

**Magdalena Gajewska\*, Anna Czajkowska\*, Beata Bartodziejska\***

## **ZAWARTOŚĆ AZOTANÓW (III) I (V) W WYBRANYCH WARZYWACH DOSTĘPNYCH W HANDLU DETALICZNYM REGIONU ŁÓDZKIEGO**

### **THE CONTENT OF NITRATES (III) AND (V) IN SELECTED VEGETABLES ON DETAIL SALE IN LODZ REGION**

**Słowa kluczowe:** azotany (III), azotany (V), warzywa.

**Key words:** nitrates (III), nitrates (V), vegetables.

*This article presents results of research on content of nitrates (III) and (V) in selected vegetables from independent agrarian production in Lodz region, bought in local market. There were 215 samples of vegetables researched. The results of research show, that lettuce and red beet are most dangerous, due to high content of nitrates (III) and (V). It was discovered, that short period of vegetation of plants and early varieties contain more nitrates (V) than long vegetation plants, which contain more nitrates (III).*

*Content of nitrates in vegetables can be dangerous for health, therefore it is important to control them.*

#### **1. WPROWADZENIE**

Warzywa, stanowiące niezbędny element diety człowieka, są jednocześnie największym źródłem azotanów w spożywanej żywności. Jak dowodzą badania prowadzone nad tym zagadnieniem, 50–80% azotanów w żywności pochodzi od spożywanych warzyw [Rutkowska 1996, Wojciechowska 2005]. Występowanie w roślinach pewnych ilości azotanów (III) i (V) jest zjawiskiem normalnym, ponieważ stanowi konsekwencję naturalnego obiegu azotu w przyrodzie. Rośliny pobierają azotany i wykorzystują je do syntezy własnego biał-

---

\* *Mgr inż. Magdalena Gajewska, mgr Anna Czajkowska, dr Beata Bartodziejska – Instytut Biotechnologii Przemysłu Rolno-Spożywczego w Warszawie, ul. Rakowiecka 36, 02-532 Warszawa, Oddział Chłódnictwa i Jakości Żywności w Łodzi, Al. Marszałka Piłsudskiego 84, 92-202 Łódź; tel.: 42 636 55 72; e-mail: beabart@cobrclj.com.pl*

ka [Niewczas i in. 2006, Malinowska i in. 2007]. Intensyfikacja produkcji roślinnej przez stosowanie wielu związków chemicznych, takich jak nawozy mineralne, powoduje jednak nadmierne przenikanie z gleby związków azotowych, w wyniku czego rośliny nie są w stanie przetworzyć ich na białko i nadmiar tych związków kumuluje się w roślinach [Malinowska i in. 2007]. Na stopień kumulacji azotanów w warzywach ma także wpływ typ gleby, jej pH, wilgotność i nasłonecznienie [Rutkowska 1996]. Ważną rolę odgrywają też mikroelementy, w tym szczególnie molibden, którego niedobór w glebie powoduje wzrost ilości azotanów w warzywach [Michalik i in. 1994]. Niewłaściwe warunki składowania surowców roślinnych, w wyższej niż zalecana temperaturze oraz brak dostępu tlenu, mogą być przyczyną niepożądanych przemian biochemicznych, które mogą wpływać na zmiany zawartości azotanów [Lisiewska i in. 1991]. Ponadto, uwarunkowania genetyczne roślin warzywnych, zależne od gatunku, a nawet odmiany roślin, także decydują o ilości nagromadzenia tych związków [Wojciechowska 2005].

Azotany (V) należą do związków mało toksycznych i nie stanowią bezpośredniego zagrożenia dla zdrowia konsumenta. Dość szybko są wchłaniane z przewodu pokarmowego i w postaci niezmienionej wydalane z moczem [Niewczas i in. 2006].

Niebezpieczne dla zdrowia człowieka są azotany (III). Redukcja azotanów (V) do azotanów (III) może zachodzić przed spożyciem warzyw (niewłaściwe warunki przechowywania) lub w trakcie ich spożywania. Proces redukcji przebiega pod wpływem działania enzymów już w jamie ustnej, a także w innych odcinkach przewodu pokarmowego, w wyniku aktywności enzymatycznej bakterii jelitowych. W organizmie człowieka ok. 5% spożytych azotanów (V) ulega redukcji do azotanów (III). Zredukowane azotany są od 6 do 10 razy bardziej toksyczne w porównaniu do formy utlenionej [Gułajski 2002, Wojciechowska 2005].

Bezpośrednim następstwem zatrucia azotanami (III) jest utlenienie hemoglobiny do methemoglobiny, niezdolnej do przenoszenia tlenu, oraz obniżenie ciśnienia krwi. Azotany mogą ponadto reagować z mioglobina, tworząc nitrozylomioglobinę. Najbardziej podatne na powstanie methemoglobiny są małe dzieci, a zwłaszcza niemowlęta do 10 miesiąca życia, ponieważ ich krew znacznie łatwiej ulega utlenieniu [Gułajski 2002].

Azotany (III) mogą także wpływać na destrukcję witamin z grupy A i B oraz karotenoidów, co powoduje obniżenie wartości odżywczej spożywanych warzyw, zawierających duże ilości azotanów [Smoczyński, Skibniewska 1996]. Mogą także powodować nieodwracalne zmiany w mózgu, zaburzać prawidłowe funkcjonowanie tarczycy, upośledzać wchłanianie białek i tłuszczów. Poza tym, azotany (III) w reakcji z aminami drugo- i trzeciorzędowymi tworzą N-nitrozoaminy – związki o działaniu rakotwórczym, teratogennym i mutagenym [Szymczak, Prescha 1999].

Warzywa pochodzące z samodzielnej produkcji rolnej mogą być wytwarzane i wprowadzane do sprzedaży bez obowiązku kontroli ich produkcji [Rozporządzenie Ministra Zdrowia 2007]. Istnieje zatem możliwość występowania w warzywach nadmiernych ilości azotanów, mogących mieć negatywny wpływ na zdrowie konsumenta.

## 2. CEL, MATERIAŁ I METODY BADAŃ

Celem prezentowanej Państwu pracy było badanie zawartości azotanów (III) i (V) w wybranych gatunkach warzyw, pochodzących z samodzielnej produkcji rolnej, zakupionych na łódzkich bazarach i targowiskach.

Materiał badawczy stanowiły wybrane gatunki warzyw:

- kapusta biała,
- burak ćwikłowy,
- sałata,
- marchew,
- kalafior,
- pomidor

oraz

- ogórek.

Wszystkie warzywa zostały zakupione na targowiskach z terenu aglomeracji łódzkiej i charakteryzowały je właściwe cechy konsumpcyjne – próbki były świeże, niezwiędnięte i nienadpsute. Łącznie przebadano 215 próbek.

Zawartość azotanów (V) i (III) badano metodą spektrofotometryczną, opartą na reakcji *Griessa*, zgodnie z Polską Normą PN-92/A-75112 – Owoce, warzywa i ich przetwory.

Zasada oznaczania zawartości azotanów i azotynów polega na dwuazowaniu azotynu z sulfanilamidem (odczynnik *Griessa* I) i połączeniu z N-1-naftyloetylenodiaminą (odczynnik *Griessa* II). W wyniku reakcji powstaje czerwono-fioletowy związek dwuazowy, natężenie barwy którego mierzy się spektrofotometrycznie.

Azotany (V) oznaczono z wykorzystaniem bezpośredniej redukcji kadmem do azotanów (III). Badania analityczne wykonano w świeżej masie części jadalnej, po wcześniejszym usunięciu skórki, w czasie nieprzekraczającym 24 godzin po dokonaniu zakupu.

## 3. WYNIKI I DYSKUSJA

Wyniki oznaczania zawartości azotanów (V) w badanych warzywach przedstawiono w tabeli 1. Wykazano, że do warzyw o szczególnie dużej zawartości azotanów (V) należą:

- sałata (średnio:  $3034,0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  w okresie wiosenno-letnim,  $2877,0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  w okresie jesienno-zimowym),
- burak ćwikłowy (średnio:  $1038,0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  w okresie wiosenno-letnim,  $1295,0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  w okresie jesienno-zimowym).

Wśród roślin warzywnych, gromadzących średnie ilości azotanów (V) wyróżnić można:

- kapustę białą (średnio:  $522,3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  w okresie wiosenno-letnim,  $508,7 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  w okresie jesienno-zimowym),

oraz:

- kalafiora (średnio: 335,7 mg·kg<sup>-1</sup> w okresie wiosenno-letnim, 210,6 mg·kg<sup>-1</sup> w okresie jesienno-zimowym).

Warzywa kumulujące małe ilości tych związków, to:

- marchew (średnio: 184,4 mg·kg<sup>-1</sup> w okresie wiosenno-letnim, 202,2 mg·kg<sup>-1</sup> w okresie jesienno-zimowym),
- ogórek (średnio: 105,9 mg·kg<sup>-1</sup> w okresie wiosenno-letnim, 98,4 mg·kg<sup>-1</sup> w okresie jesienno-zimowym),
- pomidor (średnio: 82,3 mg·kg<sup>-1</sup> w okresie wiosenno-letnim, 62,5 mg·kg<sup>-1</sup> w okresie jesienno-zimowym).

**Tabela 1.** Zawartość azotanów (V) w wybranych warzywach (mg·kg<sup>-1</sup>)

**Table 1.** The content of nitrates (V) in selected vegetables (mg·kg<sup>-1</sup>)

Sezon*	Liczba próbek	NaNO <sub>3</sub> (mg·kg <sup>-1</sup> )		
		minimum	maximum	średnia
kapusta biała				
Wiosna-lato	12	75,0	915,2	522,3
Jesień-zima	13	30,5	655,4	508,7
sałata				
Wiosna-lato	12	879,8	4690,0	3034,0
Jesień-zima	11	632,5	4520,0	2877,0
burak ćwikłowy				
Wiosna-lato	10	422,5	2250,0	1038,0
Jesień-zima	15	461,4	2420,0	1295,0
kalafior				
Wiosna-lato	15	58,7	670,5	335,7
Jesień-zima	10	33,2	390,4	210,6
marchew				
Wiosna-lato	20	61,8	342,8	184,4
Jesień-zima	17	98,7	455,0	202,2
ogórek				
Wiosna-lato	20	44,7	354,7	105,9
Jesień-zima	20	41,2	312,3	98,4
pomidor				
Wiosna-lato	17	94,5	191,0	82,3
Jesień-zima	23	41,1	153,8	60,5

\* Sezon wiosna-lato: od 1 kwietnia do 30 września; sezon jesień-zima: od 1 października do 31 marca.

Publikowane przez innych autorów dane dotyczące zawartości azotanów (V) w warzywach uprawianych w różnych regionach Polski w znacznej części pokrywają się z wynikami prezentowanymi w niniejszej pracy. W pracach tych również wykazano dużą zawartość azotanów (V) w sałacie [Rostkowski i in. 1994] i w burakach [Borawska i in. 1994] oraz w sałacie i burakach [Szymczak, Prescha 1999, Murawa i in. 2008], mniejszą zaś w ogórku i pomidorze [Borawska i in. 1994, Murawa i in. 2008]. Można zatem wnioskować, że zdolność do kumulacji tych związków przez warzywa nie jest wyłącznie zależna od regionu ich uprawy. Rożek [2000] na podstawie wielu przeprowadzonych doświadczeń, wykazał, że zdolność

do gromadzenia azotanów (V) przez rośliny uprawne, może być determinowana genetycznie i stanowi cechę charakterystyczną dla danego gatunku lub danej odmiany warzywa.

Analizując wyniki przedstawione w tabeli 1, można stwierdzić, że próbki sałaty, kapusty białej, kalafiora i pomidora, zakupione do badań w okresie wiosenno-letnim, charakteryzowała większa zawartość azotanów (V), niż w próbkach zakupionych w okresie jesienno-zimowym. Wynika to z tego, że gatunki roślin o krótszym okresie wegetacji oraz odmiany wczesne cechuje duża zdolność kumulowania azotanów (V) w porównaniu do zdolności kumulowania azotanów przez rośliny odmian o dłuższym okresie uprawy. Wczesne odmiany kapusty głowiastej białej i innych warzyw gromadzą ponad dwukrotnie więcej azotanów niż odmiany średniowczesne i prawie pięciokrotnie więcej niż odmiany średniopóźne i późne [Wojciechowska 2004, Wojciechowska 2005]. Jedynie marchew, w odróżnieniu od kalafiora i kapusty białej, kumulowała większe ilości azotanów (V) w okresie jesienno-zimowym. W próbkach buraka ćwikłowego i ogórka zawartość azotanów (V) kształtowała się na podobnym poziomie w ciągu całego roku badań.

Określoną w trakcie badań zawartość azotanów (III) w badanych warzywach przedstawiono w tabeli 2.

**Tabela 2.** Zawartość azotanów (III) w wybranych warzywach (mg/kg)

**Table 2.** The content of nitrates (III) in selected vegetables (mg/kg)

Sezon*	Liczba próbek	NaNO <sub>2</sub> (mg·kg <sup>-1</sup> )		
		minimum	maximum	średnia
kapusta biała				
Wiosna-lato	12	0,6	3,5	0,9
Jesień-zima	13	0,8	4,1	1,1
sałata				
Wiosna-lato	12	0,9	7,8	2,3
Jesień-zima	11	1,2	10,1	2,9
burak ćwikłowy				
Wiosna-lato	10	0,6	8,0	1,5
Jesień-zima	15	1,1	11,2	1,8
kalafior				
Wiosna-lato	15	0,6	1,7	0,9
Jesień-zima	10	0,6	1,6	0,8
marchew				
Wiosna-lato	20	< 0,5	1,8	0,7
Jesień-zima	17	< 0,5	1,9	0,8
ogórek				
Wiosna-lato	20	< 0,5	1,2	0,6
Jesień-zima	20	< 0,5	1,3	0,6
pomidor				
Wiosna-lato	17	< 0,5	1,0	0,6
Jesień-zima	23	< 0,5	1,1	0,5

\* Sezon wiosna-lato – od 1 kwietnia do 30 września, sezon jesień-zima – od 1 października do 31 marca.

Większą ilość tych związków kumulowały warzywa zakupione do badań w okresie jesienno-zimowym, w stosunku do ilości azotanów kumulowanych w warzywach badanych w okresie wiosenno-letnim. Największe ilości azotanów (III) stwierdzono w próbkach sałaty (średnio: 2,3 mg·kg<sup>-1</sup> w okresie wiosenno-letnim oraz 2,9 mg·kg<sup>-1</sup> w okresie jesienno-zimowym), buraka ćwikłowego (średnio: 1,5 mg·kg<sup>-1</sup> w okresie wiosenno-letnim oraz 1,8 mg·kg<sup>-1</sup> w okresie jesienno-zimowym) i kapusty białej (średnio: 0,9 mg·kg<sup>-1</sup> w okresie wiosenno-letnim oraz 1,1 mg·kg<sup>-1</sup> w okresie jesienno-zimowym). W próbkach pozostałych badanych warzyw nie stwierdzono istotnych różnic w zawartości azotanów (III) w zależności od okresu badań.

Uzyskane wyniki zawartości azotanów (III) kształtują się na podobnym poziomie, jak wyniki przedstawiane przez innych autorów badań [Nabrzyński i in. 1994, Borawska i in. 1994, Szymczak i Prescha 1999]. Większa zawartość azotanów (III) w warzywach zakupionych w okresie jesienno-zimowym może być spowodowana niewłaściwymi warunkami magazynowania i transportu (podwyższona temperatura i brak dostępu tlenu). Następuje wówczas redukcja azotanów (V) do azotanów (III). Rośliny o dłuższym okresie wegetacji mają także zdolność redukcji większej ilości azotanów (V) [Wojciechowska 2004].

W celu zapewnienia bezpieczeństwa zdrowotnego konsumentów przed toksycznym wpływem azotanów w rozporządzeniu Komisji (WE) nr 1881/2006 z dnia 19 grudnia 2006 r. obowiązującym obecnie w Polsce, ustalono najwyższe dopuszczalne poziomy niektórych zanieczyszczeń w środkach spożywczych. W rozporządzeniu tym określono najwyższe dopuszczalne poziomy azotanów (V) jedynie dla sałaty i mrożonego szpinaku.

Z własnych doświadczeń autorów, związanych ze współpracą z sektorem owocowo-warzywnym, wynika, że producenci, chcąc potwierdzić jakość i bezpieczeństwo zdrowotne swoich wyrobów, badają wykorzystywane surowce pod kątem zawartości azotanów, a uzyskane wyniki odnoszą do wymagań zawartych w nieobowiązującym już rozporządzeniu Ministra Zdrowia w sprawie dostaw bezpośrednich środków spożywczych [2003], w którym określono maksymalne dozwolone poziomy azotanów (V) dla szerokiej grupy świeżych warzyw. Są one zróżnicowane i wynoszą:

- 4000 mg·kg<sup>-1</sup> dla sałaty zbieranej od 1 października do 31 marca,
- 2500 mg·kg<sup>-1</sup> dla sałaty zbieranej od 1 kwietnia do 30 września,
- 1500 mg·kg<sup>-1</sup> dla buraka,
- 750 mg·kg<sup>-1</sup> dla kapusty,
- 400 mg·kg<sup>-1</sup> dla marchwi, ogórka i kalafiora

oraz

- 200 mg·kg<sup>-1</sup> dla pomidora.

Biorąc pod uwagę wskazane kryteria można stwierdzić, że największe zagrożenie zdrowotne, wśród przebadanej grupy warzyw, stanowi sałata, której 42% próbek przebadanych w okresie wiosenno-letnim oraz 36% próbek zakupionych do badań w okresie jesienno-zimowym charakteryzowało przekroczenie dopuszczalnego poziomu azota-

nów (V). Nadmierną akumulację tych związków wykazano także w 40 procentach próbek buraka ćwikłowego, przebadanych w okresie wiosenno-letnim, a także w 40 procentach próbek przebadanych w okresie jesienno-zimowym. Znacznie mniejsze przekroczenia dopuszczalnych limitów odnotowano w próbkach kalafiora (33% próbek) i kapusty białej (42% próbek), przy czym występowały one jedynie w próbkach zakupionych do badań w okresie wiosenno-letnim. Marchew, w odróżnieniu od kalafiora i kapusty białej, kumulowała największe ilości azotanów (V) w okresie jesienno-zimowym – w 29 procentach próbek stwierdzono przekroczenie dopuszczalnego poziomu. Wszystkie przebadane próbki pomidora i ogórka charakteryzowała mała, nieprzekraczającą dozwolonych limitów, zawartość azotanów (V).

Podsumowując uzyskane wyniki należy stwierdzić, że wiedza na temat stosowania nawozów mineralnych oraz istniejących sposobów zmniejszenia zawartości azotanów w roślinach uprawnych jest wciąż niewystarczająca wśród plantatorów, a dążenie do uzyskania wysokich plonów nadal dominuje nad jakością zdrowotną produktu. Znajomość wpływu czynników zewnętrznych na metabolizm azotanów pozwoliłaby uzyskać plony o wysokiej jakości zdrowotnej, przy zachowaniu korzystnych efektów ekonomicznych produkcji.

#### 4. WNIOSKI

1. Spośród przebadanych warzyw największe ilości azotanów (III) i (V) kumulowały sałata i burak ćwikłowy.
2. Sałata, kapusta biała, kalafior i pomidor, zakupione do badań w okresie wiosenno-letnim, charakteryzowała większa zawartość azotanów (V), niż w próbkach zakupionych i badanych w okresie jesienno-zimowym. Jedynie marchew kumulowała największe ilości azotanów (V) w okresie jesienno-zimowym.
3. Ponieważ warzywa mogą zawierać nadmierne ilości azotanów, stwarzające zagrożenie dla zdrowia człowieka, ogromne znaczenie ma kontrola ich bezpieczeństwa zdrowotnego.

#### PIŚMIENNICTWO

- BORAWSKA M., OMIELJANIUK N., ROSTKOWSKI J., OTŁOG T., HAMID F. 1994. Zawartość azotanów i azotynów w wybranych warzywach i ziemniakach dostępnych w handlu Białegostoku w latach 1991–1992. *Roczn. PZH*, 45 (1–2): 89–96.
- GUŁAJSKI M. 2002. Jak unikać zatrucia organizmu żywnością. *Wiad. Ziel.* 6: 16–18.
- LISIEWSKA Z., KMIECIK W. 1991. Azotany i azotyny w warzywach. Cz. II. Zmiany zawartości azotanów i azotynów w warzywach podczas krótko i długoterminowego przechowywania. *Post. Nauk Roln.* 3: 25–31.
- MALINOWSKA E., GROMKOWSKA A., SZEFER P. 2007. Zawartość azotanów (V) i azotanów (III) w roślinach strączkowych. *Bromat. Chem. Toksykol.* XL, 3: 287–291.

- MICHALIK H., SZWONEK E. 1994. Uwaga na azotany. *Zdrowa żywność* 1 (23): 27–28.
- MURAWA D., BANASZKIEWICZ T., MAJEWSKA E., BŁASZCZUK B., SULIMA J. 2008. Zawartość azotanów (III) i (V) w wybranych gatunkach warzyw i ziemniakach dostępnych w handlu w Olsztynie w latach 2003–2004. *Bromat. Chem. Toksykol.* XLI, 1: 67–71.
- NABRZYŃSKI M., GAJEWSKA R. 1994. Zawartość azotanów i azotynów w owocach i w warzywach i w niektórych innych środkach spożywczych. *Roczn. PZH* 45 (3): 167–180.
- NIEWCZAS J., KAMIONOWSKA M., MITEK M. 2006. Zawartość azotanów (III) i (V) w owocach nowych odmian dyni olbrzymiej (*Cucurbita maxima*). *Żywność, Nauka, Technologia, Jakość* 2 (47). Supl.: 238–245.
- ROSTKOWSKI J., BORAWSKA M., OMIELJANIUK N., OTŁOG K. 1994. Występowanie azotanów i azotynów we wczesnych warzywach i ziemniakach dostępnych w handlu Białegostoku w 1992 roku. *Roczn. PZH* 45 (1–2): 81–87.
- ROŻEK S. 2000. Czynniki wpływające na akumulację azotanów w plonie warzyw. *Zesz. Nauk. AR. w Krakowie, seria Sesja Naukowa* 71: 19–31.
- Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 6 czerwca 2007 r. w sprawie dostaw bezpośrednich środków spożywczych.** Dz.U. Nr 112, poz. 774.
- SMOCZYŃSKI S.S., SKIBNIEWSKA K.A. 1996. Azotany i azotyny jako higieniczny problem jakości żywności. *Zesz. Prob. Post. Nauk Rol.* 440: 361–364.
- SZYMCZAK J., PRESCHA A. 1999. Zawartość azotanów i azotynów w warzywach rynkowych we Wrocławiu. *Roczn. PZH* 50 (1) : 17–23.
- RUTKOWSKA G. 1996. Jeszcze o azotanach. *Chłodnictwo* 31 (12): 38–40.
- WOJCIECHOWSKA R. 2004. Wybrane aspekty metabolizmu azotanów w warzywach ze szczególnym uwzględnieniem sałaty masłowej Sprinter F<sub>1</sub>. *Zesz. Nauk. AR. w Krakowie, seria Rozprawy* 297.
- WOJCIECHOWSKA R. 2005. Akumulacja azotanów a jakość produktów ogrodniczych. *Wyd. Coperite, Kraków*: 21–27.
- WOJCIECHOWSKA R., SMOLEŃ S., PRZYBYŁO J. 2000. Zawartość azotanów w różnych częściach użytkowych wybranych gatunków warzyw. *Zesz. Nauk. AR. w Krakowie, ser. Sesja Naukowa*, 71: 205–208.