

УДК: 579.67:614.31:641.3

## ВМІСТ НІТРАТ-ІОНІВ В ПРОДУКТАХ ХАРЧУВАННЯ РОСЛИННОГО ПОХОДЖЕННЯ

Панасенко Т.В. к. фарм. н., Красноруцька К.І.

*Запорізький національний університет, Україна, 69600, Запоріжжя, вул. Жуковського, 66*

*TVgavrilyuk@mail.ru, [karisha1014@rambler.ru](mailto:karisha1014@rambler.ru)*

Для проведення лабораторного контролю вмісту нітрат-іонів в продуктах харчування рослинного походження використовують фотоелектроколориметричні, хроматографічні методи, метод неперервного потоку після відновлення нітратів кадмієм.

**Мета** – провести порівняння вмісту нітрат-іонів в продуктах харчування рослинного походження з використанням найбільш чутливих, експресних, доступних хімічних методів аналізу; оцінити якість сільськогосподарської продукції за вмістом у них нітратів.

**Методи.** Як більш універсальний, а саме доступний, чутливий, експрес-метод, обраний метод потенціометричного титрування з іонселективним електродом.

**Результати та висновки.** В результаті проведених досліджень визначено, що вміст нітрат-іонів перевищує гранично допустимі норми (ГДН) в 2,5 рази у коренеплодах редису, в 2 рази у плодах полуниці, що свідчить про непридатність цих продуктів до вживання. Результати досліджень можуть бути використані для інформованості споживачів і виробників продуктів харчування рослинного походження.

*Ключові слова:* нітрат-іон, нітрит-іон, дифеніламін, ГДН, потенціометричне титрування, іонселективний електрод.

## СОДЕРЖАНИЕ НИТРАТ-ИОНОВ В ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Панасенко Т.В. к. фарм. н., Красноруцкая К.И.

*Запорожский национальный университет, Украина, 69600, Запорожье, ул. Жуковского, 66*

Для проведения лабораторного контроля содержания нитрат-ионов в продуктах питания растительного происхождения используют фотоелектроколориметрические, хроматографические методы, метод неперервного потока после восстановления нитратов кадмием.

**Цель** – провести сравнение содержания нитрат-ионов в продуктах питания растительного происхождения с использованием наиболее чувствительных, экспресных, доступных химических методов; оценить качество сельскохозяйственной продукции за содержанием в них нитратов.

**Методы.** Как более универсальный, а именно: доступный, чувствительный, экспрес-метод, выбран метод потенциометрического титрования с ионселективным электродом.

**Результаты и выводы.** В результате проведенных исследований установлено, что содержание нитрат-ионов превышает предельно допустимые нормы (ПДН) в 2,5 раза в корнеплодах редиса, в 2 раза в плодах клубники, что свидетельствует про непригодность этих продуктов к употреблению. Результаты исследований могут быть использованы для информированности потребителей и производителей продуктов питания растительного происхождения.

*Ключевые слова:* нитрат-ион, нитрит-ион, дифениламин, ПДН, потенциометрическое титрования, ионселективный электрод.

## CONTENT OF NITRATE-IONS IN FOOD FROM PLANTS

Krasnorutska K.I., Panasenko T.V.

*Zaporizhzhya national university, 69600, Zaporizhzhya, Zhukovskogo Street 66.*

ACCESSION

Widely used to use different chemical compounds and natural order to prolong the shelf life of products, accelerating production technology and improve food quality. These compounds are called food additives. Nitrites and nitrates – are part of the food additives.

By itself, the presence of nitrates in plants – is normal because they are sources of nitrogen in the body, but too much increase in their highly undesirable because they are highly toxic to humans and farm animals.

Nitrates are dangerous compound, which exist in environment. Recently, due to fertilization of soils amount of nitrates and nitrites are increases. This may cause a problem of human health, because they play key role in synthetic of N – nitroso compounds.

Cancer tumor in human body can appear because of high amount of nitrites and nitro replacements compounds. They increased in environment as a result of increasing nitrates.

#### MATERIALS AND METHODS

As a research materials such vegetables as red pepper, cucumbers, radish, cabbage, strawberries was used. Some of them, strawberries, cucumbers, cabbage was taken from own garden (Mikhaylovka, Zaporizhian region), another was bought in the store. All data was processing using standard statistics methods.

Determination of nitrate-ions in vegetables and fruits were made on pH-ionomer "Expert-001" in academic research laboratory of bioindication and bioecology RNNVTS "Ecology" biological faculty of ZNU.

Preparation of samples for determination was conducted in accordance with Section 1 "The guidelines № 5048-89 on the definition of nitrates and nitrites in foodstuffs."

Samples were prepared using standard methods for definition of nitrates and nitrites.

The results of researches of quantitative determination showed that content of nitrate-ions in radish grown in greenhouse conditions in spring, exceeded 2,5 times the MPL, it says that content of nitrates higher in greenhouse products compared with plants, which were grown in the open soil. They are not suitable for use to consumers.

At the research of cucumbers and red pepper in early spring, it was set that content of nitrates do not exceed the norm, it is explained by the protracted storage of these foods, in which the amount of nitrate-ions greatly reduced.

#### RESULTS AND DISCUSSION

For qualitative determination of nitrate ions in products of plant origin used qualitative reaction of diphenylamine. This reaction – the total for the nitrate ion and nitrite ion and is the same as for the nitrite ion; only instead of sodium nitrite using nitrate solution of sodium or potassium.

As a result of the experimental determination of nitrate ions was conducted qualitative and quantitative analysis in foods of plant origin. Visually content of nitrate ions in foods studied using a solution of diphenylamine.

The results of qualitative research showed that most of the nitrate contained in the roots of radish and strawberry fruits in other foods nitrates contained in smaller quantities. Conclusions nitrate content in products made by the intensity of color.

According to the results of quantitative research found that nitrates were detected in all the analyzed foods of plant origin. In vegetables and strawberries grown in their own garden plot, nitrates lower than the store bought, given that the cultivation of many crops used in fertilizers containing nitrogen.

#### CONCLUSIONS

1. Researches of strawberry showed: strawberry which were purchased in the store on maintenance nitrates exceeded MPL 2 times, due to the earlier timing of maturation and the possible use of nitrate fertilizers.
2. Thus, it is experimentally set that nitrates were reduced in all foodstuffs of phylogenous. In vegetables and fruit grown on the garden plot, content of nitrates below, than purchased in a shop. It can be explained by that in growing of many cultures was used mineral nitrogen fertilizers.

*Keywords: nitrate ion, nitrite ion, diphenylamine, MPL, potentiometric titration, ion-selective electrode.*

#### ВСТУП

Останнім часом вплив нітратів і нітритів на організм людини зростає, що спричиняє проблему їхнього негативного впливу на здоров'я людини [1,2]. Крім того, нітрати, що попадають з ґрунту, є попередниками N–нітрозосполук [3].

Проблема токсичного накопичення нітратів у сільськогосподарській продукції та шкідливого впливу його на людину на сучасному етапі є однією з найбільш гострих і актуальних.

Ця проблема з'явилася, насамперед, внаслідок систематичного використання високих доз нітрогенвмісних добрив при недостатніх органічних дозах, що спричиняє небажані наслідки для родючості ґрунту. В таких умовах зростає активність бактерій, що розкладають гумус, гумус мінералізується, і вміст цієї речовини поступово знижує родючість [4].

Сама по собі присутність нітратів у рослинах - нормальне явище, тому що вони є джерелами Нітрогену в цих організмах, але зайве збільшення їх вкрай небажано, тому вони мають високу токсичність для людини і сільськогосподарських тварин.

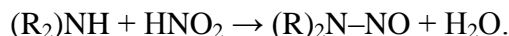
Нітрати в основному накопичуються в коренях, коренеплодах, стеблах, черешках і великих жилках листя, значно менше їх у плодах [5].

При споживанні підвищених їх кількостей утворюються більш токсичні сполуки: нітрити і нітрозаміни, які володіють канцерогенною активністю і призводять до утворення ракових пухлин [6].

Частина нітратів (5-7%) при надмірному їх вмісті в овочах, в шлунково-кишковому тракті під впливом ферменту нітратредуктази відновлюються до нітритів, які взаємодіють з гемоглобіном крові і окиснюють в ньому  $Fe^{2+}$  в  $Fe^{3+}$ . У результаті утворюється речовина метгемоглобін, який вже не здатний переносити кисень. Тому порушується нормальне дихання клітин і тканин організму (тканинна гіпоксія), в результаті чого накопичується молочна кислота, холестерин, і різко падає кількість білка.

Найбільша ж небезпека підвищеного вмісту нітратів в організмі полягає в здатності нітрит-іона брати участь в реакції нітרוзування амінів і амідів, в результаті якої утворюються нітрозосполуки, що мають канцерогенну і мутагенну дію.

Утворення нітрозосполук відбувається при взаємодії азотистої кислоти з вторинними амінами як в продуктах харчування в процесі їх кулінарної обробки, так і всередині організму [7]:

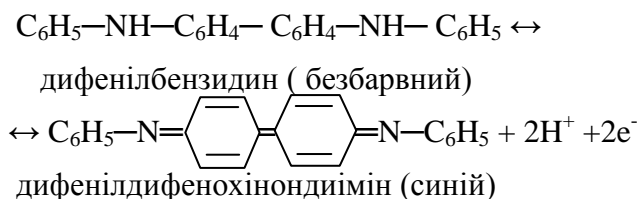


У зв'язку з цим мета нашої роботи – провести визначення вмісту нітрат-іонів у продуктах харчування рослинного походження, а саме: плодах полуниці, огірків та перцю червоного, листках капусти, коренеплодах редису з використанням найбільш чутливих, експресних, доступних хімічних методів аналізу; оцінити якість продукції, що досліджувалась, за вмістом у них нітратів.

Слід пам'ятати, шкоди завдають організму людини не самі нітрати, а нітрити, в які вони перетворюються при певних умовах. Загроза для життя починає виникати тоді, коли рівень метгемоглобіну в крові досягає 20% і вище. Знижується тиск крові, і порушуються функції печінки. В результаті чого зменшується фізична та розумова активність людини. Особливо чутливі до дії нітритів і нітратів діти раннього віку, що пов'язано зі слабким функціонуванням у них ферментативної системи [8].

Небезпека надходження нітратів і нітритів в організм у підвищених кількостях пов'язана з їх вираженою канцерогенною дією. Непрямим підтвердженням канцерогенності нітратів і нітритів залишається той факт, що у осіб із зниженою кислотністю шлункового соку більш висока частота раку шлунка [9]. Доведено, що аскорбінова кислота, а також вітаміни А і Е, будучи інгібіторами, нейтралізують шкідливу дію нітратів і нітритів, які потрапили в організм. Вирішити проблему нітратів можливо за рахунок нормального внесення Нітрогену на основі ґрунтової і рослинної діагностики, застосування повільнодіючих добрив та інгібіторів нітрифікації, вирощування овочевих рослин із зниженим рівнем нітратів, збалансованого харчування рослин по фосфору, калію і мікроелементів, рівномірного внесення по площі, вирівнювання поверхні полів (ділянки) і ін.





У результаті розчин забарвлюється в синій колір. Утворився синій продукт окиснення дифеніламіна, який далі необоротно руйнується – спочатку до продуктів реакції бурого, а потім – жовтого кольору. Природа цих продуктів реакції поки не встановлена.

Для кількісного визначення вмісту нітрат-іонів у продуктах харчування рослинного походження був обраний метод потенціометричного титрування, оскільки він володіє рядом переваг, а саме експресністю, надійністю отриманих експериментальних даних, порівняно невеликою вартістю приладу та комплектуючих [12, 13].

В основі потенціометричного аналізу лежить рівняння В. Нернста. Електричний потенціал виникає на електродах під час проходження на них окисно - відновної (електрохімічної) реакції, яка проходить між окисником та відновником з утворенням окисно – відновної пари:



Рівняння В. Нернста виражає залежність величини електродного потенціалу від активності іонів в розчині:

$$E = E^0 + \frac{RT}{z^+F} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} = E^0 + \frac{RT}{z^+F} \ln \frac{[\text{Ox}]\gamma_{\text{Ox}}}{[\text{Red}]\gamma_{\text{Red}}} \quad (2)$$

$E^0$  – стандартний електродний потенціал;

$R$  – універсальна газова постійна ( $R = 8,314$  Дж / моль · К);

$F$  – стала Фарадея (96485 Кл/моль);

$T$  – абсолютна температура;

$z^+$  - число електронів, що приймають участь в реакції;

$a_{\text{Ox}}$ ,  $a_{\text{Red}}$  – активності окисненої та відновленої форм редокс – системи відповідно;

$[\text{Ox}]$ ,  $[\text{Red}]$  – їхні молярні концентрації;

$\gamma_{\text{Ox}}$ ,  $\gamma_{\text{Red}}$  – їхні коефіцієнти активності.

Потенціометричне титрування засноване на визначенні точки еквівалентності щодо зміни потенціалу індикаторного електрода при проведенні хімічної реакції між титрантом і речовиною, що визначається. Поблизу точки еквівалентності відбувається різка зміна (стрибок) потенціалу індикаторного електрода, якщо хоча б один з учасників реакції титрування є учасником електродного процесу [14, 15].

Метод потенціометричного титрування має ряд переваг перед прямою потенціометрією і титруванням з візуальними індикаторами: відсутність спотворення результатів за рахунок



дифузійного потенціалу; немає необхідності знати коефіцієнт активності іона, що визначається; виключення суб'єктивних помилок за рахунок інструментального фіксування кінцевої точки; можливість аналізу каламутних і забарвлених розчинів; порівняно легка автоматизація; можливість диференційованого титрування компонентів суміші. Результати визначень методом потенціометричного титрування більш точні, ніж при використанні прямої потенціометрії, оскільки поблизу точки еквівалентності невеликої зміни концентрації відповідає велика зміна потенціалу індикаторного електрода [16].

До недоліків потенціометричного титрування можна віднести не завжди швидке встановлення потенціалу після додавання титранту.

Іонометричний метод визначення вмісту нітратів у продукції рослинництва заснований на вимірюванні активності нітрат-іона іонселективним електродом у сольовій суспензії 1% розчину алюмокалієвих галунів при співвідношенні проби і розчину галунів 1:5.

Для калібровки рН-метру-іонометру готували основний 0,1 моль/л розчин калію нітрату, який далі розбавляли в 10, 100, 1000 разів, таким чином, створювали ряд концентрацій.

Перед початком роботи електроди попередньо повинні бути підготовлені: 12-годинне відстоювання в розчині КСІ, промивання у дистильованій воді. Потім прилад вмикають на 30 хв. для прогрівання і налагоджують його за допомогою буферних розчинів.

Після калібрування приладу переходили до визначення вмісту нітрат-іону в продуктах харчування.

### РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

В результаті експериментального визначення вмісту нітрат-іонів був проведений якісний та кількісний аналіз в продуктах харчування рослинного походження. Візуально вміст нітрат-іонів в продуктах харчування досліджували за допомогою розчину дифеніламіну.

Результати якісного дослідження показали, що найбільше нітратів міститься у коренеплодах редису та плодах полуниці, в інших продуктах нітрати містилися у меншій кількості. Висновки по вмісту нітратів в продуктах робили за інтенсивністю забарвлення.

Результати проведення якісного вмісту нітрат-іонів представлені в табл. 1.

Таблиця 1 – Якісна проба дифеніламіном на присутність нітратів в рослинах

Table 1 – Diphenylamine quality test on the presence of nitrates in plants

Назва продукту	Візуальні ознаки забарвлення зрізу	Вміст нітратів
1	2	3
Редис свіжий	Інтенсивне, стійке темно-синє забарвлення	Високий
Огірки	Відсутнє фарбування	Відсутність чи незначний вміст
Перець червоний	Відсутнє фарбування	
Капуста	Відсутнє фарбування	Відсутність чи незначний вміст
Полуниця	Синє, яке поступово зникає	Середній

Результати кількісного визначення вмісту нітрат-іонів в продуктах харчування рослинного походження з використанням методу потенціометричного титрування представлені в табл.2.

Таблиця 2 – Вміст нітрат-іонів у продуктах харчування рослинного походження мг/кг

Table 2 – Quantification of content of nitrate-ions in food from plants

Назва продукту	Допустимий вміст нітрат-іонів, мг/кг	Вміст нітрат-іонів, мг/кг	
		із захищеного ґрунту	із відкритого ґрунту
Капуста (власна ділянка)	900	36,00	0,20
Огірки (власна ділянка)	300	183,00	85,00
Перець червоний (із теплиці)	200	-	36,00
Полуниця (із теплиці)	100	163,00	78,00
Редис (із теплиці)	1200	2607,00	-

Результати досліджень показали, що вміст нітрат-іонів у коренеплодах редису перевищив в 2,5 рази ГДН, це свідчить про те, що вміст нітратів більший в тепличній продукції в порівнянні з рослинами, вирощеними на відкритому ґрунті. Перець червоний, огірки та капуста, які для аналізу відібрані ранньою весною, мають дуже низький вміст нітратів, можливо це пов'язано з тривалим їх зберіганням, при якому кількість нітратів суттєво знижується.

Дослідження полуниці показали, що в продукції придбаній в магазині вміст нітратів перевищував ГДН у 2 рази. Це пов'язано з ранніми строками її дозрівання та використанням нітратних добрив.

Порівняння отриманих експериментально результатів з гранично допустимою нормою представлені на рис.

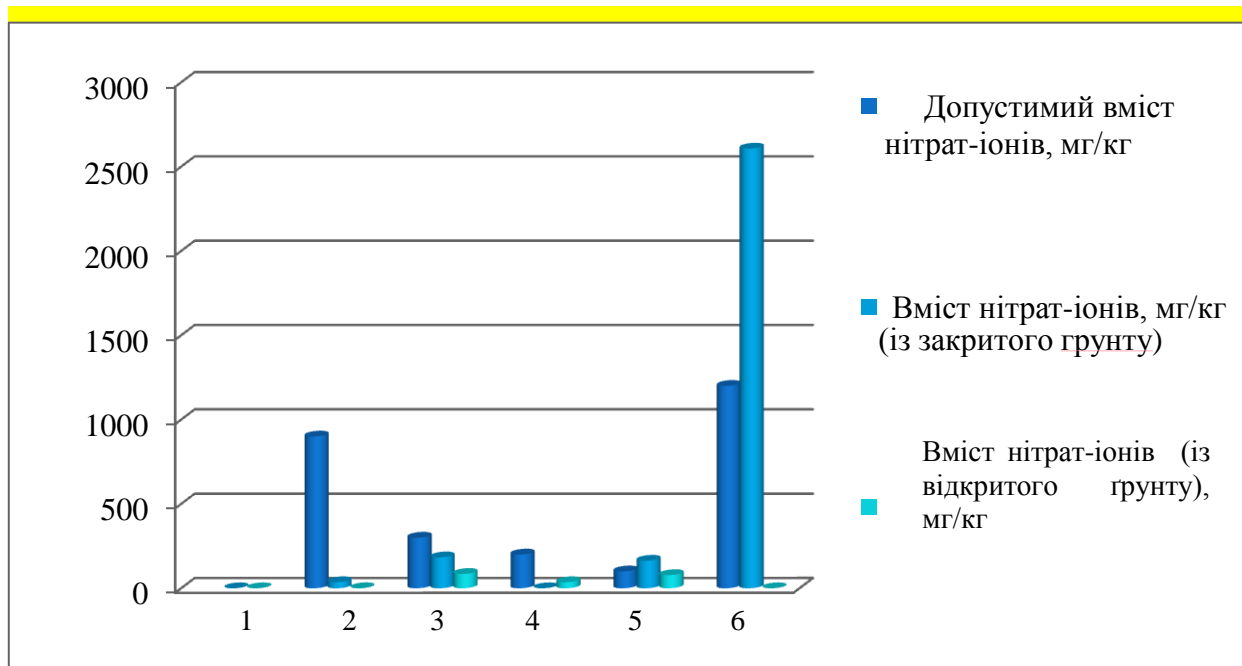


Рисунок – Порівняння експериментальних результатів з ГДН. 1 – капуста, 2 – огірки, 3 – перець червоний, 4 – полуниця, 5 – редис.

Згідно результатів дослідження встановлено, що нітрати були виявлені в усіх аналізованих продуктах харчування рослинного походження. В овочах і полуниці, вирощених на власній садовій ділянці, вміст нітратів нижчий, ніж придбаних у магазині, враховуючи те, що у вирощуванні багатьох культур використовувалися нітрогенвмісні мінеральні добрива.

### ВИСНОВКИ

1. Проведено якісний аналіз на нітрат-іони в рослинній сировині: огірках, капусті, червоному перці, редисці та полуниці з використанням 1% розчину дифеніламіну. Встановлено, що найбільше нітрат-іонів міститься в продукції із закритого ґрунту, порівняно з продуктами зібраними із відкритого ґрунту.

2. Проведено кількісне визначення вмісту нітрат-іонів в продуктах харчування та досліджено, що нітрати містяться в усіх продуктах. Вміст нітратів перевищує ГДН в 2,5 рази у редисі, також не відповідають нормам їх кількість у полуниці, огірках. Ці продукти є непридатними до вживання.

### ЛІТЕРАТУРА

1. Сопильняк Н.Т. Удобрения и качество продукции / Н.Т. Сопильняк, Л.С. Федотова // Картофель и овощи. – 2006. – № 8. – С. 4-5.
2. Черпаяева И.И. Экологические проблемы использования азотных удобрений / И.И. Черпаяева, В.И. Иванова // Химизация сельского хозяйства. – 2010. – № 10. – С. 23-25.
3. Эвенштейн З.Ф. Нитраты, нитриты, нитрозамин / Эвенштейн З.Ф. – К.: Общественное питание, 2010. – 12 с.
4. Журавлёва В.Ф. Токсичность нитратов и нитритов / В.Ф. Журавлёва, М.М. Цапков // Гигиена и санитария. – 2012. – №1. – С. 60-69.
5. Мугниев А.Ф. Содержание нитратов в овощах можно регулировать /А.Ф. Мугниев, И.В. Посмитная // Картофель и овощи. – 2006. – №7. – 12 с.



6. Соколов О.А. Особенности распределения нитратов и нитритов в овощах / Соколов О.А. – Картофель и овощи, 2013. – № 1. – 9 с.
7. Скурихин И.М. Всё о пище с точки зрения химика / И.М. Скурихин, А.П. Нечаев // Высшая школа. – 2014. – №1. – С. 194-217.
8. Циганенко О.І. Нітрати в харчових продуктах / Циганенко О.І. – К.: Здоров'я, 2014. – С. 56-57.
9. Дерягина В.П. Ах, нитраты! И кто же вас выдумал? / В.П. Дерягина, А.М. Соколова // Здоровье, 2010. – №3. – 5 с.
10. Глунцев Н.М. Как снизить содержание нитратов / Глунцев Н.М., Дмитриева Л.В., Макарова С.О. // Картофель и овощи. – 2006. – №12. – С 10-11.
11. Росивал Л.Г. Посторонние вещества и пищевые добавки в продуктах / Росивал Л.Г. – М.: Химия, 2011. – 264 с.
12. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия. Общие теоретические основы. Качественный анализ / Харитонов Ю.Я. – М.: Высш. шк., 2003. – С. 469-471.
13. Дамаскин Б.Б. Электрохимия / Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирмина Г.А. // Химия. – 2013. – С. 290-295.
14. Шевряков М.В. Практикум з аналітичної хімії. Кількісний аналіз / Шевряков М.В., Повстяной М.В., Рябініна Г.О. // К., 2012. – 208 с.
15. Васильев В.П. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа / Васильев В.П. – М.: Дрофа, 2002. – С. 179-181.
16. Воробьева Е.В. Большой практикум. Пособие по спецкурсу для студентов биологического факультета / Е.В. Воробьева, Т.В. Макаренко // Гомель. – 2009. – С. 66-68.

#### LITERATURE

1. Sopilnyak N.T. Udobreniya i kachestvo produktsii / N.T. Sopilnyak L.S. Fedotova // Kartoffel' i ovoshchi. – 2006. – № 8. – P. 4-5.
2. Cherpyayeva I.I. Ekologicheskiye problemy ispol'zovaniya azotnykh udobreniy / I.I. Cherpyayeva, V.I.Ivanova // Khimizatsiya sel'skogo khozyaystva. – 2010. – № 10. – P. 23-25.
3. Evenshtein Z.F. Nitraty, nitrity, nitrozaminy / Z.F.Evenshtein – К.: Obshestvennoye pitaniye. – 2010. – 12 p.
4. Zhuravleva V.F. Toksychnost' nitratov i nitrytov / V.F. Zhuravleva, M.M. Tsypkov // Hihiena i sanitariya. – 2012. – №1. – P. 60-69.
5. Muhniev A.F. Soderzhaniye nitratov v ovoshchakh mozjno regulirovat' / A.F. Muhniev, I.V. Posmitnaya // Kartoffil' i ovoshchi. – 2006. – №7. – 12p.
6. Sokolow O.A. Osobennosti raspredeleniya nitratov i nitritov v ovoshchakh / O.A. Sokolow – Kartoffel' i ovoshchi. – 2013. – №1. – 9 p.
7. Skurikhin I.M. Vse o pishche s tochki zreniya khimika / I.M. Skurikhin, A.P. Nechayev // Vysshaya shkola. – 2014. – №1. – P. 194-217.
8. Tsyganenko O.I. Nitraty v kharchovykh produktakh / Tsyganenko O.I. – К.: Zdorovya, 2014. – P. 56-57.

9. Deryagina V.P. Akh, nitraty! I kto zhe vas pridumai? / V.P. Deryagina, A.M. Sokolova // Zdorovya, 2010. – №3. – 5 p.
10. Gluntsev N.M. Kak snizit' sodержaniye nitratov / Gluntsev N.M., Dmitrieva L.V., Makarova S.O. // Kartofil' i ovoshchi. – 2006. – №12. – P. 10-11.
11. Rosiwal L.G. Postoronniye veshchestva i pishchevyue dobavki v produktakh / L.G. Rosiwal – M.: Khimiya, 2011. – 264 p.
12. Haritonow Yu.Ya. Analiticheskaya khimiya. Obshcheye teoreticheskiye osnovy. Kachestvennyy analiz / Yu.Ya Haritonow – M. : Vyssh. shk., 2003 . – P. 469-471.
13. Damaskin B.B. Electrokhimiya / B.B. Damaskin., Petriy O.A., Cirmina O.A.. // Khimiya. – 2013. – P. 290-295.
14. Shevryakov M.V. Praktikum z analitychnoi khimii. Kil'kisnyy analiz / M.V. Shevryakov., Povstyanoy M.V., Ryabinina G.O. // K., 2012. – 208 p.
15. Vasiliyev V.P. Analiticheskaya khimiya. Fiziko-khimicheskiye metody analiza / V.P. Vasiliyev – M. : Drofa, 2002. – P. 179-181.
16. Vorobyeva E.V. Boi'shoy praktikum. Posobiye po spetskursu dlya studentov biologicheskogo fakul'teta / Vorobyeva E.V, T.V.Makarenko // Gomel. – 2009. – P. 66-68.

Рецензенты: Парченко В.В., д.фарм.н., професор кафедри токсикологічної та неорганічної хімії ЗДМУ;  
Лашко Н.П., к.х.н., доцент кафедри хімії ЗНУ.