

Dusičnan a dusitan v mlieku a mliečnych výrobkoch

FRIDRICH GÖRNER – ALEXANDER MAĎARIČ

Súhrn. Obsah dusičnanu (NO_3^-) a dusitanu (NO_2^-) kolíše v mlieku okolo $1 \text{ mg NO}_3^- \cdot \text{l}^{-1}$, prípadne menej ako $0,17 \text{ mg NO}_2^- \cdot \text{l}^{-1}$. V mliekárensky ošetrovanom mlieku bol obsah NO_3^- vo Francúzsku o 80 % a v NSR o 110 % vyšší ako v surovom.

Prídavok NO_3^- do krmiva alebo intenzívne hnojenie dusíkatými priemyselnými hnojivami zvyšuje jeho obsah v krvi a mlieku dojnic. Nadmerné zvýšenie obsahu NO_3^- v krmovinách zhoršuje technologickú akosť mlieka.

V sušených mliekach malo v rokoch 1976 a 1977 87,1 % vzoriek nižší obsah NO_3^- ako $30 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ a 61,3 % nižší obsah NO_2^- ako $1,0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; v rokoch 1982 a 1983 boli tieto hodnoty 96,6 a 70,0 %.

Obsah NO_3^- a NO_2^- bol v sušenej mliečnej srvátke pri prídavku 10 g KNO_3 na 100 l mlieka: $990 \pm 114 \text{ mg NO}_3^- \cdot \text{kg}^{-1}$ a $1,4 \pm 1,1 \text{ mg NO}_2^- \cdot \text{kg}^{-1}$; pri prídavku 20 g KNO_3 na 100 l mlieka: $1846 \pm 351 \text{ mg NO}_3^- \cdot \text{kg}^{-1}$ a $2,3 \pm 2,3 \text{ mg NO}_2^- \cdot \text{kg}^{-1}$.

Obsah NO_3^- a NO_2^- bol v konzumných syroch $1,85 \pm 2,5 \text{ mg NO}_3^- \cdot \text{kg}^{-1}$ a $1,4 \pm 0,6 \text{ mg NO}_2^- \cdot \text{kg}^{-1}$.

Vedecký a praktický záujem o dusičnan a dusitan v mlieku a mliečnych výrobkoch, tak kontaminantov, ako aj aditívov, prekonal doteraz niekoľko fáz. V potravinárskej chémii bolo v minulosti zistenie obsahu dusičnanu v mlieku od jednotlivých dodávateľov dopĺňujúcim dôkazom falšovania mlieka vodou. Podľa Fleischmana (1915) Fuchs už roku 1881 vychádzal z úvahy, že v nefalšovanom mlieku sa nikdy nenachádza dusičnan ani dusitan, ale vo vode veľmi často. V tomto smere boli potom vyvinuté viaceré analytické metódy. Ešte roku 1954 uverejnil Hänni vo Švajčiarsku metódu, pri ktorej sa používal difenylamín v kyseline sírovej, ktorej hraničná citlivosť bola $2,7 \text{ mg NO}_3^- \cdot \text{l}^{-1}$. Dnes vieme, že takouto málo citlivou metódou nebolo možné zistiť dusičnan v mlieku, a preto je pochopiteľné, že sa predpokladalo, že mlieko ho neobsahuje.

Prof. Dr. Ing. Fridrich Görner, DrSc., Katedra technickej mikrobiológie a biochémie, Chemickotechnologická fakulta SVŠT, Jánska 1, 812 37 Bratislava.

Ing. Alexander Maďarič, CSc., Výskumný ústav preventívneho lekárstva, Limbová 14, 833 01 Bratislava.

Dusičnan v životnom prostredí a jeho vplyv na mlieko

V súčasnosti je známe, že mlieko vždy obsahuje určité množstvo dusičnanu. Z prác zaoberajúcich sa touto tematikou v poslednom čase možno citovať napr. Mahieua a kol. (1980), ktorí sledovali obsah dusičnanu a dusitanu v surovom mlieku z mliečnych hospodárstiev, ako aj v konzumnom mlieku z mliekárenských závodov vo Francúzsku. Zistili, že vo februári a v septembri roku 1973 bol priemerný obsah dusičnanu v surovom mlieku 0,21 a 0,35 mg . l⁻¹ roku 1974 0,31 mg . l⁻¹. V mliekárensky ošetrovanom mlieku boli priemerné obsahy dusičnanu roku 1974 0,46, roku 1975 0,76 a roku 1979 0,35 mg . l⁻¹. Ani v jednom prípade nepozorovali v tekutom mlieku dokázateľný obsah dusitanu. Podrobnosti k týmto výsledkom sú v tabuľke 1.

Tabuľka 1. Obsah NO₃⁻ a NO₂⁻ v mlieku [mg . l⁻¹]

Table 1. Nitrates and nitrites in milk [mg l⁻¹]

Mahieu a spol. (1980.) Francúzsko ⁽¹⁾

Stáda ⁽²⁾ (NO ₃ ⁻)					
1973 febr. ⁽³⁾	n = 55	\bar{x} = 0,21	0,03—0,42	1 vz. ⁽⁵⁾	2,0
1973 sept. ⁽⁴⁾	n = 83	\bar{x} = 0,35	0,21—0,58	3 vz.	1,15—1,30
1974	n = 106	\bar{x} = 0,31	0,15—0,40	3 vz.	1,70—3,20

Zmiešané mlieko konzumné ⁽⁶⁾ (NO₃⁻)

1974	n = 50	\bar{x} = 0,46	> 1	7 ‰
1975	n = 35	\bar{x} = 0,76	> 1	20 ‰
1979	n = 35	\bar{x} = 0,35	> 1	6 ‰

NO ₂ ⁻	n = 450	< 0,1
------------------------------	---------	-------

⁽¹⁾Mahieu et al. (1980), France; ⁽²⁾Herds; ⁽³⁾February; ⁽⁴⁾September; ⁽⁵⁾Sample; ⁽⁶⁾ Mixed market milk.

V Nemeckej spolkovej republike Nijhuis a kol. (1980) urobili podobný plošný prieskum. V surovom mlieku bol podľa nich priemerný obsah dusičnanu 0,80 mg . l⁻¹ a v konzumnom, mliekárensky ošetrovanom 1,68 mg . l⁻¹. Ani títo pracovníci nenašli v mlieku merateľný obsah dusitanu. Podrobnosti k týmto výsledkom sú v tabuľke 2.

Porovnaním dvoch súborov výsledkov z Francúzska a z NSR predovšetkým vidieť, že v mliekárensky neošetrovanom mlieku bolo priemerne menej ako 1 mg . l⁻¹ NO₃⁻. Ďalej možno pozorovať, že určitý malý počet vzoriek prekročil

Tabuľka 2. Obsah NO_3^- a NO_2^- v mlieku [$\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$]Table 2. Nitrates and nitrites in milk [$\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$]Nijhuis a spol. (1980), NSR 1978–1979⁽¹⁾Surové mlieko⁽²⁾ (NO_3^-) $n = 248$ $\bar{x} = 0,80$

0,22–1,33

6,5 %

1,34–12,2

Konzumné mlieko⁽³⁾ (NO_3^-) $n = 375$ $\bar{x} = 1,68$ NO_3^-

0,22–2,92

6,4 %

3,00–6,42

 $n = 623$

< 0,17

⁽¹⁾Nijhuis et al. (1980), FGR 1978–1979; ⁽²⁾Raw milk; ⁽³⁾Market milk.

hodnotu $1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$. Príčiny týchto extravagantných hodnôt sa v študovaných prácach nevysvetľujú.

Je pozoruhodné, že v obidvoch prieskumoch bol obsah dusičnanu vyšší v mliekárensky ošetrovanom ako v surovom mlieku. Aritmetický priemer obsahu dusičnanu v zmiešanom konzumnom mlieku z Francúzska bol $0,52 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ a z NSR $1,68 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$.

Dusičnan a dusitan sa znovu dostal do popredia záujmu potravinárskych chemikov a hygienikov pri zavádzaní sušeného mlieka do detskej výživy, čo sa u nás uskutočnilo najmä v prvých povojnových rokoch. Neišlo však o dusičnan a dusitan v mlieku samom, ale o jeho obsah vo vode, ktorá sa použila na rozpúšťanie týchto prípravkov. Ako je známe, pitná voda nemá obsahovať viac ako $50 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{NO}_3^-$ (ČSN 83 0611). Zdravotníci požadujú hranicu $15 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{N}_3^-$. V skutočnosti niektoré studne v závislosti od geologických vlastností pôdy, prípadného znečistenia organickými látkami alebo vyplavovaním minerálnymi hnojivami hnojených pôd (Sunkel, 1979, 1983) majú vodu s oveľa vyšším obsahom dusičnanu, niekedy až stovky $\text{mg} \text{NO}_3^- \cdot \text{l}^{-1}$. Mikrobiálnou redukciou dusičnanu v roztokoch mliečnych prípravkov alebo v žalúdku dojčiat, ak v ňom nebolo dostatočne nízke pH, vznikol oveľa toxickejší dusitan, ktorý u nich niekedy vyvolal nebezpečné ochorenie — methemoglobinémiu alebo tzv. cyanózu. Prvú takúto cyanózu u nás opísal roku 1948 Homolka; dieťa bolo živé stravou pripravovanou vodou s obsahom $320 \text{ mg} \text{NO}_3^- \cdot \text{l}^{-1}$ (Keleti a spol., 1960).

Doteraz posledné zvýšenie pozornosti odborníkov v potravinárstve a vo výžive vyvolala možná úloha dusičnanu a dusitanu pri vzniku ľudských rakovinových ochorení. Existujú epidemiologické štúdie, ktoré poukazujú na významnú pozitívnu koreláciu medzi zvýšenou expozíciou obyvateľstva dusičnanu a výskytom rakoviny, napr. medzi obsahom dusičnanu v pitnej vode a rakovinou zažívacieho traktu v Kolumbii a medzi expozíciou dusíkatým hnojivám a úmrtnosťou na rakovinu zažívacieho traktu v Čile (Tannen-

baum a Green, 1982). Samozrejme, že v týchto prípadoch neide v konečnom dôsledku o sám dusičnan, ale o redukciou z neho vzniknutý dusitan, ktorý za vhodných podmienok reaguje so sekundárnymi amínmi potravín za vzniku kancerogénnych *N*-nitrozamínov (Prugar a Prugarová, 1982, Görner a spol. 1985).

Tieto okolnosti spôsobili, že sa otázke dusičnanu v potravinách znovu venuje veľká pozornosť. Ak sa vrátíme k mlieku, bude iste zaujímavé hľadať závislosť medzi obsahom dusičnanu v krmovinách, resp. v pitnej vode a obsahom dusičnanu v mlieku. Zo starších prác možno spomenúť štúdiu Davisona a spol. (1964), ktorí pridávali do krmovín dojnic dusičnan draselný v množstve 440, resp. 660 mg NO₃⁻ . kg telesnej hmotnosti za deň. Pôvodný obsah dusičnanu v mlieku, 5 mg . l⁻¹, zvýšil sa pri menšej dávke na 9 mg . l⁻¹ a pri vyššej na 15 mg . l⁻¹ (tab. 3). Aj keď sa nám tieto čísla v svetle novších poznatkov

Tabuľka 3. Vplyv zvýšenej dávky dusičnanu (NO₃⁻) v krmovinách a jeho obsah v mlieku

Table 3. Influence of increased dose of NO₃⁻ in cow's diet on its content in milk

Davison a spol. (1964) ⁽¹⁾	Pridavok NO ₃ ⁻ [mg . kg TH ⁻¹ . d ⁻¹] ⁽²⁾	NO ₃ ⁻ v mlieku ⁽³⁾ [mg . l ⁻¹]
ca 22 g. dojnica ⁻¹ . d ⁻¹ (4)	0	5
ca 33 g. dojnica ⁻¹ . d ⁻¹	440	9
	660	15
Nijhuis a spol. (1982) ⁽⁶⁾	Pridavok NO ₃ ⁻ [g. dojnica ⁻¹ . d ⁻¹] ⁽⁶⁾	NO ₃ ⁻ v mlieku [mg . l ⁻¹]
Obsah NO ₃ v krmovinách: ⁽⁷⁾	0	0,78
	30	1,42
jadrové ⁽⁸⁾ 220 mg . kg ⁻¹	40	2,08
seno ⁽⁹⁾ 130—22 000 mg . kg ⁻¹	50	2,08
	60	3,77
Nijhuis a spol. (1982) ⁽¹⁰⁾	NO ₃ ⁻ v pitnej vode ⁽¹¹⁾ [mg . l ⁻¹]	NO ₃ ⁻ v mlieku [mg . l ⁻¹]
<i>n</i> = 62	0,5—400 <i>r</i> = + 0,211	0,22—2,0

⁽¹⁾Davison et al. (1964); ⁽²⁾NO₃⁻ addition, mg kg body weight⁻¹ day⁻¹; ⁽³⁾NO₃⁻ in milk; ⁽⁴⁾milk cow⁻¹ day⁻¹; ⁽⁵⁾Nijhuis et al. (1982); ⁽⁶⁾NO₃⁻ addition [g milk cow⁻¹ day⁻¹]; ⁽⁷⁾NO₃⁻ content in fodder; ⁽⁸⁾Grain; ⁽⁹⁾Hay; ⁽¹⁰⁾Nijhuis et al. (1982); ⁽¹¹⁾NO₃⁻ in drinking water.

zdajú privysoké, je z nich zrejmá závislosť medzi obsahom dusičnanu v krmovinách a jeho obsahom v mlieku. Z novších pokusov možno uviesť prácu Nijhuisa a spol. (1982), ktorí tiež pridávali do krmiva dusičnan draselný v množstve 30, 40, 50 a 60 g NO₃⁻ na dojnicu a deň. Krmoviny obsahovali jadrové krmoviny 220 mg NO₃⁻ . kg⁻¹ a seno 130—22 000 mg NO₃⁻ . kg⁻¹

(tab. 3). Tieto pokusy sú čo do dávok NO_3^- porovnateľné s pokusmi Davisona a spol. (1964). Aj Nijhuis a spol. (1982) dokázali, že medzi obsahom dusičnanu pridaného do krmovín a jeho obsahom v mlieku je pozitívna korelácia. Oproti nálezom Davisona a spol. (1964) bol však prídavok dusičnanu do krmiva v mlieku menej výrazný. V tejto súvislosti skúmali Nijhuis a spol. (1982) aj súvislosť medzi obsahom dusičnanu vo vode na napájanie a jeho obsahom v mlieku. Obsah dusičnanu vo vode na napájanie kolísal medzi 0,5 až 400 mg $\cdot \text{l}^{-1}$ a v príslušných vzorkách mlieka medzi 0,22 až 2,0 mg $\cdot \text{l}^{-1}$, pričom nezistili prakticky nijakú závislosť, lebo korelačný koeficient $r = +0,211$ (tab. 3). Ak porovnáme tieto pokusy s tými, kde sa použili zvýšené dávky dusičnanu v krmovinách, nedá sa očakávať výraznejšie zvýšenie obsahu dusičnanu v mlieku. Aj pri vysokom obsahu, napr. 100 mg $\text{NO}_3^- \cdot \text{l}^{-1}$ vo vode na napájanie, nebol prívod dusičnanu vodou ani taký vysoký ako najnižší prídavok dusičnanu do krmovín.

V tejto súvislosti nie je bez zaujímavosti uviesť, že podľa údajov Carrigana a Gardnera (1982) sa krmoviny dojnic s obsahom 0,34, 0,45, 0,70 a 0,92 % NO_3^- pokladali za potenciálne toxické. Ktorý obsah a v ktorom prípade bol konkrétne toxický, záviselo od ostatných akostných znakov krmovín, ich dostatočného alebo nedostatočného prívodu a od zdravotného a fyziologického stavu dojnic.

Z citovaných prác možno dedukovať, že obsah dusičnanu v mlieku nie je vysoký a ani pri jeho umele značne zvýšenom obsahu v krmovinách sa úmerne nezvyšuje. Iná situácia je napr. s jódom, s ktorým máme aj experimentálne skúsenosti. Obsah jódu v mlieku sa zvyšuje priamoúmerne k jeho obsahu v krmovinách; medzi nižšími a vyššími obsahmi sú aj stonásobné rozdiely (Görner a spol., 1983). Pomerne nízky obsah dusičnanu v mlieku vzhľadom na zaťaženie organizmu dojnic dusičnanom v krmovinách vysvetľujú Remond (1975) a Geurink a spol. (1982) fyziológiou dojnic. Z bachora dojnice prechádza iba menšia čiastka krmovínami a vodou prijatého dusičnanu do krvi. Väčšia čiastka sa bachorovou a črevnou mikroflórou redukuje na dusitan až amoniak. Čiastka, najmä amoniaku prechádza do krvi. V závislosti od veľkosti tejto čiastky sa môže alebo nemusí manifestovať u dojnice ich toxický účinok (Kupka a spol., 1983). Podľa Remonda (1975) mliečna žľaza spomaľuje prechod dusičnanu z krvi do mlieka, naproti tomu prechod močoviny nie. V krvi býva 3,5–10-násobne vyšší obsah dusičnanu ako v mlieku.

Zvýšený obsah dusičnanu v krmovinách má preukázateľne negatívny vplyv na zloženie a niektoré, najmä technologické vlastnosti mlieka. Na túto skutočnosť u nás už dávnejšie poukázal Barabáš (1976). Podľa jeho nálezov sa zvyšovanie hnojenia trávnatých porastov dusíkatým priemyselným hnojivom štatisticky významne odzrkadľilo na zvýšení obsahu nebielkovinového dusíka v mlieku, a to pri nižšej dávke o 1,4-násobok a pri vyššej dávke až o 1,9-násobok.

Tabuľka 4. Vplyv NO_3^- v krmovinách na vlastnosti mlieka (Barabáš, 1976)
Table 4. Influence of NO_3^- content in fodder on milk quality (Barabáš, 1976)

Vlastnosti ⁽¹⁾	Kontrola 60 kg č. z. N na hektár ⁽²⁾	Pokus 240 kg č. z. N na hektár ⁽³⁾	Pokus 480 kg č. z. N na hektár ⁽⁴⁾
Nebielkovinový dusík ⁽⁵⁾	0,028 %	0,040 % ++	0,052 % +++
Dusík močovinový ⁽⁶⁾	8,70 %	9,19 %	9,51 % ++
Titračná kyslosť ⁽⁷⁾	8,04 SH	7,47 SH ++	7,42 SH ++
Celkový Ca ⁽⁸⁾ Zrážanie syridlom ⁽⁹⁾	1224 mg . l ⁻¹	1211 mg . l ⁻¹	1201 mg . l ⁻¹ predĺženie času, zhoršenie elasti- city ⁽¹⁰⁾

++, +++ – obsah štatisticky významne zvýšený.⁽¹¹⁾

⁽¹⁾Properties; ⁽²⁾Control 60 kg pure N nutrition pro hectare; ⁽³⁾Experiment 240 kg pure N nutrition pro hectare; ⁽⁴⁾Experiment 480 kg pure N nutrition pro hectare; ⁽⁵⁾Non-protein hydrogen; ⁽⁶⁾Urea nitrogen; ⁽⁷⁾Titrateable acidity; ⁽⁸⁾Total Ca; ⁽⁹⁾Coagulation by rennet; ⁽¹⁰⁾Time prolongation, elasticity deterioration; ⁽¹¹⁾Statistically significant increase of content.

Tabuľka 5. Vplyv NO_3^- v krmovinách na vlastnosti mlieka (Bakanov a Menkin, 1982)
Table 5. Influence of NO_3^- content in fodder on milk quality
(Bakanov and Menkin, 1982)

Vlastnosti ⁽¹⁾	Kontrola 0,058 g NO_3^- . kg TH ⁻¹ . d ⁻¹ ⁽²⁾	Pokus 0,269 g NO_3^- . kg TH ⁻¹ . d ⁻¹ ⁽³⁾	Pokus 0,411 g NO_3^- . kg TH ⁻¹ . d ⁻¹ ⁽⁴⁾
NO_3^- v krvi ⁽⁵⁾	2,46 mg %	6,53 mg %	8,36 mg %
NO_3^- v mlieku ⁽⁶⁾	1,04 mg %	2,93 mg %	4,22 mg %
Močovina v krvi a mlieku ⁽⁷⁾		++	+++
β -karotén a vitamín A ⁽⁸⁾		---	----
Syry a kondenzované mlieko ⁽⁹⁾		---	----

++, +++ – obsah štatisticky významne zvýšený; ---, ---- – obsah štatisticky významne znížený, alebo zhoršená akosť.⁽¹⁰⁾

⁽¹⁾Properties; ⁽²⁾Control 0.058 g NO_3^- kg body weight⁻¹ day⁻¹; ⁽³⁾Experiment 0.269 g NO_3^- kg body weight⁻¹ day⁻¹; ⁽⁴⁾Experiment 0.411 g NO_3^- kg body weight⁻¹ day⁻¹; ⁽⁵⁾ NO_3^- in blood; ⁽⁶⁾ NO_3^- in milk; ⁽⁷⁾Urea in blood and milk; ⁽⁸⁾ β -Carotene and vitamin A; ⁽⁹⁾Cheeses and evaporated milk; ⁽¹⁰⁾Statistically significant increase of content; statistically significant decrease of content or a deteriorated quality.

bok. Z toho dusík močoviny sa pri vyššej dávke zvýšil asi o 10 %. Titračná kyslosť pri sladkom mlieku odzrkadľuje zmeny v minerálnych látkach a bielkovinách, významne sa znížila pri nižšej i vyššej dávke dusíkatého hnojiva. Zrážanlivosť kazeínu syridlom, čo je mimoriadne dôležitá technologická vlastnosť mlieka pri výrobe syrov, zhoršila sa v tom zmysle, že sa predĺžil koagulačný čas a zhoršila sa elasticita syroviny. To súvisí so znížením obsahu celkového vápnika v mlieku, ale ak by sa bol meral aj obsah rozpustného ionizovaného vápnika, boli by sa pravdepodobne získali ešte preukázateľnejšie výsledky (tab. 4).

Z novších prác možno citovať aj štúdiu Bakanova a Menkina (1982). Títo autori zistili pri zvyšovaní obsahu dusičnanu v krmovinách dojnice okrem jeho zvýšeného obsahu v ich krvi a mlieku aj zvýšený obsah močoviny v mlieku. Z hľadiska výživy je dôležité, že sa v závislosti od dávky dusičnanu znížil v mlieku obsah betakaroténu a vitamínu A. Podobne ako Barabáš, zistili tiež negatívne zmeny v bielkovinách mlieka, ktoré sa manifestovali zhoršením akosti tvrdých syrov a kondenzovaného mlieka (tab. 5).

Experimentálna časť

Cieľom experimentálneho výskumu bolo získať vlastný prehľad o obsahu dusičnanu a dusitanu v mlieku a mliečnych výrobkoch v našich podmienkach jeho produkcie, opracovania a spracovania. Našu pozornosť sme zamerali na produkty, ktoré sa nám podľa preštudovanej literatúry zdali pre tento cieľ v mliekárenstve charakteristické.

Materiál a metóda

Vzorky sušených mliek pre dojčenskú výživu, sušenú sladkú srvátku z výroby tvrdých syrov a viaceré konzumné syry sme analyzovali na obsah dusičnanu a dusitanu. Nevyšetrovali sme tekuté mlieko. Vychádzali sme z predpokladu, že sušené mlieka by mali po prepočítaní vzhľadom na sušinu obsahovať zásadne podobné množstvo dusičnanu a dusitanu ako tekuté, z ktorého bolo vyrobené. Sušené vzorky majú pre tento účel oproti čerstvým niekoľko výhod. Sú reprezentatívnejšie, dajú sa dobre dopravovať a skladovať, v rovnakom laboratóriu, tou istou metódou, chemikáliami, prístrojmi a personálom možno naraz vyšetriť väčší počet vzoriek, čo zvyšuje hodnovernosť výsledkov, najmä pri miligramových a submiligramových obsahoch.

Vzorky sušených mliek (všetky domáceho pôvodu) sa získali systematickým nákupom v obchodnej sieti v rokoch 1976 a 1977, ako aj v rokoch 1982 a 1983. V závode na výrobu tvrdých syrov sme získali vzorky sušenej srvátky a v obchodnej sieti sme kúpili syry, ktoré sme tiež podrobili rozborom na obsah dusičnanu a dusitanu.

Na stanovenie obsahu dusičnanu a dusitanu sme použili analytickú metódu podľa Raua a Mirnu (1957) v modifikácii podľa Hamiltona (1976). Vyšetrované produkty sa extrahovali teplou vodou za súčasného vyzrážania bielkovín a tuku síranom zinočnatým. Po filtrácii sa v extrakte stanovil obsah dusitanu kolorimetricky, pomocou farebnej reakcie s kyselinou sulfanilovou a 1-naftylamínom v kyseline octovej pri 530 nm. Potom sa dusičnan v extrakte zredukoval na dusitan hubovitým kadmom v prietokovej kolóne. V zredukovanom extrakte sa znovu stanovil obsah dusitanu. Rozdiel medzi prvým a druhým stanovením dusitanu sa prepočítal na dusičnan (Görner a spol., 1982).

Výsledky a diskusia

Obsah dusičnanu a dusitanu v sušených mliekach

Analýzou 31 vzoriek sušených prípravkov pre detskú výživu z rokov 1976 a 1977, ako aj 60 vzoriek z rokov 1982 a 1983 sme získali výsledky zhrnuté v tabuľke 6. Z nich vidieť, že v prvej sérii bol aritmetický priemer obsahu dusičnanu v týchto prípravkoch $23,5 \text{ mg NO}_3^- \cdot \text{kg}^{-1}$ a v druhej sérii $20,5 \text{ mg NO}_3^- \cdot \text{kg}^{-1}$. Priemerný obsah dusitanu bol v týchto vzorkách v prvej sérii $1,0 \text{ mg NO}_2^- \cdot \text{kg}^{-1}$ a v druhej sérii $1,1 \text{ mg NO}_2^- \cdot \text{kg}^{-1}$. Vzhľadom na obsahy dusičnanu v tekutom mlieku citované v literatúre (Mathieu a spol., 1980; Nijhuis a spol., 1980) sú hodnoty, ktoré sme stanovili my, vyššie. Ak vezmeme do úvahy, že sušina sušených prípravkov je 7–8 -krát vyššia ako tekutého mlieka, potom v porovnaní s výsledkami v konzumnom mlieku z Francúzska (Mathieu a spol., 1980) sú naše obsahy v sušených mliekach 5,3–6 -krát vyššie a v porovnaní s výsledkami z NSR 1,6–1,9-krát vyššie. Máme však k dispozícii aj výsledky vyšetrení sušených mliek z Francúzska. Zo 729 analyzovaných vzoriek v rokoch 1978 a 1979 obsahovalo 97, %, resp. 92,6 % vzoriek menej dusičnanu ako $30 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. Tieto výsledky sú už dobre porovnateľné s našimi; ak vezmeme za kritérium hranicu $30 \text{ mg NO}_3^- \cdot \text{kg}^{-1}$, potom v prvej sérii bolo pod ňou 87,1 % a v druhej 96,6 % vzoriek sušených mliek. Z tohto porovnania vyplýva z potravinársko-chemického a potravinársko-technologického hľadiska úloha skúmať, prečo má sušené mlieko relatívne vyšší obsah dusičnanu ako tekuté

Tabuľka 6. Obsah NO_3^- a NO_2^- v sušených mliekach
Table 6. Content of nitrates and nitrites in dried milks

$\text{mg NO}_3^- \cdot \text{kg}^{-1}$	1976–1977 a		1982–1983 b		$\text{mg NO}_2^- \cdot \text{kg}^{-1}$	1976–1977 a		1982–1983 b	
	počet vzoriek ⁽¹⁾	%	počet vzoriek ⁽¹⁾	%		počet vzoriek ⁽¹⁾	%	počet vzoriek ⁽¹⁾	%
< 10	0	0	0	0	< 0,5	2	6,5	5	8,3
10–20	13	41,9	30	50,0	0,1–0,1	12	38,7	25	41,7
20–30	14	45,2	28	46,6	0,6–1,0	5	16,1	12	20,0
30–40	3	9,7	1	1,7	1,1–2,0	11	35,5	17	28,3
> 40	1	3,2	1	1,7	> 2,0	1	3,2	1	1,7
$\bar{x}_a = 23,5$	31	100	60	100	$\bar{x}_a = 1,0$	31	100	60	100
$\bar{x}_b = 20,5$					$\bar{x}_b = 1,1$				

(1) Number of samples.

a súčasne prečo má vyšší obsah dusičnanu tekuté konzumné mlieko ako tekuté surové.

Priemerný obsah dusitanu bol v našich vzorkách sušených mliek 1,0, resp. 1,1 mg $\text{NO}_2^- \cdot \text{kg}^{-1}$. Kamm a spol. (1965) našli v sušených mliekach 0,4–4 mg $\text{NO}_2^- \cdot \text{kg}^{-1}$, priemerne 2,0 mg $\text{NO}_2^- \cdot \text{kg}^{-1}$. Vzhľadom na hraničné citlivosti metód stanovenia dusitanu v tekutom mlieku 0,1, resp. 0,17 mg $\text{NO}_2^- \cdot \text{l}^{-1}$ (tab. 1 a 2) a 7–8-násobne vyššiu sušinu sušených mliek, neprevyšuje významne obsah dusitanu v sušených mliekach, ktorý sme stanovili my, ich obsah v tekutom mlieku. Vo Švédsku sa toleruje v sušenom mlieku pre výživu ľudí 20 mg $\text{NO}_3^- \cdot \text{kg}^{-1}$ a 5 mg $\text{NO}_2^- \cdot \text{kg}^{-1}$ (Bertelsen, 1978). Z toho vidieť, že obsah nebezpečnejšieho dusitanu v našich sušených mliekach týmto požiadavkám veľmi dobre vyhovuje, aj keď obsah dusičnanu ich prekračuje. Pretože sa naše výsledky obsahu dusičnanu v sušenom mlieku zhodujú napr. s francúzskymi, možno uvažovať, či 20 mg $\text{NO}_3^- \cdot \text{kg}^{-1}$ nie je prílišná hranica.

Obsah dusičnanu a dusitanu v sušenej mliečnej srvátke

Pri výrobe tvrdých syrov sa z mikrobiologických dôvodov používa ako prídavok do mlieka dusičnan draselný. Podľa našich experimentálnych skúseností a ako sa dá zistiť aj výpočtom z materiálovej bilancie, z pridaného dusičnanu prechádza asi 96 % do srvátky. Z dvoch sérií výrob tvrdých syrov sme odobrali 9 vzoriek, resp. 19 vzoriek sušenej srvátky. V prvej sérii sa do mlieka pridával dusičnan draselný v množstve 10 g na 100 l mlieka v druhej sérii asi 20 g na 100 l mlieka. Výsledky analýz obsahu dusičnanu a dusitanu v týchto vzorkách zhŕňa tabuľka 7. Pri prídavku 10 g KNO_3 na 100 l mlieka bol priemerný obsah dusičnanu v sušenej srvátke $990 \pm 114 \text{ mg } \text{NO}_3^- \cdot \text{kg}^{-1}$ a obsah dusitanu bol priemerne $1,4 \pm 1,1 \text{ mg } \text{N}_2 \cdot \text{kg}^{-1}$. Pri prídavku 20 g KNO_3 na 100 l mlieka bol priemerný obsah dusičnanu v sušenej srvátke $1846 \pm 351 \text{ mg } \text{NO}_3^- \cdot \text{kg}^{-1}$ a obsah dusitanu bol priemerne $2,3 \pm 2,3 \text{ mg } \text{NO}_2^- \cdot \text{kg}^{-1}$.

V porovnaní s mliekom a sušeným mliekom ide o vysoké obsahy dusičnanu. Treba však povedať, že obsah dusitanu sa aj v sušenej srvátke pohyboval v rámci citovanej švédskej požiadavky (Bertelsen, 1978). Je otázka, či je absolútne potrebné pridávať pri výrobe tvrdých syrov do mlieka dusičnan a komu môže vysoký obsah dusičnanu v sušenej alebo i tekutej srvátke škodiť. V oblastiach, kde sa kŕmi prevažne silážou (často neakostnou), je prídavok dusičnanu draselného do syrárskeho mlieka potrebný. Na druhej strane, podstatná časť srvátky sa používa na výkrm hospodárskych zvierat, napr. ošípaných (Brunclík a spol., 1977) ako cenná súčasť ich krmiva. Za vhodných podmienok sa časť dusičnanu prítomného v srvátke zredukuje na dusitan, ktorý môže vo väčších dávkach vyvolať u zvierat nežiadúce hnačky, zníženie očakávaných

Tabuľka 7. Obsah NO_3^- a NO_2^- v sušenej mliečnej srvátke
Table 7. Content of nitrates and nitrites in whey powder

Pri prídavku 10 g KNO ₃ na 100 l mlieka ⁽¹⁾			
mg NO ₃ ⁻ . kg ⁻¹		mg NO ₃ ⁻ . kg ⁻¹	
n = 9		n = 9	
\bar{x} = 990		\bar{x} = 1.4	
s = ± 114		s = ± 1.1	

Pri prídavku 20 g KNO ₃ na 100 l mlieka			
mg NO ₃ ⁻ . kg ⁻¹		mg NO ₃ ⁻ . kg ⁻¹	
n = 19		n = 19	
\bar{x} = 1846		\bar{x} = 2.3	
s = ± 351		s = ± 2.3	

⁽¹⁾After the addition of 10 g KNO_3 /100 l of milk; ⁽²⁾After addition of 20 g KNO_3 /100 l of milk.

prirastkov alebo aj úhyny, ako na to poukázali Brunclík a spol. (1977). Z tejto úvahy je zrejmé, že prídavok dusičnanu draselného do mlieka na výrobu tvrdých syrov je t. č. u nás potrebný, pravda, na druhej strane môže pri výkrme hospodárskych zvierat spôsobiť škody. Východiskom z tejto situácie je príprava akostnej siláže s minimálnym obsahom baktérií rodu *Clostridium*.

Hygienické požiadavky pre cudzorodé látky v požívatinách (MZ SSR 35/1977) požadujú „pre nealkoholické nápoje, šťavy na prípravu detskej výživy a pre detskú výživu“ maximálny obsah 15 mg NaNO_3 . kg⁻¹, čiže 10,5 mg NO_3^- . kg⁻¹. Keďže sa hovorí o nápojoch, predpokladáme že aj pri detskej výžive sa rozumie roztok pripravený na konzumáciu. Roztoky mliečnej detskej výživy mávajú 5–10 % sušiny. Pri týchto sušinách by roztoky pripravené z našich sušených mliek (sušina 97 %) asi v 90 % prípadov (priemer 30 mg NO_3^- . kg⁻¹) obsahovali 1,5 až 3,1 mg NO_3^- . l⁻¹ plus 15 mg NO_3^- z vody, t. j. 16,5–18,1 mg NO_3^- . l⁻¹. Aj pri nižšej priemernej hodnote obsahu dusičnanu v sušených mliekach 20 mg NO_3^- . kg⁻¹ by to bolo 16,0–17,1 mg NO_3^- . l⁻¹, čo v každom prípade prekračuje už uvedené požiadavky. Obdobná situácia je pri dusitane. Táto diskrepancia pramení jednak z toho, že pri vode je obsah dusičnanu udaný v mg NO_3^- a pri detskej výžive v mg NaNO_3 , v oboch prípadoch 15 mg. Okrem toho sa v uvedených požiadavkách neberie do úvahy že aj potravina, ktorá sa vo vode rozpúšťa, v našom prípade sušené mlieko,

obsahuje určité množstvo dusičnanu a dusitanu. Na túto skutočnosť sme už dávnejšie upozornili v jednej z našich predchádzajúcich prác (Görner a spol., 1978).

Obsah dusičnanu a dusitanu v syroch

Ako sme už uviedli, asi 4 % dusičnanu draselného pridaného do syrárskeho mlieka ostane v syrovine. Otázka je, koľko dusičnanu a dusitanu ostane v zrelom syre. Odpoveď na túto otázku dávajú výsledky analýzy syrov zhrnuté v tabuľke 8. S výnimkou syra Lajta, všetky sú domáceho pôvodu. Najviac

Tabuľka 8. Obsah NO_3^- a NO_2^- v syroch
Table 8. Content of nitrates and nitrites in cheese

Syr ⁽¹⁾	mg NO_3^- . kg ⁻¹	mg NO_2^- . kg ⁻¹
Ementál	6,9	1,9
Niva	0,9	1,6
Lajta	0,3	1,6
Zlato	1,3	0,3
Hol. tehla	1,1	2,0
Bryndza	0,6	1,2
	$\bar{x} = 1,9$	$\bar{x} = 1,4$

⁽¹⁾Cheese.

dusičnanu obsahoval syr Ementál. Pri jeho výrobe sa používa najvyšší prídavok dusičnanu draselného. V priemere možno obsah dusičnanu v analyzovaných syroch porovnať s ich obsahom v mlieku. Možno preto povedať, že obsah dusičnanu v syroch nie je vysoký.

Obsah dusitanu, v priemere 1,4 mg NO_2^- . kg⁻¹, tiež nie je príliš vysoký a zneisť prirovnanie so sušenými mliekami, ktoré sme analyzovali my. Na porovnanie môžeme napr. uviesť výsledky francúzskych analýz (Amariglio a Imber, 1980), podľa ktorých z 1039 vzoriek syrov 81,8 % obsahovalo menej dusičnanu ako 5 mg . kg⁻¹; táto práca sa o obsahu dusitanu v syroch nezmieňuje.

Literatúra

1. AMARIGLIO, Sonia — IMBER, Annie: Enquête sur la teneur en nitrate-nitrite de quelques produits laitiers. *Ann. Nutr. Alim.*, 34, 1980, s. 1053.
2. BAKANOV, V. H. — MENKIN, V. K.: Quality of milk and milk products, dependent on the level of nitrates in cow's diet. XXIsr Int. Dairy Congress, Moskva 1982, zv. 1, s. 187.
3. BARABÁŠ, J.: Sledovanie zmien v chemickom zložení a fyzikálnych vlastnostiach mlieka vplyvom pasenia na pasienkoch hnojených vysokými dávkami dusíka. *Poľnohospodárstvo*, 22, 1976, s. 986.
4. BERTELSEN, E.: Nitrat och nitrit i mjölk och mejeriprodukten. *Nordisk Mejeriindustri*, 5, 1978, s. 617.
5. BRUNCLÍK, V. — HOLEC, F. — ŽATKO, J.: Využitie srvátky vo výkrme ošípaných. *Informácie*, 1977, č. 6, s. 20.
6. CARRIGAN, M. J. — GARDNER, I. A.: Nitrate poisoning in cattle fed sudax hay. *Aust. veter. J.*, 59, 1982, s. 155.
7. ČSN 83 0611: Voda pitná. 2. vydanie 1982
8. DAVISON, K. L. — HANSEL, W. M. — KROOK, L. — McENTEE, K. — WRIGHT M. I.: Nitrate toxicity in dairy heifers. *J. Dairy Sci.*, 47, 1964, s. 1065.
9. FLEISCHMANN, W.: *Lehrbuch der Milchwirtschaft*. 5. vyd. Berlin, P. Parey 1915.
10. GEURINK, J. H. — MALESTEIN, A. — KEMP, A. — KORZENIOWSKI, A. — KLOOSTER, A. Th., van't: Nitrate poisoning in cattle. *Neth. J. agric. Sci.*, 30, 1982, s. 105.
11. GÖRNER, F.: Problematika obsahu jódu v poživatinách, najmä v mlieku. *Bull potr. Výskumu* (v tlači).
12. GÖRNER, F. — HLUCHÁŇ, E. — SZOKOLAY, A. — ANTALÍKOVÁ, E.: Dusičnan a dusitan v mliečnych produktoch. *Čs. Hyg.*, 23, 1978, s. 86.
13. GÖRNER, F. — ŠPÁNIK, J. — PÁDÁROVÁ, A. — MAĎARIČ, A.: Dusičnan a dusitan draselný v sladkej mliečnej srvátke. *Prům. Potravín*, 33, 1982, s. 689.131.
14. GÖRNER, F. — MAĎARIČ, A. — UHNÁK, J.: Dusičnan, dusitan, nitro-amíny. *Výživa a zdravie*, 28, 1983, s. 248.
15. HAMILTON, J. E.: Collaborative study of the colorimetric determination of nitrate and nitrite in cheese. *J. AOAC*, 59, 1976, s. 384.
16. HÄNNI, H.: Über den Nitratsnachweis in Milch. *Mitt. Lebensmittel-Hyg.*, 45, 1954, s. 502.
17. KAMM, Len — McKEOWN, G. G. — MORISON-SMITH, D.: New colorimetric method for the determination of the nitrate and nitrite content of baby foods. *J. AOAC*, 48, 1965, s. 292.
18. KELETI, J. — VYMĚTAL, F. — ABSOLONOVÁ, O. — POSPÍŠIL, J.: Problematika dojčeneckej methemglobinémie v Československu. *Čs. Hyg.*, 5, 1960, s. 152.
19. KUPKA, J. — BARTÍK, M. — GÖRNER, P.: Nitrátové a nitritové toxikózy v priemyselnej výrobe a v životnom prostredí. *ČS. Hyg.* (v tlači).
20. MAHIEU, H. — LOQUET, F. M. — MOUILLET, L. — BOUDIER, J. F.: Présence de nitrates et de nitrites dans le lait. *Ann. Nutr. Alim.*, 34, 1980, s. 1045.
21. N. N.: Hygienické požiadavky pre cudzorodé látky v poživatinách. *Vestník MZ SSR*, 35/1977).
22. NIJHUIS, H. — HEESCHEN, W. — BLÜTHGEN, A. — TOLLE, A.: Zum Vor-

- kommen von Nitrat und Nitrit in Milch und Milcherzeugnissen. *Milchwissenschaft*, 35, 1980, s. 678.
23. NIJHUIS, H. — HEESCHEN, W. — LORENZEN, P. Chr.: Tierexperimentelle Untersuchungen zur Ermittlung der carry over-rate von Nitrat in der Milch nach oraler Aufnahme bei laktierendem Rind. *Milchwissenschaft*, 37, 1982, s. 30.
 24. PRUGAR, J. — PRUGAROVÁ, A.: Nitráty, nitrity a nitrosamíny v potravinách. Praha, STI VÚPP 1982.
 25. RAU, G. — MIRNA, A.: *Z. anal. Chem.*, 158, 1957, s. 182.
 26. REMOND, D.: La teneur du lait de vache en nitrate. *Le Lait*, 55, 1975, s. 390.
 27. SUNKEL, R.: Nitratauswaschung im landwirtschaftlich genutzten Wasserschutzbereich Mussum. *Z. Pflanzenernähr. Bodenkd.*, 142, 1979, s. 207.
 28. SUNKEL, R.: Zur Nitratbelastung des Trinkwassers durch die Landnutzung. *Z. Kulturtechnik u. Flurbereinigung*, 24, 1983, s. 180.
 29. TANNENBAUM, S. R. — GREEN, C. Laura: The role of dietary nitrate and nitrite in human carcinogenesis. *Oncology overview*. Bethesda, Int. Cancer Research Data Bank 1982.

Нитраты и нитриты в молоке и в молочных продуктах

Резюме

Содержание нитрата (NO_3) и нитрита (NO_2) в молоке колеблется около 1 мг $\text{NO}_3 \cdot \text{л}^{-1}$, или же менее 0,17 мг $\text{NO}_2 \cdot \text{л}^{-1}$. В молоке, обработанном на молокозаводе, содержание NO_3 во Франции на 80 %, а в ФРГ на 110 % выше, чем в сыром.

Добавление NO_3 в корм или интенсивное удобрение искусственными азотными удобрениями повышает его содержание в крови и в молоке дойных коров. Чрезмерное повышение содержания NO_3 в кормах ухудшает технологическое качество молока.

В сухом молоке в 1976 и 1977 гг. в 87,2 % проб содержание NO_3 было ниже, чем 30 мг $\cdot \text{кг}^{-1}$, а в 61,3 % проб содержание NO_2 было ниже, чем 1,0 мг $\cdot \text{кг}^{-1}$; в 1982 и 1983 гг. эти значения составляли соответственно 96,6 % и 70,0 %.

Содержание NO_3 и NO_2 в сухой молочной сыворотке с добавлением 10 г KNO_3 на 100 л молока: 990 ± 114 мг $\text{NO}_3 \cdot \text{кг}^{-1}$ и $1,4 \pm 1,1$ мг $\text{NO}_2 \cdot \text{кг}^{-1}$; с добавлением 20 г KNO_3 на 100 л молока: 1846 ± 351 мг $\text{NO}_3 \cdot \text{кг}^{-1}$ и $2,3 \pm 2,3$ мг $\text{NO}_2 \cdot \text{кг}^{-1}$.

Содержание NO_3 и NO_2 в потребительских сырах $1,85 \pm 2,5$ мг $\text{NO}_3 \cdot \text{кг}^{-1}$ и $1,4 \pm 0,6$ мг $\text{NO}_2 \cdot \text{кг}^{-1}$.

Nitrates and nitrites in milk and milk products

Summary

The levels of nitrate (NO_3) and nitrite (NO_2) reach in the milk the value of about 1 mg $\text{NO}_3 \cdot \text{l}^{-1}$, sometimes less than 0,17 mg $\text{NO}_2 \cdot \text{l}^{-1}$. In France the NO_3 content in dairy milk was 80 % and in Federal Republic of Germany 110 % higher than in raw milk.

Both the addition of NO_3^- into fodder and intense fertilization with industrial nitrogen fertilizers raise the NO_3^- content in blood and milk of milk cows. An excessive increase of NO_3^- in fodder deteriorates the technological quality of milk.

In the years 1976 and 1977 87.1 % of samples from dried milk had the NO_3^- content lower than 30 mg kg^{-1} and 61.3 % of them had a lower NO_2^- content than 1.0 mg kg^{-1} ; in the years 1982 and 1983 these values were 96.6 and 70.0 %.

The levels of NO_3^- and NO_2^- reached in dry whey after the addition of $10 \text{ g KNO}_3/100$ of milk the following values: $990 \pm 114 \text{ mg NO}_3^- \text{ kg}^{-1}$ and $1.4 \pm 1.1 \text{ mg NO}_2^- \text{ kg}^{-1}$ after adding $20 \text{ g KNO}_2/100 \text{ l}$ of milk the values were: $1846 \pm 351 \text{ mg NO}_3^- \text{ kg}^{-1}$ and $2.3 \pm 2.3 \text{ mg NO}_2^- \text{ kg}^{-1}$.

In market cheeses the NO_3^- and NO_2^- levels were: $1.85 \pm 2.5 \text{ mg NO}_3^- \text{ kg}^{-1}$ and $1.4 \pm 0.6 \text{ mg NO}_2^- \text{ kg}^{-1}$.