

Mogućnosti utvrđivanja dodane vode i kravljeg mlijeka u kozije mlijeko

Mr. Nada VAHČIĆ, dr. Angelina PALIĆ, dr. Milana RITZ,
Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Sveučilišta u Zagrebu

Izvori znanstveni rad — Original Scientific Paper
Prispjelo: 17. 9. 1990.

UDK:637.14.639

Sažetak

Uzorci kozjeg mlijeka od individualnih proizvođača iz područja Hrvatskog Zagorja miješani su s vodom odnosno kravljim mlijekom u količini od 15, 17, 20, 25 i 34 vol. %. Model uzorcima mjerena je gustoća, viskoznost i električna provodnost. Rezultati su statistički obrađeni i uočena je linearna ovisnost varijabli.

Koeficijenti korelacije i determinacije su vrlo visoki, dok je standardna greška mala.

Riječi natuknice: kozje mlijeko, gustoća, viskoznost, električna provodnost, dodavanje kravljeg mlijeka i vode.

Uvod

Od svih prehrambenih proizvoda najlakše je krivotvoriti mlijeko mješanjem s vodom. Taj postupak ne predstavlja samo ekonomski problem nego utječe i na zdravlje konzumenata, jer se često dodaje i kontaminirana voda (Siegenthaler, 1977). Kozije mlijeko može se krivotvoriti razvodnjavanjem, ali i dodatkom kravljeg mlijeka.

Kontrola krivotvorenja nije lagana, jer na kvalitetu sirovog mlijeka utječu mnogi faktori, kao što su pasmina, ishrana, način mužnje, period laktacije i drugi.

Budući da su gustoća, viskozitet i električna provodljivost konstante mlijeka koje ukazuju na njegovu kvalitetu, određivali su ih brojni autori. Dobivene vrijednosti međusobno se razlikuju ovisno o metodama određivanja i razlikama u sastavu sirovog mlijeka.

U Tablici 1. navedeni su literaturni podaci za gustoću, viskozitet i električnu provodljivost kravljeg i kozijeg mlijeka.

Gustoća je rezultanta količine i gustoće pojedinih sastojaka mlijeka. Dodavanjem vode ona se smanjuje, ali to smanjenje nije siguran pokazatelj razvodnjavanja, jer gustoća ovisi i o drugim sastojcima, a osobito o količini masti, (Đorđević, 1987).

Viskozitet mlijeka je parametar koji ovisi o kemijskom sastavu i fizikalno-kemijskom stanju pojedinih komponenata.

Najveći je utjecaj bjelančevina i masti. Neki autori navode veliki stupanj korelacije između viskoznosti i količine bjelančevina ($r = 0,49$) odnosno masti ($r = 0,69$), (Bellmann i Ordolff, 1976).

Evidentna je i korelacija između viskoznosti i suhe tvari.

Tablica 1. Literaturni podaci o vrijednostima el. provodnosti, viskoziteta i gustoće kravljeg i kozjeg mlijeka
 Table 1. References for conductivity, viscosity and density of cow's and goat's milk

Uzorak Sample	El. provodnost Conductivity (10^{-4}Scm^{-1})	Literaturni citat Reference	Viskozi- teta Viscosity (10^{-3}Pas)	Literaturni citat Reference	Gustoća Density (g/cm^3)	Literaturni citat Reference
Kravlje mlijeko Cow's milk	46,16	Pino, 1966.	1,5—2,0	Miljković, 1984.	1,032	Stiegenthaler, 1977.
	39,0—55,0	Ihinov, 1966.	2,13	Petričić, 1984.	1,026—1,034	Vujičić, 1985.
	46,7	Roy, 1972.	1,5—2,5	Vujičić, 1985.	1,030—1,035	Miljković, 1984.
	40,0—55,0	Webb, 1974.	1,3—2,2	Dorđević, 1987.	1,028—1,035	Dorđević, 1987.
	40,0—50,0	Alais, 1975.				
	28,4—52,9	Dozet, 1977.				
Kozije mlijeko Goat's milk	36,0—40,9	Dozet, 1978.				
	45,0—60,0	Borys, 1982.				
	10,0—50,0	Vujičić, '85.				
	38,0—62,0	Dorđević, '87.				
	43,0—56,0	Pino, 1964.	1,28—1,585	Puri, 1963.	1,026—1,042	Parkash, 1968.
	40,2—49,2	Dozet, 1977.	1,10—1,278	Dole, 1956.	1,026—1,033	Chang, 1978.
62,0	Sharma, 1977.	1,2—1,22	Dozet, 1978.	1,0299—1,031	Dozet, 1978.	
36,4—48,3	Dozet, 1978.					Anifantakis, 1980.
52,0	El Alamy, 1978.					

Električna provodnost je specifična konstanta koja prvenstveno ovisi o prisutnim solima i stupnju ionizacije. Na nju najviše utječe količina natrija, kalija i klorida. Zbog toga električna provodnost može biti pokazatelj mastitisa, dodane vode, dodanih neutralizatora i količine suhe tvari (Webb, 1974; Borys, 1982).

Istraživanja u ovom radu bila su usmjerena na određivanje gustoće, viskoznosti, i električne provodnosti sirovog kozijeg i kravljeg mlijeka odnosno model uzoraka (mlijeka uz dodatak vode odnosno druge vrste mlijeka) s ciljem da se utvrdi mogućnost korištenja tih parametara u utvrđivanju krivotvorenja mlijeka.

Materijal i metode

Istraživani su uzorci sirovog kozijeg i kravljeg mlijeka te model-uzorci pripremljeni razvodnjavanjem mlijeka odnosno miješanjem kozijeg s kravljim mlijekom.

Uzorci sirovog kozijeg i kravljeg mlijeka potječu od individualnih proizvođača iz Hrvatskog Zagorja. Uzimani su od jutarnje mužnje sredinom laktacijskog razdoblja.

Istraživane su tri grupe model-uzoraka. Prva grupa pripravljena je dodavanjem pitke vode u kravlje mlijeko u količini od 15, 17, 20, 25 i 34 vol. %. Druga grupa model uzoraka pripravljena je dodavanjem iste količine pitke vode u kozije mlijeko. Treća grupa model uzoraka pripravljena je dodavanjem kravljeg u kozije mlijeko u količini od 15, 17, 20, 25 i 34 vol. %.

Svim uzorcima određena je gustoća, viskozitet i električna provodnost.

Relativna gustoća mjerena je piknometrom. Vodljivost je izmjerena konduktometrom »Iskra« s nikalnim elektrodama, a viskoznost je određena kapilarnim viskozimetrom.

Sva mjerenja provedena su u uvjetima temperature 20°C. Rezultati su statistički obrađeni na računaru »Commodore 64« (Đakonov, 1987; Andersen, 1984).

Rezultati i diskusija

Rezultati istraživanja prikazani su u tablicama 2, 3 i 4., a predstavljaju srednju vrijednost tri paralelna određivanja.

Tablica 2. Rezultati određivanja gustoće, viskoznosti i električne provodnosti za uzorke sirovog kravljeg mlijeka, kao i za model-uzorke grupe s obzirom na stupanj razvodnjavanja.

Table 2. Analysis data of density, viscosity and conductivity for raw cow's milk sample and model samples (1st group) respectively

Dodana voda Added water (vol. %)	Gustoća Density (g cm ⁻³)	Viskoznost Viscosity (10 ⁻³ Pas)	El. provodnost Conductivity (10 ⁻⁴ S cm ⁻¹)
0	1,0279	1,5322	52,0
15	1,0244	1,3640	45,0
17	1,0230	1,3187	44,0
20	1,0223	1,2705	43,5
25	1,0179	1,2293	43,0
34	1,0179	1,1860	40,0

Tablica 3. Rezultati određivanja gustoće, viskoznosti i električne provodnosti za uzorke sirovog kozijeg mlijeka, kao i za model-uzorke druge grupe s obzirom na stupanj razvodnjavanja.

Table 3. Analysis data of density, viscosity and conductivity for raw goat's milk samples and model samples (2nd group) respectively

Dodana voda Added water (vol. %)	Gustoća Density (g cm ⁻³)	Viskoznost Viscosity (10 ⁻³ Pas)	El. provodnost Conductivity (10 ⁻⁴ S cm ⁻¹)
0	1,0284	1,3847	58,0
15	1,0258	1,2506	52,0
17	1,0250	1,2172	51,0
20	1,0224	1,1655	50,0
25	1,0212	1,1157	48,0
34	1,0180	1,0154	44,5

Tablica 3. Rezultati određivanja gustoće, viskoznosti i električne provodnosti za uzorke sirovog kozijeg mlijeka, kao i za model-uzorke druge grupe s obzirom na stupanj razvodnjavanja.

Table 3. Analysis data of density, viscosity and conductivity for raw goat's milk samples and model samples (2nd group) respectively

Vrijednost za gustoću, viskoznost i električnu provodnost sirovog kravljeg mlijeka i kozijeg mlijeka u skladu su s literaturnim podacima, što ukazuje na činjenicu da je istraživano kvalitetno mlijeko.

U istraživanim model-uzorcima vrijednosti svih parametara se mijenjaju. Gustoća od početne 1,0279 g/cm³ za kravlje odnosno 1,0284 g/cm³ za kozije mlijeko linearno se smanjuje, a u model-uzorku s 34 vol. % dodane vode poprimila je vrijednost 1,0179 g/cm³ odnosno 1,0180 g/cm³.

Viskoznost od početne vrijednosti 1,5322 10⁻³ Pas mijenja se od 1,1860 10⁻³ Pas u model-uzorku s 34 vol. % dodane vode za kravlje mlijeko odnosno od 1,3847 10⁻³ Pas na 1,0154 10⁻³ Pas za kozije mlijeko.

Električna provodnost od početne vrijednosti 52 · 10⁻⁴ S/cm smanjuje se na 40 · 10⁻⁴ S/cm u model uzorku s 34 vol. % dodane vode za kravlje mlijeko, od 58 · 10⁻⁴ na 44,5 · 10⁻⁴ S/cm za kozije mlijeko.

Navedeni rezultati pokazuju da razvodnjavanje kravljeg odnosno kozijeg mlijeka ima za posljedicu smanjivanje istraživanih fizikalno-kemijskih parametara.

Uočena je linearna ovisnost između parametara i stupnja razrjeđivanja koja se može izraziti jednadžbom regresije tipa:

$$y = a + bx, \text{ gdje je:}$$

x — stupanj razrjeđenja (nezavisna varijabla)

y — gustoća, viskoznost odnosno električna provodnost (zavisna varijabla)

a — odsječak na ordinati

b — koeficijent smjera pravca

Primjenom tehnike najmanjih kvadrata izračunate su jednadžbe pravca, određeni koeficijenti korelacije (r), determinacije (R^2) i standardne greške izračunatih pravaca (S.E.). Rezultati su navedeni u Tablici 5.

Koeficijenti korelacije izrazito su visoki, što znači da vrijednost varijabli u potpunosti zadovoljavaju izračunate jednadžbe. Isto se vidi i iz koeficijenta determinacije tj. efikasnost izračunatih jednadžbi također je visoka. Standardne greške izračunatih jednadžbi regresije su male, iz čega se može zaključiti da je primjena linearnih jednadžbi opravdana za utvrđivanje funkcionalnih odnosa naših varijabli.

Tablica 4. Rezultati određivanja gustoće, viskoznosti i električne provodnosti za uzorke sirovog kozijeg mlijeka, kao i za model-uzorke (treća grupa) kozijeg uz dodatak kravljeg mlijeka.

Table 4. Analysis data of density, viscosity and conductivity for raw goat's milk samples and model samples (3th group) respectively

Dodano kravlje mlijeko Added cow's milk (vol. %)	Gustoća Density (g cm ⁻³)	Viskoznost Viscosity (10 ⁻³ Pas)	El. provodnost Conductivity (10 ⁻⁴ S cm ⁻¹)
0	1,0284	1,38468	58
15	1,0286	1,43697	57
17	1,0292	1,46196	57
20	1,0296	1,48089	57
25	1,0298	1,50443	57
34	1,0302	1,51896	57

U Tablici 4 navedene su vrijednosti za gustoću, viskoznost i električnu provodnost za sirovo kozije mlijeko i model-uzorke treće grupe.

Dodavanjem sirovog kravljeg mlijeka uzorku kozijeg mlijeka dolazi do porasta gustoće, što uvjetuje i porast viskoznosti. Rast je linearan, stupanj korelacije $r = 0,93$ (Tablica 5). Pritom treba naglasiti da je gustoća sirovog kravljeg mlijeka koje je korišteno za pripremu model-uzorka treće grupe, iznosila 1,0305 g/cm³, a viskoznost 1,5377 10⁻³ Pas.

Rezultati električne provodnosti pokazuju da se ona u model-uzorcima grupe tri gotovo i ne mijenja za razliku od model-uzoraka prve i druge grupe. Dodavanjem vode mijenja se količina suhe tvari, kao i stupanj disocijacije te dolazi do opadanja provodnosti. Električna provodnost vode manja je od provodnosti mlijeka.

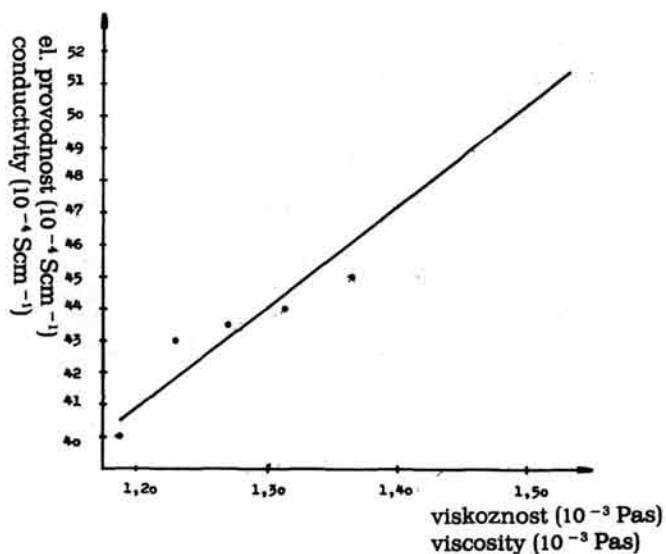
Budući da postoji ovisnost između viskoznosti i električne provodnosti s obzirom na stupanj razvodnjavanja kako kravljeg tako i kozijeg mlijeka, grafički su prikazani odnosi između tih dvaju parametara.

Na slici 1 prikazana je korelacija viskoznosti i provodnosti za sve istraživane uzorke kravljeg mlijeka uz dodatak vode, a na slici 2 ta ista korelacija za sve istraživane uzorke kozijeg mlijeka uz dodatak vode.

U svim uzorcima uočena je linearna ovisnost varijabli (x = viskoznost, y = provodnost), te su tehnikom najmanjih kvadrata izračunate jednadžbe regresije prvog reda. Za uzorke prve grupe dobivena je jednadžba pravca $y = 2,65869 + 31,84687x$. Koeficijent determinacije (R^2) je 0,95509, koeficijent korelacije (r) 0,9773, a standardna greška izračunate jednadžbe (S.E.) je 0,9487. Za

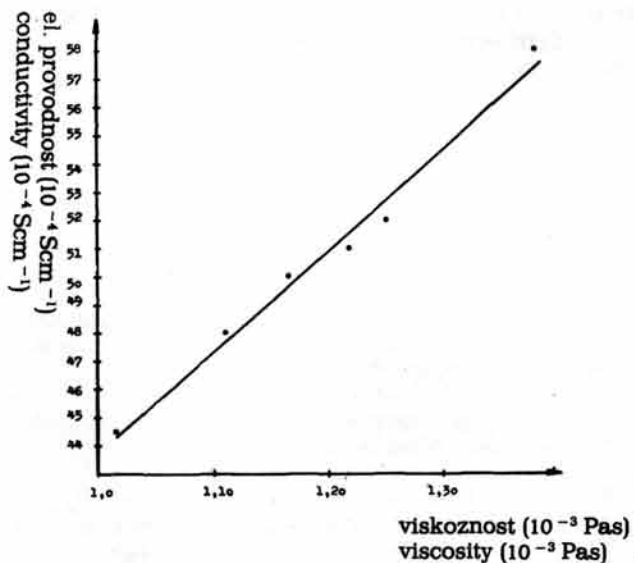
Tablica 5. Rezultati statističke obrade jednadžbi regresije
Table 5. Statistical evaluation data of regression equations

Parametar Parameter Zavisna varijabla (y) Dependent variable (y)	Model uzorci Model samples Nezavisna varijabla (x) Independent variable (x)	Jednadžba regresije Regression equation	Koeficijent determinacije Coefficient of determination	Koeficijent korelacije Coefficient of correlation	Standardna greška Standard error of estimate
Viskoznost Viscosity	1. grupa 1 st group	$y = 1,51 - 0,01x$	0,958	- 0,979	0,0279
	2. grupa 2 nd group	$y = 1,396 - 0,011x$	0,990	- 0,995	0,0137
	3. grupa 3 rd group	$y = 1,387 + 0,004x$	0,953	0,976	0,0118
Provodnost Conductivity	1. grupa 1 st group	$y = 50,95 - 0,344x$	0,947	- 0,973	1,0300
	2. grupa 2 nd group	$y = 57,93 - 0,397x$	0,999	- 0,999	0,0985
Gustoća Density	1. grupa 1 st group	$y = 1,028 - 0,00029x$	0,983	- 0,992	0,0005
	2. grupa 2 nd group	$y = 1,029 - 0,00032x$	0,961	- 0,980	0,0008
	3. grupa 3 rd group	$y = 1,028 - 0,000057x$	0,963	0,930	0,0003



Slika 1. Korelacija viskoznosti i električne provodnosti u uzorcima kravljeg mlijeka uz dodatak vode

Picture 1. Correlation between viscosity and conductivity in cow's milk samples with added water



Slika 2. Korelacija viskoznosti i električne provodnosti u uzorcima kozijeg mlijeka uz dodatak vode

Picture 2. Correlation between viscosity and conductivity in goat's milk samples with added water

uzorke kozijeg mlijeka uz dodatak vode (model-uzorci druge grupe) jednažba glasi $y = 8,1606 + 35,1903 x$ ($R^2 = 0,9883$, $r = 0,9941$, S.E. = 0,2705).

Dobiveni rezultati za koeficijente korelacije i determinacije su visoki i ukazuju na opravdanost upotrebe linearnih jednažbi.

Zaključak

Rezultati pokazuju linearnu ovisnost gustoće, viskoznosti i električne provodnosti o količini dodane vode u kravlje odnosno kozije mlijeko.

Linearna ovisnost utvrđena je također između gustoće i viskoznosti s obzirom na količinu dodanog kravljeg mlijeka u kozije mlijeko.

Na temelju dobivenih rezultata na navedenim model-uzorcima i statističke interpretacije može se zaključiti da istraživani parametri mogu poslužiti kao pokazatelji stupnja krivotvorenja kozijeg odnosno kravljeg mlijeka.

POSSIBILITIES FOR DETERMINATION OF ADDED WATER AND COW'S MILK TO GOATS MILK

Summary

Goat's milk samples taken on farms of individual producers in north-west Croatia were diluted with water and cow's milk up to 15, 17, 20, 25 and 34 vol. %. Density, viscosity and electrical conductivity of these model samples were determined. Results were statistically interpreted and linear regression established. Coefficient of correlation and coefficient of determination were very high and standard error of estimate was very low.

Additional index words: goat's milk, density, viscosity, electrical conductivity, dilution wjth cow's milk and water.

Literatura

- ALAIS, C., (1975): Science du lait, Paris.
- ANDERSEN, A., ZIRPEL, M.: Die Programmierpraxis der technishennaturwissenschaftlichen Taschenrechner. »Franzis-Verlag GmbH, München, 1984.
- ANIFANTAKIS, E. M., KANDARAKIS, J. G. (1980): *Milchwissenschaft* 35, 657—62.
- BALLAMNN, H., ORDOLFF, D. (1986): *Milchwissenschaft* 41, 27—29.
- BORYS, A., PIECZONKA, W., SLAWNIAK, S. (1982): *Preglod Mleczarski* 31, 10—12.
- CHANG, J. I., KIM, Y. K. (1978): *Korean Journal of Animal Science* 20, 207—212.
- DOZET, N. (1977): *Mljekarstvo* 27, 59—62.
- DOZET, N. (1978): *Mljekarstvo* 28, 99—104.
- ĐAKONOV, V. P.: Spravočnik po algoritmam i programam na jazike BASIC dlja personalnih E.V.M. »Nauka«, Moskva, 1987.
- DORĐEVIĆ, J. (1987): Mleko, Naučna knjiga, Beograd.
- IHINOV, G. S. (1966): Biohimija moloka, Moskva.
- MILJKOVIĆ, V. (1984): Higijena i tehnologija mleka, Naučna knjiga, Beograd.
- PARKASH, S., JENNESS, R. (1968): *Dairy Science Abstract* 30, 67—87.
- PETRIČIĆ, A. (1984): Konzumno i fermentirano mlijeko, Udruženje mljekarskih radnika RH, Zagreb.
- ROY, N. K. (1972): *Milchwissenschaft* 27, 634—637.
- SIEGENTHALER, E. J. SCHULTHESS, W. (1977): *Milchwissenschaft* 32, 468—470.
- VUJIČIĆ, F. (1985): Mlekarstvo I deo, Naučna knjiga, Beograd.
- WEBB, B., JOHNSON, A., ALFORD, J. (1974): *Fundamentals of Dairy Chemistry*, The AVI Publishing Comp., Westport, Connecticut.