



XENOBIOTICS AND BIOGENIC ELEMENTS IN RAW COW'S MILK

Lukáčová Anetta, Gajdošová Dominika, Massányi Peter, Golian Jozef, Greň Agnieszka

ABSTRACT

This paper presents the concentration some toxic and biogenic elements in milk from Nitra region. The aim of this investigation was to evaluate 30 samples of raw milk with fat contents 3.8% obtained from milk machine in the Nitra region. Samples were analyzed for metal contents using atomic absorption spectrophotometry (AAS). In comparison with maximum acceptable concentration for milk in the food codex of the Slovak republic, the level of contamination with cadmium was exceeded and reached the value $0.221 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$. The copper content ranged from $1.201 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ to $5.810 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ and the average concentration reached $3.793 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$. Iron had an average of $1.824 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$. Overall in all milk samples high correlations were found. Between positive correlation (0.7019) and negative correlation between of nickel and potassium concentration in raw milk (-0.72) was found.

Keywords: xenobiotic; elements; milk; AAS

ÚVOD

Mlieko je považované za takmer kompletnú potravinu z dôvodu bohatého zdroja bielkovín, tukov a predovšetkým minerálnych látok (Enb et al., 2009). Mlieko je dôležitým zdrojom všetkých základných živín potrebných pre cicavcov vrátane človeka (Hassan, 2005). Vynikajúca kombinácia vitamínov a minerálnych látok nemá podobu v žiadnej inej potravine (Burdová, 2005). V mlieku sa ďalej nachádzajú vitamíny, enzýmy, ochranné látky, dusíkaté látky nebielkovinového pôvodu, plyny, bunkové elementy, prípadne mikroorganizmy (Slanina et al., 1991). Mlieko a mliečne výrobky sú veľmi rozmanité prírodné potraviny, pokiaľ ide o zloženie, obsahujú viac ako dvadsať rôznych stopových prvkov (Stawarz et al., 2007). Väčšina z nich sú nevyhnutné a veľmi dôležité ako je meď, zinok, mangán a železo. Tieto kovy zohrávajú dôležitú úlohu v mnohých fyziologických funkciách človeka a zvierat (Koh a Judson, 1986).

Z hľadiska zabezpečovania zdravia ľudskej populácie sa za dôležité považuje ochrana potravinového reťazca pred kontamináciou ťažkými kovmi, ktorá je z 20 % spôsobená vlastnou poľnohospodárskou činnosťou a z 80 % ide o znečistenie z cudzích zdrojov, predovšetkým priemyselnou činnosťou. Tento fakt si vynútil zvýšený záujem o kontrolu zdravotnej nezávadnosti vyrábaných potravín z hľadiska obsahu toxických, ale aj rizikových kovov (Toman et al., 2000). Všetky tieto látky majú spoločnú charakteristiku – môžu poškodiť zdravie konzumenta (Parmar et al., 1997).

Každá potravina je možným zdrojom nákazy, pričom mlieko a mliečne produkty nie sú žiadnou výnimkou. Implementácia správnej hygienickej kontroly mlieka a mliečných produktov v rámci potravinového reťazca je podstatná pre zabezpečenie neškodnosti

a vhodnosti týchto potravín na určené použitie (Balážová et al., 2006).

V posledných rokoch sa vedci zaujímajú o výživu aj z aspektu možnej kontaminácie xenobiotikami. Xenobiotiká sú telu cudzie chemikálie, ktoré nepatria medzi prirodzené látky v potravinách (Široká a Drastichová, 2004). Stávajú sa súčasťou potravy niekoľkými cestami. Môžu byť zámerne pridané napríklad ako farbivá prísady, ktoré môžu nepriamo migrovať z obalov do potravín alebo prenikajú v podobe environmentálnych polutantov do potravinového reťazca pri raste a zrení surovín pre výrobu potravín (Morris, 1983).

Cieľom práce bolo zhodnotiť koncentráciu vybraných prvkov v surovom kravskom mlieku a na základe výsledkov analýzy určiť závislosti medzi výskytom sledovaných prvkov.

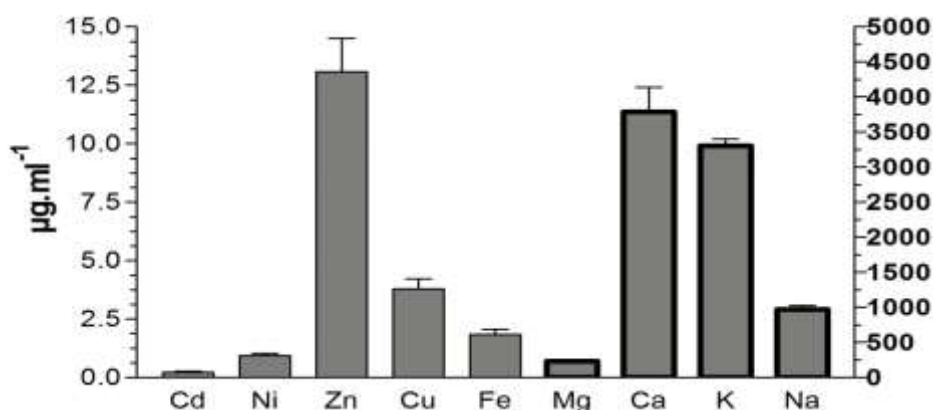
MATERIÁL A METODIKA

Na stanovenie koncentrácie kadmia, zinku, niklu, medi, železa, horčíka, vápnika, draslíka a sodíka v kravskom mlieku sme odobrali celkovo 30 vzoriek surového kravského mlieka z automatov (oblasť Nitrianskeho kraja), s nepravidelnými odbermi. Vzorky boli mineralizované sušením až do získania suchej hmoty. Takto upravené vzorky boli umiestnené do separátnych mineralizačných túb a boli mineralizované pridaním 3 ml HNO_3 : HClO_4 (4:1). Následne mixované a zohriate na 120°C po dobu 65 minút v digesčnom systéme kontrolovanom termostatom. Po schladení bol roztok zriedený na 25 ml demineralizovanou vodou. Koncentrácie kadmia, medi a zinku boli stanovené metódou AAS - atómovou absorpčnou spektrofotometriou. Maximálna absorbanca bola získaná úpravou katód na osobitné štrby a vlnové

Tabuľka 1 Základné variačno–štatistické hodnoty priemerného obsahu prvkov v surovom kravskom mlieku

	sledované prvky								
	Cd	Zn	Ni	Cu	Fe	Mg	Ca	K	Na
\bar{x}	0,221	13,09	0,936	3,793	1,824	230,9	3790	3302	967,2
SD	0,098	4,486	0,313	1,345	0,702	29,96	1096	302,5	187,5
CV	44,64	34,28	33,46	35,47	38,46	12,98	28,91	9,16	19,39
SEM.	0,031	1,419	0,099	0,426	0,222	9,476	346,4	95,66	59,30
MIN.	0,104	6,968	0,533	1,201	1,056	182,5	2540	2873	752,2
Median	0,208	12,12	0,855	3,681	1,562	232,9	3387	3278	924,7
MAX.	0,388	23,88	1,475	5,810	3,079	263,2	5928	3922	1243

Legenda: \bar{x} - priemer, SD – smerodajná odchýlka, CV(%) – variačný koeficient, MIN – minimálna hodnota, MAX – maximálna hodnota, SEM – štandardná chyba priemeru,



Obrázok 1 Grafické znázornenie priemerného obsahu prvkov v surovom kravskom mlieku

dĺžky Fe na 248,3 nm, Cu na 324,8 nm, 319,9 nm Zn na, Cd (228,8 nm), Ni (232,0 nm). Koncentrácie boli vyjadrené v µg.ml⁻¹.

Zo získaných výsledkov analýz sme použitím PC programu GraphPad Prism 3.01, (GraphPAD Software, Inc., USA) stanovili základné variačno–štatistické hodnoty a korelácie.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

V tabuľke 1 sú prezentované výsledky analýz, v ktorých sme sledovali koncentráciu toxických a biogénnych prvkov v surovom kravskom mlieku. **Hiščáková et al. (2003)** uvádza, že hodnoty kadmia pre mlieko sa pohybujú od 0,0003 do 0,003 mg.kg⁻¹. **Együdová, Šturdík (2004) a Slanina et al. (1991)** uvádzajú, že v mlieku a mliečnych výrobkoch sa nachádza iba malé množstvo kadmia a jeho obsah v potravinách je všeobecne pod hranicou 1,0 mg.kg⁻¹. Tieto výsledky sú v súlade s našimi analýzami, kde priemerná koncentrácia kadmia dosahovala hodnotu 0,221 ± 0,098 µg.ml⁻¹ a bola v intervale od 0,104 µg.ml⁻¹ do 0,388 µg.ml⁻¹.

Zinok je stopový prvok s viacerými biologickými funkciami. **Hiščáková et al. (2003)** udáva koncentráciu zinku v mlieku dojnic 3,16 mg.l⁻¹. **Rodríguez et al. (2001)** stanovili vo vzorkách surového kravského mlieka koncentráciu zinku 4,41 mg.l⁻¹, pričom minimálne množstvo bolo 3,2 mg.l⁻¹ a maximálne 6,6 mg.l⁻¹. Nami hodnotené vzorky surového kravského mlieka mali

priemernú koncentráciu zinku 13,09 ± 4,486 µg.ml⁻¹, pričom namerané hodnoty boli v rozmedzí od 6,968 µg.ml⁻¹ do 23,88 µg.ml⁻¹.

Denná potreba medi pre človeka je 2 – 5 mg. Zistená koncentrácia medi v potravinách sa pohybuje okolo 1 mg.kg⁻¹. Hranica obsahu medi v potravinách je u nás 10 mg.kg⁻¹ a v nápojoch 1 mg.kg⁻¹ **Bencko et al. (1995)**. **Labuda et al. (1982)** hodnotia mlieko, ako požívatinu s malým množstvom medi. Najviac medi obsahuje kolostrum, 0,5 mg v 1 litre. **Hiščáková et al. (2003)** nezaznamenali nadlimitné hodnoty medi v mlieku a ich priemerná koncentrácia bola 0,24 mg.l⁻¹. Hodnoty sa pohybovali v limitoch. V našich meraniach najvyššia hodnota medi dosahovala 3,681 µg.ml⁻¹, pričom priemerná koncentrácia bola 3,793 ± 1,345 µg.ml⁻¹.

Priemerná koncentrácia železa v analyzovaných vzorkách čerstvého mlieka (1,824 µg.ml⁻¹) bola vyššia ako uvádza **Birghila et al. (2008)** v čerstvom kravskom mlieku s priemernou koncentráciou 0,72 µg.ml⁻¹. Koncentrácie Mg zahrnuté v našej štúdií dosahovali hodnotu 230,9 µg.ml⁻¹ a sú v nepatrnnej miere vyššie ako udáva **Birghila et al. (2008)** 214 µg.ml⁻¹. Priemerná koncentrácie niklu mala hodnotu 0,936 µg.ml⁻¹ a bola vyššia v porovnaní so štúdiou **Kondyli et al. (2007)** 0,04 µg.ml⁻¹.

Obsah vápnika sa pohyboval v rozmedzí od 2540 µg.ml⁻¹ do 5928 µg.ml⁻¹ s priemernou koncentráciou 3790 µg.ml⁻¹. Priemerná koncentrácia draslíka bola 3302±302,5 µg.ml⁻¹, obsah bol v rozmedzí od 2873 do 3922 µg.ml⁻¹

Tabuľka 2 Najvýznamnejšie korelácie medzi prvkami v surovom kravskom mlieku

	Cu	K	Ca
Cd	r = 0,7643	-	-
	p < 0,01 **	-	-
Na	r = 0,713	-	-
	p = 0,02 *	-	-
Ni	-	r = - 0,72	-
	-	p = 0,0189*	-
Mg	-	-	r = 0,62
	-	-	p = 0,049 *
Na	-	r = 0,6747	-
	-	p = 0,0323 *	-

V tabuľke 2 sú prezentované vysoké korelácie medzi jednotlivými sledovanými prvkami v surovom kravskom mlieku. Z uvedených výsledkov vyplývajú vysoké pozitívne korelácie medzi toxickým ťažkým kovom kadmium a biogénnym kovom meďou ($r = 0,7643$). Zistila sa významná pozitívna závislosť medzi sodíkom a meďou ($r = 0,713$). Zaujímavé je zistenie negatívnej významnej závislosti medzi obsahom niklu a koncentráciou draslíka v surovom kravskom mlieku ($r = -0,72$). Výsledky korelačnej analýzy potvrdili vysoké pozitívne závislosti medzi analyzovaným obsahom makroprvkov (Na:K, $r = 0,6747$; Mg: Ca, $r = 0,62$).

ZÁVER

Na základe uvedených výsledkov možno konštatovať prekročenie koncentrácie kadmia v surovom kravskom mlieku podľa Nariadenia Komisie ES č. 466/2001 a Potravinového kódexu Slovenskej republiky. V analyzovaných vzorkách surového kravského mlieka pochádzajúce z automatov bolo zistené výrazné zastúpenie biogénnych kovov medi a železa. Koncentrácie makroelementov (Ca, Mg, Na a K) v hodnotených vzorkách surového kravského mlieka vysoko prevyšovali kvalitatívne požiadavky normy na surové kravské mlieko.

LITERATÚRA

BALÁŽOVÁ, M., JURÍŠ, P., GULOVIČ, J., 2006. Kódex hygienickej praxe na mlieko a mliečne výrobky CAC/RCP 57-2004. In: *Slovenský veterinársky časopis*. 2006, no. 5, p. 285.

BENCKO, V., CIKRT, M., LENER, J., 1995. *Toxické kovy v pracovnom a životnom prostredí človeka*. 2. vyd. Praha: Grada Publishing, 1995, 288 p., ISBN 80-7169-150-X.

BIRGHILA, S., DOBRINSA, S., STANCIU, G., SOCEANU, A., 2000. Determination of major and minor elements in milk. In *Environmental Engineering and Management Journal*, vol. 7, 2000, no. 6, p. 805-808.

BURDOVÁ, O., 2005. Mlieko a mliečne výrobky z pohľadu správnej výživy. In *Slovenský veterinársky časopis*. 2005, no. 3, p.152.

ENB, A., ABOU DONIA, M.A., ABD-RABOU, N.S., ABOU ARAB, A. A. K., EL SENAITY, M. H., 2009. Chemical composition of raw milk and heavy metals behavior during processing of milk products. In *Global Veterinaria*, vol. 3, 2009, no. 3, p. 268-275.

EGYŮDOVÁ, I., ŠTURDÍK, E. 2004. Ťažké kovy a pesticídy v potravinách. In *Nova Biotechnologica*, vol. 4, 2004, no. 1, p. 155-173.

HASSAN, I. P. 2005. *Quality Assurance of Various Dairy Products*. MSc Thesis, Department of Chemistry, University of Peshawar, Pakistan, no. 6, 2005, p. 358-421.

HIŠČÁKOVÁ, M., JESENSKÁ, M., NOVOTNÝ, J., LINK, KOVÁČ, G. 2003. Kadmium, meď a zinok v mlieku dojnic. In: *Rizikové faktory potravinového reťazca III*. Košice: Univerzita veterinárneho lekárstva, 2003, p. 37-38.

KOH, T. S., JUDSON G. T., 1986. Trace elements in sheep grazing near a lead-zinc smelting complex at Port Pirie South Australia. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, vol. 37, p. 87-95.

KONDYLI, E., KATSIARI, M. C., VOUTSINA L. P., 2007. Variations of vitamin and mineral contents in raw milk if the indigenous Greek breed during lactation, *Food Chemistry*, vol. 100, p. 226-230.

LABUDA, J., KACEROVSKÝ, O., KOVÁČ, M., ŠTĚRBA, A., 1982. *Výživa a kŕmenie hospodárskych zvierat*. 1. vyd. Bratislava : Príroda, 1982, 487 p.

MORRIS, M. J., 1983. Systematic toxicity testing for xenobiotics in foods. In *ACS Symposium Series*. 1983, vol. 234, p. 1-14, ISBN 9780841210662.

PARMAR, B., MILLER, P. F., BURT, R., 1997. Stepwise approaches for estimating the intakes of chemicals in food. In *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, vol. 26, 1997, no. 1, p. 44-51.

RODRÍGUEZ, E. M., SANZ, A. M., DÍAZ, R. C., 2001. Mineral Concentrations in Cow's Milk from the Canary Island. In *Journal of Food Composition and Analysis*. 2001, vol. 14, no. 4, p. 419-430.

SLANINA, E. et al., 1991. *Vademecum veterinárneho lekára*. 1. vyd. Bratislava : Príroda, 1991, p. 1182, ISBN 80-07-00419-X.

STAWARZ, R., FORMICKI, G., MASSÁNYI, P., 2007. Daily fluctuations and distribution of xenobiotics, nutritional and biogenic elements in human milk in Southern Poland. *Journal Environ Science Health A Toxicology Hazard Substances and Environmental Engineering*, vol. 42, no. 8, p. 1169-1175.

ŠIROKÁ, Z., DRASTICHOVÁ, J. 2003. Biochemical markers of aquatic environment contamination - Cytochrome P450 in fish. In *Acta Veterinaria Brno*, 2003, no. 73, p. 123-132.

TOMAN, R., MASSÁNYI, P., DUCSAY, L., GOLIAN, J. 2000. *Ťažké kovy v krmivách a potravinách*. 1. vyd. Nitra: Garmond, 2000, p.23-36. ISBN 80-7137-796-1.

Acknowledgements:

This work was supported by grant MŠ SR VEGA 1/0532/11.

Contact address:

Anetta Lukáčová, Slovak University of Agriculture in Nitra, Faculty of Biotechnology and Food Sciences, Department of Food Hygiene and Safety, Tr. A. Hlinku, 2, 949 76 Nitra, Slovakia, E-mail: anettlukacova@gmail.com

Dominika Gajdošová, Slovak University of Agriculture in Nitra, Faculty of Biotechnology and Food Sciences,

Department of Animal Physiology, Tr. A. Hlinku, 2, 949 76 Nitra, Slovakia, E-mail: gajdosova@gmail.com

Peter Massányi, Slovak University of Agriculture in Nitra, Faculty of Biotechnology and Food Sciences, Department of Animal Physiology, Tr. A. Hlinku, 2, 949 76, Nitra, Slovakia, E-mail: peter.massanyi@uniag.sk

Jozef Golian, Slovak University of Agriculture in Nitra, Faculty of Biotechnology and Food Sciences, Department of Department of Food Hygiene and Safety, Tr. A. Hlinku, 2, 949 76 Nitra, E mail: jozef.golian@uniag.sk

Agnieszka Greń, Pedagogical University, Institute of Biology, Kraków, Poland