

IZABELA STEINKA, PIOTR PRZYBYŁOWSKI

OCENA ZAWARTOŚCI AZOTANÓW I AZOTYNÓW W JOGURTACH I KEFIRACH DOSTĘPNYCH W PLACÓWKACH HANDLOWYCH

Streszczenie

Przebadano 42 próbki jogurtów i 12 próbek kefirów pochodzących z różnych placówek handlowych. Średnia zawartość azotanów w jogurtach wynosiła 3,7 mg NO_3/dm^3 , a w kefirach 2,7 mg NO_3/dm^3 . Poziom jonów azotanowych był porównywalny z poziomem tych jonów w takich produktach mleczarskich jak twaróg czy zsiadłe mleko. W obu rodzajach napojów nie stwierdzono obecności azotynów. Stwierdzono wyższe stężenia azotanów w jogurtach zagranicznych stabilizowanych skrobią modyfikowaną czy żelatyną niż w przypadku stosowania pektyn jako stabilizatorów. W kefirze poziom jonów azotanowych wykazywał zależność od kwasowości produktu.

Wprowadzenie

Wśród mlecznych napojów fermentowanych jogurt i kefir zdobywają coraz szersze kręgi konsumentów. Napoje te charakteryzujące się cennymi walorami dietetycznymi i zdrowotnymi, podobnie jak pozostałe produkty żywnościowe, nie są jednak wolne od związków, które budzą zastrzeżenia żywieniowców.

Z oceny mlecznych napojów fermentowanych znajdujących się na rynku krajowym wynika, że niektóre jogurty wykazują nawet 5-krotne przekroczenie dopuszczalnej normy cynku i 3-krotne przekroczenie normy miedzi [4].

Badania mikrobiologiczne [3] wykazały, że około 5% jogurtów znajdujących się w handlu charakteryzuje się niezgodną z normą obecnością bakterii a także obecnością pleśni.

Blanco i wsp. [1] stwierdzili, że jogurty przechowywane w warunkach chłodniczych mogą być źródłem aflatoksyn. Zawarte w surowcu aflatoksyny B_1 , B_2 i G_1 , G_2 pozostają w wytworzonym napoju na niezmienionym poziomie nawet po 21 dniach przechowywania. Z badań Usajewicz [16] wynika, że jogurty nie są wolne od biogen-

nych amin, o czym może świadczyć obecność w jogurcie histaminy w ilości 2,1 mg/kg. W napojach tych stwierdzono również niewielkie stężenia nitrozoamin [6]. Przeprowadzone badania [11] wskazują, że poziom nitrozoamin po wytworzeniu skrzepu może się wahać od 0,14 do 0,34 $\mu\text{g}/\text{kg}$, a po 12 godzinach chłodniczego przechowywania skrzepu stężenie NDMA dochodzić może od 0,20 do 1,46 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Oprócz nitrozodimetyloaminy (NDMA) stwierdzono w tych jogurtach również obecność nitrozodietyloaminy (NDEA).

Biorąc pod uwagę możliwość obecności w napojach wymienionych ksenobiotyków, próbowano przeprowadzić badania nad określeniem poziomu azotanów i azotynów w jogurtach i kefirach dostępnych w placówkach handlowych Trójmiasta.

Materiał i metody badań

Do badań pobierano próbki jogurtów i kefirów zakupionych w różnych placówkach handlowych Trójmiasta. Przeanalizowano 42 próbki jogurtu, z czego 9 rodzajów jogurtów stanowiły produkty krajowe (27 próbek), pozostałe 15 próbek stanowiły produkty zagranicznych firm: Onken, Fruttis, Zott, Muller i Danone. Przebadano również 12 próbek kefirów z czterech krajowych zakładów mleczarskich.

Jogurty charakteryzowały się zróżnicowaną zawartością tłuszczu od 1,4–5%, zawierały dodatki smakowe w postaci kawałków owoców o jasnym zabarwieniu (ananas, gruszki, morele) lub koncentraty owoców. Część badanych próbek jogurtów zawierała stabilizatory: żelatynę, skrobię modyfikowaną i pektyny.

W trzech rodzajach napojów reklamowano obecność żywych kultur bakterii. Żadna z przebadanych próbek nie przekroczyła okresu przydatności do spożycia.

Zawartość tłuszczu w badanych kefirach wahała się od 1,5 do 2%.

34% próbek kefirów pochodziła z napojów, które przekroczyły okres przydatności do spożycia.

W badanych napojach oznaczano stężenie azotanów i azotynów oraz kwasowość czynną. Do badań pobierano próbki z trzech napojów tego samego asortymentu zakupionych w różnych placówkach handlowych.

Azotany oznaczano przez pomiar absorbancji na spektrofotometrze UV/VIS U2 ATI firmy Unicam przy długości fali $\lambda = 538$ nm. Zawartość azotanów obliczono po oznaczeniu sumy azotanów i azotynów w próbce (redukcja na kolumnie kadmowej) i obliczeniu różnicy między sumą a azotynami obecnymi w próbce. $\text{NO}_3^- = \Sigma[(\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-) - \text{NO}_2^-] \times 1,35$. Zasadę oznaczenia oparto na metodzie opisanej w PN 81/A-86234. Kwasowości oznaczono pH-metrem typu N-517 z elektrodą SAgP-20/W.

Wyniki i ich analiza

Badane jogurty charakteryzowały się kwasowością od 4,0 do 5,3 pH (tab. 1, 2). W 38% próbek średnia wartość kwasowości wynosiła 4,5. Ponad 14% próbek, w których wartość pH była wyższa niż 4,5 to próbki jogurtów zawierające żywe kultury bakteryjne (tab. 1).

Nie stwierdzono wpływu dodatków smakowych, w postaci kawałków owoców, na podwyższanie wartości pH jogurtów.

Średnia zawartość azotanów w 42 próbkach jogurtu wynosiła $3,71 \text{ mg NO}_3^-/\text{dm}^3$. Maksymalne stężenie jonów azotanowych wynoszące 11,5 i $13,1 \text{ mg NO}_3^-/\text{dm}^3$ oznaczono w jogurtach firmy Frutis i Zott (tab. 2). Minimalny poziom jonów również oznaczono w jogurcie firmy Frutis i wynosił on $0,7 \text{ mg NO}_3^-/\text{dm}^3$ (tab. 2).

W 22 próbkach jogurtów stężenie jonów azotanowych nie przekraczało $3 \text{ mg NO}_3^-/\text{dm}^3$, natomiast 5 próbek jogurtów charakteryzowało się stężeniem tych jonów w granicach od 6,0 do 13,1 mg.

Nie stwierdzono zależności między kwasowością napoju a stężeniem azotanów w produkcie. Zauważono natomiast, że poziom stężenia azotanów w jogurtach był determinowany przez obecność określonego rodzaju substancji stabilizujących.

Zawartość jonów azotanowych była dwukrotnie wyższa w próbkach zawierających żelatynę lub skrobię modyfikowaną w porównaniu z zawartością azotanów w próbkach jogurtu stabilizowanego za pomocą pektyn. W jogurtach stabilizowanych pektynami nie stwierdzono odchyień kwasowości od wartości 4,5, co można było zaobserwować w przypadku jogurtów zawierających żelatynę i skrobię modyfikowaną. Spostrzeżenia znajdują potwierdzenie w badaniach Ramaswamy i wsp. [8], którzy wykazali, że chemiczne i reologiczne zmiany w jogurcie stabilizowanym za pomocą pektyn nawet po tygodniu przechowywania są nieznaczne. Stwierdzili oni również, że pektyny powodując wzrost lepkości przyczyniają się do poprawy stabilności skrzepu jogurtów owocowych.

Źródłem azotanów i azotynów w jogurcie może być surowiec, proszek mleczny stosowany do ustalania suchej masy oraz woda [12]. Jednakże przedmiotem niniejszych badań były napoje fermentowane obecne na rynku, przechowywane w różnych warunkach zależnych od możliwości placówki handlowej, trudno więc określić wpływ tych czynników na poziom jonów azotanowych w analizowanych produktach.

W żadnej z badanych próbek jogurtów nie stwierdzono obecności azotynów.

Próbki badanego kefiru charakteryzowały się kwasowością od 4,1 do 5,1 pH (tab. 3).

Tabela 1

Charakterystyka jogurtów krajowych dostępnych w placówkach handlowych
 Samples of domestic yogurt characteristic accessible in commercial centers

RODZAJ NAPOJU SORT OF YOGURT	KWASOWOŚĆ ACIDITY pH	AZOTANY NITRATE NO ₃ ⁻ mg/dcm ³	AZOTYNY NITRITE NO ₂ ⁻ mg/dcm ³	DODATKI, ZAWARTOŚĆ TŁUSZCZU ADDITIVES, FAT %
Danone naturalny	4,7	3,0	0	żywe kultury
Danone plain	4,4	3,2	0	bakteryjne
yogurt	4,7	2,7	0	1,4
Danone owocowy	4,0	4,8	0	2,6
Danone fruit	4,3	2,3	0	żywe kultury
yogurt	4,8	2,8	0	bakteryjne
				morele
				apricot
Danone owocowy	5,3	1,9	0	gruszki
Danone fruit	4,1	2,6	0	pear
yogurt	4,0	1,2	0	2,7
Onken naturalny	4,8	1,4	0	żywe kultury
Onken plain	4,9	3,2	0	bakteryjne
yogurt	4,8	3,9	0	2,7
Bakoma	4,4	0,9	0	z koncentratem
owocowy	4,5	1,5	0	owocowym
Bakoma fruit	4,5	2,7	0	with fruit concentrate
yogurt				
Velovte owocowy	4,5	5,3	0	wiśnie
Velovte fruit	4,6	5,8	0	cherry
yogurt	4,8	2,5	0	2,1
Bartek owocowy	4,3	4,2	0	owoce
Kosakowo	4,7	2,8	0	fruit
"Bartek" fruit	4,3	3,1	0	3
yogurt Kosakowo				
Kosakowo	4,4	4,0	0	
owocowy	4,5	3,2	0	1,5
Kosakowo fruit	4,4	2,5	0	
yogurt				
Maćkowy	4,5	1,1	0	ananas
owocowy	4,8	3,3	0	pinapple
Maćkowy fruit	4,4	1,6	0	1,5
yogurt				

Tabela 2

Charakterystyka jogurtów pochodzenia zagranicznego dostępnych w placówkach handlowych
 Samples of foreign yogurt characteristic accessible in commercial centers

RODZAJ NAPOJU SORT OF YOGURT	KWASOWOŚĆ ACIDITY pH	AZOTANY NITRATE NO ₃ ⁻ mg/dcm ³	AZOTYNY NITRITE NO ₂ ⁻ mg/dcm ³	DODATKI, ZAWARTOŚĆ TŁUSZCZU ADDITIVES, FAT %
Onken owocowy Onken (German)	4,2	1,8	0	brzoskwinia, marakuja peach, maracuja 3,5
	4,2	3,1	0	
	4,8	1,6	0	
Danone owocowy Danone	5,2	2,3	0	brzoskwinie peach
	4,2	2,5	0	
	4,2	2,1	0	
Frutis owocowy Frutis fruit yogurt	4,9	9,7	0	marakuja maracuja
	4,8	0,7	0	
	4,9	13,1	0	
Fruchte Gut Zott	4,9	11,5	0	żelatyna, skrobia modyfikowana gelatin, modified starch
	4,9	8,8	0	
	4,2	7,3	0	
Muller owocowy Muller fruit yogurt	4,4	4,5	0	żelatyna, pektyny, śmietana, owoce w osobnym pojemniku gelatin, pectins, sour cream, fruit in pre- package 5
	4,3	5,2	0	
	4,4	4,7	0	

Średnia zawartość jonów azotanowych wynosiła w kefirach 2,7 mg NO₃⁻/dm³.

Najwyższy poziom tych jonów nie przekraczał 5,7 mg NO₃⁻/dm³ i był oznaczony w próbce kefiru „Luksusowego”. Najniższe stężenie oznaczonych w kefirze azotanów wynosiło 0,5 mg/dm³ (tab. 3). W badanych próbkach kefiru stwierdzono wyraźną zależność między kwasowością a zawartością azotanów. Wartościom poniżej 4,3 pH odpowiadają niższe stężenia jonów azotanowych, natomiast w próbkach o pH 4,8–5,1 stężenie jonów NO₃⁻ wahało się w granicach 3,6–5,7 mg/dm³ (tab. 2).

8 próbek charakteryzowało się stężeniami jonów azotanowych od 1 do 5 mg/dm³. W próbkach kefiru podobnie jak w próbkach jogurtu nie stwierdzono obecności azotynów.

Tabela 3

Charakterystyka kefirów dostępnych w placówkach handlowych
Samples of kefir characteristic accessible in commercial centres

RODZAJ NAPOJU SORT OF KEFIR	KWASOWOŚĆ ACIDITY pH	AZOTANY NITRATE NO ₃ ⁻ mg/dcm ³	AZOTYNY NITRITE NO ₂ ⁻ mg/dcm ³	ZAWARTOŚĆ TŁUSZCZU FAT %	INNE CECHY OTHER ATTRIBUTES
Kefir Kosakowo	4,3	1,8	0	2	po terminie przydatności
	4,2	2,5	0	2	jak wyżej
	4,1	0,8	0	2	świeży
Kefir Maćkowy	4,6	1,5	0	2	świeży
	4,1	0,5	0	2	świeży
	4,3	0,5	0	2	świeży
Kefir Luksusowy Słupsk	4,9	5,7	0	2	świeży
	4,8	4,4	0	2	świeży
	4,6	2,9	0	2	po terminie przydatności
Danone Warszawa	4,4	4,4	0	1,5	po terminie przydatności
	4,9	3,6	0	1,5	jak wyżej
	5,1	3,8	0	1,5	świeży

Stężenie jonów azotanowych w 80% próbek jogurtu zawierało azotany na poziomie niższym niż 6 mg NO₃⁻/dm³. W porównaniu z zawartością jonów azotanowych w twarogach typu cottage-cheese, czy quark, która waha się od 6,82 do 33,17 mg NO₃⁻/kg (5) jogurty i kefir nie są znaczącym źródłem azotanów. Jednakże z badań przeprowadzonych przez Przybyłowskiego i wsp. [7] i Szymańko [13] wynika, że zawartość jonów azotanowych w twarogach jest niższa niż stężenie tych związków w kefirze, mleku spożywczym czy w śmietanie.

Stężenie jonów azotanowych oznaczone w badanych napojach fermentowanych można porównać z wartościami stężeń tych jonów w mleku surowym i pasteryzowanym [2, 6, 9, 13, 14, 15].

Średnie stężenie jonów azotanowych w napojach wynosiło od 2,7 do 3,7 mg/dm³ i kształtowało się na tym samym poziomie jak w mleku ukwaszonym [5].

Niższe stężenie tych jonów w kefirach niż w jogurtach może być uwarunkowane specyfiką metabolizmu ziaren kefirowych, zawierających w składzie drożdże zdolne do metabolizowania tego źródła azotu. Nieznacznie wyższy poziom jonów azotano-

wych w jogurtach jest prawdopodobnie spowodowany rozkładem substancji stabilizujących i dodatków smakowych.

Natomiast wyższy poziom azotanów stwierdzono w próbkach kefirów, które przekroczyły okres przydatności do spożycia.

Podsumowując można jednak stwierdzić, że mleczne napoje fermentowane nie są poważnym źródłem azotanów. Stężenia azotanów zawarte w badanych jogurtach i kefirach odpowiadają stężeniom tych związków w innych produktach mleczarskich. Ich obecność w napojach nie stanowi zagrożenia zdrowia ani nie może być podstawą do eliminacji tych produktów z diet.

Zmniejszenie poziomu azotanów w jogurtach można jednak uzyskać stosując zamiast stabilizatorów śluzogenne szczepy bakterii oraz wysokiej jakości surowiec.

W przypadku kefiru należy przestrzegać terminu przydatności do spożycia, jako że przeterminowane napoje charakteryzują się wyższym poziomem jonów azotanowych niż produkty świeże.

Wnioski

1. Średnia zawartość jonów azotanowych w kefirach nie przekracza $2,7 \text{ mg/dm}^3$, a w jogurtach $3,7 \text{ mg NO}_3/\text{dm}^3$. W obu napojach nie stwierdzono obecności azotanów.
2. Stężenie azotanów w kefirach jest zależne od kwasowości tych produktów.
3. Wyniki sugerują, że na poziom stężenia jonów azotanowych w jogurtach mogą mieć wpływ stosowane substancje stabilizujące.

LITERATURA

- [1] Blanco J. Z., Carrion B. A., Liria N., Diaz S., Garcia M. E., Dominguez L., Suarez G.: Behavior of aflatoxins during manufacture and storage of yogurt. *Milchwissenschaft*, **48**, 7, 1993, 385.
- [2] Gajewska R., Nabrzyski M., Ganowiak Z.: Zawartość azotanów i azotynów w mleku i odżywkach dla niemowląt i dzieci, *Roczn. PZH*, **38**, 6, 1988, 430.
- [3] Informator konsumenta. Jogurty. Fundacja Konsumentki Instytut Jakości, Wrzesień 1991.
- [4] Kramarz M.: Ocena zawartości metali ciężkich w wybranych jogurtach krajowych i importowanych, *Przegl. Mlecz.*, **4**, 1992, 89.
- [5] Luff W., Bradl E.: The intake of nitrite and nitrate from milk and milk products, *Oestereichsche Milchwirt.*, **41**, 1986, 57.
- [6] Lipparini L., Rompa A.: Nitrates, nitrites and N-nitrosoamines in milk and dairy products, *Rassegna Chimica*, **35**, 2, 1983, 73.
- [7] Przybyłowski P., Steinka I., Kowalski B.: Badanie przemian azotanów i możliwość powstawania lotnych N-nitrozoamin w twarogu, *Materiały Sesji Naukowej nt. "Ksenobiotyki – problemy analityczne, względy zdrowia publicznego"*, Puławy 1993, 35.
- [8] Ramaswamy H. S., Basak S.: Pectin and raspberry effects on the rheology of stirred commercial yogurt, *J. Food Sci.*, **57**, 2, 1992, 357.

- [9] Richardson R. K.: A direct spectrophotometric determination of nitrate in liquid and powdered milk and whey, *New Zealand J. Dairy Sci. Technol.*, **23**, 1988, 167.
- [10] Sipio F., di Trulli G.: Nitrates and the cryoscopic index in market milks 1979–1988, *Ind. Aliment.* **28**, (268), 1989, 131.
- [11] Steinka I., Przybyłowski P.: Zmiany zawartości nitrozoamin w czasie wytwarzania i przechowywania chłodniczego jogurtu, 1993, dane niepublikowane.
- [12] Steinka I., Przybyłowski P.: Zmiany zawartości azotanów w jogurcie i kefirze, *Przem. Spoż.*, **10**, 1993, 281.
- [13] Szmańko T., Siemianowska I., Urbaniak S.: Wpływ nawożenia mineralnego na zawartość azotynów i azotanów w mleku i niektórych przetworach mleczarskich, *Zeszyty Naukowe AR Wrocław, Techn. Żywn.*, **136**, 1981, 87.
- [14] Tulupov V. P., Prikhodko E. I., Fomichenko E.: Nitrates in milk produced on private farms., *Gigiena i Sanitariya*, **2**, 1989, 83–84.
- [15] Tyszkiewicz I.: Azotyny i azotany w żywności, *Przem. Spoż.*, **10**, 1988, 288.
- [16] Usajewicz I., Kostyra H.: Aminy w żywności, *Przem. Spoż.*, **6**, 1990, 127.

NITRATE AND NITRITE CONTENT EVALUATION IN YOGURT AND KEFIR FROM COMMERCIAL CENTRES

S u m m a r y

42 samples of yogurt and kefir coming from different commercial centres were investigated. Average nitrate content in yogurt is 3,7 mg NO₃/dm³ while in kefir 2,7 mg NO₃/dm³. The level of nitrate ions in both beverages is comparable with amount of nitrate ions in quark or curdled milk. Research has shown that nitrite did not occur in any samples of yogurt and kefir. Yogurts stabilized by gellatin or modified starch content more nitrate ions than yogurts stabilized by pectin. Acidity of kefir samples has influence on nitrate levels. ☒