

TOMASZ KLEIBER, TOMASZ SZABLEWSKI, KINGA STUPER-SZABLEWSKA,
RENATA CEGIELSKA-RADZIEJEWSKA

**OKREŚLENIE ZALEŻNOŚCI POMIĘDZY ZAWARTOŚCIĄ
MANGANU W POŻYWCIE A STĘŻENIEM PIERWIASTKÓW
ŚLADOWYCH W OWOCACH POMIDORA (*LYCOPERSICON
ESCULENTUM* MILL.)**

Streszczenie

Mangan (Mn) jest mikroskładnikiem metalicznym wykazującym właściwości oksydacyjne, a równocześnie jest metalem ciężkim. Pierwiastek ten wpływa na zmniejszenie w owocach zawartości m.in. Fe, Zn i Cu. Celem pracy była ocena wpływu zwiększania poziomu manganu w pożywce na zawartość pierwiastków metalicznych: Al, Ba, Cd, Co, Cr, Ni i Pb w owocach pomidora (*Lycopersicon esculentum* Mill.) wybranych odmian. Zastosowano pożywki o zawartości manganu [$\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$]: 0,06, 0,3, 0,6, 1,2, 2,4, 4,8, 9,6 oraz 19,2. Najmniejsze stężenie ($0,06 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$) było ilością niedostateczną do zaspokojenia zapotrzebowania roślin, natomiast największe ($19,2 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$) stanowiło ilość nadmierną/toksyczną. Rośliny uprawiano w welnie mineralnej z zastosowaniem fertygacji pożywką o następującym składzie chemicznym [$\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$]: N-NH₄ – 2,2, N-NO₃ – 230, P – 50, K – 430, Ca – 145, Mg – 65, Cl – 35, S-SO₄ – 120, Fe – 2,48, Zn – 0,50, Cu – 0,07 i parametrach fizykochemicznych: pH – 5,50, EC – $3,00 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$. Na podstawie przeprowadzonych badań utworzono szereg zawartości metali ciężkich w owocach pomidora, przy optymalnym stężeniu manganu w pożywce na poziomie $0,3 \div 0,6 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, o postaci [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m.]: Ba ($4,34 \div 6,18$) > Ni ($4,746 \div 5,198$) > Co ($1,014 \div 1,064$) > Pb ($0,854 \div 0,887$) > Cd ($0,379 \div 0,395$) > Cr ($0,12$) > Al ($0,066 \div 0,081$). Wykazano, że przy optymalnej zawartości składników pokarmowych w pożywce, owoce pomidora uprawianego w welnie mineralnej są cennym źródłem niklu, kobaltu i chromu, nie stanowiąc jednocześnie zagrożenia dla zdrowia pod względem zawartości w nich kadmu i ołowiu.

Słowa kluczowe: mangan, owoce pomidora, metale ciężkie, składniki śladowe

Dr inż. T. Kleiber, Katedra Żywienia Roślin, Wydz. Ogrodnictwa i Architektury Krajobrazu, ul. Zgorzelecka 4, 60-198 Poznań, dr T. Szablewski, dr R. Cegielska-Radziejewska, Katedra Zarządzania Jakością Żywności, Wydz. Nauk o Żywności i Żywieniu, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu, ul. Wojska Polskiego 31, 60-624 Poznań, dr K. Stuper-Szablewska, Katedra Chemii, Wydz. Technologii Drewna, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu, ul. Wojska Polskiego 75, 60-625 Poznań;
Kontakt: tkleiber@up.poznan.pl

Wprowadzenie

W 2012 r. łączne plony warzyw uprawianych w szklarniach w Polsce wyniosły 399,2 tys. ton, w tym aż 277 tys. ton stanowiły pomidory [9]. W porównaniu z rokiem 2011 nastąpiło zwiększenie powierzchni upraw tego gatunku. Podłożem stosowanym najczęściej w intensywnej uprawie pomidorów jest wełna mineralna. Znajdują się one na pierwszym miejscu w rankingu najczęściej spożywanych warzyw. W 2011 r. ich spożycie wyniosło 10,6 kg na osobę i było większe niemal o 1,5 kg niż w roku 2010. Pomidory są cennym źródłem substancji biologicznie czynnych, takich jak: karotenoidy, witaminy C, D, K oraz witaminy z grupy B i tokoferole. Są one również cennym źródłem makro- i mikrośladników, głównie potasu (K), jak również magnezu (Mg), wapnia (Ca), żelaza (Fe), miedzi (Cu), kobaltu (Co) i manganu (Mn). Z uwagi na niską kaloryczność, zasobność w składniki biologicznie czynne oraz dużą zawartość wody są cennym składnikiem diety, a ich spożycie wpływa na obniżenie ryzyka występowania niektórych typów nowotworów [7]. Duże spożycie pomidorów, jak i ich przetworów, może równocześnie stanowić zagrożenie dla zdrowia konsumenta. Owoce są bowiem podatne na kumulowanie pozostałości środków ochrony roślin, a także metali ciężkich. Spożycie tych zanieczyszczeń ponad określoną normę ma negatywny wpływ na zdrowie.

Niektóre metale, jak: Mn, Zn, Cu, Mo w małych stężeniach pełnią funkcję mikroelementów [20]. Nikiel (Ni) jest mikrośladnikiem, który wchodzi w skład ureazy. Glin (Al) zaliczany jest do pierwiastków korzystnych, jednak jego funkcje fizjologiczne nie są jeszcze dokładnie poznane. Składnik ten antagonizuje pobieranie manganu [14]. Kobalt (Co) jest źródłem kobalaminy (witaminy B₁₂), a chrom (Cr) w diecie człowieka wzmacnia działanie insuliny oraz obniża poziom cholesterolu we krwi. Spośród mikroelementów znajdujących się w owocach pomidora wyróżnia się mangan, który, podobnie jak inne składniki żywności, wchodzi w interakcje jonowe. Mangan może utrudniać pobieranie takich pierwiastków, jak: K, Ca, Mg, Fe, Zn i Cu [14, 22]. Może również tworzyć kompleksy z białkami (PS II-białko), ligninami, flawonoidami oraz enzymami, np. Mn-katalazy, kompleksy dehydrogenaz, dekarboksylaz, hydroksylaz, kwaśnej fosfatazy, transferaz, dysmutazy (SOD) [10, 14]. Millaleo i wsp. [16] podają, że niedobór manganu, jak i jego nadmiar, oddziałują niekorzystnie na wzrost i rozwój roślin. Inne metale, jak kadm (Cd) i ołów (Pb), nie są składnikami pokarmowymi i powodują zanieczyszczenie warzyw. Na przyswajalność Cd wpływają interakcje z Zn, P, Ca i K. Kadm w funkcjach fizjologicznych może zastępować cynk, ale w przeciwieństwie do niego jest toksyczny [14]. Metale ciężkie stanowią zagrożenie dla zdrowia konsumentów ze względu na ich kumulowanie się w warzywach, a następnie w organizmie człowieka [13, 24, 30]. Szkodliwe działanie metali ciężkich wynika z możliwości hamowania lub aktywacji niektórych procesów enzymatycznych [17]. Pierwiastki śladowe akumulują się w wątrobie, nerkach, mięśniach sercowych [6],

a skutki ich działania mogą być widoczne po kilku miesiącach, a nawet latach [23]. Ze względu na duży udział pomidorów w diecie człowieka [8], szczególnie istotne jest określenie zawartości w nich pierwiastków metalicznych.

Celem pracy była ocena wpływu zwiększania poziomu manganu w pożywce na zawartość pierwiastków metalicznych: Al, Ba, Cd, Co, Cr, Ni i Pb w owocach pomidora (*Lycopersicon esculentum* Mill.) wybranych odmian.

Material i metody badań

Doświadczenia wegetacyjne przeprowadzono w latach 2010 - 2012 w szklarni Katedry Żywienia Roślin Uniwersytetu Przyrodniczego w Poznaniu. Materiałem doświadczalnym były pomidory (*Lycopersicon esculentum* Mill.) odmian: 'Alboney F₁' i 'Emotion F₁'. Doświadczenie wykonywano w układzie dwuczynnikowym (czynnik A: stężenie manganu, czynnik B: odmiana) w 4 powtórzeniach. Na jednym poletku uprawiano 4 rośliny.

Rośliny uprawiano z zastosowaniem fertygacji w systemie zamkniętym bez recyrkulacji. Skład chemiczny wody wodociągowej, na bazie której przygotowano pożywki do fertygacji roślin był następujący [$\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$]: N-NH₄ – ilość śladowa, N-NO₃ – 3,7, P-PO₄ – 0,3, K – 1,8, Ca – 57,3, Mg – 13,4, S-SO₄ – 58,3, Na – 22,7, Cl – 42,2, Fe – 0,08, Mn – 0,06, Zn – 0,50, Cu – ilość śladowa, B – 0,011, Mo – ilość śladowa, HCO₃ – 277,5; pH – 7,00, EC – 0,735 $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$. Do fertygacji stosowano pożywkę standardową o następującym składzie chemicznym [$\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$]: N-NH₄ – 2,2, N-NO₃ – 230, P – 50, K – 430, Ca – 145, Mg – 65, Cl – 35, S-SO₄ – 120, Fe – 2,48, Zn – 0,50, Cu – 0,07 i parametrach fizykochemicznych: pH – 5,50, EC – 3,00 $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$. Przeprowadzono dwa doświadczenia. W pierwszym (lata 2010 - 2011) wodny roztwór manganu (w postaci MnSO₄·H₂O o zawartości 32,3 % Mn) przygotowywano i dodawano indywidualnie do poszczególnych zbiorników na poziomie 0,3, 0,6 i 1,2 $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$. Zawartość manganu wynosząca 0,06 $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ odpowiadała zawartości tego składnika w roztworze wodnym stosowanym do fertygacji. W doświadczeniu II (rok 2012) dodawano większe ilości manganu: 2,4, 4,8, 9,6 i 19,2 $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$. System fertygacji sterowany był komputerowo. W okresie intensywnego wzrostu i plonowania roślin (VI - VIII), dobowe zużycie pożywki wynosiło 3,0 - 3,5 dm^3 na jedną roślinę, w 10 - 20 dawkach pojedynczych, przy zastosowaniu wycieku nadmiaru pożywki z maty na poziomie 20 - 30 %. Nadmiar pożywki zbierano i przeznaczano do rozdeszczowania na trawnikach.

W trakcie doświadczeń wegetacyjnych, w ostatniej dekadzie sierpnia każdego z lat badań, pobierano reprezentatywne próby owoców. Zebrane pomidory suszono w temp. 45 - 50 °C, a następnie mielono. W owocach pomidorów wybranych odmian oznaczano zawartość pierwiastków metalicznych: Al, Ba, Cd, Co, Cr, Ni, Pb, metodą spektrometrii absorpcji atomowej (AAS), z wykorzystaniem spektrometru AA Varian

Spectra AA 200 Plus (Agilent Technologies, Mulgrave, Victoria, Australia). Stosowano jednopierwiastkowe lampy katodowe HCL firm Varian oraz Perkin Elmer. W przypadku każdego z metali wykonywano procedurę optymalizacji warunków oznaczania.

Wyniki analiz chemicznych poddano analizie statystycznej testem Duncana, wnioskując na poziomie istotności $p = 0,05$. Obliczenia wykonano w programie Statobl.

Wyniki i dyskusja

Glin. Oznaczona w owocach pomidora zawartość glinu wynosiła od 0,23 do 0,81 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m., w zależności od odmiany roślin i stężenia manganu w pożywce (tab. 1). Wraz ze zwiększającą się ilością manganu w pożywce stosowanej do fertygacji obserwowano zmniejszanie się ilości badanego pierwiastka w pomidorach. Podczas optymalnego plonowania roślin (przy zawartości Mn – 0,3 ÷ 0,6 $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ pożywki) poziom glinu w owocach kształtował się w zakresie 0,66 ÷ 0,81 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m., przy czym w przypadku Mn - 0,6 był istotnie ($p \leq 0,05$) wyższy. W większości zastosowanych stężeń Mn w pożywce odmiana nie modyfikowała zawartości glinu w owocach pomidora.

Bar. Wraz ze wzrostem stężenia manganu w pożywce, w owocach pomidora stwierdzono istotne ($p \leq 0,05$) zmniejszenie zawartości baru (tab. 1). W przypadku obu odmian największą zawartość badanego pierwiastka (średnio 14,11 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m.) oznaczono w owocach pomidorów rosnących na pożywce bez udziału manganu. Istotnie ($p \leq 0,05$) mniejszą zawartość baru wykazano, gdy stężenie manganu w pożywce wynosiło 0,3 ÷ 1,2 $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$. Nie stwierdzono statystycznie istotnego ($p \leq 0,05$) wpływu poziomu manganu zastosowanego w doświadczeniu II na zawartość badanego pierwiastka w owocach pomidora. W przypadku ilości manganu polecanych w praktyce uprawowej, owoce pomidora zawierały średnio 4,34 ÷ 6,18 mg baru w 1 kg s.m. W przypadku większości zastosowanych stężeń manganu w pożywce nie stwierdzono wpływu odmiany pomidorów na zawartość baru w ich owocach.

Kadm. Oznaczona w owocach pomidora zawartość kadmu (0,38 ÷ 0,41 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m.) nie różniła się statystycznie istotnie ($p \leq 0,05$), niezależnie od zastosowanego stężenia manganu w pożywce i odmiany warzywa. W zależności od stosowanego do uprawy podłoża, owoce pomidora mogą zawierać od 0,29 do 0,38 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m. [5]. W badaniach dotyczących pobierania kadmu, w uprawie pomidora prowadzonej w torfie, zawartość pierwiastka w próbie kontrolnej była zbliżona do oznaczonej w badaniach własnych i wynosiła 0,44 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m. [28]. Przy zastosowaniu dawki kadmu na poziomie 50 $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ podłoża, w owocach pomidora stwierdzono istotny wzrost zawartości metalu do 7,10 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m. Autorzy [11] podają, że w owocach zawartość kadmu jest 14 - 16 razy mniejsza niż w liściach. Znacznie mniejszą zawartość

Tabela 1. Zawartość glinu, baru, kadmu i ołowiu w owocach pomidora, determinowana zawartością manganu w pożywce [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m].Table 1. Content of aluminium, barium, cadmium, and lead in tomato fruits as determined by content of manganese in nutrient solution [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ d.m].

Odmiana pomidorów Tomato cultivar	Warianty doświadczenia / Variants of experiment							
	Doświadczenie I / Experiment I				Doświadczenie II / Experiment II			
	Mn-0	Mn-0,3	Mn-0,6	Mn-1,2	Mn-2,4	Mn-4,8	Mn-9,6	Mn-19,2
Al								
'Alboney F ₁ '	0,053 ^b	0,068 ^c	0,081 ^d	0,032 ^a	0,044 ^{cd}	0,025 ^{ab}	0,019 ^a	0,052 ^d
'Emotion F ₁ '	0,084 ^d	0,064 ^c	0,083 ^d	0,053 ^b	0,048 ^d	0,033 ^b	0,026 ^{ab}	0,034 ^{bc}
\bar{x}	0,069 ^B	0,066 ^B	0,081 ^C	0,042 ^A	0,046 ^B	0,029 ^A	0,023 ^A	0,042 ^B
s / SD	0,017	0,004	0,003	0,012	0,005	0,004	0,006	0,012
Ba								
'Alboney F ₁ '	20,65 ^c	5,55 ^b	6,97 ^b	2,57 ^a	3,88 ^b	3,67 ^{ab}	3,80 ^{ab}	3,65 ^{ab}
'Emotion F ₁ '	7,58 ^b	3,14 ^a	5,39 ^b	7,26 ^b	3,64 ^{ab}	3,56 ^{ab}	3,46 ^a	3,46 ^a
\bar{x}	14,11 ^C	4,34 ^A	6,18 ^B	4,91 ^{AB}	3,76 ^A	3,62 ^A	3,64 ^A	3,56 ^A
s / SD	7,23	1,98	1,38	2,74	0,28	0,16	0,22	0,18
Cd								
'Alboney F ₁ '	0,379 ^a	0,393 ^a	0,372 ^a	0,368 ^a	0,413 ^a	0,407 ^a	0,402 ^a	0,400 ^a
'Emotion F ₁ '	0,406 ^a	0,396 ^a	0,385 ^a	0,400 ^a	0,393 ^a	0,394 ^a	0,407 ^a	0,398 ^a
\bar{x}	0,392 ^A	0,395 ^A	0,379 ^A	0,384 ^A	0,403 ^A	0,400 ^A	0,405 ^A	0,399 ^A
s / SD	0,025	0,004	0,014	0,032	0,014	0,009	0,007	0,007
Pb								
'Alboney F ₁ '	0,906 ^c	0,866 ^{ab}	0,855 ^{ab}	0,857 ^{ab}	0,846 ^a	0,837 ^a	0,841 ^a	0,830 ^a
'Emotion F ₁ '	0,911 ^c	0,907 ^c	0,853 ^a	0,875 ^b	0,829 ^a	0,830 ^a	0,837 ^a	0,836 ^a
\bar{x}	0,908 ^C	0,887 ^B	0,854 ^A	0,866 ^A	0,837 ^A	0,833 ^A	0,839 ^A	0,833 ^A
s / SD	0,009	0,024	0,009	0,018	0,014	0,010	0,019	0,017

Objaśnienia: / Explanatory notes:

\bar{x} - wartość średnia / mean value, s – odchylenie standardowe / SD – standard deviation; Mn-0, Mn-0,3, Mn-0,6, Mn-1,2, Mn-2,4, Mn-4,8, Mn-9,6, Mn-19,2 – oznaczenia prób z pożywkami zawierającymi mangan w ilościach, odpowiednio [$\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$]: 0,0, 0,3, 0,6, 1,2, 2,4, 4,8, 9,6 i 19,2 / figures to denote samples with nutrient solutions containing respective manganese amounts [$\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$]: 0,0, 0,3, 0,6, 1,2, 2,4, 4,8, 9,6 and 19,2; A - C – wartości średnie oznaczone różnymi dużymi literami w rzędach różnią się statystycznie istotnie ($p \leq 0,05$) (oddzielnie dla każdego doświadczenia) / mean values denoted by different capital letters in rows differ statistically significantly ($p \leq 0,05$) (separately for each of experiments); a - d - wartości średnie oznaczone różnymi małymi literami różnią się istotnie ($p \leq 0,05$) (oddzielnie dla każdego doświadczenia) / mean values denoted by different small letters differ statistically significantly at ($p \leq 0,05$) (separately for each of experiments).

kadmu ($0,03 \pm 0,06 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m.) oznaczono w pomidorach uprawianych w glebie. W uprawie roślin w glebie mineralnej, nieskażonej kadmem, w pomidorach oznaczono go $0,42 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m., natomiast w podłożu gleby mineralnej i kory – $0,38 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m. [4]. Stwierdzono, że dodatek do podłoża węgla brunatnego zmniejsza zawartość kadmu

w owocach do $0,15 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m. Osma i wsp. [19] podają, że zawartość kadmu w owocach pomidora kształtuje się w zakresie $0,17 \div 0,40 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m. W pomidorach uprawianych na terenie Poznania stwierdzono, że kadmu było średnio $0,44 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m. (maksymalnie $0,68 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m.) [29]. Znacznie więcej kadmu w owocach pomidora ($3,8 \div 4,4 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m.) oznaczyli Adefemi i Awokunmi [1]. W przypadku innych warzyw zawartość kadmu jest znacznie zróżnicowana. W sałacie i rzodkiewce oznaczono go odpowiednio: $1,10$ i $1,65 \text{ mg kg}^{-1}$ s.m. [4]. W papryce stwierdzono $0,39 \text{ mg}$ kadmu w 1 kg s.m., w ogórkach – $0,24 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m., w sałacie – $0,55 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m. [29]. Oznaczone zawartości kadmu w owocach pomidora uprawianego amatorsko w ogrodach działkowych wyniosły $0,11 \div 1,38 \text{ mg kg}^{-1}$ s.m. [26]. Można stwierdzić, że zawartość kadmu oznaczona w badaniach własnych zawierała się w dolnym zakresie podawanym przez wymienionych autorów.

Ołów. Stwierdzono, że w doświadczeniu I zawartość ołowiu w owocach pomidora była zróżnicowana w zależności od stężenia manganu w pożywce (tab. 1). Nie wykazano natomiast statystycznie istotnego ($p \leq 0,05$) wpływu stężenia manganu w pożywce w zakresie $2,4 \div 19,2 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ na zawartość ołowiu w pomidorach. Najmniej tego pierwiastka ($0,833 \div 0,839 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m.) zawierały pomidory uprawiane w doświadczeniu II przy wyższych poziomach manganu w pożywce. Zbliżoną zawartość ołowiu w owocach pomidora, wynoszącą $0,97 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m., oznaczyli Tyksiński i wsp. [29]. Maksymalna zawartość ołowiu oznaczona przez wspomnianych autorów wynosiła $3,87 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m. W zależności od podłoża stosowanego do uprawy, owoce pomidora mogą zawierać ołów od $1,24$ do $1,61 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m. [5]. Zawartość Pb w jadalnych częściach roślin uprawianych na terenach niezanieczyszczonych przez antropopresję wynosi $0,05 \div 3 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m. [25]. Inni autorzy oznaczyli w owocach pomidorów znacznie więcej ołowiu $-2,45 \div 4,15 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m. [18] oraz $4,31 \div 5,51 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m. [19]. Wysoki poziom ołowiu w owocach pomidorów wykazali Jamal Khan i wsp. [11] – $3,33 \div 9,60 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m. oraz Adefemi i Awokunmi [1] – $9,0 \div 9,6 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m.. Tymczasem w owocach pomidorów uprawianych w warunkach szklarniowych oznaczono mniej ołowiu (średnio $0,16 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m.) [15]. W innych warzywach zawartość Pb jest zróżnicowana. W selerze uprawianym amatorsko oznaczono $0,81 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m. ołowiu [26]. Więcej Pb było w [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m.]: papryce – $1,15$, ogórkach – $1,29$ i sałacie – $1,74$ [29].

Kobalt. Zawartość kobaltu w pomidorach zawierała się w zakresie $0,846 \div 1,079 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m. (tab. 2). Wraz ze wzrostem stężenia manganu w pożywce, w owocach stwierdzono zmniejszanie się zawartości badanego pierwiastka. Nie wykazano natomiast wpływu odmiany pomidorów na zawartość kobaltu. W przypadku stężeń manganu w pożywkach, zalecanych do uprawy pomidorów, zawartość kobaltu w owocach wynosiła $1,014 \div 1,064 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m. Znacznie mniej kobaltu, na poziomie $0,03 \div 0,07 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m., oznaczyli Nwajei i wsp. [18]. Adefemi i Awokunmi [1] podają

natomiast znacznie wyższy poziom kobaltu w owocach pomidorów – $5,5 \div 6,0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$

Tabela 2. Zawartość kobaltu, chromu i niklu w owocach pomidora, determinowana zawartością manganu w pożywce [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$].

Table 2. Content of cobalt, chromium, and nickel in tomato fruits as determined by manganese content in nutrient solution [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ d.m.}$].

Odmiana pomidorów Tomato cultivar	Warianty doświadczenia / Variants of experiment							
	Doświadczenie I / Experiment I				Doświadczenie II / Experiment II			
	Mn-0	Mn-0,3	Mn-0,6	Mn-1,2	Mn-2,4	Mn-4,8	Mn-9,6	Mn-19,2
Co								
‘Alboney F ₁ ’	1,074 ^{bc}	1,060 ^b	1,008 ^a	1,016 ^a	0,908 ^c	0,824 ^a	0,852 ^{ab}	0,871 ^{bc}
‘Emotion F ₁ ’	1,085 ^c	1,068 ^{bc}	1,019 ^a	1,032 ^a	0,868 ^{abc}	0,868 ^{abc}	0,889 ^{bc}	0,861 ^{ab}
\bar{x}	1,079 ^B	1,064 ^B	1,014 ^A	1,023 ^A	0,888 ^B	0,846 ^A	0,870 ^{AB}	0,866 ^{AB}
s / SD	0,015	0,012	0,015	0,024	0,038	0,038	0,032	0,016
Cr								
‘Alboney F ₁ ’	0,12 ^a	0,12 ^a	0,12 ^a	0,12 ^a	0,13 ^a	0,13 ^a	0,13 ^a	0,14 ^a
‘Emotion F ₁ ’	0,12 ^a	0,13 ^a	0,12 ^a	0,13 ^a	0,13 ^a	0,13 ^a	0,13 ^a	0,13 ^a
\bar{x}	0,12 ^A	0,12 ^A	0,12 ^A	0,12 ^A	0,13 ^A	0,13 ^A	0,13 ^A	0,13 ^A
s / SD	0,002	0,002	0,001	0,001	0,002	0,002	0,002	0,003
Ni								
‘Alboney F ₁ ’	3,085 ^a	5,249 ^b	4,899 ^b	5,041 ^b	4,018 ^b	4,054 ^{bc}	4,111 ^c	2,073 ^a
‘Emotion F ₁ ’	3,214 ^a	4,244 ^{ab}	5,498 ^b	5,637 ^b	3,998 ^b	4,040 ^b	2,031 ^a	2,052 ^a
\bar{x}	3,149 ^A	4,746 ^B	5,198 ^B	5,339 ^B	4,008 ^C	4,047 ^C	3,071 ^B	2,063 ^A
s / SD	0,441	1,084	0,562	0,928	0,035	0,032	1,140	0,024

Objaśnienia jak pod tab. 1. / Explanatory notes as in Tab. 1.

Chrom. Zawartość chromu w owocach pomidora była stabilna i wynosiła $0,12 \div 0,13 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$ (tab. 2). Zbliżoną zawartość chromu – $0,1 \div 0,2 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ s.m.}^{-1}$ stwierdzono we wcześniejszych badaniach [18]. Nie wykazano statystycznie istotnego ($p \leq 0,05$) wpływu zastosowanego stężenia manganu w pożywce, jak również odmiany pomidorów na zawartość badanego pierwiastka. W zależności od podłoża stosowanego do uprawy owoce pomidora mogą zawierać chrom w ilości od 2,07 do 2,19 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$ [5]. Bosiacki i Roszyk [3] oznaczyli zawartość chromu w owocach pomidora w zakresie $0,06 \div 1,70 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$, przy średniej – $0,87 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$ Zbliżoną zawartość chromu – $0,06 \div 1,70 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$ oznaczono w owocach ogórka. W liściach sałaty stwierdzono $1,34 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$, natomiast w korzeniach marchwi – $0,26 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$ [3]. Kowalczyk i wsp. [15] w pomidorach uprawianych w szklarni oznaczyli więcej chromu (średnio $0,22 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$). Pomidory uprawiane w glebie mineralnej mogą zawierać znacznie więcej chromu w owocach ($0,21 \div 0,67 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$) [11]. Jeszcze więcej chromu ($7,2 \div 10,5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$) oznaczyli w owocach pomidora Adefemi

i Awokunmi [1]. Z kolei Osma i wsp. [19] podają szerszy zakres zawartości tego pierwiastka w owocach pomidora, wynoszący $0,94 \div 5,67 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m.

Nikiel. Zawartość niklu w owocach pomidora kształtowała się na poziomie $2,063 \div 5,339 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m. W doświadczeniu I, w miarę zwiększania stężenia manganu w pożywce, stwierdzono wzrost zawartości niklu w badanych próbkach. Odmienną tendencję wykazano w doświadczeniu II, w którym przy największym stężeniu manganu w pożywce oznaczono najmniej niklu w pomidorach (tab. 2). Jedyne w przypadku zastosowania pożywki z manganem na poziomie $9,6 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ wykazano statystycznie istotny ($p \leq 0,05$) wpływ odmiany pomidorów na zawartość niklu w ich owocach. Badania własne potwierdzają wcześniejsze badania, według których zawartość niklu w roślinach mieści się w zakresie $0,05 \div 5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m. [25]. Inni autorzy podają, że zawartość niklu w owocach pomidora i ogórka kształtuje się odpowiednio w zakresie [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m.]: $0,003 \div 0,57$ i $0,003 \div 0,30 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m. [3]. Więcej niklu oznaczono w kapuście – $0,21 \div 30,30 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m. (średnio $5,43 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m.) i w sałacie – $2,89 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m. ($0,07 \div 10,12 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m.). Mniej tego pierwiastka oznaczyli Nwajei i wsp. [18] w owocach pomidora ($1,10 \div 2,31 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m.). Szerszy zakres zawartości niklu w owocach pomidora ($1,02 \div 11,64 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m.) wykazali Osma i wsp. [19]. Adefemi i Awokunmi [1] podali, że w owocach pomidora było niklu $1,9 \div 2,6 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m. Również mniejszą, od oznaczonej w badaniach własnych, zawartość niklu ($0,69 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m.) wykazali Kowalczyk i wsp. [15]. Wskazuje się, że zawartość niklu w owocach pomidora, w zależności od stosowanych zabiegów agrotechnicznych, może mieścić się w zakresie $4,67 \div 8,33 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m. [11].

Według FAO/WHO dopuszczalna ilość metali pobieranych z żywnością w ciągu tygodnia wynosi w przypadku ołowiu 3 mg, a kadmu – 0,5 mg, jednak zalecane spożycie nie powinno przekraczać 1/5 tej dawki [27]. Opracowane przez Światową Organizację Zdrowia (WHO) i zmodyfikowane przez innych autorów normy zalecanego dziennego spożycia pierwiastków przez człowieka o masie 70 kg wynoszą: w przypadku niklu (Ni) – $25 \div 35 \mu\text{g}$, chromu (Cr) – $50 \div 200 \mu\text{g}$, ołowiu (Pb) – $415 \div 550 \mu\text{g}$ i kadmu (Cd) – $57 \div 71 \mu\text{g}$ [2, 12].

Dokonując oceny uzyskanych wyników, należy mieć na uwadze rozporządzenie Komisji UE nr 420/2011 z dnia 29 kwietnia 2011 r., zmieniające rozporządzenie (WE) nr 1881/2006, ustalające najwyższe dopuszczalne ilości niektórych zanieczyszczeń w środkach spożywczych. W przypadku Cd jest to $0,05 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ świeżej masy, a Pb – $0,1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m. [21]. Zawartość obu metali w owocach pomidorów uprawianych przy optymalnym poziomie manganu w pożywce – po uwzględnieniu zawartości w nich suchej masy – nie przekraczała tych wartości.

Na podstawie przeprowadzonych badań utworzono szereg zawartości metali ciężkich w owocach pomidora, przy optymalnych stężeniach manganu w pożywce na poziomie $0,3 \div 0,6 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, o postaci [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m.]: Ba ($4,34 \div 6,18$) > Ni ($4,746 \div$

5,198) > Co (1,014 ÷ 1,064) > Pb (0,854 ÷ 0,887) > Cr (0,12) > Al (0,066 ÷ 0,081). Inni autorzy [19] podają, że szereg ten przedstawia się następująco: Ni > Cr > Pb > Al.

Wnioski

1. Zastosowanie wzrastających stężeń manganu w pożywce używanej w uprawie pomidorów w węglinie mineralnej istotnie ($p \leq 0,05$) modyfikowało zawartość glinu, baru, niklu, kobaltu i ołowiu w owocach pomidora, nie wpływało jednocześnie na zawartość w nich chromu i kadmu.
2. Przy optymalnej zawartości składników pokarmowych w pożywce (określonej stężeniem hydroponicznym), wynoszącej w przypadku manganu $0,3 \div 0,6 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ (w zależności od odmiany), owoce pomidora są cennym źródłem niklu, kobaltu oraz chromu i nie stanowią zagrożenia pod względem zawartości w nich metali ciężkich: kadmu i ołowiu. Zawartość tych metali była zbliżona do zawartości oznaczonych w uprawach prowadzonych w substracie torfowym.

Literatura

- [1] Adefemi O.S., Awokunmi E.E.: Uptake of heavy metals by tomato (*Lycopersicon esculentus*) grown on soil collected from dumpsites in Ekiti State, South West, Nigeria. Int. J. Chem., 2013, **5** (3), 70-75.
- [2] Bielicka A., Rylko E., Bojanowska I.: Zawartość pierwiastków metalicznych w glebach i warzywach z ogrodów działkowych Gdańska i okolic. Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych, 2009, **40**, 209-216.
- [3] Bosiacki M., Roszyk J.: Zawartość niklu i chromu w częściach jadalnych wybranych warzyw mineralizowanych dwiema metodami. Bromat., Chem. Toksykol., 2012, **XIV** (2), 125-130.
- [4] Bosiacki M., Tyksiński W.: Cadmium content in the edible parts of vegetables depending on carbon dynamics in horticultural substrates. Poznańskie Tow. Przyjaciół Nauk. Wyd. Nauk Rol. i Leśn., 2003, **95**, 253-263.
- [5] Castaldi P., Melis P.: Growth and yield characteristics and heavy metals content on tomatoes grown in different growing media. Commun. Soil Sci. Plant Anal., 2004, **35** (1-2), 85-98.
- [6] Czarnowska K., Gworek B.: Pierwiastki śladowe w warzywach liściowych i owocach z ogrodów działkowych dzielnicy Warszawa-Mokotów. Roczn. Glebozn., 1994, **XLV** (1/2), 37-43.
- [7] Giovannucci E.: A review of epidemiologic studies of tomatoes, lycopene and prostate cancer. Exper. Biol. Med., 2002, **227**, 852-859.
- [8] GUS. Sytuacja gospodarstw domowych w 2011 r. w świetle wyników badania budżetów gospodarstw domowych. Warszawa 2012, ss. 1-20.
- [9] Wyniki produkcji roślinnej w 2012 roku [online]. GUS Dostęp w Internecie [06.02.2014.]: http://www.stat.gov.pl/cps/rde/xbcr/gus/RL_wyniki_produkcji_roslinnej_2012.pdf
- [10] Humphries J.M., Stangoulis J.C.R., Graham R.D.: Manganese w: Handbook of Plant Nutrition (Ed.) A.V. Barker, D.J. Pilbeam. Taylor & Francis Group. Boca Raton, Floryda, 2007, pp. 351-374.
- [11] Jamal Khan M., Tariq Jan M., Farhatullah, Ullah Khan N., Arif M., Perveen S., Alam S., Ullah Jan A.: The effect of using waste water for tomato. Pak. J. Bot., 2011, **43** (2), 1033-1044.
- [12] Kabata-Pendias A., Pendias H.: Biogeochemia pierwiastków śladowych. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa 1999.

- [13] Kachenko A.G., Singh B.: Heavy metals contamination in vegetables grown in urban and metal smelter contaminated sites in Australia. *Water Air Soil Poll.*, 2006, **169**, 101-123.
- [14] Komosa A. (Red.), W. Breś., A. Golcz., Komosa A., Kozik E.: *Żywnienie roślin ogrodnich. Podstawy i perspektywy*. PWRiL 2012, ss.19-380.
- [15] Kowalczyk J., Borkowska-Burnecka J., Cieslak K.: Heavy metals accumulation in greenhouse tomatoes. *Acta Hort.*, 2003, **613**, 57-60.
- [16] Millaleo R., Reyes-Díaz M., Ivanov A.G., Mora M.L., Alberdi M.: Manganese as essential and toxic element for plants: transport, accumulation and resistance mechanisms. *J. Soil Sci. Plant Nutr.*, 2010, **10** (4), 476-494.
- [17] Miteva E., Maneva S., Hristova D., Bojinova P.: Heavy metal accumulation in virus-infected tomatoes. *J. Phytopathol.*, 2001, **149**, 179-184.
- [18] Nwajei G.E., Okwagi P., Nwajei R.I., Obi-Iyeye G.E.: Analytical assessment of trace elements in soils, tomato leaves and fruits in the Vicinity of Paint Industry. *Nigeria Res. J. Rec. Sci.*, 2012, **1** (4), 22-26.
- [19] Osma E., Ozyigit I.I., Leblebici Z., Goksel D., Serin M.: Determination of heavy metal concentrations in tomato (*Lycopersicon esculentum* Miller) grown in different station types. *Rom. Biotech. Lett.*, 2012, **17** (1), 6962-6974.
- [20] Ouziada F., Hilderbrandt U.E., Schmelzer B.H.: Differential gene expressions in arbuscular mycorrhizal-colonized tomato grown under heavy metal stress. *J. Plant Physiol.*, 2005, **162**, 634-649.
- [21] Rozporządzenie Komisji UE NR 420/2011 z dnia 29 kwietnia 2011 r. zmieniające rozporządzenie (WE) nr 1881/2006 ustalające najwyższe dopuszczalne poziomy niektórych zanieczyszczeń w środkach spożywczych. *Dz. Urz. UE Nr L 111* z dnia 30 kwietnia 2011 r.
- [22] Savvas D., Papastavrou D., Ntatsi G., Ropokis A., Olympios C.: Interactive effects of grafting and manganese supply on growth, yield, and nutrient uptake by tomato. *Hortsci.*, 2009, **44** (7), 1978-1982.
- [23] Seńczuk W.: *Toksykologia współczesna*. Wyd. Lek. PZWL, Warszawa 2005.
- [24] Sharma O., Bangar P., Rajesh Jain K.S., Sharma P.K.: Heavy metals accumulation in soils irrigated by municipal and industrial effluent. *J. Env. Sci. Eng.*, 2004, **46** (1), 65-73.
- [25] Srinivas N., Ramakrishna R., Suresh Kumar K.: Trace metal accumulation in vegetables grown in industrial and semi-urban areas – a case study. *App. Ecol. Environ. Res.*, 2009, **7** (2), 131-139.
- [26] Szwałec A., Mundała P.: Zawartość Cd, Pb, Zn i Cu w warzywach korzeniowych uprawianych w wybranych ogrodach działkowych Krakowa. *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych*, 2012, **53**, 31-40.
- [27] Tuzen M., Ozdemir M., Demirbas A.: Study of heavy metals in some cultivated and uncultivated mushrooms of Turkish origin. *Food Chem.*, 1998, **63** (2), 247-251.
- [28] Tyksiński W., Bosiacki M., Budzik M.: Wpływ kadmu na jakość owoców pomidora i ich stan odżywienia. *Rocz. AR w Poznaniu, CCCLXXIX, Ogrodnictwo 2006*, **40**, 67-75.
- [29] Tyksiński W., Breś W., Golcz A., Komosa A., Kozik E., Roszyk J.: Zawartość ołowiu, kadmu i innych metali ciężkich w warzywach uprawianych na obszarze Poznania. *Biuletyn Warzywnicy, Instytut Warzywnictwa, Skierniewice 1993*, **XL**, 25-31.
- [30] Vousta, D., Gramanis, A., Samara C.: Trace elements in vegetables grown in an industrial area in relation to soil and air particulate matter. – *Environ. Pollut.*, 1996, **94**, 325-335.

**DETERMINATION OF CORRELATIONS BETWEEN CONTENT OF MANGANESE IN
NUTRIENT SOLUTION AND CONCENTRATION OF TRACE ELEMENTS IN TOMATO
FRUITS (*LYCOPERSICON ESCULENTUM* MILL.)**

S u m m a r y

Manganese (Mn) is a metallic micronutrient showing oxidative properties and, concurrently, a heavy metal. This element causes the contents of Fe, Zn, and Cu in the fruits to decrease. The objective of the research was to assess the effect of increasing the manganese level in a nutrient solution on the content of metallic elements: Al, Ba, Cd, Co, Cr, Ni, and Pb in selected varieties of tomato (*Lycopersicon esculentum* Mill.). Nutrient solutions were used that contained the following amount of manganese (expressed in $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$): 0.06, 0.3, 0.6, 1.2, 2.4, 4.8, 9.6, and 19.2. At the lowest manganese concentration level ($0.06 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$), the amount thereof was insufficient to meet the demand of plants, whereas the highest concentration level ($19.2 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$) was an excessive/toxic amount. The plants were grown in mineral wool and fertigated with a nutrient solution composed of the following chemical substances (their amount expressed in $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$): N-NH₄ – 2.2; N-NO₃ – 230; P – 50; K – 430; Ca – 145; Mg – 65; Cl – 35; S-SO₄ – 120; Fe – 2.48; Zn – 0.50; Cu – 0.07; pH – 5.50; and EC – $3.00 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$. Based on the authors' own studies, heavy metal concentration levels in tomato fruits were arrayed in a series, with the optimal manganese concentration level in the nutrient solutions ranging from 0.3 to $0.6 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$; the series created was as follows [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ d.m.]: Ba ($4.34 \div 6.18$) > Ni ($4.746 \div 5.198$) > Co ($1.014 \div 1.064$) > Pb ($0.854 \div 0.887$) > Cd ($0.379 \div 0.395$) > Cr (0.12) > Al ($0.066 \div 0.081$). It was proved that the tomato fruits, grown in mineral wool, were a valuable source of nickel, cobalt, and chromium provided, however, the contents of nutrients in the nutrient solution were optimal; additionally, the content of cadmium and lead in those tomato fruits constituted no health risk.

Key words: manganese, tomato fruits, tomato, heavy metals, trace elements 