

Maciej Bosiacki, Jerzy Roszyk

ZAWARTOŚĆ NIKLU I CHROMU W CZĘŚCIACH JADALNYCH WYBRANYCH WARZYW MINERALIZOWANYCH DWIEMA METODAMI

Katedra Żywienia Roślin Uniwersytetu Przyrodniczego w Poznaniu
Kierownik: prof. dr hab. *A. Komosa*

W pracy oznaczono zawartość niklu i chromu w częściach jadalnych wybranych gatunków warzyw, które mineralizowano dwiema metodami (na mokro i na sucho). Porównując te dwie metody mineralizacji materiału roślinnego stwierdzono, że mineralizacja na mokro jest metodą bardziej wiarygodną. Stwierdzono zróżnicowanie gatunkowe w zawartości niklu i chromu w częściach jadalnych warzyw.

Hasła kluczowe: nikiel, chrom, warzywa, metody mineralizacji.
Key words: nickel, chrome, vegetable, method mineralization.

Do najbardziej pożądaných i zalecanych przez żywieniowców składników diety człowieka zaliczane są warzywa. Rośliny warzywne oprócz wielu walorów odżywczych takich, jak witaminy, pektyny, błonnik, makro- i mikrośkładniki są również źródłem metali ciężkich w większym lub mniejszym stopniu toksycznych dla ludzi (1, 2, 3, 4). Przenikanie metali ciężkich do części jadalnych warzyw oraz ich akumulacja uzależnione jest od wielu czynników uprawowych i środowiskowych (5, 6, 7). Zawartość uzależniona jest od gatunku rośliny (2), a także odmiany (8).

Celem badań było oznaczenie zawartości niklu i chromu, które przechodzą do części jadalnych wybranych gatunków warzyw oraz czy sposób mineralizacji materiału roślinnego warzyw ma istotny wpływ na ich zawartość.

MATERIAŁ I METODY

Do badań wybrano dziewięć gatunków warzyw, których częścią jadalną są liście (sałata, kapusta, pietruszka, por), korzenie (marchew, seler, pietruszka) i owoce (pomidor, ogórek). Produkty zakupiono w sklepach owocowo-warzywnych i targowiskach w różnych dzielnicach Poznania. Do badań wybrano wyłącznie warzywa polskiej produkcji. Łącznie pobrano 288 próbek z 9 gatunków warzyw, w tym: sałata, kapusta, pietruszka (nać), por (128); marchew, seler, pietruszka (96); pomidor, ogórek (64).

Materiał przeznaczony do badań przygotowano w taki sam sposób jak do spożycia, tzn. myto je pod bieżącą wodą i czyszczono. Umyte i oczyszczone warzywa, rozdrabniano i suszono w suszarce wyciągowej w temp. 55°C. Wysuszony materiał

mielono w młynku laboratoryjnym. Z każdej przygotowanej próbki odważano 2,5 g s.m. materiału roślinnego i poddano mineralizacji dwiema metodami: na mokro i na sucho.

Mineralizacja na mokro polegała na spalaniu próbek materiału roślinnego w mieszaninie stężonego HNO_3 (ultra czysty) i HClO_4 (cz.d.a.) w stosunku 3:1. Po mineralizacji mineralizat przeniesiono ilościowo do kolbek o poj. 50 cm³ (9).

Mineralizację materiału roślinnego na sucho przeprowadzono w temp. 450°C, w piecu do spalania Linn Elektro Therm (9) w trzech etapach:

- etap I – wstępne zwęglanie w temp. 150°C przez 1 godz.,
- etap II – spalanie w temp. 300°C przez 2 godz.,
- etap III – spalanie w temp. 450°C przez 4 godz.

Po całkowitym zmineralizowaniu na sucho uzyskany popiół rozpuszczono w kwasie solnym o stęż. 10% i przeniesiono ilościowo do kolbek poj. 50 cm³.

Stężenie niklu i chromu określano metodą płomieniowej absorpcji atomowej za pomocą aparatu Zeiss AAS 3 (Ni – natężenie prądu lampy 5,0 mA, dł. fali 232,0 nm, szczelina 0,20 mm, wykrywalność 0,055 ppm; Cr – 5,0 mA, dł. fali 357,9 nm, szczelina 0,20 mm, wykrywalność 0,05 ppm).

W tych samych warunkach przeprowadzono badanie materiału referencyjnego (mąklik otrębiasty, *Pseudevernia furfuracea*), certyfikowanym przez IRMM (Institute for Reference Materials and Measurements) w Belgii.

Wykonana analiza statystyczna w pracy dotyczyła wariancji dwuczynnikowej dla zawartości niklu i chromu w częściach jadalnych badanych gatunków warzyw. Analizę statystyczną wykonano w programie Statobl – jednozmienna analiza wariancji dla doświadczeń czynnikowych ortogonalnych, różnice między średnimi określono przy poziomie istotności $\alpha = 0,05$.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Dokładność i precyzję pomiarów analitycznych sprawdzono na drodze analizy materiału referencyjnego mąklika otrębiastego (*Pseudevernia furfuracea*), certyfikowany przez IRMM (Institute for Reference Materials and Measurements) w Belgii. Uzyskane wyniki zawartości niklu i chromu porównano z zawartościami certyfikowanymi (tab. I).

Tab e l a I. Zawartość niklu i chromu w materiale referencyjnym *Pseudevernia furfuracea* (mg·kg⁻¹ suchej masy)

Tab l e I. Nickel and chromium content in certified material *Pseudevernia furfuracea* (mg/kg dry mass)

Metal	Materiał referencyjny		Metoda mineralizacji					
	certyfikowana zawartość	+/-	na mokro			na sucho		
			mg·kg ⁻¹	różnica (mg·kg ⁻¹)	różnica (%)	mg·kg ⁻¹	różnica (mg·kg ⁻¹)	różnica (%)
Ni	2,47	0,07	2,34	- 0,13	- 5,26	2,11	- 0,36	- 14,57
Cr	4,12	0,15	4,15	+ 0,03	+ 0,73	3,52	- 0,60	- 14,56

W porównaniu do zawartości certyfikowanych zbliżone ilości niklu i chromu uzyskano mineralizując materiał metodą na mokro. W stosunku do ilości certyfikowanej zawartość niklu w materiale mineralizowanym na mokro różniła się o (-) 0,13 mg·kg⁻¹ natomiast zawartość chromu różniła się o (+) 0,03 mg·kg⁻¹. Wartość odzysku dla mineralizacji na mokro wynosiła dla Ni 94,74% natomiast dla Cr 100,73%. W materiale mineralizowanym na sucho różnice ilości tych metali były większe: Ni (-) 0,36 mg·kg⁻¹ natomiast Cr (-) 0,60 mg·kg⁻¹. Wartość odzysku dla mineralizacji na sucho wynosiła dla Ni 85,43% natomiast dla Cr 85,44%. Porównując te dwie metody mineralizacji materiału roślinnego stwierdzono, że metoda mineralizacji na mokro jest metodą bardziej wiarygodną.

Tyksiński i współpr. (10) oraz Gorlach i Gambuś (11) twierdzą, że mineralizacja materiału roślinnego na mokro jest lepszym sposobem rozkładu substancji organicznej i uzyskuje się większe wyniki zawartości metali ciężkich. Mineralizacja materiału roślinnego na sucho może doprowadzić do strat metali w piecu poprzez ulatnianie Roszyk i współpr. (12).

Zawartość niklu w częściach jadalnych badanych gatunków warzyw, mimo istotnych statystycznie różnic była większa w próbkach mineralizowanych na mokro (tab. II). Bosiacki i Roszyk (13) mineralizując tymi metodami *Lectuca sativa* nie stwierdzili istotnych różnic w zawartości kadmu i miedzi. Stwierdzili oni istotne różnice w zawartości ołowiu, cynku w liściach sałaty oraz w części próbek w zawartości niklu.

Tab e l a II. Zawartość niklu w częściach jadalnych wybranych gatunków warzyw (mg·kg⁻¹ suchej masy)

Tab l e II. Nickel content in edible parts of selected vegetables (mg/kg dry mass)

Grupa	Gatunek	Wartości skrajne mineralizacja na:		Mineralizacja mokro	Mineralizacja sucho
		mokro	sucho		
Warzywa, których częścią jadalną są liście	Sałata	0,07–10,12	0,07–10,11	2,89 a–d	2,59 a–c
	Kapusta	0,21–30,30	0,09–28,98	5,43 cd	4,74 b–d
	Pietruszka	0,26–10,31	0,04–6,51	4,27 b–d	2,28 ab
	Por	0,01–0,70	0,01–0,57	0,25 a	0,22 a
	Średnia				3,21
Warzywa, których częścią jadalną są korzenie	Marchew	0,003–0,08	0,005–0,05	0,02 a	0,02 a
	Seler	0,005–40,04	0,006–30,47	5,62 d	4,25 b–d
	Pietruszka	0,005–0,08	0,008–0,17	0,10 a	0,05 a
	Średnia				1,91
Warzywa, których częścią jadalną są owoce	Pomidor	0,003–0,57	0,003–0,18	0,13 a	0,05 a
	Ogórek	0,003–0,30	0,003–0,24	0,12 a	0,06 a
	Średnia				0,12
Średnia dla metody mineralizacji				2,09 a	1,59 a

Średnie oznaczone tymi samymi literami nie różnią się istotnie dla $p < 0,05$.

Mineralizując części jadalne warzyw na mokro istotnie większą zawartość chromu uzyskano w liściach sałaty, pietruszki, oraz owocach ogórka (tab. III). U pozostałych gatunków warzyw nie stwierdzono istotnego wpływu sposobu mineralizacji materiału na zawartości chromu w częściach jadalnych.

Tabela III. Zawartość chromu w częściach jadalnych wybranych gatunków warzyw ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ suchej masy)

Table III. Chromium content in edible parts of select vegetables (mg/kg dry mass)

Grupa	Gatunek	Wartości skrajne mineralizacja na:		Mineralizacja mokro	Mineralizacja sucho
		mokro	sucho		
Warzywa, których częścią jadalną są liście	Sałata	0,35–1,98	0,40–1,63	1,34 k	1,19 j
	Kapusta	0,07–0,74	0,14–0,60	0,30 c–f	0,35 d–f
	Pietruszka	0,89–1,74	0,004–1,53	1,33 k	1,02 i
	Por	0,12–0,64	0,07–0,59	0,27 c–f	0,18 bc
	Średnia				0,81
Warzywa, których częścią jadalną są korzenie	Marchew	0,17–0,42	0,14–0,38	0,26 c–f	0,25 c–e
	Seler	0,006–0,66	0,003–0,44	0,24 c–e	0,21 cd
	Pietruszka	0,005–0,19	0,003–0,15	0,04 a	0,06 ab
	Średnia				0,18
Warzywa, których częścią jadalną są owoce	Pomidor	0,21–0,61	0,20–0,48	0,39 f	0,35 ef
	Ogórek	0,06–1,70	0,34–1,02	0,87 h	0,61 g
	Średnia				0,63
Średnia dla metody mineralizacji				0,56 b	0,47 a

Średnie oznaczone tymi samymi literami nie różnią się istotnie dla $p < 0,05$.

Obowiązujące w Polsce wymagania dotyczące stopnia zanieczyszczenia warzyw uwzględniają dopuszczalną normę dla kadmu, ołowiu, rtęci i arsenu natomiast nie uwzględniają dopuszczalnej normy dla niklu i chromu.

Porównując średnią zawartość niklu dla poszczególnej grupy warzyw największe ilości tego metalu stwierdzono w grupie warzyw, których częścią jadalną są liście (sałata, kapusta, pietruszka naciowa, por) natomiast najmniejsze w przypadku warzyw, których częścią jadalną są owoce (pomidor, ogórek) (tab. II). *Grembacka* i współpr. (4) najwyższy poziom niklu oznaczyła w korzeniu pietruszki ($0,05 \text{ mg}\cdot 100 \text{ g}^{-1}$ świeżej masy), natomiast najniższy w owocach pomidora ($0,0003 \text{ mg}\cdot 100 \text{ g}^{-1}$ świeżej masy). *Bosiacki* (2) badając zawartość kadmu i ołowiu ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ suchej masy) w częściach jadalnych warzyw stwierdził, największą zawartość tych metali w grupie warzyw liściowych natomiast *Tyksiński* i współpr. (3) największą zawartość kadmu i ołowiu ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ suchej masy) uzyskali w grupie warzyw korzeniowych. Zarówno *Bosiacki* (2) jak i *Tyksiński* i współpr. (3) najmniejszą zawartość Cd i Pb ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ suchej masy) oznaczyli w warzywach, których częścią jadalną są owoce.

Analizując wartości skrajne niklu w grupie warzyw liściowych największą jego ilość stwierdzono w liściach kapusty $30,30 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (mineralizowanej na mokro) na-

tomiast najmniejszą w liściach pora $0,01 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (dla dwóch metod mineralizacji). W grupie warzyw liściowych największą średnią zawartość niklu stwierdzono w kapuście głowiastej białej, najmniejszą u pora. W badaniach *Grembeckiej* i współpr. (4) w próbkach warzyw świeżych stężenie niklu kształtowało się w przedziale od $0,0003$ do $0,05 \text{ mg}\cdot 100 \text{ g}^{-1}$, natomiast *Souci* i współpr. (14) podają zakres stężeń niklu od $0,004$ – $0,06 \text{ mg}\cdot 100 \text{ g}^{-1}$.

W grupie warzyw korzeniowych zawartości skrajne niklu kształtowały się od $0,003 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ w korzeniu marchwi do $40,04 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ w korzeniu selera. Najmniejszą średnią zawartość niklu stwierdzono w korzeniu marchwi i pietruszki, natomiast istotnie większą w korzeniu selera.

W warzywach, których częścią jadalną są owoce wartości skrajne niklu wynosiły od $0,003 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (pomidor i ogórek) do $0,57 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ w owocach pomidora (mineralizowanego na mokro). Nie stwierdzono statystycznie istotnych różnic w zawartości tego metalu pomiędzy gatunkami w grupie warzyw, których częścią jadalną jest owoc.

Porównując średnią zawartość chromu dla poszczególnej grupy warzyw największe stężenie tego metalu stwierdzono w grupie warzyw, których częścią jadalną są liście (sałata, kapusta, pietruszka naciowa, por) natomiast najmniejsze w grupie, których częścią jadalną jest korzeń (marchew, seler, pietruszka) (tab. III). *Grembecka* i współpr. (4) w próbkach warzyw świeżych uzyskali zawartości chromu od $0,001$ do $0,04 \text{ mg}\cdot 100 \text{ g}^{-1}$. Największą zawartość stwierdzili w korzeniu pietruszki ($0,04 \text{ mg}\cdot 100 \text{ g}^{-1}$), natomiast najmniejszą w owocach papryki czerwonej ($0,001 \text{ mg}\cdot 100 \text{ g}^{-1}$).

Analizując wartości skrajne chromu w grupie warzyw liściowych największe stężenie stwierdzono w liściach sałaty $1,98 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (mineralizacja na mokro) natomiast najmniejszą w liściach pietruszki $0,004 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (mineralizacja na sucho). Największą średnią zawartość chromu w grupie warzyw liściowych stwierdzono w liściach sałaty następnie w liściach pietruszki, najmniejszą w liściach pora.

W grupie warzyw korzeniowych wartości skrajne chromu kształtowały się od $0,003 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ w korzeniu selera i pietruszki (mineralizowanych na sucho) do $0,17 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ w korzeniach marchwi. Największą średnią zawartość Cr stwierdzono w korzeniach marchwi i selera, natomiast najmniejszą w korzeniach pora.

W warzywach, których częścią jadalną są owoce wartości skrajne chromu wynosiły od $0,06 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ w owocach ogórka (mineralizowanego na mokro) do $1,70 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ w owocach ogórka (mineralizowanego na mokro). Najmniejszą średnią zawartość chromu w grupie warzyw, których częścią jadalną są owoce stwierdzono w pomidorach natomiast największą w owocach ogórka.

WNIOSKI

1. Zawartość niklu w częściach jadalnych warzyw kształtowała się od $0,003 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ suchej masy w korzeniach marchwi, owocach pomidora i ogórka do $30,47 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ suchej masy w korzeniach selera natomiast chromu od $0,003 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ suchej masy w korzeniach selera i pietruszki do $1,98 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ suchej masy w liściach sałaty.

2. Do oznaczenia niklu i chromu w materiale roślinnym bardziej precyzyjną i dokładniejszą metodą jest mineralizacja na mokro.

3. Stosując metodę mineralizacji materiału roślinnego na mokro ustalono szereg wzrostu (warzywo o największej zawartości niklu $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ suchej masy): seler, kapusta głowiasta biała, liście pietruszki, sałata, por, pomidor, ogórek, korzeń pietruszki, marchew.

4. Stosując metodę mineralizacji materiału roślinnego na mokro ustalono szereg wzrostu (warzywo o największej zawartości chromu $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ suchej masy): sałata, liście pietruszki, ogórek, pomidor, kapusta głowiasta biała, por, marchew, seler, korzeń pietruszki.

M. Bosiacki, J. Roszyk

NICKEL AND CHROMIUM CONTENT IN THE EDIBLE PARTS OF SELECTED VEGETABLES MINERALISED BY TWO METHODS

Summary

Nickel and chromium content was determined in the edible parts of selected vegetable species mineralised by two (wet and dry) methods. As a result of comparing those two methods of vegetable material mineralization, it has been found that the wet method is more reliable. The content of nickel and chromium in the study vegetables was found to vary, depending on vegetable species.

PIŚMIENNICTWO

1. *Curyło T.*: Zawartość metali ciężkich w warzywach z ogrodów działkowych w Tarnowie. Zesz. Probl. Postępów Nauk Rol., 1997; (448b): 35-42. – 2. *Bosiacki M.*: The lead and cadmium content in edible parts of vegetables sold in the area of city of Poznań. Roczn., Akademii Rolniczej w Poznaniu, 2007; 383(41): 427-432. – 3. *Tyksiński W., Breś W., Golecz., Komosa A., Kozik E., Roszyk J.*: Zawartość Pb i Cd i innych metali ciężkich w warzywach sprzedawanych na terenie Poznania. Biul. Warzywn., 1993; (40): 25-31. – 4. *Grembecka M., Szefer P., Gurzyńska A., Dybek K.*: Ocena jakości zdrowotnej wybranych warzyw na podstawie ich składu pierwiastkowego. Bromat. Chem. Toksykol., 2008; 41(3): 328-332. – 5. *Czarnowska K., Gworek B.*: Wpływ zanieczyszczeń miejskich na zawartość metali ciężkich w glebach i warzywach warszawskich ogrodów działkowych. Roczn. Nauk Rol., 1988; seria A, (2): 23-33. – 6. *Curyło T., Jasiewicz Cz.*: Wpływ różnych nawozów organiczno- mineralnych na pobieranie metali ciężkich przez warzywa. Roczn. AR w Poznaniu, 1998; 304: 39-49. – 7. *Bosiacki M., Tyksiński W.*: Effect of organic substance with diversified decomposition degree on cadmium and lead uptake by lettuce (*Lactuca sativa* L.). Roczn. AR Poznań, 2004; Ogrodn., (37): 19-28. – 8. *Tyksiński W., Kurdubaska J.*: Differences in cadmium and lead accumulation by lettuce (*Lactuca sativa* l.) depending on the cultivar. Acta Sci. Pol., Hortorum Cultus, 2005; 4(1): 77-83. – 9. *Ostrowska A., Gawliński S., Szczubiałka Z.*: Metody analizy i oceny właściwości gleb i roślin. Instytut Ochrony Środowiska, 1991; metoda nr 6 i nr 7. – 10. *Tyksiński W., Roszyk J., Kowalczyk W.*: Wpływ sposobów mineralizacji materiału roślinnego na oznaczenie kadmu metodą ICP. Roczn. Akademii Rolniczej w Poznaniu, 2002; 341, Ogrodnictwo. (35): 89-93.
11. *Gorlach E., Gambuś F.*: Badania metodyczne oznaczenia kadmu w glebach i roślinach. Roczn. Glebozn., 1994; 45(3/4): 33-41. – 12. *Roszyk S., Roszyk E., Biegus J.*: Przydatność sposobów suchej mineralizacji materiału roślinnego do oznaczania zawartości makro- i mikroelementów. Roczn. Glebozn., 1977; 28(2): 203-237. – 13. *Bosiacki M., Roszyk J.*: Porównanie metod mineralizacji materiału roślinnego na zawartość metali ciężkich. ABiD. 2010; (4): 37-41. – 14. *Souci S.W., Fachmann H., Kraut H.*: Food Composition and Nutrition Tables. Medpharm Scientific Publishers, Stuttgart 2002.