrowska E.*: Zawartość ołowiu, kadmu, rtęci, cynku i miedzi w owocach z różnych regionów Polski. *Roczn. PZH*, 1995, 46, 223-230.
13. *Woźniak J., Pokorska-Lis G.*: Azotany i azotyny w warzywach z upraw konwencjonalnych i ekologicznych. *Bromat. Chem. Toksykol.*, 1999, 4, 317-321.