

*Magdalena Gajewska, Anna Czajkowska-Mysiek*

## OCENA POZIOMU ZANIECZYSZCZENIA AZOTANAMI (III) I (V) SUSZONYCH ROŚLIN PRZYPRAWOWYCH DOSTĘPNYCH W SPRZEDAŻY DETALICZNEJ

Instytut Biotechnologii Przemysłu Rolno-Spożywczego im. prof. Waclawa  
Dąbrowskiego, Zakład Jakości Żywności  
Kierownik Zakładu: dr *B. Bartodziejska*

*Celem pracy była ocena zawartości azotanów (III) i (V) w wybranych suszach roślin przyprawowych dostępnych w sprzedaży detalicznej. Zawartość azotanów oznaczono wykorzystując metodę chromatografii jonowej (IC) z detekcją fotodiodową (DAD). W analizowanych próbkach suszy roślinnych zawartość azotanów kształtowała się w zakresie: < 0,5 – 714,0 mg/kg dla azotanów (III) w przeliczeniu na azotan (III) sodu oraz 169,6 – 15894 mg/kg dla azotanów (V) w przeliczeniu na azotan (V) sodu. W żadnej z przebadanych próbek nie odnotowano przekroczenia dopuszczalnego dziennego spożycia azotanów.*

Hasła kluczowe: azotany (III), azotany (V), susze roślinne, IC-DAD.

Key words: nitrates (III), nitrates (V), dried plants, IC-DAD.

Rośliny przyprawowe podnoszą walory organoleptyczne żywności, nie tylko poprawiają smak i zapach potraw, ale także zwiększają ich wartość odżywczą oraz trwałość. Są powszechnie stosowane w przemyśle spożywczym, gastronomii oraz w gospodarstwach domowych, z uwagi na niepowtarzalny smak i aromat oraz ze względu na obecność w ich składzie związków biologicznie aktywnych (1, 2, 3). Wyniki prowadzonych badań potwierdzają, że zioła i przyprawy stanowią bogate źródło naturalnych związków o właściwościach antyoksydacyjnych. Ma to duże znaczenie za względu na potencjalne działanie prozdrowotne naturalnych przeciwutleniaczy i ich ważną rolę w prewencji chorób cywilizacyjnych (4, 5). Niemniej jednak, wobec postępującego zanieczyszczenia środowiska, do roślin przedostają się różne substancje toksyczne, w tym także azotany (6, 7).

Azotany (V) charakteryzują się małą szkodliwością i nie stanowią bezpośrednio zagrożenia dla zdrowia ludzkiego. Pobrane z żywności są dość szybko wchłaniane z przewodu pokarmowego i w postaci niezmięnionej wydalane z moczem. Jednakże podczas procesu technologicznego, przechowywania, transportu, a także w organizmie człowieka w znacznym stopniu przekształcają się w toksyczne azotany (III). Redukcja ta następuje w przewodzie pokarmowym pod wpływem enzymów wytwarzanych przez bakterie jelitowe. Azotany(III) przyczyniają się do powstawania methemoglobiny, mogą reagować z aminami (z wyjątkiem I-rzędowych) tworząc potencjalnie rakotwórcze nitrozoaminy. Związki te kumulują się w organizmie, stanowiąc realne zagrożenie dla zdrowia. Mogą powodować methemoglobinemię,

awitaminozę, anemię. Ponadto wykazują mutagenność, embriotoksyczność i teratogenność (8, 9, 10, 11).

Sezonowa dostępność roślin przyprawowych, a także aspekty ekonomiczne związane z kosztami dystrybucji i magazynowania (ograniczenie objętości, zmniejszenie kosztów przechowywania, zminimalizowanie strat związanych z psuciem się surowców roślinnych podczas przechowywania) stwarzają konieczność utrwalania tych produktów, najczęściej w postaci suszy (12).

Mając na uwadze bezpieczeństwo zdrowia konsumenta oraz powszechność stosowania roślin przyprawowych, w niniejszej pracy podjęto badania mające na celu określenie poziomu zanieczyszczenia azotanami (III) i (V) tych produktów.

## MATERIAŁ I METODY

Materiał badawczy stanowiły susze dziewięciu roślin przyprawowych: czosnku, cebuli, buraka, koperku, pietruszki, bazylii, oregano, estragonu, tymianku, dostępne w sprzedaży detalicznej na terenie Łodzi. Wymienione susze zostały zakupione w sklepach z produktami ekologicznymi oraz hipermarketach. Łącznie przebadano 40 produktów.

Zawartość azotanów (III) i (V) oznaczono wykorzystując metodę chromatografii jonowej (IC) z detekcją fotodiodową (DAD). Analizę wykonano przy użyciu chromatografu ciekłego Performance firmy Schimadzu w układzie dwukanałowym, wyposażonym w autosampler i detektor DAD pracujący przy długości fali 205 nm. Do rozdzielu badanych związków zastosowano kolumnę jonowymienną Shodex NI-424 o wymiarach 100×4,6 mm, 5 µm z prekolumną NI-424 10×4,6 mm firmy Phenomenex. Warunki analizy: przepływ przez kolumnę 0,8 ml/min, dozowana objętość 40 µl, faza ruchoma: roztwór buforowy o pH 5,5 zawierający 1,7 % boranogluconianu litu (3,4 % kwasu borowego, 1,96 % roztworu kwasu glukonowego, 1,1 % wodorotlenku litu oraz 12,5 % gliceryny) oraz 10 % acetonitrylu. Do pomiarów ilościowych sporządzono krzywe kalibracyjne, z zastosowaniem azotanu (III) sodu oraz azotanu (V) potasu, firmy Merck, jako substancji wzorcowych. Identyfikację azotanów w analizowanych próbkach przeprowadzono poprzez porównanie czasów retencji sygnałów pochodzących od tych związków, z sygnałami pochodzącymi od substancji wzorcowych. Każdą próbkę analizowano w dwóch powtórzeniach. Zastosowana metoda charakteryzuje się niską granicą oznaczalności (LOQ) wynoszącą 0,5 mg/kg dla azotanów (III) oraz 0,3 mg/kg dla azotanów (V), niskimi współczynnikami zmienności (CV) od 0,68% do 4,7% oraz dużą dokładnością ( $-5,47\% < RE < 0,69\%$ ). Odzysk badanych związków mieści się w zakresie od 90,2% do 110,4%.

Uzyskane wyniki opracowano statystycznie za pomocą programu komputerowego Statistica 10. Za statystycznie istotne różnice przyjęto  $p < 0,05$ .

## WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Wyniki badań zawartości azotanów (III) i (V) w wybranych suszach roślin przyprawowych przedstawiono w tabeli I.

Tabela I. Zawartość azotanów (III) i (V) (mg/kg) w badanych suszach roślinnych

Table I. Content of nitrates (III) and (V) (mg/kg) in dried plants

Produkt	Ekologiczny (n= 18) średnia ± SD	Konwencjonalny (n= 22) średnia ± SD	istotność różnic p
Zawartość azotanów (III) jako NaNO <sub>2</sub> , mg/kg			
Czosnek	< 0,5*	< 0,5*	-
Cebula	5,8 ± 0,6	9,7 ± 0,9	0,0021
Burak	26,1 ± 2,5	44,2 ± 4,3	0,0024
Koperek	400,9 ± 4,1	714,0 ± 7,0	0,0013
Pietruszka	477,0 ± 4,8	496,3 ± 5,0	0,0021
Bazylia	164,0 ± 16,2	242,7 ± 24,5	0,0012
Oregano	66,7 ± 6,6	80,6 ± 8,2	0,0020
Estragon	166,2 ± 16,5	202,2 ± 20,5	0,0031
Tymianek	63,5 ± 7,3	246,3 ± 25,1	0,0002
Zawartość azotanów (V) jako NaNO <sub>3</sub> , mg/kg			
Czosnek	169,6 ± 17,2	296,2 ± 30,1	0,0017
Cebula	220,2 ± 22,3	420,1 ± 42,2	0,0015
Burak	10107 ± 1012	15894 ± 1547	0,0002
Koperek	10292 ± 1001	15884 ± 1492	0,0004
Pietruszka	3345,4 ± 310,8	5108,2 ± 498,6	0,0001
Bazylia	10212 ± 1010	14735 ± 1426	0,0001
Oregano	214,5 ± 21,6	1862,8 ± 184,5	0,0009
Estragon	1964,4 ± 192,2	2289,6 ± 218,3	0,0011
Tymianek	1384,1 ± 133,5	1631,0 ± 161,8	0,0014

\* – granica oznaczalności; n-liczba próbek; p-poziom istotności; SD-odchylenie standardowe

\* – limit of quantification; n-number of samples; p-significance level; SD-standard deviation

W analizowanych próbkach suszy roślinnych zawartość azotanów była zróżnicowana, w zależności od gatunku rośliny i kształtowała się w zakresie: < 0,5 – 714,0 mg/kg dla azotanów (III) w przeliczeniu na NaNO<sub>2</sub> oraz 169,6 – 15894 mg/kg dla azotanów (V) w przeliczeniu na NaNO<sub>3</sub>. Susze zakupione w sieci hipermarketów charakteryzowały się istotnie wyższą zawartością azotanów (III) i (V), w porównaniu do suszy pochodzących z upraw ekologicznych. Najwyższy poziom azotanów (III) odnotowano w suszonym koperku, natomiast azotanów (V) w suszonym buraku.

Azotany są naturalnymi składnikami roślin i stanowią substancje pośrednie do syntezy licznych związków organicznych (13). Uzyskane przez autorów wyniki badań potwierdzają dane literaturowe, z których wynika, że surowce roślinne w zależności od gatunku rośliny, sposobu nawożenia, typu gleby i jej pH, wilgotności, nasłonecznienia, a także warunków ich składowania i przechowywania, mogą zawierać śladowe, bądź znacznie większe ilości azotanów (13, 14). *Ozcan* i wsp. (15)

odnotowali w roślinach przyprawowych zróżnicowany poziom azotanów, zależny od gatunku, przy czym zawartość azotanów (V) była znacznie wyższa w porównaniu do zawartości azotanów (III). *Telesiński* i wsp. (13) badając zioła, stwierdzili największą zawartość azotanów (V) w bazylii – 9,95 g  $\text{NO}_3^-/\text{kg}$  s.m., zaś najmniejszą w tymianku – 0,68 g  $\text{NO}_3^-/\text{kg}$  s.m. *Dec* i wsp. (14) wykazali natomiast ponad stukrotnie wyższą zawartość azotanów (V) w roślinach przyprawowych zakupionych w hipermarketach, w porównaniu do roślin pochodzących z ogródków przydomowych. Azotany (III) w badanych roślinach występowały w niewielkich ilościach i kształtowały się na podobnym poziomie.

W celu określenia stopnia zanieczyszczenia azotanami (III) i (V) badanych suszy roślinnych, prezentowane wyniki badań odniesiono do wytycznych FAO/WHO, z uwagi na brak wymagań dla tej grupy produktów w obowiązujących aktach prawnych. Zgodnie z zaleceniami Komitetu ekspertów FAO/WHO ds. Substancji dodatkowych do Żywności, ADI (Acceptable Daily Intake – tolerowane dzienne spożycie) nie powinno przekraczać dla azotanów (V) 5 mg/kg masy ciała w postaci azotanu (V) sodu oraz 0,2 mg/kg masy ciała dla azotanów (III) w postaci azotanu (III) sodu (16).

W celu interpretacji uzyskanych wyników badań w tabeli II podano obliczenia dla szacowanego dziennego spożycia azotanów (III) i (V) przez człowieka, przyjmując założenie, że osoba dorosła waży 70 kg, a dziecko 30 kg oraz zakładając, że spożywają oni 5 g przypraw dziennie. Do obliczeń wybrano najwyższe zawartości azotanów.

Tabela II. Szacowane dzienne spożycie azotanów (III) i (V) (mg/kg) z suszami

Table II. Assessment of Daily Intake of nitrates (III) and (V) (mg/kg) from dried plants

Azotany (III) jako $\text{NaNO}_2$						
ADI	Najwyższa średnia zawartość w suszu	Najwyższa średnia zawartość w 5 g suszu	Osoba dorosła o wadze 70 kg		Dziecko o wadze 30 kg	
			ADI (mg/70 kg)	% ADI	ADI (mg/30 kg)	% ADI
0,2 mg/kg masy ciała	714,0 mg/kg	3,6 mg	14 mg	25,7%	6 mg	60%
Azotany (V) jako $\text{NaNO}_3$						
ADI	Najwyższa średnia zawartość w suszu	Najwyższa średnia zawartość w 5 g suszu	Osoba dorosła o wadze 70 kg		Dziecko o wadze 30 kg	
			ADI (mg/70 kg)	% ADI	ADI (mg/30 kg)	% ADI
5 mg/kg masy ciała	15894 mg/kg	79,5 mg	350 mg	22,7%	150 mg	53%

Z obliczeń wynika, że badane susze roślinne nie stanowią znaczącego źródła azotanów (III) i (V) dla osoby dorosłej. Należy natomiast zwracać szczególną uwagę na dietę dzieci. Przeprowadzone obliczenia wykazały, iż dzienne spożycie azotanów przez dzieci może być znacznie wyższe. Ze względu na niską masę ciała, są one narażone w znacznym stopniu na większe pobranie tych związków z żywnością. Dlatego też, z uwagi na toksyczne działanie azotanów, istotne jest monitorowanie ich zawartości w produktach roślinnych dostępnych w sprzedaży detalicznej.

## WNIOSKI

1. Uzyskane wyniki badań zawartości azotanów (III) i (V) w suszach roślinnych potwierdziły różnice w ich zawartości w zależności od typu i sposobu uprawy.
2. Susze zakupione w sieci hipermarketów charakteryzowały się istotnie wyższą zawartością azotanów, w porównaniu do suszy pochodzących z upraw ekologicznych.
3. Badane susze roślinne nie stanowią znaczącego źródła azotanów (III) i (V) dla osoby dorosłej. W przypadku dzieci spożycie to może być znacznie wyższe

M. Gajewska, A. Czajkowska-Mysłek

THE ESTIMATION OF CONTAMINATION OF NITRATES (III) AND (V) IN DRIED  
CULINARY PLANTS AVAILABLE ON RETAIL SALE

Summary

The objective of the study was the estimation of content of nitrates (III) and (V) in dried culinary plants available in retail sale. A non-suppressor ion chromatography method (IC) with a diode array detection (DAD) was applied. The content of nitrates (III) and (V) in the tested dried culinary plants was: < 0,5 – 714,0 mg/kg to nitrates (III) as sodium nitrate (III) and 169,6 – 15894 mg/kg to nitrates (V) as sodium nitrate (V). The content of nitrates (III) and (V) in all samples did not exceed the acceptable daily intake (ADI) of these compounds.

PIŚMIENNICTWO

1. Bieżanowska-Kopeć R., Leszczyńska T., Pysz M.: Preferencje i częstotliwość stosowania roślin przyprawowych przez mieszkańców województwa małopolskiego – badania pilotażowe. *Bromat. Chem. Toksykol.*, 2014; XLVII(3): 277-283. – 2. Grzeszczuk M., Jadczyk D.: Estimation of biological value and suitability for freezing of some species of Spice herbs. *J. Elem.*, 2008; 13(2): 211-220. – 3. Seidler-Łożykowska K., Golcz A., Wójcik J.: Yield and quality of sweet basil, savory, marjoram and thyme raw materials from organic cultivation on the composted manure. *J. Res. Appl. Agric. Engng.* 2008; 53(4): 63-66. – 4. Seidler-Łożykowska K., Kozik E., Golcz A., Wójcik J.: Quality of basil herb (*Ocimum basilicum* L.) from organic and conventional cultivation. *Herba Pol.*, 2007; 53(3): 41-46. – 5. Dobrinas S., Soceanu A., Popescu V., Stanciu G.: Nitrite determination in spices. *Ovidius University Annals of Chemistry*, 2013; 24(1): 21-23. – 6. Grzeszczuk M., Jadczyk D.: Nitrogen compounds in some species of spice herbs. *Herba Polonica*, 2007; 53(3): 207-2012. – 7. Chang A.C., Yang T. Y., Riskowski G.L.: Changes in nitrate and nitrite concentrations over 24 h for sweet basil and scallions. *Food Chem.*, 2013; 136: 955-960. – 8. Szydłowska E., Zaręba S., Szydłowski W.: Azotany (III) i azotany (V) w wybranych lekach ziołowych. *Bromat. Chem. Toksykol.*, 2002; 35: 357-360. – 9. Traczyk I.: Azotany i azotyny – występowanie i wpływ na organizm człowieka. *Żywność, Żywnienie, Prawo a Zdrowie*, 2000; (1): 81-89. – 10. Chan T. Y. K.: Vegetable-borne nitrate and nitrite and the risk of methaemoglobinaemia. *Toxicol. Lett.*, 2011; 200: 107-108.
11. Figura B., Pluta J.: Wpływ obecności azotanów (III) i (V) w wodzie wodociągowej na poziom zanieczyszczeń naparów ziołowych. *J. Elementol.* 2006; 11(3): 271-281. – 12. Hoffmann M.: Jakość sensoryczna wybranych warzyw przyprawowych liofilizowanych i suszonych konwencjonalnie. *Żywn. Nauka. Technol. Jakość*, 2007; 2 (51), 91 – 97. – 13. Telesiński A., Grzeszczuk M., Jadczyk D., Wysocka G., Onyszko M.: Ocena zmian zawartości azotanów (V) w wybranych ziołach przyprawowych w zależności od sposobu ich utrwalenia i czasu przechowywania. *Żywn. Nauka. Technol. Jakość*, 2013; 5 (90), 168 – 176. – 14. Dec D., Wołejko E., Kubicka H., Matusiewicz M., Żylinska B.: Zawartość azotanów (III)

i (V) w wybranych roślinach przyprawowych pochodzących z handlu i ogródków przydomowych. Ochr. Śr. Zasobów Nat., 2008; 35/36: 255-259. – 15. *Ozcan M.M., Akbulut M.*: Estimation of minerals, nitrate and nitrite contents of medicinal and aromatic plants used as spices, condiments and herbal tea. Food Chem., 2013; 136: 955–960. – 16. FAO/WHO. Safety evaluation of certain food additives. WHO Food Additives Series, 2003; 50: 1053-1071.

Adres: 92-202 Łódź, ul. Piłsudskiego 84