

## Sledovanie dynamiky výskytu kadmia, olova a zinku pri technologickom spracúvaní mlieka

HEDVIGA PAPAJOVÁ – VIERA HERMANOVÁ

**Súhrn.** Vzhľadom na kontamináciu životného prostredia a tým aj potravinového reťazca a mlieka civilizačnými chemickými prvkami sledovala sa dynamika prechodu niektorých hygienicky limitovaných chemických prvkov pri technologickom spracúvaní mlieka na syry a pri jeho odstredovaní.

Na modelových laboratórnych pokusoch výroby syrov s nízkodohrievanou syrovinou z mlieka kontaminovaného olovom, kadmium a zinkom sa zisťovala kumulácia týchto prvkov v syre a srvátke, i pri odstredovaní mlieka v smotane a odstredenom mlieku.

Výsledky z 10 výrob syra jednoznačne poukazujú na to, že olovo, kadmium a zinok zostávajú v bielkovinnej zložke, teda v syre. Pri odstredovaní mlieka zasa v odstredenom mlieku.

Civilizačným faktorom je ľudstvo vystavené pomerne krátky čas. Medzi mnohé kontaminanty, ktoré sa dnes v životnom prostredí človeka a zvierat nachádzajú v inej kvantite a kvalite, ako to bolo v predchádzajúcich desaťročiach a storočiach, patria chemické prvky. V období postupujúcej vedecko-technickej revolúcie a rozvoja priemyselnej výroby rýchlo rastie produkcia kovov, ktorá stále nachádza nové spôsoby uplatnenia. Zvyšovanie koncentrácie niektorých kovov v životnom prostredí človeka, pôde, ovzduší, vode a v potravinách vypestovaných v znečistených oblastiach, predstavuje vážny hygienický problém. Je mnoho klinických signalizácií zvýšeného príjmu toxických kovov stravou, vodou a všeobecne vplyvom životného prostredia.

V rámci mliekárenského priemyslu sa robila monitorizácia obsahu olova, kadmia, medi a zinku v kupovanom mlieku a mliečnych výrobkoch. Pretože sa pri monitoringu týchto kovov zistila masívnejšia kontaminácia syrov a výrobkov na báze tvarohu v porovnaní s nakupovanou surovinou, štúdium dynamiky prechodu týchto kontaminantov v technologickom procese výroby by dalo odpoveď na otázku, prečo je to tak.

---

Ing. Hedviga Papajová, Ing. Viera Hermanová, Výskumno-vývojový podnik mliekárenského priemyslu, š. p., Bratislava, Výskumný ústav mliekárenský, Rajecká cesta, 010 01 Žilina.

## Materiál a metódy

Mlieko určené na modelové výroby syrov bolo kontaminované prídavkom kadmia v množstve  $0,200 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ , olova  $1,0 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ , zinku  $5,0 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ . Pokusy sa robili s 5 l mlieka. Postup výroby sa riadil podľa Smerného technologického postupu pre výrobu syrov s nízko dohrievanou syrovinou [1].

Mlieko sa pasterizovalo na  $72\text{--}74^\circ\text{C}$  počas 30 s a rýchlo sa ochladilo na teplotu sýrenia  $28\text{--}33^\circ\text{C}$ . Mlieko sa sýrilo takou dávkou syridla, aby sa požadovaná tuhosť syroviny dosiahla za 30–40 minút. Pred zasýrením sa pridal smotanový zákys v množstve 1 %. Krájanie, drobenie syroviny, i miešanie sa robilo ručne, postupne až na požadovanú veľkosť zrna a počas predpísaného času, dosušacia teplota bola  $34\text{--}40^\circ\text{C}$ , 30 min. Po tomto čase sa syrové zrno vypustilo do plachetky a voľne odkvapkávalo do druhého dňa. V laboratórnych podmienkach sme sa snažili v čo najvyššej miere imitovať smerný technologický postup výroby. Pri sledovaní rozdelenia kovov pri odstreďovaní mlieka nebolo možné imitovať prevádzkové podmienky odstreďovania. Mlieko sa odstreďovalo v laboratórnej odstreďovke, tuková vrstva a odstredené mlieko sa analyzovalo osobitne po ich zvážení.

Robili sa analýzy mlieka, umele kontaminovaného mlieka, syra a srvátky, ako aj tukovej vrstvy a odstredeného mlieka, aby bolo možné vyhodnotiť bilanciu distribúcie sledovaných kovov. Pri bilancii sa brala do úvahy aj výťažnosť metódy stanovenia kovov. Analyzovalo sa metódou rozpúšťacej voltametrie, systémom STRIPTEC [2], vzorky sa mineralizovali suchou cestou. Systém STRIPTEC využíva metódu potenciometrickej stripping analýzy (PSA), ktorá sa zakladá na prekoncentracii stopových množstiev kovov pri potenciostatickej redukcii a amalgamácií na sklouhlíkovej elektróde. Po prekoncentracii je potenciostatický obvod prerušený a potenciál medzi pracovnou a referenčnou elektródou sa zaznamenáva zapisovačom ako závislosť potenciálu od času. Ióny  $\text{Hg}^{2+}$  pridané do vzorky pri analýze sa využívajú ako oxidačné činidlo a vytvárajú tenký film amalgámu. Potenciál, pri ktorom dochádza k reoxidácii amalgamovaných kovov, dáva kvalitatívnu informáciu, čas reoxidácie (stripping čas) kvantitatívnu informáciu o množstve kovu vo vzorke. Pracovalo sa metódou štandardného prídavku. Podmienky stripping analýzy:

začiatočný potenciál	– $0,95 \text{ V}$ pre Cd, Pb, – $1,30 \text{ V}$ pre Zn,
pH roztoku popola	$1,0\text{--}3,0$ pre Cd, Pb, $3,0\text{--}4,5$ pre Zn,
oxidačné činidlo	roztok $\text{HgCl}_2$ , koncentrácia $\text{Hg}^{2+}$ $1000 \text{ ppm}$ , 1 ml do 20 ml roztoku popola,

čas elektrolýzy

300 s pre Cd a Pb,  
60 s pre Zn.

### Výsledky a diskusia

Výsledky 10 výrob syra sú v tabuľke 1. Tabelované hodnoty jednoznačne poukazujú na to, že sledované kovy – kadmium, olovo a zinok – sa viažu v bielkovinnej frakcii mlieka pri výrobe syra.

Pri kadmiu sa zistila priemerná kumulácia 81,4 % z jeho celkového obsahu, pri olove 93,3 % a pri zinku 86,28 % (tab. 1).

T a b u ľ k a 1. Výsledky záchytности kadmia, olova a zinku v syre a srvátke pri výrobe syrov  
T a b l e 1. Results of the capture of cadmium, lead and zinc in cheese and whey at cheese making

Výroba <sup>1</sup>	Záchyt <sup>2</sup> [%]					
	kadmium <sup>3</sup>		olovo <sup>4</sup>		zinok <sup>5</sup>	
	v syre <sup>6</sup>	v srvátke <sup>7</sup>	v syre <sup>6</sup>	v srvátke <sup>7</sup>	v syre <sup>6</sup>	v srvátke <sup>7</sup>
1	76,1	23,9	97,75	5,25	73,26	26,74
2	64,2	25,8	93,72	6,28	84,95	15,05
3	94,7	5,3	95,50	4,50	81,50	18,50
4	88,2	11,8	96,59	3,41	91,30	8,70
5	83,14	16,86	92,82	7,18	94,03	5,97
6	85,10	14,90	86,54	13,46	92,90	7,10
7	85,40	14,60	95,80	4,20	87,50	12,50
8	79,16	20,84	89,50	10,50	88,20	11,80
9	83,00	17,00	90,66	9,34	90,00	10,00
10	75,20	24,80	94,14	5,86	79,23	20,77
$\bar{x}$	81,40	18,60	93,30	6,70	86,28	13,72

<sup>1</sup>Procedure; <sup>2</sup>Capture; <sup>3</sup>Cadmium; <sup>4</sup>Lead; <sup>5</sup>Zinc; <sup>6</sup>In cheese; <sup>7</sup>In whey.

Predbežne zistená záchytnosť kovov v bielkovinnej frakcii je pomerne vysoká. Z toho vyplýva, že v oblastiach, kde je výskyt obsahu chemických prvkov všeobecne vyšší, bude potrebné uskutočniť prieskum ich obsahu v jednotlivých cisternových dodávkach mlieka a určiť na výrobu syra tie, kde sa kovy a nebiogénne chemické prvky nevyskytujú, alebo iba v stopových množstvách, prípadne sa ich výskyt nepohybuje na hornej hranici predpísaného zdravotného limitu. Výber mlieka je tu možnou cestou minimalizácie obsahu kontaminujúcich kovov v hotovom výrobku – syre.

Z hygienicky vyhovujúceho mlieka čo do obsahu kadmia (napr. na hranici limitu  $0,010 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ) nemožno podľa našich výsledkov vyrobiť syr, ktorý vyhovuje hygienickým limitom.

Podľa THN na 1000 kg syra (45 % tvs) je normovaná spotreba 10 750 l mlieka. Pri obsahu  $0,010 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  mlieka sa v 10 750 l mlieka nachádza 107,50 mg kadmia a pri priemernej záchytnosti, ktorú sme zistili (81,4 %), zostáva v 1000 kg syra 87,50 mg kadmia, čo predstavuje  $0,0875 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  syra. Norma určuje pre syr maximálny obsah  $0,020 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

Pre obsah olova v syre vyrábaného z mlieka s obsahom olova na hornej hranici limitu ( $0,100 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ) pri zistení záchytnosti 93,3 % sa vyrobí syr kontaminovaný  $1,003 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , čo tiež presahuje povolenú hranicu  $0,5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

Pre zinok je výsledná hodnota jeho obsahu v syre  $46,375 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  pri výrobe z mlieka s obsahom  $5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ , čo predstavuje takmer 100 % prekročenie limitu určeného hygienickými požiadavkami [3].

V prípade zinku vzhľadom na to, že jeho priemerná hodnota v nakupovanom mlieku pri plošnom vyšetrovaní v rámci SSR z 359 vzoriek bola  $4,739 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ , nie je teoreticky možné zabezpečiť predpísaný zdravotný limit  $25 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  pre syry. Je nevyhnutné prehodnotiť predpísané požiadavky na obsah zinku v syroch vzhľadom na uvedené výsledky dynamiky prechodu zinku z mlieka do syra, jeho povolený limit pre mlieko ( $5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ) a skutočný rozsah výskytu v mlieku na Slovensku.

Zistené skutočnosti zodpovedajú aj praktickým nálezom, ktoré sa pri syroch namerali (prieskum obsahu zinku v ovčom hrudkovom syre v oblastiach so zvýšenou priemyselnou emisiou, kde takmer 80 % vzoriek malo prekročený povolený obsah). Z hygienicky neškodného mlieka s obsahom zinku od 3–5  $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$  nemožno vyrobiť syr s jeho obsahom do  $25 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

Pre ostatné nami sledované kovy, kadmium a olovo, je najschodnejšou cestou minimalizácie ich obsahu výber mlieka na výrobu syrov, pretože ich priemerný obsah v mlieku pri plošnom sledovaní bol v dolnej hranici povoleného limitu.

Pri sledovaní rozdelenia kadmia, olova a zinku pri odstreďovaní mlieka nešlo možné imitovať prevádzkové podmienky odstreďovania na mliekárenských závodoch. Mlieko sa preto odstreďovalo v laboratórnej odstredivke, tuková vrstva a odstredenú mlieko sa analyzovalo osobitne.

Z nameraných výsledkov možno konštatovať, že viac ako 90 % obsahu chemických prvkov, ktorými bolo mlieko kontaminované (Cd, Pb a Zn), zostáva v odstredenom mlieku (tab. 2).

Tieto technologické pokusy sa robili iba v laboratórnych podmienkach. Priamo v prevádzkach je možný ešte ďalší rad faktorov. Úlohou pokusov bolo zistiť základný trend a určiť smer ďalšieho výskumu uvedenej problematiky. Ide o to, či možno aj úpravou technologických postupov a špecifikáciou sorti-

T a b u l k a 2. Výsledky rozdelenia obsahu kadmia, olova a zinku pri odstredovaní mlieka  
 T a b l e 2. Results of distribution of the cadmium, lead and zinc contents at milk centrifugation

Kontaminovaný prvok <sup>1</sup>		Záchyt v smotane <sup>2</sup> [%]	Záchyt v odstred. mlieku <sup>3</sup> [%]
kadmium <sup>4</sup>	1	7,69	92,31
	2	4,23	95,77
	3	3,49	96,51
	$\bar{x}$	5,13	94,87
olovo <sup>5</sup>	1	6,72	93,28
	2	5,95	94,05
	3	7,52	92,48
	$\bar{x}$	6,73	93,27
zinok <sup>6</sup>	1	4,41	95,59
	2	4,20	95,80
	3	4,66	95,34
	$\bar{x}$	4,42	95,58

<sup>1</sup>Contaminating element; <sup>2</sup>Capture in cream; <sup>3</sup>Capture in skim milk; <sup>4</sup>Cadmium; <sup>5</sup>Lead; <sup>6</sup>Zinc.

mentu mliečnych výrobkov v exponovaných oblastiach docieľiť minimalizáciu najaktuálnejších kontaminujúcich chemických prvkov.

Do redakcie došlo 10. 1. 1989

## Literatúra

1. MP, koncern Praha, výrobný útvar: Směrné technologické postupy, Praha 1985.
2. Kolektív: Striptec System, Tecator, Švédsko, Manual.
3. Vestník MZd SSR: Úprava o hygienických požiadavkách na cudzorodé látky v požívatinách – zmena zo dňa 31. júla 1986.

## Наблюдение за динамикой некоторых металлов при технологической обработке молока

### Резюме

Ввиду загрязнения жизненной среды и тем тоже пищевой цепи и молока химическими элементами наблюдалось за динамикой перехода некоторых гигиенически лимитированных химических элементов при технологической обработке молока на сыры и при его сепарации. При модельных лабораторных опытах производства сы-

ров с низкотеплообработанным казеином из молока загрязненного свинцом, кадмием и цинком определилась кумуляция этих элементов в сыре и сыворотке, и также при сепарации молока в сливки и в сепарированном молоке.

Результаты из 10 производств сыра однозначно показывают, что свинец, кадмий и цинк остаются в белковом компоненте, значит в сыре. И при сепарации молока в сепарированном молоке.

### **Investigation on the dynamics of some metals at technological processing of milk**

#### **Summary**

With respect to the contamination of the environment and, consequently, of the food chain including milk with chemical elements, the dynamics of the transfer of some hazardous chemical elements at technological processing of milk to cheese and at milk centrifugation has been studied.

The cumulation of lead, cadmium and zinc in cheese and whey has been studied in laboratory model experiments on the manufacture of cheese with low-heated cheese curd from milk contaminated with these elements. The distribution of the metals in cream and skim milk has been studied at milk centrifugation.

The results of 10 cheese manufacture procedures show unanimously that lead, cadmium and zinc prevail in the protein component. i. e. in cheese whereas at milk centrifugation they are cumulated in skim milk.