

Kyselina benzoová ve vybraných mléčných produktech z tržní sítě v ČR*

ALENA HEJTMÁNKOVÁ, JANA DOLEJŠKOVÁ, VLADIMÍR HORÁK,
HEDVIKA DRAGOUNOVÁ a FRANTIŠEK LOUDA

Czech University of Agriculture in Prague – Faculty of Agronomy, Prague, Czech Republic

Abstract

HEJTMÁNKOVÁ A., DOLEJŠKOVÁ J., HORÁK V., DRAGOUNOVÁ H., LOUDA F. (2000): **Benzoic acid in some milk products from the market in the Czech Republic.** Czech J. Food Sci., 18: 99–102.

Benzoic acid is a natural component of fermented milk products. The level of benzoic acid depends on the level of hippuric acid in used milk and on the process of dairy product manufacture, especially on the technologically used microorganisms. A hygienic limit 30 mg/kg of benzoic acid in milk products was laid down in the Czech Republic in 1997. In our study we determined the levels of benzoic acid in model yoghurts and in some milk products from Czech market. The benzoic acid content was determined by HPLC, by the use of our modification of the provisional IDF standard 139(1987). All samples of model yoghurts and all samples of milk products from the market showed levels of benzoic acid below the newly set hygienic limit. Highest level of benzoic acid was determined in the sample of white cheese (22.85 mg/kg), all other products based on white cheese showed average levels. Cottage cheese products (sample P), which belongs to the family of milk products for children, showed a very low level of benzoic acid, which is considered as a very positive result.

Key words: benzoic acid; fermented milk products; cheese; HPLC; hygienic limit

Souhrn

HEJTMÁNKOVÁ A., DOLEJŠKOVÁ J., HORÁK V., DRAGOUNOVÁ H., LOUDA F. (2000): **Kyselina benzoová ve vybraných mléčných produktech z tržní sítě v ČR.** Czech J. Food Sci., 18: 99–102.

Kyselina benzoová je přirozenou látkou kysaných mléčných výrobků a sýrů. Její hladina souvisí hlavně s obsahem kyseliny hippurové ve výchozí mléčné surovině a s technologií výroby, především s použitým typem mikrobiální kultury. V roce 1997 byl stanoven hygienický limit pro přirozený obsah kyseliny benzoové v mléčných výrobcích na 30 mg/kg. V předkládané práci jsme sledovali obsahy kyseliny benzoové v modelově připravených jogurtech a sýrech a ve vybraném sortimentu mléčných výrobků z tržní sítě. Kyselina benzoová byla stanovována metodou HPLC, která vycházela z modifikovaného provizorního IDF standardu 139 z roku 1987. Všechny modelově připravené vzorky jogurtů a testované mléčné výrobky z tržní sítě měly obsahy kyseliny benzoové pod platným hygienickým limitem 30 mg/kg. Nejvyšší stanovený obsah kyseliny benzoové vykazoval vzorek tvarohu (22,85 mg/kg). Ostatní tvarohové výrobky měly obsahy kyseliny benzoové srovnatelné s ostatními testovanými vzorky, Pribináčky dokonce výrazně snížené (3,35 mg/kg). Jelikož jsou tvarohové výrobky typu Pribináček používány téměř výhradně v dětské výživě, je nízký obsah kyseliny benzoové významným pozitivním ukazatelem.

Klíčová slova: kyselina benzoová; kysané mléčné výrobky; sýry; HPLC; hygienický limit

Kyselina benzoová je přirozenou látkou fermentovaných mléčných výrobků (HORÁK *et al.* 1996), jejíž obsah souvisí s výskytem kyseliny hippurové v mléce a s technologií zpracování mléčné suroviny, zvláště s typem po-

užité mikrobiální kultury (HEJTMÁNKOVÁ *et al.* 1998, 2000). U mléčných výrobků s ovocnou přísadou se na celkovém obsahu kyseliny benzoové může významně podílet i použité ovoce (OBENTRAUT 1982).

*Práce byla vypracována v rámci řešení grantového projektu NAZV EP 0960006367 a za finanční podpory interního grantového úkolu AF ČZU v Praze.

Až do roku 1997 platily Hygienické předpisy Ministerstva zdravotnictví z roku 1978, ze kterých vyplýval požadavek na totální absenci kyseliny benzoové v mléce a v mléčných výrobcích.

Teprve na základě Zákona 110/97 Sb., o potravinách a tabákových výrobcích ze dne 24. dubna 1997, resp. jeho prováděcí vyhlášky č. 298/1997 Sb., byl stanoven hygienický limit pro přirozený tolerovaný obsah kyseliny benzoové v mléce a mléčných výrobcích (30 mg/kg). V takovém případě se tato látka nepovažuje za látku přídatnou.

Konzervace kyselinou benzoovou, ani jejími sloučeninami není pro mléčné výrobky povolena.

V řadě zemí EU je povolen limit pro kyselinu benzoovou v mléce a mléčných výrobcích 50 mg/kg (KUPPERS, JANS 1988, SIEBER *et al.* 1990), který je o 66 % vyšší než povoluje nová norma v ČR. V naší studii jsme sledovali jak modelově připravené jogurty a sýry, tak mléčné výrobky na našem trhu vyhovují novému hygienickému limitu.

MATERIÁL A METODY

Příprava modelových jogurtů: K výrobě modelových jogurtů bylo použito mléko holštýnského plemene tepelně ošetřené záhřevem na 84–85 °C. Výchozí surovina byla zahuštěna sušeným mlékem (přídavek 0,5 % sušiny) a vždy do 24 hodin zaočkována po výrobě 1 % čisté mlékařské jogurtové kultury MILCOM a.s. Laktoflor (označené T767+T, JK, J22, WV3 a WV2). Kultivace probíhala 3,5 h při teplotě 43 °C.

Příprava modelového sýru typu čerstvý sýr: Pro výrobu modelového měkkého sýra bylo použito mléko od dojníc holštýnského plemene. Po tepelném ošetření při 72–74 °C bylo mléko zchlazeno na 32 °C a byla přidána lyofilizovaná smetanová kultura v množství 3 g na 1 litr mléka. Po 30 minutách bylo mléko přídavkem syřidlového preparátu na bázi pepsinového syřidla obohaceného vápenatými ionty (síla 1 : 5000) zasyřeno. Koagulace probíhala 120 minut. Po krájení syřeniny, míchání a vytužování (30 min) byla syřenina kvantitativně převedena do

tvořítka, kde byla ponechána při teplotě 30 °C k odkapávání syrovátky. Během syření byla syřenina třikrát obrácena. Za 10–12 h bylo odkapávání syrovátky ukončeno.

Vzorky z tržní sítě: Vybraný sortiment mléčných výrobků (tab. 2) byl zakoupen v květnu 1998 v Praze 6.

Stanovení kyseliny benzoové

1. Příprava vzorku k analýze

Jogurty, kysané mléčné výrobky, tvarohy a tvarohové výrobky: Vzorek o hmotnosti cca 20 g byl zahřát na 40 °C a zhomogenizován promícháním. Tučky a proteiny byly vysráženy ze slabě alkalického vodného roztoku za použití hexakynoželesnatanu draselného (Carrezovo činidlo I) a octanu zinečnatého (Carrezovo činidlo II). Přídavkem methanolu byla extrahována kyselina benzoová a po membránové filtraci byl filtrát použit k vlastnímu stanovení.

Sýry: Vzorek o hmotnosti cca 2 g byl po mírném zahřátí na 40 °C homogenizován v mixeru. Kyselina benzoová byla extrahována extrakční směsí methanolu a 0,02M octanového tlumivého roztoku (pH = 4,5) v poměru 37 : 63 (v : v). Extrakce byla podpořena umístěním vzorku do ultrazvukové lázně. Po vyčerpání roztoky činidel Carrez I a II a po filtraci přes papírový filtr a následné membránové filtraci byl filtrát použit k vlastnímu stanovení.

2. Stanovení metodou HPLC

Kyselina benzoová byla stanovena na přístroji firmy Waters na koloně SGX C18 (250 × 4 mm, 7 μm) za použití PDA detektoru při vlnové délce 235 nm (mobilní fáze ethanol – 0,02M acetátový pufr pH = 4,5 ; 80 : 20 [v : v]). Průtok mobilní fáze byl 1,2 ml/min.

VÝSLEDKY A DISKUSE

Každý vzorek, jak modelový tak i z tržní sítě, byl ve třech paralelních opakováních připraven k analýze, kyselina benzoová byla stanovena ze dvou nástřiků.

Stanovené obsahy kyseliny benzoové v modelových vzorcích jogurtů, modelovém čerstvém sýru a ve vybra-

Tab.1. Hladiny kyseliny benzoové v modelově připravených mléčných výrobcích z kravského mléka – Benzoic acid levels in model milk products from cow milk

Typ výrobku ¹	Očkování (kultura) ²	Obsah kyseliny benzoové ³ [mg/kg]			
		1. stanovení ⁷	2. stanovení	3. stanovení	průměr ⁸
Jogurt ⁴	T767+T	17,44	17,46	17,52	17,47
	JK	18,00	20,80	19,17	19,32
	J22	22,33	24,84	25,13	24,10
	WV3	17,46	17,81	16,84	17,37
	WV2	17,62	17,60	18,30	17,72
Čerstvý sýr ⁵	lyofilizovaná smetanová ⁶	13,47	8,00	9,58	10,34

¹product type; ²inoculation (culture); ³benzoic acid content; ⁴yoghurt; ⁵fresh cheese; ⁶lyophilized cream; ⁷determination; ⁸mean

Tab. 2. Hladiny kyseliny benzoové v mléčných výrobcích z kravského mléka z tržní sítě – Benzoic acid levels in milk products from cow milk from the market

Typ výrobku ¹	Vzorek ⁷	Sušina ¹⁸ [%]	Tuk ¹⁹ [%]	Obsah kyseliny benzoové ²⁰ [mg/kg]			
				1. stanovení ²¹	2. stanovení	3. stanovení	průměr ²²
Jogurt ²	D – bílý ⁸	neuvedena ²³	3,1	12,02	11,93	10,86	11,60
	D – borůvkové ⁹	neuvedena	3,5	12,44	11,63	11,47	11,85
	D – malinové ¹⁰	neuvedena	3,5	9,72	8,56	8,75	9,01
	Y	neuvedena	1,5	11,09	12,16	9,99	11,08
Zakysaná smetana ³	P	neuvedena	16	7,85	4,64	5,61	6,03
	K – meruňková	neuvedena	min. 12	5,24	5,51	5,36	5,37
	K – borůvková	neuvedena	min. 12	7,24	6,16	7,05	6,82
Zakysaný nápoj ³	Ky – přírodní ¹¹	neuvedena	3,6	14,51	11,75	11,62	12,63
	Ky – jahodová ¹²	neuvedena	0,7	7,25	8,38	10,32	8,65
	biokys	11,5	min. 3,5	9,80	10,42	10,52	10,25
	D – bifidus active	neuvedena	3,5	11,88	11,87	14,56	12,77
Tvarohové výrobky ⁵	tvaroh měkký ¹³	16	0,3	19,10	23,94	24,55	22,53
	tvarohový dezert borůvkový ¹⁴	25	1,5	9,55	10,97	17,43	12,65
	P – jahodový	39,5	16,4	2,95	2,68	3,05	2,89
	P – karamelový ¹⁵	39,5	16,4	3,75	3,92	3,80	3,82
Sýry ⁶	jemný smetanový tavený ¹⁶	38,5	43*	1,26	0,97	1,24	1,16
	čerstvý ¹⁷	40	27	11,12	13,59	11,13	11,95
	eidam	52	30*	8,08	4,00	5,15	5,74

*hodnoty udávají % tuku v sušině – the values are given in % fat in solids

¹product type; ²yoghurt; ³acidified cream; ⁴acidified drink; ⁵cottage cheese products; ⁶cheeses; ⁷sample; ⁸white; ⁹bilberry; ¹⁰raspberry; ¹⁰apricot; ¹¹nature; ¹²strawberry; ¹³cottage cheese; ¹⁴bilberry cottage dessert; ¹⁵caramel; ¹⁶delicates cream processed; ¹⁷fresh; ¹⁸solids; ¹⁹fat; ²⁰benzoic acid content; ²¹determination; ²²mean; ²³not indicated

ných mléčných produktech z tržní sítě jsou uvedeny v tab. 1 a 2.

Průměrný obsah kyseliny benzoové v modelově připravených jogurtech byl 19,20 mg/kg a u jogurtů z tržní sítě 8,93 mg/kg. Je zajímavé, že vyšší obsah kyseliny benzoové byl stanoven u vzorku bílého jogurtu (11,60 mg/kg), zatímco většina testovaných jogurtů s ovocnou přísadou (s výjimkou jogurtu D – borůvkový) měla průměrný obsah kyseliny benzoové nižší.

Průměrný obsah kyseliny benzoové u kysaných mléčných výrobků typu nápoj byl 11,08 mg/kg, u vzorků zakysané smetany 8,55 mg/kg.

Nejvyšší stanovený obsah kyseliny benzoové vykazoval vzorek tvarohu (22,85 mg/kg), i když ostatní tvarohové výrobky měly obsahy kyseliny benzoové srovnatelné s testovanými vzorky, vzorky P – jahodový a P – karamelový dokonce výrazně snižené (3,35 mg/kg). Jelikož jsou tvarohové výrobky typu Pribináček používány téměř výhradně v dětské výživě, je nízký obsah kyseliny benzoové významným pozitivním ukazatelem.

Vzorky sýrů vykazovaly relativně nízké obsahy kyseliny benzoové. Její nejnižší hladina ze všech výrobků z tržní sítě byla stanoven ve vzorku taveného sýra (1,16 mg/kg).

Modelový vzorek měkkého sýra obsahoval v průměru 10,34 mg/kg. Vzorek čerstvého sýra se obsahem kyseliny benzoové 11,95 mg/kg blížil jak modelově připravenému vzorku čerstvého měkkého sýra, tak výrobkům typu tvarohový dezert.

Z literárních pramenů je známo, že hladiny kyseliny benzoové v sýrech mohou být i podstatně vyšší. Např. SIEBER *et al.* (1990) uvádějí pro tvrdé sýry hodnotu 219 mg/kg.

Závěr

Ve všech modelově připravených jogurtech a sýrech a ve všech testovaných mléčných výrobcích z tržní sítě byly stanovené hladiny kyseliny benzoové pod platným hygienickým limitem 30 mg/kg.

Literatura

HEJTMÁNKOVÁ A., HORÁK V., DOLEJŠKOVÁ J., LOUDA F., DRAGOUNOVÁ H. (2000): Vliv jogurtových kultur na obsah kyseliny benzoové v jogurtech. Czech J. Food. Sci., 18: 51–54.

- HORÁK V., CUHRA P., DOLEJŠKOVÁ J., LOUDA F., DRAGOUNOVÁ H., NEUHYBEL P. (1996): Kyselina hippurová a benzoová v mléce a mléčných výrobcích. *Živoč. Vyr.*, **41**: 277–279.
- KUPPERS J. E. M. F., JANS J. (1988): Reverse-phase liquid chromatographic determination of benzoic and sorbic acids in fresh cheese. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **71**: 1068–1071.
- OBENTRAUT S. (1982): Der naturliche Benzoesauregehalt in Österreichischen Sauermilchprodukten. *Milchwiss. Ber.*, **72**: 187–189.
- SIEBER S., BUTIKOFER E., BAUMANN E., BOSSET J. O. (1990): Occurrence of benzoic acid in fermented milk products and cheese. *Mitt. Geb. Lebensm. Hyg.*, **81**: 484–493.

Došlo 24. 6. 1999

Přijato k publikaci 24. 6. 1999

Kontaktní adresa:

Ing. ALENA HEJTMÁNKOVÁ, Česká zemědělská univerzita v Praze, Agronomická fakulta, 165 21 Praha 6-Suchbát, Česká republika, tel.: + 420 2 24 38 27 15, fax: + 420 2 20 92 16 48, e-mail: hejtmank@af.czu.cz
