

# STANDARDIZACIJA KONTROLNIH LABORATORIJSKIH METODA U MLJEKARSTVU\* ODREĐIVANJE KOLIČINE KLOR-IONA U MLIJEKU

Tatjana SLANOVEC, France KERVINA, N. GORJANC

## UVOD

U nastojanjima da bi se pokrenula standardizacija analitičkih postupaka, u protekloj smo godini radili na izboru metode za određivanje količine klor-iona u mlijeku, s obzirom na značenje navedenog elementa u preradi mlijeka u sir i jednostavne mogućnosti otkrivanja anomalija mlijeka. Unatoč nedostacima titracijskih metoda, one se upotrebljavaju i u drugim zemljama zbog jednostavnosti i brzog postizavanja rezultata, na osnovi kojih je moguće odabiranje mlijeka u mljekarskim pogonima odnosno traženje i otklanjanje izvora anomalija.

Istraživanja **Blacka** i **Vorrisa** (1934), **Ellenbergera**, **Newlandera** i **Jonesa** (1950), **Jennesa**, **Pattona** i **Zeilingera** (1967) i drugih ukazuju da na količinu klorida u mlijeku mogu utjecati individualnost, pasmina, starost i stadij laktacije životinje, i atmosferski uvjeti. Porast količine klorida iznad normalnih granica znači anomaliju koja se pojavljuje u razdoblju presušivanja i nakon teljenja krava i kao posljedica bolesti vimena. **Webb** i **Johnson** (1965), **Davis** (1965), **Lenzeit** i sur. (1972) i drugi navode kao normalnu količinu klorida u mlijeku vrijednosti od 0,07 % do 0,12 %. **Allen** (1951), **Barry**, **Rowlands** (1953) i **Milohnoja** i sur. (1970) ustanovili su da količina klorida može, u ovisnosti o stupnju mastitnog oboljenja porasti i za više od 0,3%. Rezultat su promjene kemijskog sastava i senzoričkih svojstava mlijeka. U navedenom smislu promijenjeno mlijeko je s tehnološkog stanovišta manje vrijedno, a može biti i neupotrebljivo. Prema **Kiermeieru** (1964) produžava se vrijeme sirenja, acidifikacija mlijeka i sirutke i sinereza nisu normalne, a isto se može tvrditi i za zrenje sira proizvedenog iz takvog mlijeka.

## MATERIJAL I METODE RADA

Kod odabiranja metode oslanjali smo se na međunarodne prijedloge (**FIL/IDF/IMV 2-1958, ISO R 707 1968-E**) i na analitiku koja se primjenjuje u zemlji. Zahtjevi za odabiranje bili su: najmanje moguće odstupanje rezultata ispitivane metode od referensne metode, što veća točnost rezultata kod izvođenja analiza u paralelkama, jednostavnost izvođenja i po mogućnosti uklapanje u međunarodne norme.

\*Ovu temu financirao je Sklad Borisa Kidriča, Ljubljana, 1972.

Ispitane su metode ovih autora: DROST (Mengebier, 1969), MOHR, MODIFIKACIJA metode MOHRA, VOLHARD (Predlog kemijskih standarda, 1960). Titracije smo izvodili u sirovom mlijeku s normalnom količinom klor-iona od 0,082 % do 0,117 %. Pribor, kemikalije i rad odgovarali su propisima metoda. Ukupno su analizirana 53 uzorka mlijeka u paralelkama. Statističkom obradom rezultata prema metodici Rennera (1970) ustanovljena je reproduktivnost rezultata i pogrešaka metode i suglasnost rezultata između ispitanih postupaka. Smanjenje analitičkih postupaka pokazalo je upotrebljivost metode u pogledu potrebnog vremena za pripreme i izvođenje.

## REZULTATI I DISKUSIJA

### Snimanje rada

U pogledu pribora nema bitnih razlika. Obvezatna je upotreba baždarenog i kemijski čistog pribora. U protivnom mogu se očekivati pogreške, koje mogu kod apsolutnih rezultata između stotog (0,00) i desetog (0,0) dijela % značajno promijeniti rezultat. Priprema reagenata traži kod svih postupaka istu pažnju, ali je u postupku prema Volhardu dosta komplicirana, što u usporedbi s ostalim postupcima smanjuje njezinu upotrebljivost. Sama titracija uzorka traži najviše vremena kod modificirane Mohrove metode (40 do 50 minuta), a kod ostalih metoda 10 do 15 minuta.

### Preciznost pojedinih postupaka

Reproduktivnost pojedinih postupaka prikazuju pokazatelji varijabilnosti i pogrešaka metode, iznijeti u tab. 1.

Tablica 1.

#### POKAZATELJI PRECIZNOSTI ISPITIVANIH ANALITIČKIH METODA ZA ODREĐIVANJE KLOR-IONA U MLIJEKU

Pokazatelj	M E T O D A			
	Drost	Mohr	Modif. Mohr	Volhard
VŠ	0,00071	0,00178	0,00160	0,0540
S <sub>abs</sub>	0,00021	0,00049	0,00053	0,0177
S <sub>rel</sub>	0,21	0,40	0,57	16,30
± s	0,000329	0,00116	0,000358	0,000356

Napomena: po 15 titracija istim postupkom u istom uzorku mlijeka

Usporedba apsolutnih i relativnih standardnih devijacija ispitanih postupaka pokazuje da je najpreciznija titracijska metoda prema Drostu. To potvrđuje i pogreška metode  $s = \pm 0,00033$ , koja je manja od zahtjeva 0,001 %. Kod te metode odgovara i vrijeme potrebno za izvođenje.

Metoda prema Mohru i njezina modifikacija su u pogledu reprodukcije rezultata i dopuštenih pogrešaka nešto slabije. U pogledu potrebnog vremena za izvođenje odgovarao bi samo originalni postupak.

Metoda Volhard odgovara s obzirom na ustanovljene razlike između rezultata paralelki i potrebnog vremena za titraciju, ali je reprodukcija rezultata neodgovarajuća.

### Suglasnost rezultata

S obzirom na iznijete činjenice, temeljeno je biometrijsko izračunavanje suglasnosti rezultata na osnovi metode prema Drostu. T-test (tab. 2) pokazuje da rezultati postignuti metodama po Mohru i Volhardu signifikantno odstupaju od rezultata referensne metode kod stupnja vjerojatnosti  $P = 99\%$ , a rezultati modificirane Mohrove metode kod  $P = 95\%$ .

Tablica 2.

#### STATISTIČKA POUZDANOST PROSJEČNIH SREDNJIH VRIJEDNOSTI ISPITIVANIH ANALITIČKIH METODA ZA ODREĐIVANJE KLOR-IONA U MLIJEKU

Pokazatelj	M E T O D A			
	Drost (D)	Mohr (M)	Modif. Mohr (mM)	Volhard (V)
n	50	50	50	50
$x_{p1}$	4,87430	5,40114	5,09174	5,18100
$x_{p2}$	4,87790	5,41438	5,10105	5,18050
$\bar{X}$	4,87605	5,40768	5,09637	5,18075
$\bar{X}$	0,09752	0,10815	0,10193	0,10360
$X^2$	0,47986	0,58760	0,52320	0,54028
$(\bar{X})^2/n$	0,47552	0,58490	0,51946	0,53680
GV 98				
GV 5% 1,98 tab				
GV 1% 2,63 tab				

  

Metoda	$S^2$	S	5% GV <sub>rač</sub>	1% GV <sub>rač</sub>	$d\bar{X}$
D/M	0,0000718	0,00169	0,00335	0,00445	0,01063 <sup>++</sup>
D/mM	0,0000824	0,00181	0,00358	0,00476	0,00441 <sup>-</sup>
D/V	0,0000798	0,00178	0,00352	0,00468	0,00608 <sup>-</sup>
M/mM	0,0000657	0,00162	0,00321	0,00426	0,00622 <sup>++</sup>
M/V	0,0000631	0,00158	0,00313	0,00415	0,00455 <sup>++</sup>
V/m	0,0000737	0,00171	0,00338	0,00450	0,00167 <sup>-</sup>

### ZAKLJUČAK

Rezultati ispitanih titracijskih postupaka određivanja količine klor-iona u sirovom, normalnom mlijeku pokazuju da je metoda prema Drostu najprihvatljivija, jer je precizna, relativno brza, ekonomična i ne iziskuje skupu opremu, a priprema reagenata je jednostavna.

## Literatura

- Allen, L. A. (1951): The mineral constituents and citric content of milk. **Journal of Dairy Research** (3) 1—52.
- Barry, J. H. & Rowlands, S. J. (1953): Variations in the ionic and lactose concentrations of milk. **Biochemie** 54 575—578.
- Black, A. & Vorris, L. (1934): A statistical study of the relationship between the constituents of milk. **Journal Agr. Res.** 48 1025—1032.
- Davis, J. G. (1965): Cheese. Churchill, J. A., Ltd, London.
- Ellenberger, H. B. i sur. (1950): Variations in the calcium and phosphorus contents of cow's milk. **Vet. Agr. Exp. Sta. Bull.** 556.
- Jennes, R., Patton, S. & Zeilinger, A.: Grundzüge der Milchchemie. Bayerischer Landwirtschaftsverlag, München, 1967.
- Kiermeier, F. (1964): Käseeritauglichkeit der Anlieferungsmilch. **Deutsche Molkerzeitung** 85 (21) 807.
- Lenzeit, W., Breirem, K. i sur.: Handbuch der Tierernährung, Leistungen und Ernährung. P. Parey, Hamburg, 1972.
- Mengebier, H.: Chemische Einheitsmethoden und Internationalen Standards für Milch und Milcherzeugnisse. Th. Mann, Kempten, 1969.
- Milohnoja, M. i sur. (1970): Patološki sekret i u mlijeku i njihov utjecaj na . . . . . Predlog kemijskih standarda, Beograd, 1960.
- njegovu tehnološku vrijednost. **Mljekarstvo** 20 (6) 139—142.
- Renner, E.: Mathematisch-statistische Methoden in der praktischen Verwendung. P. Parey, Berlin, 1970.
- Webb, B. M. & Johnson, A. H.: Fundamentals of dairy chemistry. AVI Publishing Company, Inc., Connecticut, 1965.

**Metoda prema Drostu:** uzorak mlijeka se prije analiziranja dobro izmiješa i temperira do 20+2°C. U erlenmajericu otpipetira se 10 ml uzorka, doda 5 ml 25% -ne HNO<sub>3</sub> p.a. i 1 ml zasićene vodene otopine NH<sub>4</sub>Fe (SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>12 H<sub>2</sub>O. Uzorak se dobro promiješa i doda 5 ml 0,1<sup>n</sup> otopine AgNO<sub>3</sub> (a<sub>1</sub>), ponovo se promiješa i odmah titrira kod difuzne svjetlosti s 0,1 n otopinom NH<sub>4</sub>CNS (a<sub>2</sub>) uz stalno miješanje. Kraj titracije označava postojana crveno-smeđa boja. Rezultat:

$$\text{mg Cl}^-/100 \text{ ml mlijeka} = (a_1 - a_2) \cdot 3,35$$

(1 ml 0,1 n otopine AgNO<sub>3</sub> odgovara 0,00355 g Cl)

---

## CIJENJENIM SURADNICIMA!

Molimo cij. suradnike časopisa »Mljekarstvo« da uz članak, otipkan s proredom u dva primjerka, redovito dostavljaju i broj svojeg žiro računa s naznakom općine, a ako ga nemaju, onda potpisanu izjavu da ne podliježu zakonskoj obvezi o otvaranju žiro računa.

Ujedno molimo suradnike, da eventualno priložene crteže izrade tušem na paus papiru.

---