

ZDZISŁAW ŻBIKOWSKI¹, ALICJA ŻBIKOWSKA², MARIA BARANOWSKA¹

ZAWARTOŚĆ AZOTANÓW I AZOTYNÓW W MLEKU SUROWYM Z RÓŻNYCH REJONÓW KRAJU

CONTENT OF NITRATES AND NITRITES IN RAW MILK IN DIFFERENT REGIONS
OF THE COUNTRY

¹ Instytut Technologii Mleczarskiej,² Instytut Biotechnologii Żywności,
Akademia Rolniczo-Techniczna,
10-957 Olsztyn, ul. Oczapowskiego 7,
Kierownik Zespołu: prof. dr hab. Z. Żbikowski

Oznaczano zawartość azotanów i azotynów w mleku surowym pochodzącym z różnych rejonów kraju. W 37,5% próbek stwierdzono nieznacznie podwyższony poziom azotanów, a w 31,9% azotynów.

WSTĘP

Obecność azotanów i azotynów w mleku wiąże się głównie ze stosowaniem nawozów mineralnych. Z przeprowadzonych oznaczeń tych składników w produktach spożywczych wynika, że w mleku jest ich bardzo mało. Wynika to zarówno z drogi, jaką przebywają te jony aby dostać się do mleka, jak i z oddziaływania biologicznej bariery gruczołu mlekowego. Stąd też ich poziom w mleku jest 3-10 razy niższy aniżeli w plazmie krwi.

Azotany nie stanowią bezpośredniego zagrożenia dla zdrowia. Pobrane z żywności są szybko absorbowane w organizmie i wydalane w postaci niezmienionej [11]. Poważniejszy problem zdrowotny stanowią natomiast azotyny. Powstają one najczęściej w wyniku redukcji azotanów. Szczególną rolę przypisuje się tu reduktazie azotanowej pochodzenia mikrobiologicznego. Enzym ten wytwarzany jest przez bakterie z rodzaju *Proteus*, *Aerogenes*, *Pseudomonas* i *E. coli*, które mogą rozwijać się w mleku. O możliwościach ich rozwoju decydują warunki higieniczne pozyskiwania mleka, przechowywania i transportu [7, 8, 11].

MATERIAŁ I METODY

Materiałem do badań było mleko surowe pochodzące z 18 Krajowych Zakładów Mleczarskich, nastawionych głównie na produkcję proszku mlekowego. Proszek mlekowy otrzymuje się w wyniku około 8-krotnego (proszek pełny) lub 11-krotnego (proszek odtłuszczony) skoncentrowania składników mleka. Próbkę mleka pobierano w lutym, maju, sierpniu i listopadzie 1996 roku. Oznaczanie zawartości azotanów i azotynów przeprowadzono zgodnie z metodą zalecaną przez International Dairy Federation, w modyfikacji *Przybyłowskię* i wsp. [9, 13].

Uzyskane wyniki jako średnie trzech równoległych powtórzeń przedstawiono w formie tabel. Większość wyników opracowano statystycznie, określając: średnią arytmetyczną (\bar{x}), odchylenie standardowe (S), współczynnik zmienności (V) i stopień istotności różnic (F), [2].

OMÓWIENIE WYNIKÓW I DYSKUSJA

Zawartość azotanów i azotynów w analizowanych próbkach mleka surowego kształtowała się w granicach: 0,00–5,70 mg NO_3^-/kg i 0,00–1,06 mg NO_2^-/kg (tabela I i II). Wartości te zależały zarówno od Zakładu skąd pochodziły próbki jak i od pory roku. Dla przykładu najniższą średnią zawartością azotanów i azotynów charakteryzowało się mleko surowe pochodzące z Zakładów Kn, Kt i Mg (0,00–1,16 mg NO_3^-/kg i 0,00–0,13 mg NO_2^-/kg), a najwyższą z Sr i Sd (0,23–5,70 mg NO_3^-/kg) oraz z Kw i Rd 0,00–1,06 mg NO_3^-/kg). Niektóre z danych statystycznych dotyczących ilościowego poziomu tych związków, i wartości granicznych przedstawiono poniżej.

mg NO_3^-/kg			mg NO_2^-/kg		
Poziom	Ilość próbek	%	Poziom	Ilość próbek	%
0	1	1,4	0*	21	29,15
>0<1,8*	44	61,1	>0<0,08**	28	38,9
>1,8<4,56**	24	33,3	>0,08<0,5	21	29,15
>4,65	3	4,2	>0,5<1,06	2	2,8
6,25***	0	0,0	1,06	0	0,0
4,54****					

- * – wartości graniczne pozwalające uzyskać pełny proszek mleczny kl. ekstra (przy 8-krotnej koncentracji składników mleka), wg PN [14].
- ** – wartości graniczne pozwalające uzyskać pełny proszek mleczny kl. I (przy 8-krotnej koncentracji składników mleka), wg PN [14].
- *** – wartości graniczne pozwalające uzyskać pełny proszek mleczny kl. ekstra (przy 8-krotnej koncentracji składników mleka), wg wymagań zagranicznych [3, 4].
- **** – wartości graniczne pozwalające uzyskać odtłuszczony proszek mleczny kl. ekstra (przy 11-krotnej koncentracji składników mleka odtł.), wg wymagań zagranicznych [3, 4].

Różnice w zawartości azotanów i azotynów pomiędzy wartościami minimalnymi w analizowanych próbkach, z poszczególnych Zakładów, wynosiły od 0,60 do 5,33 mg NO_3^-/kg mleka i od 0,01 do 1,06 mg NO_2^-/kg mleka (tabela I i II).

Podobne zróżnicowanie stwierdzono również w zawartości azotanów i azotynów w poszczególnych miesiącach. Najwyższą zawartością tych związków charakteryzowały się próbki mleka pobrane w listopadzie \bar{x} 2,38 mg NO_3^-/kg mleka i \bar{x} 0,17 mg NO_2^-/kg mleka, a najniższą w maju \bar{x} 1,19 mg NO_3^-/kg mleka i \bar{x} 0,06 mg NO_2^-/kg mleka (tabela I, II, III, IV). Natomiast różnice pomiędzy wartościami minimalnymi i maksymalnymi w poszczególnych miesiącach wynosiły od 2,59 do 5,24 mg NO_3^-/kg mleka i od 0,17 do 1,06 mg NO_2^-/kg mleka.

Jak wynika z danych piśmennictwa zawartość azotanów i azotynów w mleku jest zróżnicowana. Karłowski i Bojewski [5] w 1983 roku stwierdzili, że w 81% próbkach mleka poziom azotanów był nie wyższy niż 6,1 mg NO_3^-/kg , choć maksymalne stężenie

Tabela I. Zawartość azotanów w próbkach mleka surowego (mg/kg) z poszczególnych Zakładów
The content of nitrates in raw milk (mg/kg) in the particular factories

Lp.	Zakład	NO ₃			
		luty	maj	sierpień	listopad
1.	Bł	0,52	0,51	0,20	1,01
2.	Ch	0,57	0,17	3,01	1,82
3.	Gt	0,15	0,50	0,26	1,41
4.	Go	4,29	1,64	1,86	2,81
5.	Kn	1,16	0,20	0,03	0,78
6.	Ke	0,55	0,25	1,88	1,41
7.	Kw	2,66	1,50	2,36	3,36
8.	Kt	0,53	0,45	0,00	1,15
9.	Mg	0,99	0,49	0,34	0,71
10.	Oł	1,26	2,69	1,44	3,03
11.	Rc	2,42	1,31	0,20	5,53
12.	Rd	0,46	1,90	1,56	1,89
13.	Rp	1,90	1,90	0,41	1,45
14.	Sd	3,15	2,76	3,55	4,57
15.	Sr	0,27	0,23	3,06	5,70
16.	Sk	1,33	1,92	1,53	2,73
17.	Wg	1,76	2,07	1,05	2,98
18.	Ws	0,28	0,88	0,72	0,46
	\bar{x}	1,34	1,19	1,30	2,38
	S	1,15	0,88	1,13	1,60
	V	85,47	74,33	87,13	67,31

\bar{x} - wartości średnie

S - odchylenie standardowe

V - współczynnik zmienności

tych związków było znacznie wyższe. *Gajewska i Nabrzyski* [1] w 1988 roku stwierdzili, że poziom azotanów w mleku spożywczym wynosił 1,1–4,2 mg NO₃/kg i azotynów 0,00–0,24 mg NO₂/kg. *Sadowska* [10] podaje, że w wykonanych w 1985 roku przez Stacje Sanitarno-Epidemiologiczne badania 1784 próbek mleka, w 278 (15,6%) nie stwierdzono obecności azotanów, a w 594 (33,3%) azotynów. W 75,5% próbek mleka stwierdzono obecność azotanów do 6,1% mg NO₃/kg, a w 63,6% azotynów do 0,66 mg NaNO₂/kg. Tylko w 8,7% próbek mleka zawartość azotanów wynosiła 6,1–30,7 mg NO₃/kg. *Przybyłowski i wsp.* [7] w 1983 roku stwierdzili, że zawartość azotanów w mleku w 1983 r., kształtowała się w granicach 5,7–48,1 mg NO₃/kg, a azotynów 0,66–3,1 mg NO₂/kg. W 1990 roku wartości te wynosiły odpowiednio: 20,4–43,8 mg NO₃/kg i 0,0–1,9 mg NO₂/kg [8]. Autorzy ci wykazali, że poziom azotanów w mleku w okresie letnim może być nawet dwukrotnie wyższy niż w okresie zimowym. W badaniach

Tabela II. Zawartość azotynów w próbkach mleka surowego (mg/kg) z poszczególnych Zakładów

The content of nitrites in raw milk (mg/kg) in the particular factories

Lp.	Zakład	NO ₂			
		luty	maj	sierpień	listopad
1.	Bł	0,04	0,00	0,03	0,11
2.	Ch	0,00	0,11	0,11	0,07
3.	Gt	0,07	0,00	0,00	0,00
4.	Go	0,04	0,03	0,03	0,03
5.	Kn	0,07	0,03	0,00	0,00
6.	Ke	0,00	0,00	0,07	0,50
7.	Kw	0,54	0,11	0,17	0,07
8.	Kt	0,00	0,03	0,00	0,00
9.	Mg	0,00	0,00	0,11	0,13
10.	Oł	0,00	0,07	0,12	0,03
11.	Rc	0,00	0,03	0,03	0,34
12.	Rd	0,04	0,00	0,11	1,06
13.	Rp	0,11	0,11	0,07	0,00
14.	Sd	0,04	0,24	0,07	0,13
15.	Sr	0,00	0,20	0,16	0,31
16.	Sk	0,11	0,07	0,11	0,07
17.	Wg	0,08	0,03	0,03	0,11
18.	Ws	0,00	0,00	0,03	0,03
	\bar{x}	0,06	0,06	0,07	0,17
	S	0,12	0,07	0,05	0,26
	V	198,57	120,75	78,35	157,50

 \bar{x} - wartości średnie

S - odchylenie standardowe

V - współczynnik zmienności

przeprowadzonych w 1986 roku w Niemczech zawartość azotanów w mleku wynosiła 4,6 mg NO₃/kg, a azotynów 0,13 mg NO₂/kg [6].

Z porównania niniejszych danych z wynikami prezentowanych prac wynika, że poziom tych związków w mleku, w ostatnich latach, uległ wyraźnemu obniżeniu co wiąże się najprawdopodobniej z obniżeniem intensywności nawożenia mineralnego. Przy średniej zawartości azotanów w analizowanych próbkach 1,5 mg NO₃/kg i azotynów 0,09 mg NO₂/kg istnieje możliwość wyprodukowania nie tylko dobrej jakości mleka spożywczego, ale i mleka w proszku.

Zgodnie z wymaganiami PN-92/A-86024 (dla mleka w proszku), poziom azotanów w pełnym proszku mlecznym kl. ekstra nie powinien być wyższy niż 14,6 mg NO₃/kg (tj. 20 mg NaNO₃/kg), a w pozostałych klasach nie wyższy niż 36,5 mg NO₃/kg (tj. 50 mg NaNO₃/kg), [14]. Natomiast zgodnie z rozporządzeniem Ministra Zdrowia i Opieki

Tabela III. Zawartość azotanów i azotynów w próbkach mleka surowego (mg/kg) z poszczególnych miesięcy
The content of nitrates and nitrites in raw milk (mg/kg) in the particular months

Miesiąc		NO ₃	NO ₂
Luty	\bar{x}	1,35	0,06
	S	1,15	1,13
	V	85,47	198,57
Maj	\bar{x}	1,19	0,06
	S	0,88	0,07
	V	74,33	120,75
Sierpień	\bar{x}	1,30	0,07
	S	1,14	0,05
	V	87,13	78,35
Listopad	\bar{x}	2,38	0,17
	S	1,60	0,26
	V	67,31	157,50

\bar{x} - wartości średnie

S - odchylenie standardowe

V - współczynnik zmienności

Tabela IV. Analiza wariancji istotności różnic zawartości azotanów i azotynów (mg/kg) w mleku surowym między poszczególnymi miesiącami
The variance analysis of significant differences in the content nitrates and nitrites (mg/kg) in raw milk between particular months

Miesiąc	NO ₃	NO ₂
	Fobliczone	
luty-maj	0,22	1,72
luty-sierpień	1,32	3,62
luty-listopad	4,92	2,26
luty-sierpień	0,12	0,25
maj-listopad	7,64*0,12	2,81
sierpień-listopad	5,40	2,36

* - istotne różnice

** - wysoce istotne różnice

F_{0,05} = 5,99

F_{0,01} = 13,7

n = 8

Spółecznej zawartość azotynów nie powinna być wyższa niż 0,66 mg (tj. nie wyższa niż 1,0 mg NaNO₂/kg), [15].

Należy stwierdzić, że podane wymagania krajowe są znacznie ostrzejsze od wymagań zagranicznych. W większości krajów przyjęto, że dopuszczalna zawartość azotanów w proszku mlecznym nie powinna być wyższa niż 50 mg w przeliczeniu na NO₃/kg,

a nie jak w naszym kraju na NaNO_3/kg (zawartość azotanów nie jest ujęta w tych wymaganiach) [3, 4, 14].

50 mg NO_3/kg w proszku mlecznym w normie zagranicznej powinno być równoważne 68,5 mg NaNO_3/kg w normie krajowej. Albo też odwrotnie, gdybyśmy zalecane w PN wymagania krajowe, tj. 20 mg NaNO_3/kg (dla proszku mlecznego klasy ekstra) i 50 mg NaNO_3/kg (dla pozostałych klas) odnieśli do wymagań zagranicznych to musiałyby one wynosić odpowiednio: 14,6 mg NO_3/kg i 36,5 mg NO_3/kg . Z porównania powyższych wartości wynika, że wymagania w normie krajowej są o 37% bardziej ostre od zagranicznych.

Z porównania zawartości azotanów i azotynów uzyskanych w niniejszej pracy z wymaganiami PN wynika, że 62,5% analizowanych próbek mleka byłaby przydatna do produkcji proszku mlecznego klasy ekstra (ograniczeniem byłaby zawartość azotanów), a 68,0% do pozostałych klas (ograniczeniem byłaby zawartość azotynów). Natomiast według wymagań zagranicznych 100% analizowanych próbek mleka byłoby przydatne do produkcji pełnego proszku mlecznego.

Z. Żbikowski, A. Żbikowska, M. Baranowska

CONTENT OF NITRATES AND NITRITES IN RAW MILK IN DIFFERENT REGIONS OF THE COUNTRY

Summary

The content of nitrates and nitrites in raw milk in different regions of the country was studied. The results obtained dependet both on the factory from which the samples origin and on the seasons of the year. In 37% of samples there was insignificant increase in the level of nitrates, and in 31.9 of nitrites.

PIŚMIENICTWO

1. *Gajewska R., Nabrzyski M.*: Zawartość azotanów i azotynów w mleku i odżywkach dla niemowląt i dzieci. Roczn. PZH 1988, 39, 430-437.
2. *Freud J.*: Podstawy nowoczesnej statystyki. Państwowe Wydawnictwo Ekonomiczne, W-wa 1971.
3. *Jensen G.K., Andersen G., Nielsen P.*: Raw materials for recombination - product specifications. Statens Forsogsmejeri, Hillerod, 254 beretning.
4. *Jensen G.K.*: Recombination of milk and milk products. Seminar organized by IDF and University of Alexandria 1988, 12-16 November, 104-125.
5. *Karłowski K., Bojewski J.*: Występowanie azotanów i azotynów w żywności. Cz.I. Środki spożywcze przeznaczone dla niemowląt i dzieci. Roczn. PZH 1983, 34, 41-46.
6. *Luf W., Brandl E.*: The intake of nitrate and nitrite from milk and milk products. Oesterreichische Milchwirtschaft 1986, 41, 57-62.
7. *Przybyłowski P., Kisza J.*: Zmiany zawartości azotanów i azotynów podczas produkcji i przechowywania proszku mlecznego. Przem. Spoż. 1983, 37, 79-81.
8. *Przybyłowski P., Kisza J., Pachucki J.*: Technologiczne uwarunkowania zawartości azotanów i azotynów w proszku mlecznym. Przegl. Mlecz. 1990, 3, 9-11.
9. *Przybyłowski P., Kisza J.*: Ocena precyzji dokładności zmodyfikowanej metody oznaczania azotanów i azotynów w mleku. Roczn. PZH 1983, 24, 487-494.
10. *Sadowska H.*: Higieniczne aspekty jakości mleka w proszku. Przegl. Mlecz. 1985, 18-21.
11. *Tyszkiewicz I.*: Azoty i azotany w żywności. Przem. Spoż. 1988, 42, 288-290.

12. *Żbikowski Z., Żbikowska A., Ziajka S.*: Wymagania jakościowe w obrocie międzynarodowym proszku mlecznego. *Przeł. Mlecz.* 1987, 2, 17–20.
13. International Dairy Federation, Dried milk – Determination of nitrate and nitrite contents method by cadmium reduction and photometry. IDF Standard 95 : 1980.
14. PN-92/A-86024. Mleko i przetwory mleczarskie. Mleko w proszku.
15. Rozporządzenie Ministra Zdrowia i Opieki Społecznej dotyczący dopuszczalnych zanieczyszczeń azotanami i azotynami produktów przeznaczonych dla niemowląt i dzieci. *Monitor Polski* 1993, 22, poz. 233.

Otrzymano: 1999.09.10