

twiskowych wymaga odpowiedniego zaopatrzenia w wodę. Ważny jest przy tym fakt, że poza znaczeniem gospodarczym użytki zielone spełniają jeszcze ważną rolę ekologiczną. System korzeniowy roślinności łąkowej ma zdolności przechwytywania znacznej ilości biogenów, zwłaszcza azotu, które zagrażają jakości wód powierzchniowych. Na terenach o większym nachyleniu powierzchni stanowią dobrą ochronę zboczy przed erozją, a w dolinach rzecznych są dobrą „oczyszczalnią” wód spływających do cieków. Zdaniem autora, niekwestionowana bardzo korzystna rola wysoko wydajnych użytków zielonych powinna być uwzględniona w procesie finansowania inwestycji melioracyjnych. Obciążenie kosztami potrzebnych melioracji wyłącznie producentów rolnych nie ma merytorycznego uzasadnienia i jest główną przyczyną niskiego obecnie stopnia zmeliorowania i niewystarczającej eksploatacji urządzeń, zwłaszcza nawadniających. Referat prof. Nyca może stanowić program naprawczy jakości i wydajności łąk i pastwisk, a jego zrealizowanie z pewnością zagwarantuje stabilność ich produkcji oraz

przyczyni się do poprawy stanu środowiska, które powinno służyć zwierzętom i ich opiekunom.

Konferencję adresowano do szerokiego kręgu odbiorców, m.in. władz administracji państwowej i samorządowej, służb sanitarnych, ośrodków doradztwa rolniczego, izb rolniczych, związanych tematycznie katedr i zakładów uczelni i instytutów naukowych, wojewódzkich zarządów melioracji i urządzeń wodnych, dyrektorów i właścicieli gospodarstw hodowlanych. Jej celem była popularyzacja wiedzy na temat zagrożenia zwierząt i ludzi oraz metod ich uniknięcia poprzez prawidłowe żywienie oraz wskazanie rezerw paszowych tkwiących w lepszym wykorzystaniu pasz z użytków zielonych i reaktywowaniu krajowej produkcji zwierzęcej. Miejmy nadzieję, że wiele słusznych tez zawartych w materiałach konferencyjnych znajdzie adresatów odpowiedzialnych za rozwój kraju i zdrowie jego obywateli.

Roman Moraczewski

Powstawanie i występowanie nitrozoamin w środowisku

Leszek Tymczyna, Anna Maińska

AR w Lublinie

Rozpowszechnienie nitrozwiązków w glebie, wodzie, powietrzu, roślinach, żywności (mleku, serach, jajach, mięsie, rybach), paszowych mączkach rybnych, kosmetykach, gumie stanowi potencjalne zagrożenie dla zdrowia ludzi i zwierząt. Z ogólnej liczby ponad 150 poznanych nitrozoamin większość wykazuje właściwości toksyczne, mutagenne, teratogenne i rakotwórcze. Już w latach 70. prowadzone badania wykazały, że azotany i azotyny w sprzyjających warunkach mogą być prekursorami kancerogennych nitrozoamin. Nitrozwiązki powstają najczęściej w wyniku reakcji pomiędzy azotynami a aminami II-, III- i IV-rzędowymi.

Wprowadzanie do gleby nadmiernych ilości odchodów zwierzęcych i mineralnych nawozów azotowych, przy niskim pH środowiska oraz niedoborach innych pierwiastków, może sprzyjać tworzeniu się tych związków. Poważny problem istnieje zwłaszcza na wsi, gdzie źródłem wody są studnie przydomowe, a woda uznawana za ekologiczną może być zanieczyszczona związkami azotu i florą bakteryjną pochodzącą bezpośrednio z hodowli zwierząt. Do tworzenia się nitrozwiązków przyczynia się również przemysł, wprowadzając do środowiska ogromną ilość odpadów.

Fermy zwierząt emitują do powietrza atmosferycznego duże ilości amoniaku gazowego. Stwierdzono, że cząsteczka amoniaku wykazuje tak samo silne działanie zakwaszające jak cząsteczka SO_2 i dwa razy silniejsze niż cząsteczka NO_2 . Produkty przemian amoniaku, a mianowicie azotany i azotyny nie tylko zmniejszają wartość odżywczą żywności, np. poprzez destrukcję witamin z grupy B oraz witaminy i prowitaminy A, ale także utrudniają przyswajalność białka i tłuszczu. Ponadto, występując w nadmiarze w glebach powodują zanik zdolności przyswajania przez rośliny innych, niezbędnych dla życia składników odżywczych, np. miedzi.

Występowanie wysokich poziomów azotanów i amoniaku, szczególnie przy zakwaszeniu środowiska glebowego (pH 4-5), niekorzystnych czynnikach fizyczno-chemicznych gleby i nieodpowiedniej florze może prowadzić do powstawania zagrożenia ze strony nitrozwiązków. W badaniach prowadzonych na kozach mlecznych i krowach zaobserwowano, iż podawanie nawet jednorazowych dawek związków N-nitrozowych powoduje przechodzenie ich do mleka przez około 24-36 godzin, niezależnie od wielkości dawki. Tłumaczy to częściowo występowanie tych związków w mleku świeżym, mleku w proszku i serach żółtych. Proces nitrozowania może zachodzić również w trakcie procesu technologicznego przerobu mleka przy obecności prekursorów, odpowiedniej kwasowości, temperaturze i mikroflorze.

Nagromadzenie się azotanów i wytworzonych z nich azotynów pociąga za sobą daleko idące skutki, prowadzące do powstawania niezwykle niebezpiecznych nitrozoamin. Są to związki organiczne, w których grupa nitrozowa ($-\text{N}=\text{O}$) łączy się z innym atomem azotu, związanym z dwoma rodnikami organicznymi (R i R'). Nitrozoaminy tworzą się w środowisku słabo kwaśnym, w wyniku reakcji pomiędzy azotynem sodu a związkami obecnymi w środkach spożywczych, takimi jak: aminy I, II, III-rzędowe, białka, peptydy, aminokwasy (Mirvish, 1977). Według Walkera i wsp. (1976) prekursorami nitrozoamin są:

- aminy I-, II-, III-rzędowe, alkiloamidy;
- hydroksyloamina i jej pochodne: NH_2OH , R-NHOH , RC=NOH , RCONHOH ;
- aminotlenki: $\text{R}_3\text{N-O}$;
- związki N-nitrowe: $\text{N-N}=\text{O}$, $\text{R}_2\text{N-NO}$, $\text{R-N-NO}^{-\text{CO-R}}$;
- azotyny: (NO^{2-}) ;
- azotany: (NO^{3-}) ;
- związki nitrowe: (C-NO_2) ;
- produkty transformacji niektórych pestycydów: benomyl, butralin, carbofuran, difuron, ferbam, linuron, monuron, prometryn, simazin, thiram, ziram i inne.

W procesach powstawania nitrozoamin biorą udział bakterie nitryfikacyjne i denitryfikacyjne oraz mikroorganizmy z rodzajów: *Arthobacter*, *Pseudomonas*, *Bacillus*, *Mycobacterium*, *Nocardia*, *Streptomyces*, a także grzyby z rodzajów: *Aspergillus*, *Penicillium*, *Cephalosporium*, *Candida*, *Rhodotula*, *Cryptococcus* i inne (Smyk i wsp., 1988).

Najważniejszymi czynnikami, mającymi wpływ na szybkość reakcji nitrozowania są:

- stężenie wolnego azotu,

- temperatura procesu,
- stężenie jonów wodorowych.

Nitrozoaminy wykryto w powietrzu, wodzie (rzecznej i wodociągowej) oraz żywności, głównie w serach i produktach mięsnych, do których dodawane są azotyny, oraz w produktach rybnych. W świeżych rybach zawartość N-nitrozoamin przeciętnie przekracza 5 µg/kg, natomiast w przetworach rybnych – 13 µg/kg (Seńczuk, 1994). Obecność tych związków stwierdzono również w niektórych napojach alkoholowych, np. piwie, winiaku, rumie, oraz w lekach (aminofenazon, oksytetracyklina). Nie ma dokładnych danych dotyczących tworzenia się nitrozoamin w serach, choć do produkcji niektórych gatunków stosuje się azotany i azotyny. Badania 300 rodzajów przetworów mięsa wieprzowego wykazały, że średnia zawartość nitrozodimetyloaminy (NDMA) wynosi 3 µg/kg, ale największe stężenie wynosiło aż 50 µg/kg. Wysunięto przypuszczenie, że w mięsie konserwowanym nitrozoaminy mogą się tworzyć wskutek interakcji między azotynami i przyprawami, np. czarnym pieprzem oraz papryką (Seńczuk, 1994).

Zdaniem Rywotyckiego (1999) zawartość nitrozoamin w produktach mięsnych jest ściśle uzależniona od procesów technologicznych:

- parzenie znacznie obniża poziom nitrozoamin w mięsie wołowym, natomiast wędzenie powoduje wzrost ich ilości;
- dodatek do mięsa chlorku sodu w postaci solanki, powoduje obniżenie ilości nitrozoamin w porównaniu z mięsem surowym niesolonym;
- peklowanie mięsa z udziałem azotynu sodu znacznie zwiększa w nim poziom nitrozoamin o krótkich łańcuchach, tj. DMNA i DENA; w procesie peklowania z użyciem azotynu sodu tworzą się prawdopodobnie korzystne warunki do syntezy *in vitro* związków N-nitrozowych z naturalnie występującymi w mięsie aminami;
- ilość nitrozoamin w peklowanym mięsie zmniejsza się przy wprowadzeniu do solanek nastrzykowych askorbinianu sodu; powoduje on szybkie przemiany azotynów i tym samym zmniejsza ilość grup nitrozowych mogących wchodzić w reakcje z aminami;
- wprowadzenie do mięsa wielofosforanów w postaci wodnego roztworu powoduje niewielki wzrost ilości nitrozoamin.

Duża ilość związków powstających podczas wytwarzania dymu może mieć wpływ na tworzenie nitrozoamin w wyrobach mięsnych w czasie wędzenia. Walker i wsp. (1976) uważają, że wynika to z możliwości nitrozowania amin pod wpływem tlenu azotu, znajdującego się w dymie wędzarniczym, np. około 10% tlenu azotu znajdującego się w dymie jest absorbowane przez ryby podczas wędzenia. W rybach wędzonych oznaczano DMNA w zakresie od 0,1 do 10,5 µg/kg, a DENA – 0,2 µg/kg. Duże ilości dietylonitrozoaminy wykryto w wędzonym mięsie. W szynce wędzonej i gotowanej stwierdzano średnio 0,4 µg DMNA/kg i 0,6 µg DENA/kg. Inni autorzy uważają, że dym wędzarniczy może być źródłem nitrozotiazolidyny. Według Sikorskiego (1988) produkty żywnościowe peklowane i wędzone mogą zawierać w 1 g od kilku do kilkudziesięciu nanogramów związków N-nitrozowych.

Naukowcy uważają, że pracownicy przemysłu mięsnego, ze względu na stały kontakt ze środkami konserwującymi żywność, są jedną z grup najbardziej narażonych na nowotwory krwi i układu chłonnego.

Występowanie nitrozoamin i ich prekursorów stwierdzono także w innych środowiskach gospodarki człowieka, m.in. w przemyśle garbarskim, gumowym (np. produkcja smoczków dla dzieci), tytoniowym, produkcji detergentów, pestycydów.

Tabela

Narażenie na nitrozoaminy (wg Kossakowskiego, 1996)

Źródło narażenia	Ustalone narażenie µg/dzień/osobę
Garbarnie	20 – 180
Przemysł gumowy i odzieżowy	15 – 150
Przemysł metalowy	>50
Przemysł chemiczny	<5 – 50
Huty	>5
Przetwórstwo ryb	<5
Żywność	0,1 – 1,2
Kosmetyki	0,4
Palenie papierosów	około 17
Tabaka	około 200

Toksyczność nitrozoamin

Nitrozoaminy są związkami bardzo trwałymi, np. w glebach zalegają 90-120 lat. Charakteryzują się dużą toksycznością oraz różnokierunkowym oddziaływaniem na makro- i mikroorganizmy. Oprócz działania fitotoksycznego i teratogennego, stwierdzono przede wszystkim kancerogenność. Zdaniem specjalistów 80% związków N-nitrozowych posiada silne działanie rakotwórcze, szczególnie w odniesieniu do takich narządów, jak: przełyk, wątroba, nerki, płuca oraz pęcherz moczowy. Najsilniejsze działanie rakotwórcze wykazuje dimetylonitrozoamina (DMNA) i dietylonitrozoamina (DENA).

Przeprowadzono doświadczenie, w którym grupie 1-dniowych myszy wstrzyknięto podskórnie N-dimetylonitrozoaminę; po sześciu miesiącach u około 80% zwierząt wystąpiły nowotwory. Natomiast w grupie, której pierwszego dnia wprowadzono ten związek podskórnie, siódmego dnia dootrzewnowo, a czternastego i dwudziestego pierwszego doustnie, po sześciu miesiącach stwierdzono nowotwory u 92% zwierząt. W grupach kontrolnych nowotwory wystąpiły u 16% i 17% myszy (Bohosiewicz, 1979).

W Norwegii u owiec i bydła żywionego mączką śledziową zaobserwowano spadek apetytu i zmniejszoną mleczność. Objawy wystąpiły po około 2-3 tygodniach, a śmiertelność w niektórych stadach sięgała 100%. Również u kurcząt żywionych mączką śledziową wystąpiło uszkodzenie wątroby. Zachorowania wywoływały mączki sporządzone z surowca konserwowanego azotynem sodu, z których wyodrębniono toksyczną N-nitrozodimetyloaminę (Bohosiewicz, 1979).

Ustalono, że nitrozoaminy działając synergicznie z mikrotoksynami stanowią najpotężniejsze ze znanych dotąd czynników rakotwórczych występujących na wsi, powodujących u ludzi nowotwory złośliwe żołądka. Mieszkańcy miast częściej chorują na raka krtani, gruczołu krokowego, jelita grubego, trzustki oraz białaczkę (Kluczek, 1994). Nitrozoaminy charakteryzują się również niekorzystnymi właściwościami wolnorodnikowymi. Każda komórka zawiera substancje mające zdolności wiązania wolnych rodników. Są to antyoksydanty, stanowiące naturalną ochronę komórki przed uszkodzeniami. Przypuszcza się, że wolne rodniki, w jakiej na drodze przemian zostają przekształcone związki rakotwórcze, powodują uszkodzenia odpowiedzialne za nowotworową transformację komórki. Wolne rodniki mogą również uszkadzać limfocyty, czego efektem jest obniżenie indeksu transformacji blastycznej (Kluczek, 1994).

Działania profilaktyczne polegają nie tylko na kontroli zawartości nitrozoamin oraz ich prekursorów w wodzie i pożywieniu, ale także na zapobieganiu ich powstawania odpowiednią dawką witaminy C i E, owoców oraz warzyw wzbogaconych poprzez zabiegi agrotechniczne w związki o własnościach antyoksydacyjnych, m.in.: selen, kobalt, magnez, wapń.