

ALICJA ŻBIKOWSKA<sup>2</sup>, ZDZISŁAW ŻBIKOWSKI<sup>1</sup>, MARIA BARANOWSKA<sup>1</sup>

ZAWARTOŚĆ AZOTANÓW I AZOTYNÓW W ODTŁUSZCZONYM MLEKU  
W PROSZKU Z RÓŻNYCH REGIONÓW POLSKI

CONTENT OF NITRATES AND NITRITES IN SKIM MILK POWDER IN DIFFERENT  
REGIONS OF POLAND

<sup>1</sup> Instytut Technologii Mleczarskiej  
<sup>2</sup> Instytut Biotechnologii Żywności  
Uniwersytet Warmińsko-Mazurski  
10–719 Olsztyn, ul. Oczapowskiego 7  
Kierownik: prof. dr hab. Z. Żbikowski

*Oznaczano zawartość azotanów i azotynów w odtłuszczonym proszku mlecznym pochodzącym z różnych rejonów (zakładów) w kraju. W 82,9% próbek zawartość tych związków była zgodna z wymaganiami krajowymi, a w 17,1% stwierdzono nieznaczne ich podwyższenie. Natomiast w 97,4% próbkach zawartość azotanów była zgodna z wymaganiami zagranicznymi.*

WSTĘP

Obecność azotanów i azotynów w przetworach mlecznych wiąże się najczęściej z intensyfikacją produkcji rolnej, oraz często niedokładnym płukaniem urządzeń po procesie mycia [10]. Z higienicznego punktu widzenia zawartość azotanów w odtłuszczonym proszku mlecznym nie stanowi istotnego zagrożenia. Natomiast nieco poważniejszy problem zdrowotny stanowią azotyny, powstające w wyniku redukcji azotanów, przez reduktazę azotanową pochodzenia mikrobiologicznego.

MATERIAŁ I METODY

Materiałem do badań był odtłuszczony proszek mleczny pochodzący z 14 największych krajowych Zakładów Mleczarskich. Próbki proszku mlecznego pobierane były w każdym Zakładzie (raz w miesiącu 1996 roku), przez specjalnie przygotowanego pracownika, odpowiednio zabezpieczone i przewiezione do laboratorium Instytutu. Oznaczanie zawartości azotanów i azotynów przeprowadzono zgodnie z metodą zalecaną przez International Dairy Federation, w modyfikacji Przybyłowskiego i wsp. [7, 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) [1].

WYNIKI I DYSKUSJA

Zawartość azotanów w analizowanych próbkach odtłuszczonego proszku mlecznego kształtowała się w granicach 6,86–102,01 mg NO<sub>3</sub>/kg proszku i 0,00–2,68 mg NO<sub>2</sub>/kg

proszku, co odpowiada 9,40–139,75 mg  $\text{NaNO}_3/\text{kg}$  proszku i 0,00–4,02 mg  $\text{NaNO}_2/\text{kg}$  proszku (tabela I, II).

Wartości te były bardzo zróżnicowane i zależały w większym stopniu od Zakładu skąd pochodziły próbki niż od pory roku. Dla przykładu najniższą średnią zawartością azotanów i azotynów charakteryzowały się próbki odtłuszczonego proszku mlecznego pochodzące z Gt: 13,16 mg  $\text{NO}_3^-/\text{kg}$  proszku i 0,10 mg  $\text{NO}_2^-/\text{kg}$  proszku, a najwyższą z Ch: 36,77 mg  $\text{NO}_3^-/\text{kg}$  proszku i z Sk: 1,07 mg  $\text{NO}_2^-/\text{kg}$  proszku. Różnice w zawartości azotanów i azotynów pomiędzy wartościami minimalnymi i maksymalnymi z poszczególnych Zakładów, wynosiły od 12,86 do 91,58 mg  $\text{NO}_3^-/\text{kg}$  proszku i od 0,01 do 2,29 mg  $\text{NO}_2^-/\text{kg}$  proszku (tabela I, II).

Podobne zróżnicowanie stwierdzono również w zawartości azotanów i azotynów w poszczególnych miesiącach. Najwyższą zawartością tych związków charakteryzowały się próbki odtłuszczonego proszku mlecznego pobrane w listopadzie – 38,13 mg  $\text{NO}_3^-/\text{kg}$  proszku i w czerwcu – 1,06 mg  $\text{NO}_2^-/\text{kg}$  proszku, a najniższą w czerwcu – 16,62 mg  $\text{NO}_3^-/\text{kg}$  proszku i w lutym – 0,24 mg  $\text{NO}_2^-/\text{kg}$  proszku. Natomiast różnice pomiędzy wartościami minimalnymi i maksymalnymi w poszczególnych miesiącach wynosiły od 13,11 do 91,52 mg  $\text{NO}_3^-/\text{kg}$  proszku i od 0,40 do 2,68 mg  $\text{NO}_2^-/\text{kg}$  proszku (tabela I, II). Z dokonanych obliczeń analizy wariancji, dotyczącej różnic w zawartości azotanów i azotynów między poszczególnymi Zakładami wynika, że w 36-53% próbek różnice te były statystycznie istotne lub wysoce istotne. Natomiast nie uzyskano tak wysokich różnic statystycznych (21–41%) między poszczególnymi miesiącami (tabela III, IV, V, VI).

Jak wynika z danych piśmiennictwa zawartość azotanów i azotynów w odtłuszczonego proszku mlecznym była zróżnicowana i zależała głównie od ich zawartości w mleku [5, 6, 8, 10]. *Gajewska i Nabrzyski* [2] stwierdzili, że zawartość azotanów i azotynów w odtłuszczonego proszku mlecznym (przy około 11-krotnym skoncentrowaniu składników mleka), wynosiła 7,96–40,22 mg  $\text{NO}_3^-/\text{kg}$  proszku i 0,00–1,33 mg  $\text{NO}_2^-/\text{kg}$  proszku. *Przybyłowski i wsp.* [5] w przeprowadzonych badaniach w 1983 roku stwierdzili, że poziom azotanów w proszku mlecznym kształtował się na poziomie 15,55–160,73 mg  $\text{NO}_3^-/\text{kg}$  proszku, a azotynów 0,60–1,87 mg  $\text{NO}_2^-/\text{kg}$  proszku. Natomiast w podobnych badaniach przeprowadzonych 1990 roku wartości te były znacznie niższe i wynosiły odpowiednio: 25,62–53,72 mg  $\text{NO}_3^-/\text{kg}$  i 0,00–1,93 mg  $\text{NO}_2^-/\text{kg}$  proszku [6]. *Saczuk* [8] w 1991 roku stwierdził, że poziom azotanów i azotynów w eksportowym odtłuszczonego proszku mlecznym wynosił 27,81–46,42 mg  $\text{NO}_3^-/\text{kg}$  i 0,40–1,40 mg  $\text{NO}_2^-/\text{kg}$ , a w proszku duńskim 76,86 mg  $\text{NO}_3^-/\text{kg}$ . Z badań tego autora wynika, że zawartość tych związków w proszku zależała od pory roku. *Steinka* [9] w badaniach przeprowadzonych w 1994 roku stwierdziła, że poziom azotanów, w odtłuszczonego proszku mlecznym wynosiła 6,13–28,03 mg  $\text{NO}_3^-/\text{kg}$ .

Z porównania niniejszych danych z wynikami prezentowanych prac wynika, że poziom azotanów w odtłuszczonego proszku mlecznym w ostatnich latach, uległ wyraźnemu obniżeniu co wiąże się najprawdopodobniej z obniżeniem intensywności nawożenia mineralnego. Uzyskane w niniejszej pracy wartości zarówno poziomu azotanów jak i azotynów wskazują na dobrą jakość proszku spełniającego wymagania kl. I.

Zgodnie z aktualnymi wymaganiami krajowymi (Rozporządzenie Ministra Zdrowia z 27 grudnia 2000 r.) dla pełnego i odtłuszczonego proszku mlecznego zawartość

Nr 1

Azotany i azotyny w odtłuszczonej mleku w proszku

75

Tabela I.

Tabela II.

Tabela III. Analiza wariancji istotności różnic w zawartości azotanów ( $\text{NO}_3^-$  mg/kg) w odtłuszczonym proszku mlecznym między poszczególnymi zakładami.

The variance analysis of significant differences in the content nitrates ( $\text{NO}_3^-$  mg/kg) in skim milk powder between particular factories.

Zakłady	Go	Ke	Mg	Oł	Rc	Rp	Sr	Sk
Gt	13,27**	29,07**	22,65**	3,97	26,30**	25,47**	60,10**	13,33**
Go		1,09	6,06*	2,03	7,12*	0,37	0,40	0,70
Ke			2,28	0,74	1,31	3,96	0,47	4,47*
Mg				2,97	4,29	4,88*	0,30	0,15
Oł					0,17	0,21	1,47	0,56
Rc						0,82	1,14	5,13*
Rp							3,77	5,15*
Sr								3,47

\* – istotne różnice

\*\* – wysoce istotne różnice

$F_{0,05} = 4,49$

$F_{0,01} = 8,53$

$n = 18$

Tabela IV. Analiza wariancji istotności różnic w zawartości azotynów ( $\text{NO}_2^-$  mg/kg) w odtłuszczonym proszku mlecznym między poszczególnymi zakładami.

The variance analysis of significant differences in the content nitrites ( $\text{NO}_2^-$  mg/kg) in skim milk powder between particular factories.

Zakłady	Go	Ke	Mg	Oł	Rc	Rp	Sr	Sk
Gt	24,72**	28,30**	13,04**	3,57	26,30**	15,46**	41,04**	19,64**
Go		10,17**	6,44*	0,98	2,33	2,58	3,17	7,15*
Ke			19,12**	4,01	4,32*	1,89	2,86	1,78
Mg				6,10*	11,80**	8,54**	16,56**	13,53**
Oł					2,81	0,35	1,98	3,08
Rc						0,26	0,31	4,82*
Rp							0,34	2,67
Sr								7,68*

\* – istotne różnice

\*\* – wysoce istotne różnice

$F_{0,05} = 4,49$

$F_{0,01} = 8,53$

$n = 18$

azotanów powinna być nie wyższa niż 70 mg  $\text{NaNO}_3/\text{kg}$ , a azotynów nie wyższa niż 1,5 mg  $\text{NO}_2^-/\text{kg}$  proszku [14, 15]. Należy stwierdzić, że wymagania te są porównywalne z wymaganiami zagranicznymi w obrocie międzynarodowym [3, 4, 11]. W większości krajów przyjęto, że dopuszczalna zawartość azotanów w proszku mlecznym (pełnym i odtłuszczonym) nie powinna być wyższa niż 50 mg w przeliczeniu na  $\text{NO}_3^-/\text{kg}$  (w wymaganiach tych nie uwzględnia się obecności azotynów) [3, 4, 11]. 50 mg  $\text{NO}_3^-/\text{kg}$

Tabela V.

Nr 1

Azotany i azotyny w odtłuszczonej mleku w proszku

79

Tabela VI.

Tabela VII. Porównanie ilościowe próbek odtłuszczonego proszku mlecznego w odniesieniu do zawartości azotanów i azotynów z poszczególnych zakładów wg kryterium krajowego (Rozporządzenia Ministra Zdrowia z 27 grudnia 2000 r. i PN) i wymagań zagranicznych.

The quantitative comparison of the contents of nitrates and nitrites in skim milk powder samples in the particular factories, according to national criteria (Ordinance of Ministry of Health of 27 December 2000 and Polish standard) and foreign standards.

Zakład	Σ	Wg kryterium krajowego (Rozporz. Ministra Zdrowia i PN [14, 15])		Wg kryterium zagranicznego [3, 4, 11]	
		≤ 70 mg NaNO <sub>3</sub> /kg ≤ 1,5 mg NaNO <sub>2</sub> /kg I/II klasa	> 70 mg NaNO <sub>3</sub> /kg > 1,5 mg NaNO <sub>2</sub> /kg pozaklasowy	< 50 mg NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /kg Ekstra/Standard	> 50 mg NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /kg pozaklasowy
Chł	2	2	0	2	0
Chż	1	1	0	1	0
Gt	12	12	0	12	0
Go	12	11	1	11	0
Kn	3	3	0	3	1
Ke	12	6	6	11	0
Mg	12	11	1	11	1
Oł	12	9	3	12	1
Rc	11	10	1	11	0
Rd	5	5	0	5	0
Rp	12	9	3	12	0
Sr	11	11	0	11	0
Sk	11	6	5	11	0
Wg	1	1	0	1	0
Σ	117	97	20	114	3

w proszku mlecznym jest równoważne z 68,5 mg NaNO<sub>3</sub>/kg (tj. ok. 70 mg NaNO<sub>3</sub>/kg) w wymaganiach krajowych.

W równoległe przeprowadzonych badaniach stwierdziliśmy nieco niższą zawartość azotanów i azotynów w pełnym proszku mlecznym (21,20 mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/kg i 0,42 mg NO<sub>2</sub><sup>-</sup>/kg) w porównaniu z odtłuszczonym (29,54 mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/kg i 0,54 mg NO<sub>2</sub><sup>-</sup>/kg) [12].

Z porównania zawartości azotanów i azotynów uzyskanych w niniejszej pracy z aktualnymi wymaganiami zawartymi w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia z 27 grudnia 2000 r. wynika, że w 82,9% próbek odtłuszczonego proszku mlecznego zawartość tych związków była zgodna z wymaganiami krajowymi, a w 17,1% stwierdzono nieznaczne ich podwyższenie (głównie ze względu na zawartość azotynów) [15]. Natomiast w 97,4% próbkach zawartość azotanów była zgodna z wymaganiami zagranicznymi (tabela VII, VIII) [3, 4, 11].



Tabela VIII. Porównanie ilościowe próbek odtłuszczonego proszku mlecznego w odniesieniu do zawartości azotanów i azotynów z poszczególnych miesięcy wg kryterium krajowego (Rozporządzenie Ministra Zdrowia z 27 grudnia 2000 r. i PN) i wymagań zagranicznych.

The quantitative comparison of the contents of nitrates and nitrites in skim milk powder samples in the particular months, according to national criteria (Ordinance of Ministry of Health of 27 December 2000 and Polish standard) and foreign standards.

Miesiąc	Σ	Wg kryterium krajowego (Rozporz. Ministra Zdrowia i PN [14, 15])		Wg kryterium zagranicznego [3, 4, 11]	
		≤ 70 mg NaNO <sub>3</sub> /kg ≤ 1,5 mg NaNO <sub>2</sub> /kg I/II klasa	> 70 mg NaNO <sub>3</sub> /kg > 1,5 mg NaNO <sub>2</sub> /kg pozaklasowy	< 50 mg NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /kg Ekstra/Standard	> 50 mg NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /kg pozaklasowy
Styczeń	10	9	1	10	0
Luty	9	8	1	8	1
Marzec	9	9	0	9	0
Kwiecień	11	11	0	11	0
Maj	10	9	1	10	0
Czerwiec	9	6	3	9	0
Lipiec	10	8	2	10	0
Sierpień	11	7	4	11	0
Wrzesień	9	7	2	9	0
Październik	9	6	3	9	0
Listopad	12	10	2	11	1
Grudzień	8	7	1	7	1
Σ	117	97	20	114	3

A. Żbikowska, Z. Żbikowski, M. Baranowska

#### CONTENT OF NITRATES AND NITRITES IN SKIM MILK POWDER IN DIFFERENT REGIONS OF POLAND

##### Summary

The content of nitrates and nitrites in skim milk powder in different regions of Poland was studied. The results obtained depended both on the factory from which the samples originated and on the season of the year. In 82.9% of the samples the level of these compounds was in accordance with the national standards and in 17.1% of the samples slightly over the limit. 97.4% of the samples were in accordance with the foreign standards.

##### PIŚMIENNICTWO

1. *Freud J.*: Podstawy nowoczesnej statystyki. Państwowe Wydawnictwo Ekonomiczne, Warszawa 1971.
2. *Gajewska R., Nabrzyski M.*: Zawartość azotanów i azotynów mleku i odżywkach dla niemowląt i dzieci. Roczn. PZH 1988, 39, 430–437.
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. Przybyłowski P., Kisza J.: Zmiany zawartości azotanów i azotynów podczas produkcji i przechowywania proszku mlecznego. *Przem. Spoż.* 1983, 37, 79–81.
6. Przybyłowski P., Kisza J., Pachucki J.: Technologiczne uwarunkowania zawartości azotanów i azotynów w proszku mlecznym. *Przeł. Mlecz.* 1990, 3, 9–11.
7. Przybyłowski P., Kisza J.: Ocena precyzji dokładności zmodyfikowanej metody oznaczania azotanów i azotynów w mleku. *Roczn. PZH* 1983, 24, 487–494.
8. Saczuk W.: Studia nad jakością odtłuszczonego mleka w proszku na tle wymagań międzynarodowych. Praca dyplomowa, AR-T w Olsztynie, 1991.
9. Steinka I.: Wpływ bakterii fermentacji mlekowej na ilościowe zmiany azotanów (V) i (III) w czasie wytwarzania i chłodniczego przechowywania jogurtu i kefiru. Praca dyplomowa, AR-T w Olsztynie, 1994.
10. Żbikowski Z., Żbikowska A., Baranowska M.: Zawartość azotanów i azotynów w mleku surowym z różnych rejonów kraju. *Roczn. PZH* 2000, 51, 29–35.
11. Żbikowski Z., Żbikowska A., Ziąjka S.: Wymagania jakościowe w obrocie międzynarodowym proszku mlecznego. *Przeł. Mlecz.* 1987, 2, 17–20.
12. Żbikowski Z., Żbikowska A., Baranowska M.: Zawartość azotanów i azotynów w pełnym mleku w proszku z różnych regionów Polski. *Roczn. PZH* 2002, 53, 341–350.
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 z dnia 27 grudnia 2000 r. w sprawie wykazu dopuszczalnych ilości substancji dodatkowych i innych substancji obcych dodawanych do środków spożywczych lub używek, a także zanieczyszczeń, które mogą znajdować się w środkach spożywczych lub używkach. *Dziennik Ustaw RP* Nr 9 z 5 lutego 2001 r. poz. 72, str. 488.

Otrzymano: 2002.07.02