



Науковий вісник Львівського національного університету ветеринарної медицини та біотехнологій імені С.З. Гжицького

Scientific Messenger of Lviv National University of Veterinary Medicine and Biotechnologies

ISSN 2519–268X print
ISSN 2518–1327 online

doi: 10.15421/nvlvet8508
<http://nvlvet.com.ua/>

UDC 637.07

Monitoring the content of nitrates in milk

S.I. Pyskiv, M.D. Kuhtyn

Ternopil Ivan Puluj National Technical University, Ternopil, Ukraine

Article info

Received 22.01.2018
Received in revised form
27.02.2018
Accepted 02.03.2018

*Ternopil Ivan Puluj National
Technical University, Department
of Food Technologies,
Ruska Str., 56, Ternopil, 46001,
Ukraine.
Tel.: +38-068-046-43-75
E-mail: prudence.luck@gmail.com*

Pyskiv, S.I., & Kuhtyn, M.D. (2018). Monitoring the content of nitrates in milk. Scientific Messenger of Lviv National University of Veterinary Medicine and Biotechnologies. 20(85), 41–45. doi: 10.15421/nvlvet8508

Milk safety is an important criterion for assessing the quality of milk. Cow's milk makes up the basis of the diet for the most people. Especially this product is indispensable for children's nutrition. One of the important tasks of the dairy industry is the quality control of milk by the content of nitrates. The mechanism of action of nitrates on the human body and their toxic effects on children was analyzed. The objective and task of the scientific paper is to determine the content of nitrates in the raw milk, which comes to the processing enterprises from the private subsidiary farming and dairy farms and in drinking milk, which is sold in the trade network at different times of the year. On the basis of the obtained data, the relevance of the search for denitrification of milk with an excess of the nitrates content was proved. The content of nitrates was determined by the colorimetric method with the use of a cadmium column, followed by the photometric determination of azo compounds, formed by the interaction of nitrites with aromatic amines. It was found that milk enters milk processing plants with different amounts of nitrates. It was determined that 69.8% of milk samples from the private subsidiary farming received in the winter-spring period and 92.2% of milk samples from the summer-autumn period corresponded to the norms of the Ukrainian standard (up to 10 mg/kg of nitrates), while the European standards (up to 5 mg/kg of nitrate) corresponded to 10.5% and 56.3% of milk samples, respectively (difference of 45.8%). It was established that 79.3% of samples of milk coming from the dairy farms in the winter-spring period and 40% milk samples coming from the summer-autumn period corresponded to the norms of the Ukrainian standard. 7.7% and 67.6% milk samples of winter-spring and summer-autumn periods were corresponded to the norms of European standards, respectively (difference 59.9%). The problem of receipt of processing of a considerable quantity of milk, which according to the content of nitrates is not subject to the acceptance, was revealed. The expediency of finding ways of denitrification of milk for possible further use in the processing industry was substantiated. One of such methods is the use of the special starter cultures of microorganisms – active denitrification agents. It is important to reduce the nitrate content to the European standard in the final product; it will improve the quality of milk, its safety.

Key words: milk, nitrates, nitrites, methemoglobin, denitrifikators.

Моніторинг вмісту нітратів у молоці

С.І. Писків, М.Д. Кухтин

Тернопільський національний технічний університет імені Івана Пулюя, м. Тернопіль, Україна

Безпечність молока є важливим критерієм оцінки якості молока. Коров'яче молоко становить основу раціону для харчування більшості людей. Особливо цей продукт є незамінним для харчування дітей. Одним із важливих завдань молокопереробної галузі є контроль якості молока за вмістом нітратів. Проаналізовано механізм дії нітратів на організм людини і їх токсичний вплив на дітей. Метою і завданням роботи є визначення вмісту нітратів у молоці сирому, яке поступає на переробні підприємства з особистих селянських господарств і молочних ферм та в питному молоці, яке реалізується в торговельній мережі у різні пори року. На основі отриманих даних довести актуальність пошуку методу денітрифікації молока з наднормативним вмістом нітратів. Вміст нітратів визначали колориметричним методом із застосуванням кадмієвої колонки з подальшим фотометричним визначенням азосполук, що утворюються при взаємодії нітритів з ароматичними амінами. Виявлено, що молоко надходить на молокопереробні заводи з різною кількістю нітратів. Встановлено, що у зимово-весняний період кількість проб молока з наднормативним вмістом нітратів перевищує кількість проб у літньо-осінній період. Визначено, що нормативам українського стан-

дарту (до 10 мг/кг нітратів) відповідали 69,8% проб молока із особистих селянських господарств, які надходили в зимово-весняний період, і 92,2% проб молока літньо-осіннього періоду, а нормативам європейських стандартів (до 5 мг/кг нітратів) відповідали 10,5% і 56,3% проб молока відповідно (різниця у 45,8%). Встановлено, що нормативам українського стандарту відповідали 79,3% проб молока, що надходить з молочних ферм зимово-весняний період і 40% проб молока, що надходить з літньо-осінній період. Нормативам європейських стандартів вкладалися 7,7% і 67,6% проб молока зимово-весняного і літньо-осіннього періоду відповідно (різниця у 59,9%). Визначено, що нормативам українського стандарту відповідали 73,7% проб питного молока зимово-весняного періоду і 91,4% проб молока літньо-осіннього періоду, а нормативам європейського стандарту відповідали 15,8% і 60% проб молока відповідно (різниця 44,2%). Виявлено проблему надходження на переробку значної кількості молока, яке за вмістом нітратів не підлягає прийманню. Обґрунтовано доцільність пошуку шляхів денітрифікації молока для можливого подальшого його використання у переробному процесі. Одним із таких методів є застосування спеціальних заквасочних культур мікроорганізмів – активних денітрифікаторів. Важливо, щоб в кінцевому продукті вміст нітратів був би зниженим до європейського нормативу, це поліпшить якість молока, його безпечність.

Ключові слова: молоко, нітрати, нітрити, метгемоглобін, денітрифікатори.

Вступ

Коров'яче молоко – традиційний продукт харчування людини, який має унікальний хімічний склад і бактерицидні властивості. Відомий російський академік І.П. Павлов назвав молоко дивовижною їжею, приготованою самою природою, оскільки воно має всі необхідні речовини для росту і розвитку людського організму (Rostovskyi and Shamaian, 2009; Naumenko, 2009). Україна має значні обсяги споживання свіжих молочних продуктів, вони є незамінними в харчуванні дітей, хворих і людей літнього віку.

Актуальність теми. Важливо, щоб користь харчового продукту відповідала його безпечності. Нині в Україні діє державний стандарт ДСТУ 3662-97 «Молоко коров'яче незбиране», який визначає основні нормативні значення показників безпеки молока. Одним із таких показників є вміст нітратів, що становить не більше, ніж 10 мг/кг, а згідно з європейською документацією цей показник є не більше ніж 5 мг/кг (Moloko ta molochni produkty, 2000). Відомо, що нітрати при потрапленні в організм людини, накопичуються або перетворюються в більш шкідливі речовини (нітрити), які у надмірній кількості є токсичними. При їхній взаємодії з гемоглобіном та оксигемоглобіном крові утворюється міцна сполука – метгемоглобін. Транспортну функцію кисню в крові здійснює оксигемоглобін, тому при зниженні об'ємів перенесення кров'ю кисню (метгемоглобінемія) виникає киснева недостатність – гемічна гіпоксія (Gutyj et al., 2017).

Отруєння нітратами (нітритами) для дорослих людей є рідкісним явищем, але для дітей є реальною небезпекою. Це пов'язано з процесом відновлення метгемоглобіну в гемоглобін, ферменти крові починають функціонувати у людини тільки з тришестимісячного віку. Саме тому дія нітратів і нітритів на організм дітей цього віку є небезпечною (Santamaria, 2006; Du et al., 2007; Opinion of the Scientific Panel ..., 2008; Bondarenko et al., 2011; Fedorenko and Kitsula, 2012; Kukhtyn et al., 2018).

Негативним фактором впливу нітратів є також те, що вони блокують ензимні системи клітин, а це спричиняє порушення окисного фосфорилування (Tociu et al., 2016). Також ці сполуки мають шкідливий вплив на здоров'я людини через взаємодію з природними вторинними амінами, при якій відбувається утворення потужних канцерогенних N-нітросоамінів

(Lijinsky, 1993; Speijers and Van den Brandt, 2003; Quijano et al., 2017).

Дуже важливим з огляду на ризик для життя дітей, є нормування кількості нітратів і нітритів у продуктах харчування: в Україні зафіксовані смертельні випадки немовлят від спожитої води з даними токсикантами. У Китаї відомі випадки загибелі дітей, які вживали молоко з нітритами. Це викликало занепокоєння щодо вмісту нітритів у молоці на міжнародному рівні (Montague-Jones, 2011).

Останні публікації науковців підтверджують актуальність проблеми нітратного молока (Baranova et al., 1998; Musiienko, 2000; Savchenko et al., 2000; Musiienko, 2001; Musiienko, 2002; Shelihov and Levickij, 2013; Lozovskaja and Karpenko, 2016). У літературних джерелах однією із причин нітратного забруднення молока є нітратний токсикоз корів (Musiienko et al., 2008; Gutyj et al., 2016).

Мета і завдання дослідження – провести моніторингові дослідження вмісту нітратів у молоці сирому, яке поступає на переробні підприємства та питному, яке реалізується в торговельній мережі. Довести актуальність пошуку методу денітрифікації молока з наднормативним вмістом нітратів.

Матеріал і методи досліджень

Досліджувалось молоко з особистих селянських господарств, з молочних ферм і питне. Вміст нітратів визначали колориметричним методом із застосуванням кадмієвої колонки з подальшим фотометричним визначенням азосполук, що утворюються при взаємодії нітритів з ароматичними амінами (згідно з ГОСТ 32257–2013 Молоко и молочная продукция. Метод определения нитратов и нитритов).

Результати та їх обговорення

Провівши детальний аналіз літературних джерел, а також попередніх досліджень в цьому напрямку, нами було проведено моніторинг вмісту нітратів у молоці сирому та питному в різні пори року. Результати досліджень наведено на рисунках 1–3.

Як видно з даних, наведених на рис. 1, на переробку протягом року з особистих селянських господарств надходить молоко з різним вмістом нітратів. У нормативи українського стандарту, до 10 мг/кг нітратів, вкладалися 69,8% проб молока, які надходили в зимово-весняний період, і 92,2% проб моло-

ка літньо-осіннього періоду. Водночас нормативам європейських стандартів (до 5 мг/кг нітратів) відповідали 10,5% проб молока зимово-весняного періоду і 56,3% проб молока літньо-осіннього (різниця – 45,8%).

З даних, наведених на рис. 2, на переробку протягом року з молочних ферм у нормативи українського стандарту, до 10 мг/кг нітратів, вкладалися 79,3% проб молока, які надходили в зимово-весняний період, і 40% проб молока літньо-осіннього періоду. Нормативам європейських стандартів (до 5 мг/кг нітратів) відповідали 7,7% проб

молока зимово-весняного періоду і 67,6% проб молока літньо-осіннього (різниця – 59,9%).

Аналізуючи дані, наведені на рис. 3, у нормативи українського стандарту, до 10 мг/кг нітратів, вкладалися 73,7% проб питного молока, взятих з торговельної мережі, які надходили в зимово-весняний період, і 91,4% проб молока літньо-осіннього періоду. Нормативам європейських стандартів (до 5 мг/кг нітратів) відповідали 15,8% проб молока зимово-весняного періоду і 60% проб молока літньо-осіннього (різниця 44,2%).

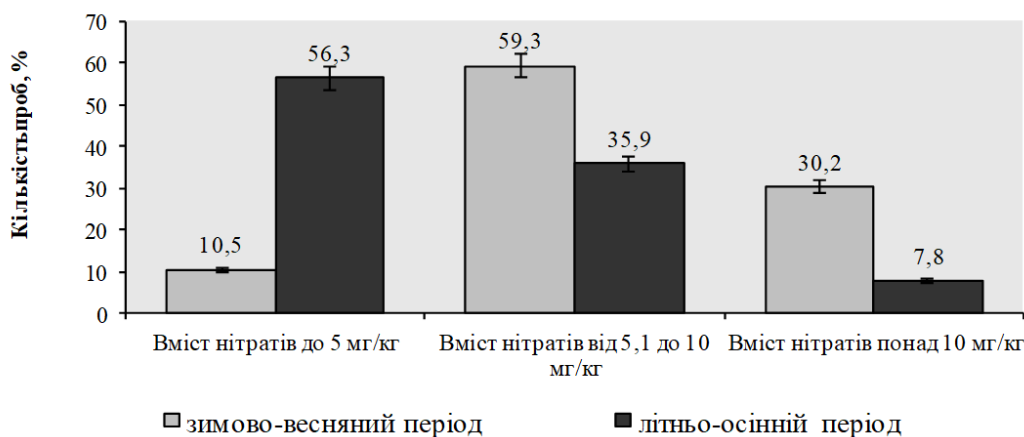


Рис. 1. Уміст нітратів у молоці сирому при надходженні на переробні підприємства з особистих селянських господарств протягом року, %, $M \pm m$, $n = 30$

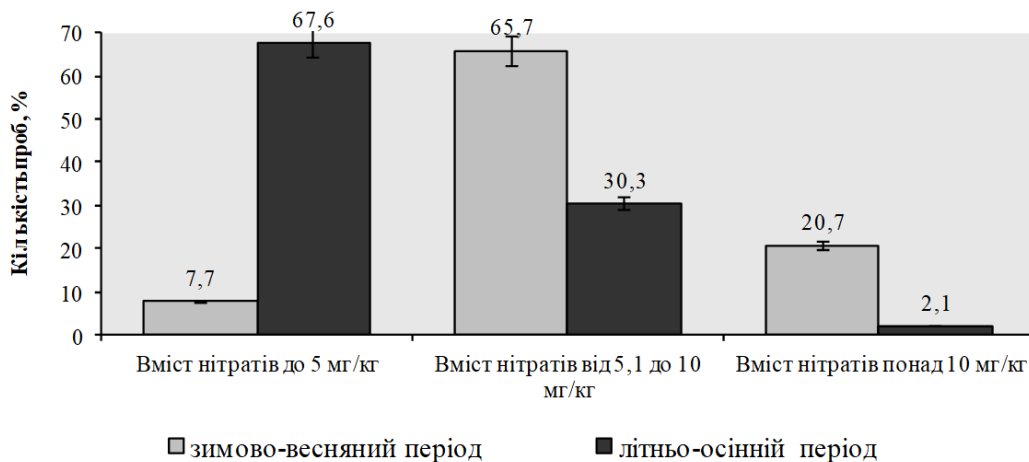


Рис. 2. Уміст нітратів у молоці сирому при надходженні на переробні підприємства з молочних ферм протягом року, %, $M \pm m$, $n = 27$

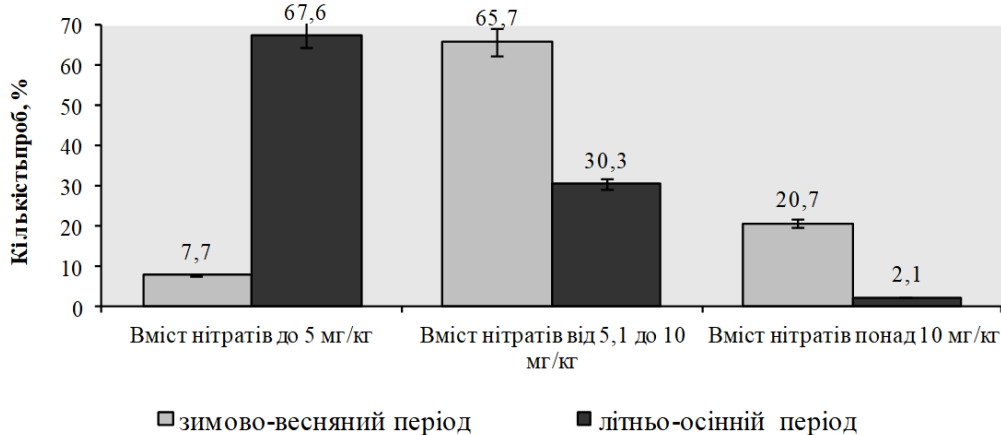


Рис. 3. Уміст нітратів у молоці питному, %, $M \pm m$, $n = 33$

Таким чином, проведені дослідження виявили проблему надходження на переробку значної кількості молока, яке за вмістом нітратів не підлягає прийманню. Для цього необхідно розробити систему моніторингу нітратів в молоці, а також запропонувати технологічні способи переробки такого молока, які б дозволяли одержувати безпечні молочні продукти.

Висновки

Встановлено, що на переробні підприємства в зимово-весняний період з особистих селянських господарств надходить 30,2% проб молока сирого з наднормативним вмістом нітратів, з молочних ферм – 20,7%, а в торговельну мережу – 26,3%. У літньо-осінній період кількість проб з наднормативним вмістом становила 7,8, 2,1 і 8,6% відповідно.

Отже, варто продовжувати дослідження в цьому напрямку, щоб обґрунтувати технологію, яка б зумовлювала денітрифікуючі зміни в молоці, а також могла би бути впроваджена у виробництво.

Перспективи подальших досліджень полягають у розробці способів денітрифікації молока з наднормативним вмістом нітратів.

References

- Baranova, M., Mal'a, P., & Zezula, I. (1998). Levels of residual nitrates and nitrites in milk in 1996. *Bull. Vet. Inst. Pulawu*. 42(2), 177–180.
- Bondarenko, Yu.H., Papach, V.V., Bilyk, L.I. (2011). Medyko-hihiienichna otsinka vplyvu nitrativ vody detsentralizovanykh dzherel vodopostachannia na stan zdorovia ditei rannoho viku. *Dovkillia ta zdorovia*. 4(59), 26 – 31 (in Ukrainian).
- Du, S.-T., Zhang, Y.-S., & Lin, X.-Y. (2007). Accumulation of Nitrate in Vegetables and Its Possible Implications to Human. *Agricultural Sciences in China*. 6(10), 1246–1255. doi: 10.1016/S1671-2927(07)60169-2
- Fedorenko, V.I., & Kitsula, L.M. (2012). Nadkhodzhennia nitrativ v orhanizm ditei doshkilnoho viku z dobovymy ratsionamy kharchuvannia. *Zbirnyk naukovykh prats LNMU im. D. Halatskoho*. 10, 140–145 (in Ukrainian).
- Gutyj, B., Leskiv, K., Shcherbatyy, A., Pritsak, V., Fedorovych, V., Fedorovych, O., Rusyn, V., & Kolomiets, I. (2017). The influence of Metisevit on biochemical and morphological indicators of blood of piglets under nitrate loading. *Regulatory Mechanisms in Biosystems*, 8(3), 427–432. doi: 10.15421/021766
- Gutyj, B.V., Hufriy, D.F., Hunchak, V.M., Khariv, I.I., Levkivska, N.D., & Huberuk, V.O. (2016). The influence of metisevit and metifen on the intensity of lipid per oxidation in the blood of bulls on nitrate load. *Scientific Messenger LNUVMBT named after S.Z. Gzhytskyj*, 18, 3(70), 67–70. doi:10.15421/nvlvet7015
- Kukhtyn, M., Horiuk, Y., Yaroshenko, T., Laiter-Moskaliuk, S., Levytska, V., & Reshetnyk, A. (2018). Effect of lactic acid microorganisms on the content of nitrates in tomato in the process of pickling. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 1, 11(91), 69–75. doi: 10.1016/15587/1729-4061.2018.120548
- Lijinsky, W. (1993). Lifespan and Cancer: The Induction Time of Tumors in Diverse Animal Species Treated with Nitrosodiethylamine. *Carcinogenesis*. 14, 2373–2375. doi: 10.1093/carcin/14.11.2373
- Lozovskaja, D.S., & Karpenko, A.Ju. (2016). Nitraty v moloke i molochnyh produktah. *Vozmozhnie puti ih likvidacii. Sovremennye tehnologii sel'skoho-zajstvennogo proizvodstva: sb. nauchnyh statej po materialam XIX Mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoy konferencii*. Grodno: GGAU, 303–305 (in Russian).
- Moloko ta molochni produkty (2000). *Dyrektyva Rady 92/46 YeES vid 16 chervnia 1992 r. Dovidnyk u 3 tomakh*. Tom 3. Lviv, Leonorm, 190–224 (in Ukrainian).
- Montague-Jones, G. (2011). Nitrite milk scandal exposes gaps in Chinese food safety reforms. *Rezhym dostupu: http://www.foodnavigator-asia.com/Policy/Nitrite-milk-scandal-exposes-gaps-in-Chinese-food-safety-reforms*.
- Musiienko, M.T. (2000). Vplyv sezonu roku na vmist nitrativ u molotsi. *Visnyk Bilotserkivskoho derzhavnogo aharnoho universytetu*. 14, 223–225 (in Ukrainian).
- Musiienko, M.T. (2001). Kontseptualni pryntsypy stvorennia systemy monitorynhu nitrativ u kormakh i molotsi. *Naukovyi visnyk Lvivskoi derzhavnoi akademii veterynarnoi medytsyny im. S.Z. Hzytskoho*. 3(3), 173–177 (in Ukrainian).
- Musiienko, M.T. (2002). Kontseptsia stvorennia kompleksnoi systemy monitorynhu nitrativ u kormakh, vodi i molotsi. *Naukovyi visnyk Lvivskoi derzhavnoi akademii veterynarnoi medytsyny im. S.Z. Hzytskoho*. 4(2), 89–91 (in Ukrainian).
- Musiienko, M.T., Kryzhanivskyi, Ya.Y., Kukhtyn, M.D., Hashchak, O.Ya., & Kvasha, V.I. (2008). Vmist nitrativ u molotsi ta methemoglobinu v krovii koriv yak pokaznyk pozhyvnoi tsinnosti zymovykh ratsioniv. *Naukovyi visnyk LNUVMBT imeni S. Z. Hzytskoho*. 10, 3(38), 162 – 164 (in Ukrainian).
- Naumenko, V.V. (2009). Fiziologhiia silskohospodarskykh tvaryn: pidruchnyk dlia stud. vyshchykh navch. zakladiv osvity III-IV rivniv akredytatsii zi spets. «Veterynarna medytsyna» ta «Tekhnologhiia vyrobnytstva i pererobky produktii tvarynnytstva». K.: Tsentri navchalnoi lit-ry (in Ukrainian).
- Opinion of the Scientific Panel on Contaminants in the Food chain on a request from the European Commission to perform a scientific risk assessment on nitrate in vegetables, *The EFSA Journal* (2008) Journal number, 689, 1–79. doi:10.2903/j.efsa.2008.689
- Quijano, L., Yusà, V., Font, G., Allister, C., Torres, C., & Pardo, O. (2017). Risk assessment and monitoring programme of nitrates through vegetables in the Region of Valencia (Spain). *Food and Chemical Toxicology*. 100, 42–49. doi: 10.1016/j.fct.2016.12.010

- Rostovskyi, V.S., & Shamaian, S.M. (2009). Barna sprava: pidruchnyk. K.: Tsentр uchbovoi literatury (in Ukrainian).
- Santamaria, P. (2006). Nitrate in Vegetables: Toxicity Content, Intake and EC Regulation. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 86(1), 10 – 17. doi: 10.1002/jsfa.2351
- Savchenko, Yu.I., Savchuk, I.M., Smovdyr, I.S. (2000). Vmist nitrativ, radionuklidiv, solei vazhkykh metaliv u molotsi koriv. *Visnyk ahrarnoi nauky*. 8, 32–35 (in Ukrainian).
- Shelihov, P.V., & Levickij, V.P. (2013). Issledovanie sodержaniya nitratov v moloke dojnyh korov UNVAK LNAU «Kolos». Bezpeka produktiv harchuvannja ta tehnologija pererobki: zbirnik naukovih prac' VNAU. 1(71), 171–177 (in Russian).
- Speijers, G.J.A., & Van den Brandt, P.A. (2003). Nitrite and Potential Endogenous Formation of N-Nitroso Compounds. In: WHO Food Additives Series. 50, 49–74. Rezhym dostupu: <http://www.inchem.org/documents/jecfa/jecmono/v50je05.htm>.
- Tociu, C., Marcu, E., Ciobotaru, I.E., & Maria, C. (2016). Risk assessment of population exposure to nitrates/nitrites in groundwater: a case study approach. *Ecoterra-Journal of Environmental Research and Protection*. 13(3), 39–45.