
ANNALES
UNIVERSITATIS MARIAE CURIE-SKŁODOWSKA
LUBLIN – POLONIA

VOL. XXV (1)

SECTIO EE

2007

*Katedra Higieny Zwierząt i Środowiska Akademii Rolniczej w Lublinie,
ul. Akademicka 13, 20-950 Lublin, e-mail: maria.tietze@ar.lublin.pl

**Powiatowa Stacja Sanitarno-Epidemiologiczna w Stalowej Woli, ul. Niezłomnych 6,
37-450 Stalowa Wola

***Instytut Gospodarki i Polityki Społecznej Państwowej Wyższej Szkoły Zawodowej w Krośnie
ul. Kazimierza Wielkiego 6, 38-400 Krosno

MARIA TIETZE*, ALICJA BURGHARDT**, PIOTR BRĄGIEL***,
JOLANTA MAC***

Zawartość związków azotowych w produktach spożywczych

Content of nitrosamines in foodstuff

Streszczenie. Celem badań było określenie zawartości związków azotowych w produktach spożywczych: warzywach, wędlinach i konserwach mięsnych. Badania przeprowadzono w latach 2002–2004. W ogólnej liczbie 156 próbek 107 dotyczyło oznaczeń w przetworach mięsnych i 49 – warzyw. Wykazano, że najwięcej związków azotowych odnotowano w warzywach świeżych. Niższą zawartość tych związków stwierdzono w wędlinach, a najniższą w konserwach.

Słowa kluczowe: nitrozaminy, kontaminacja, owoce, warzywa, wędliny

WSTĘP

Zanieczyszczenia żywności mogą rzutować na jej jakość zdrowotną, wywołując natchmiastowe objawy chorobowe lub zmiany w prawidłowym funkcjonowaniu organizmu, które można stwierdzić po upływie czasu. Często te skutki są odległe, związane niejednokrotnie z powstawaniem chorób cywilizacyjnych. Obecność zanieczyszczeń w żywności łączy się z występowaniem chorób nowotworowych, nieprawidłowym przebiegiem ciąży, rozwojem noworodków będącym wynikiem kancerogennego, mutagennego i teratogennego czy nawet embriotoksycznego działania [Karlowski i Bojewski 1982, Stenka i Przybosłowski 1991, Wieczorek i Traczyk 1995, Wawrzyniak i in. 1997].

Głównym źródłem związków azotowych w pożywieniu człowieka są warzywa i ich przetwory. Dostarczają one ponad 80% azotanów występujących w całodziennej racji pokarmowej. Duża ilość tych związków występuje również w wyrobach z peklowanego mięsa, sera, w wędzonych wyrobach mięsnych, przy czym ich spożycie w tych produk-

tach stanowi 16% [Przybyłowski i in. 1987, Rywotycki 1997, Rutkowska 2001]. Badania różnych autorów [Kofoed 1981, Karłowski i Bojewski 1982, 1988, Karłowski i in. 1988] wykazały, że związki azotowe są prekursorami nitrozwiązków w żywności, a dostawszy się do organizmu ludzkiego mogą prowadzić do zmian w translacji informacji genetycznej, gdyż są inhibitorami syntezy DNA i RNA [Kofoed 1981, Sen i in. 1988, Stenka i Przybosłowski 1991, Rutkowska 2001]. Ponadto odznaczają się silnymi właściwościami wolnorodnikowymi, wskutek czego dochodzi do zachwiania równowagi inhibitor – oksydant, co powoduje transformację komórki nowotworowej. Ulega również obniżeniu aktywność układów enzymatycznych, w efekcie czego dochodzi do uszkodzenia funkcji błony komórkowej. Prowadzenie systematycznego monitoringu występowania tych związków jest ważne ze względu na ich toksyczne działanie, obniżanie wartości odżywczej i przyswajalności białka i tłuszczu z pożywienia [Kofoed 1981, Stenka i Przybosłowski 1991, Rutkowska 2001].

Celem pracy było określenie zawartości związków azotowych (NaNO_2 i NaNO_3) w produktach spożywczych: warzywach, wędlinach i konserwach mięsnych.

MATERIAŁ I METODY

Badania przeprowadzono w latach 2002–2004. Materiał w postaci próbek warzyw, wędlin i konserw mięsnych pochodził z punktów sprzedaży detalicznej zlokalizowanych na terenie działania PSSE Stalowa Wola. Obecność azotanów określono w 49 próbach świeżych warzyw, takich jak: pomidory, ogórki, rzodkiewka, kalafior, ziemniaki, buraki, kapusta, marchew, cebula, pietruszka (korzeń i natka), seler, papryka, szczypior, sałata zielona, pory i rabarbar. Natomiast w przetworach mięsnych wykonano 88 oznaczeń, głównie w wędlinach, takich jak szynka, kiełbasa, rolady, baleron, mielonka, gulasz, polędwica, mortadela, boczek, oraz 19 prób konserw tyrolskiej, turystycznej, gulaszu angielskiego i mielonki. Łącznie w okresie trzech lat przebadano 156 próbek żywności. Próby do badań pobierano zgodnie z P-72/A-82052, PN-74/A-82-114, oznaczenia NaNO_3 zaś wykonano wg PN-92/A-75-112 z zastosowaniem chromatografu gazowego. Wyniki opracowano statystycznie z wykorzystaniem jednoczynnikowej analizy wariancji, zestawiono w tabelach i zilustrowano graficznie.

OMÓWIENIE WYNIKÓW

Intensyfikacja produkcji rolniczej przez nawożenie gleb uprawnych nawozami mineralnymi oraz naturalnymi w postaci gnojowicy zdaniem Rywotyckiego [1997, 1999, 2001] oraz Karłowskiego i in. [1988] sprzyja powstawaniu nitrozamin w środowisku glebowym, co prowadzi do dominacji roślin azotolubnych, które spasane zwierzętami w zielonce pastwiskowej czy kiszonkach mogą poprzez organizm zwierzęcy oddziaływać pośrednio na zdrowie konsumentów. Rośliny na nawożenie azotowe reagują bardzo silnie i dlatego dawki powinny być dobrane w sposób właściwy dla danego gatunku i odmian [Kofoed 1981, Karłowski i in. 1988, Stenka i Przybosłowski 1991, Rutkowska 2001]. Spośród różnych metod stosowanych w przetwórstwie żywności do powstawania największych ilości tych substancji przyczyniają się peklowanie i wędzenie, jako formy prze-

twórstwa przedłużające trwałość żywności wskutek niszczenia drobnoustrojów, w tym również chorobotwórczych [Karłowski i Bojewski 1998, Michalski 1998, Rywotycki 1999].

Wyniki oceny zawartości związków azotowych w warzywach świeżych zestawiono w tabelach 1 i 4. W ogólnej ilości 49 prób warzyw w okresie 2002–2004 najniższą zawartość nitrozwiązków odnotowano w pomidorach, papryce, cebuli, marchwi, kalafiorze i kapuście pekińskiej. Średnia zawartość NaNO_3 wynosiła około 50% i mniej wartości dopuszczanej przez normy. Najwyższą koncentrację tych związków stwierdzono w ogórkach, rzodkiewce, szczypiorku oraz w rabarbarze, gdzie normy zostały przekroczone odpowiednio dwu-, trzy-, dwu- i dziesięciokrotnie. W granicach dopuszczalności natomiast stwierdzono ich ilość w korzeniu pietruszki, selera, pora, ziemniaków i buraków.

Tabela 1. Zawartość związków azotowych w warzywach świeżych (mg/kg) w latach 2002–2004
Table 1. Content of nitrosamine in fresh vegetables (mg/kg) in 2002–2004

| Rodzaj próbki – Kind of sample n = 49 | Zawartość średnia Mean content | Wartości dopuszczalne Admissible values |
|--|-----------------------------------|--|
| Pomidory – Tomatoes | 6,5 | 200 |
| Ogórki – Cucumbers | 313,1 | 400 |
| Rzodkiewka – Radish | 2122,1 | 1500 |
| Kalafior – Califlower | 131,8 | 400 |
| Ziemniaki – Potatoes | 245,2 | 250 |
| Buraki – Beets | 1571,0 | 2000 |
| Kapusta – Cabbage | 829,4 | 1000 |
| Kapusta pekińska – Chinese cabbage | 249,1 | 1000 |
| Marchew – Carrot | 242,5 | 500 |
| Cebula – Onion | 121,8 | 250 |
| Pietruszka – Parsley | | |
| – korzeń – root | 499,2 | 500 |
| – natka – leaves | 133,9 | |
| Seler – Celery | 489,3 | 500 |
| Papryka – Paprica | 136,2 | 250 |
| Szczypior – Chives | 981,5 | 750 |
| Por – Leek | 229,7 | 250 |
| Sałata – Lettuce | 1155,2 | 4500 |
| Rabarbar – Rhubarb | 2419,1 | 200 |

Zdaniem Rutkowskiej [2001] zawartość azotanów w roślinach uwarunkowana jest różnymi czynnikami. Istotne w badaniach są: odmiana rośliny, typ gospodarstwa, stosowane dawki nawozów, warunki uprawy i rejon uprawy. Autorka wykazała, że ziemniaki z upraw ekologicznych zawierały znacznie mniej azotanów niż z gospodarstw konwencjonalnych. Podobne zależności wykazała w zawartości tych związków w porach. Zdaniem Wieczorka i Traczyka [1995] alternatywnym sposobem obniżenia koncentracji związków azotowych w roślinach mogą być procesy przetwórcze i przechowalnicze. Wawrzyniak i in. [1997] wykazali, że zawartość związków azotowych jest istotna dla charakteru gospodarstwa i z upraw ekologicznych ich zawartość była niższa średnio 2,5-krotnie w przypadku marchwi, 4-krotnie w ziemniakach i 2-krotnie w burakach. W badaniach własnych nie znano miejsca pochodzenia warzyw, przy czym potwierdzono wyniki badań Wawrzyniaka i in. [1997] oraz Rutkowskiej [2001] odnośnie kumulacji azotanów

w ziemniakach, rzodkiewce, korzeniu pietruszki i ogórkach. Uzyskane wyniki badań dotyczące warzyw potwierdzają przekonanie, że najczęściej prekursorów nitrozamin kumulują warzywa korzeniowe i bulwy. Natomiast zdaniem Karłowskiego i Bojewskiego [1982] oraz Karłowskiego i in. [1988] mniejszą zdolnością do kumulowania tych związków odznaczają się pomidory, papryka, cebula, kalafiory, fasola i czosnek. Zawartość azotanów w tych warzywach wahała się od 85 do 322 mg/kg, co potwierdziły również wyniki badań własnych (tab. 1 i 4).

Tabela 2. Zawartość NaNO₃ i NaNO₂ (mg/kg) w badanych próbkach spożywczych w latach 2002–2004
Table 2. Content of nitrosamine in foodstuff samples in 2002–2004

| Rodzaj wyrobu wędlin Kind of cold meat n = 88 | Zawartość związków azotowych Content of nitrogen compounds | |
|---|---|-------------|
| | \bar{x} | min.–max. |
| Baleron gotowany wieprzowy – Cooked boned ham | 84,0 | 71,2–94,0 |
| Filet prasowany z indyka – Pressed turkey fillet | 142,6 | 101,0–185,0 |
| Gulasz luksusowy – Gulash extra | 100,6 | 87,0–113,0 |
| Kielbasa 8 rodzajów – Sausage 8 kinds | 121,5 | 36,0–177,0 |
| Lencz – Lunch-on meat | 110,3 | 96,0–129,0 |
| Mielonka 2 rodzaje – Minced meat 2 kinds | 68,8 | 50,0–99,0 |
| Mortadela – Minced sausage | 74,3 | 40,0–73,0 |
| Parówki z indyka – Turkey sausages | 37,0 | 32,0–40,0 |
| Pieczeń z indyka – Roast turkey | 51,6 | 49,0–54,0 |
| Rolada 2 rodzaje – Rolled meat 2 kinds | 68,0 | 54,0–74,0 |
| Salceson biały – Brawn | 87,7 | 79,0–97,0 |
| Szynka 12 rodzajów – Ham 12 kinds | 82,1 | 29,0–116,0 |
| Wędzonka 2 rodzaje – Smoked meat 2 kinds | 81,1 | 66,0–95,0 |

Tabela 3. Zawartość NaNO₃ i NaNO₂ (mg/kg) w badanych produktach spożywczych w latach 2002–2004

Table 3. Content of nitrosamine in foodstuff in 2002–2004

| Rodzaj konserwy Kind of canned meat n = 19 | Zawartość związków azotowych Content of nitrogen compounds | |
|--|---|------------|
| | \bar{x} | min.–max. |
| Gulasz angielski – English gulash | 26,0 | 18,0–43,0 |
| Konserwa luncheon – Lunche-on can | 25,6 | 18,37–37,0 |
| Mielonka wieprzowa – Pork mince | 35,33 | 20,0–49,0 |
| Turystyczna – ‘Tourist’ | 22,32 | 17,49–39,0 |
| Tyrolska – ‘Tirol’ | 31,0 | 13,0–49,0 |
| Szynka wieprzowa – Pork ham | 25,0 | 24,0–26,0 |

Wyniki zawartości związków azotowych w wyrobach wędliniarskich i konserwach zestawiono w tabelach 2, 3 i 4. W ogólnej liczbie 88 prób wędlin najwyższą zawartość nitrozamin odnotowano w 4 rodzajach szynki na przebadanych 7, przy czym należy podkreślić, że tylko w jednym przypadku normy zostały przekroczone o 1 jednostkę procentową. W pozostałych wędlinach zawartość tych związków była średnio o 50% niższa od dopuszczalnych norm. Drugie miejsce pod względem koncentracji związków azotowych

przypisano kiełbasie, której oceniono 8 rodzajów. Wśród tego asortymentu wyrobów normy zostały przekroczone tylko w kiełbasie parówkowej homogenizowanej – o 25%. W pozostałych zawartość związków azotowych była niższa średnio o 50% od dopuszczalnych norm lub mieściła się w górnych granicach wartości. Najwyższą zawartość azotanów stwierdzono w wyrobach drobiowych i lenczu.

W przebadanych próbach konserw mięsnych najwyższą zawartość azotanów wykazano w mielonce wieprzowej i konserwie tyrolskiej (tab. 3 i 4). W odniesieniu do dopuszczalnych norm ilość tych związków jest średnio o 70% niższa.

Tabela 4. Zawartość NaNO_2 i NaNO_3 (mg/kg) w wybranych produktach spożywczych
Table 4. Content of nitrosamine in foodstuff

| Wyroby Products | 2002 | | | 2003 | | | 2004 | | |
|---|------|--------------------------|-------|------|--------------------------|--------|------|--------------------------|-------|
| | n | \bar{x} (min.–max.) | Sx | n | \bar{x} (min.–max.) | Sx | n | \bar{x} (min.–max.) | Sx |
| Wędliny Cold meat | 53 | 91,5 (29,0–249,0) | 40,5 | 32 | 82,4 (14,0–124,0) | 28,7 | 3 | 85,3 (59,0–115,0) | 23,0 |
| Konserwy pasteryzowane Pasteurized canned meat | 7 | 37,5 (26,0–49,0) | 8,9 | 3 | 42,0 (39,0–44,0) | 2,2 | 6 | 22,8 (11,0–38,0) | 11,0 |
| Warzywa Vegetables | 20 | 507,8 (1,3–1990,4) | 561,8 | 12 | 1102,3 (4,4–4238,5) | 1422,4 | 17 | 848,1 (0,3 – 2419,1) | 781,0 |

Badania prowadzone przez Rywotyckiego [2001, 2005] dotyczące mięsa jałowic i walców przeznaczonych do produkcji szynki wykazały, że proces smażenia powoduje 10-krotny wzrost tych związków w mięsie. Michalski [1998] i Rywotycki [1997, 1999, 2001, 2005] podają, że pożywienie utraciło wszelkie walory naturalności. Michalski [1998] natomiast w innej pracy wykazał, że w liczbie 5000 przebadanych prób produktów mięsnych zawartość azotanów i azotynów przekroczone tylko w 9% prób. Z reguły w przetworach mięsnych nie przekroczone dopuszczalnych wielkości, co dowodzi ich dobrej jakości. Zdaniem różnych autorów [Sen i in. 1982, Rywotycki 1997, 2001, Karłowski i Bojewski 1998, Michalski 1998] zabezpieczeniem przed przedawkowaniem azotanów jest wymóg stosowania azotynu sodu z solą kuchenną. Wyjątek stanowią wędliny na surowo wędzone, dla których dozwolony jest dodatek w takiej ilości, by suma azotanów i azotynów nie przekroczyła 400 mg/kg. Badania Rywotyckiego [1999, 2001] dowiodły, że stosowanie dodatków funkcjonalnych do peklowania warunkuje zawartość nitrozamin w konserwach mięsnych. Zdaniem Rywotyckiego [2001] i Michalskiego [1998] oraz innych autorów [Karłowski i Bojewski 1982, Stenka i Przybostowski 1991, Przybyłowski i in. 1997] na ilość azotanów w mięsie wpływa również system żywienia zwierząt. Zdaniem Kofoeda [1981] i Michalskiego [1998] spośród różnych gatunków mięsa najbardziej wartościowe okazało się mięso końskie, następnie baranie i kozie, przy czym utrzymywanie pastwiskowe było czynnikiem predysponującym do większej kumulacji związków azotowych. Michalski [1998], Rywotycki [1999, 2001] oraz Wieczorek i Traczyk [1995] podają, że wszelkie zabiegi technologiczne, kulinarne z udziałem wody, jak mycie, gotowanie, blanszowanie czy konserwowanie, prowadzą do obniżenia koncentracji tych związków w produktach spożywczych.

Nitrozaminy wpływają niekorzystnie na cały łańcuch żywienia ludzi i zwierząt. Stanowią poważny problem, gdyż przez kumulację w organizmach żywych istnieją przez wiele pokoleń. Monitorowanie ich ilości w produktach żywnościowych w obecnych czasach powinno być koniecznością.

WNIOSKI

1. Zawartość związków azotowych w ocenianych produktach spożywczych pochodzenia roślinnego i zwierzęcego mieściła się w granicach dopuszczalnych norm. Nieznaczne odchylenie odnotowano w pojedynczych próbach warzyw i wędlin.

2. Najwyższą koncentrację tych związków odnotowano w warzywach: rzodkiewce, burakach, kapuście, korzeniach pietruszki, ziemniakach, szczypiorze i ogórkach, w przeciwieństwie do pomidorów, cebuli, papryki, kalafiora i marchwi, w których stwierdzono ich najmniej.

3. W produktach pochodzenia mięsnego najwyższą zawartość nitrozamin stwierdzono w konserwach oraz niektórych rodzajach szynki.

PIŚMIENNICTWO

- Karłowksi K., Bojewski J. 1982. Zawartość N-nitrozamin w wybranych środkach spożywczych. *Roczn. PZH*, 33, 5, 403–409.
- Karłowksi K., Bojewski J. 1998. Występowanie lotnych N-nitrozamin w rybach i przetworach rybnych. *Roczn. PZH*, 39, 355
- Karłowksi K., Kłosińska J., Oliwa G. 1988. Występowanie azotanów i azotynów w żywności. Warzywa i ziemniaki. *Roczn. PZH*, 39, 4, 291–296.
- Kofoed A. D. 1981. Investigation on the occurrence of nitrosamines in some agricultural and horticultural products. *Acta Agric. Scan.*, 31, 40–43.
- Michalski M. 1998. Zawartość azotynów i azotanów w kiełbasach parzonych. *Medycyna Wet.*, 54 (6), 421–423.
- PN-72/A-82052. Przetwory mięsne. Konserwy.
- PN-74/A-82-114. Mięso i przetwory mięsne. Oznaczanie zawartości azotanów i azotynów.
- PN-92/A-75-112. Owoce, warzywa i ich przetwory. Oznaczanie zawartości azotanów i azotynów.
- Przybyłowski P., Kiszka J., Kozłowski K. 1987. Badania występowania azotanów i produktów ich przemian w mleku i wyrobach mleczarskich. *Roczn. PZH*, 38, 3, 214–227.
- Rutkowska B. 2001. Azotany i azotyny w ziemniakach z gospodarstw ekologicznych i konwencjonalnych. *Roczn. PZH*, 52, 3, 231–236.
- Rywotycki R. 1997. Występowanie nitrozamin w mięsie. *Medycyna Wet.*, 53, 12, 726–729.
- Rywotycki R. 1999. Wpływ wędzenia i wybranych dodatków funkcjonalnych na zawartość nitrozamin w mięsie wieprzowym. *Medycyna Wet.*, 55, 3, 199–203.
- Rywotycki R. 2001. Wpływ wybranych dodatków funkcjonalnych oraz obróbki termicznej na ilość nitrozamin w szynce wołowej pasteryzowanej. *Medycyna Wet.*, 54, 8, 201–206.
- Rywotycki R. 2005. Zawartość nitrozamin w sterylizowanych konserwach wieprzowych. *Medycyna Wet.*, 61, 1, 108–111.
- Sen N. P., Szaman S. W., Baddo P. A., Weber D. 1988. Futer Studies on the formation of nitrosamines in cured pork products packaged in elastic rubber nettings. *J. Food Sci.*, 53, 731–734.
- Stenka J., Przybosłowski P. 1991. Wpływ czynników biogennych na tworzenie N-nitrozamin. *Roczn. PZH*, 42, 239–243.

Wawrzyniak A., Kwiatkowski S., Gronowska-Senger A. 1997. Ocena zawartości azotanów i azotynów oraz białka ogółem w wybranych warzywach uprawianych konwencjonalnie i ekologicznie. *Roczn. PZH*, 48, 2, 181–186.

Wieczorek C., Traczyk I. 1995. Zmiany zawartości azotanów, azotynów i witaminy C w porach. *Przem. Spoż.*, 11, 437–439.

Summary. The aim of the study was to evaluate the content of nitrosamines in foodstuff products. Studies were performed in 2002–2004 in the region under control of PSSE Stalowa Wola. In the total number of 156 samples including 88 pork-butcher's products, 19 canned meat and 49 fresh vegetables were tested. Nitrosamine content in particular samples were for fresh vegetables 819.4 mg/kg, 86.4 mg/kg meat products and 34.1 mg/kg canned meat. Despite statistically significant differences in nitrosamine content, no excessive levels were found.

Key words: nitrosamines, contamination, vegetables, meat