

# STANDARDIZACIJA KONTROLNIH LABORATORIJSKIH METODA U MLJEKARSTVU – ODREĐIVANJE KOLIČINE SUHE TVARI U MLIJEKU

Tatjana SLANOVEC, A. ARSOV, Š. PLANKAR, S. GLAVAN  
Biotehniška fakulteta, Ljubljana

## UVOD

Suha tvar, odnosno suha tvar bez masti mlijeka, potonju dobivamo računskim putem iz analitičkih podataka, značajne su za kvalitetu mlijeka, za randman mlječnih proizvoda, a u mnogim zemljama predstavljaju i osnovu za cijenu mlijeka. Našim **Pravilnikom** (1970) propisana je donja granica 8,5% suhe tvari bez masti za normalno mlijeko, a izračunava se pomoću Fleischmannove formule.

Analitičku problematiku u vezi navedenih sastojaka spominju i **Dorđević** i **Carić** (1973). Pridonos traženju odgovarajuće analitičke metode je i predloženi rad.

## PROBLEM

Suhu tvar mlijeka predstavljaju svi njegovi sastojci osim vode i plinova. Na njezinu količinu utječu mnogobrojni činioci pa je više manje varijabilna. Pravilnikom propisana minimalna količina suhe tvari bez masti mlijeka iziskuje izbor adekvatne analitičke metodike određivanja, jer se rezultati različitih analiza međusobno razlikuju.

Uspoređivanjem rezultata četiri odabrane metode, željeli smo precizirati referensnu metodu i direktni rutinski postupak, te verificirati izračunavanje suhe tvari bez masti po Fleischmann-ovoj formuli.

## LITERATURA

**Dozet, Stanišić, Sumenić** (1973) uspoređivali su rezultate direktnog određivanja suhe tvari sa Ultra-X-vagom i izračunavanje prema Fleischmannu. Ustanovili su da su difference između aritmetičkih srednjih vrijednosti slučajne ali su rezultati analiza po Fleischmann-u viši. U vezi s problematikom u našem ogledu testiranih analitičkih postupaka dajemo nalaze slijedećih autora. **Mengebier** (1969) podvlači činjenicu da je kod podataka za količinu suhe tvari neophodno dati i metodu kojom je rezultat dobijen. Obavezna je ista metoda kod stajskog i sumnjivog uzorka; pribor mora da bude baždaren. Prema

<sup>1</sup> Temu financirao je Sklad Borisa Kidriča, Ljubljana, 1973.

**Schulzu** (1965) odstupaju rezultati kod gravimetrijskog određivanja suhe tvari u čašicama, kod jednog analitičara za  $\pm 0.06\%$ , dok kod dva analitičara za  $\pm 0.1\%$ . Kod metode s alu-folijom u prvom primjeru za  $\pm 0.025\%$  dok u drugom za  $\pm 0.035\%$ . Isti autor je dalje ustanovio da su rezultati dobiveni metodom s alu-folijom za  $0.01\%$  niži od rezultata gravimetrijske metode sa čašicom. Prema **Roeder-u** (1954) upotrebljivost Fleischmannove formule je ograničena. Preračunavanja se vrše ograničenim proizvodnim područjima prilagođenim formulama npr. prema **Koestler-u** i **Loetscher-u** (1927), **Richmond-u** (1953), **Bačiću** i **Vujičiću** (1970), **Herz-Henkel-u** (1969) itd. U vezi s indirektnim računskim određivanjem količine suhe tvari ustanovili su **Mumm** i **Liebold** (1962) da su izračunate vrijednosti u prosjeku za  $0,3\%$  više od analitičkih. Prema **Mengebier-u** (1969) su rezultati dobiveni internacionalnom metodom FIL/IDF-21 za  $0,2$  do  $0,5\%$  niži od izračunatih. Razlike u rezultatima gravimetrijskih i računskih postupaka navode između ostalih i **House**, **Prim** i **Smellie** (1970). **Kiermeier** i **Lechner-ova** (1973), tvrde da je potrebno računati kod preračunavanja sa  $\pm 0,318\%$  griješkom zbog varijabilnosti specifične težine, netočnosti aerometara, individualnih griješaka kod očitovanja temperature i laktodenzimetrijskih stupnjeva i sl.

## MATERIJAL I METODIKA

Kako bi ustanovili eventualne razlike kod određivanja količine suhe tvari u sirovom i konzumnom mlijeku, uključili smo ogled oba tipa. Istim metodama analizirali smo 30 uzoraka svježeg sirovog mlijeka, uzetog s rampe mljekare i 30 uzoraka konzumnog mlijeka (Tetra pak). Uzimanje uzoraka odgovalo je propisima FIL/IDV/IMV-2 standarda (1958). Ukupno je izvedeno 300 analiza po jednom tipu mlijeka.

Odabrana metodika temelji na direktnom (Internacionalni standard FIL/IDF 21 (1962) — metoda A, gravimetrijska metoda prema Mumm-u (1970) — metoda B, metoda na alu-foliji (1970) — metoda C) i indirektnom (izračunavanju po Fleischmann-u — metoda D) određivanju količine suhe tvari u mlijeku. Specifična težina ustanovljena je areometrom po Quevennu (15/15) i  $\%$  masti Milko Testerom MK II. Primjenjena je Fleischmannova formula

$$\% \text{ ST} = 1.2 \text{ m} + 2.665 \frac{100 \text{ s} - 100}{\text{s}}$$

Analize vršene su u paralelnim probama. Metodika biometrijske obrade podataka uzeta je prema **Snedecor-u** (1971), **Renner-u** (1970) i **Mudri** (1958), a pratila je preciznost i reproduktivnost rezultata i ekonomičnost i primjenljivost postupaka u našoj praksi.

## REZULTATI I DISKUSIJA

### Direktne metode

Kod određivanja količine suhe tvari u sirovom mlijeku pokazali su analiza varijance i F test da je kod graničnih vrijednosti 2 i 27 stupnjeva

$$\text{slobode } F \frac{2;27}{0.05} = 3.35 \text{ i } F = 5.89, \text{ izračunati } F = 4.589^*.$$

$$\text{slobode } F \frac{2;27}{0.01} = 3.35 \text{ i } F = 5.89, \text{ izračunati } F = 4.589^*.$$

tatima direktnih metoda signifikantne su kod  $P = 0.05$ . t-testom potvrđena je signifikantnost razlika u rezultatima između internacionalne (A) i metode na alu-foliji (C) sa  $d\bar{X} = 0.498^{**}$ , kao i između gravimetrijske metode (B) i metode na alu-foliji (C) sa  $d\bar{X} = 0.571^{**}$ . Diferenca srednjih vrijednosti nije bila signifikantna kod uspoređivanja rezultata metoda A i B ( $d\bar{X} = 0.073$ ).

između rezultata navedenih metoda samo slučajne razlike sa  $F \frac{2;58}{0.01} = 4.99$ ,

Matematička obrada analognih podataka za konzumno mlijeko pokazala je  $F = 4.45$ . Nesignifikantnost diferencija srednjih vrijednosti potvrdio je u tom slučaju i modificirani Turkey-ev test. Navedeno prikazuje za oba tipa mlijeka tablica 1.

TABLICA 1 Diferencije srednjih vrijednosti — sadržina suhe tvari u sirovom i konzumnom mlijeku

Metoda	Sirovo mlijeko			Konzumno mlijeko		
	$\bar{X}$	$\bar{X}-C$	$\bar{X}-A$	$\bar{X}$	$\bar{X}-C$	$\bar{X}-A$
Gravimetrijska, Mumm-B	12.452	0.571**	0.073	11.916	0.041	0.008
Internacionalna, IDF 21-A	12.379	0.498**		11.907	0.032	
Alu-folija-C	11.881			11.875		

Reproduktivnost rezultata pojedinih metoda prikazuju relativna i absolutna standardna devijacija. U tablici 2 prikazani elementi varijabilnosti pokazuju da kod sirovog mlijeka nisu bile ustanovljene razlike između A i B, dok je metoda C u tom slučaju bila manje precizna. Kod određivanja količine suhe tvari u konzumnom mlijeku ustanovljena je najbolja reproduktivnost rezultata kod metoda A, na drugom mjestu nalazi se metoda B, dok na posljednjem metoda C.

Najmanja griješka u radu s paralelnim probama utvrđena je kod sirovog mlijeka kod metode B ( $s = \pm 0.075$ ) dok nešto viša kod metode A ( $s = \pm 0.102$ ) i metode B ( $s = \pm 0.109$ ). Kod konzumnog mlijeka bile su griješke u radu sa dvije paralelne probe kod pojedinih metoda slijedeće: kod metode A ( $s = \pm 0.0424$ ), kod metode C ( $s = \pm 0.0449$ ) i kod metode B ( $s = \pm 0.1225$ ).

#### Izračunavanje (Fleischmann)

Provera izračunavanja (metoda D) količine suhe tvari u odnosu na gravimetrijske emtode vršena je metodom parova. Kod oba tipa mlijeka potvrdio je t-test signifikantna odstupanja u rezultatima testiranih postupaka. Tablica 3 prikazuje izračunate vrijednosti iz kojih se može razabrati da su bile kod sirovog mlijeka izračunate vrijednosti za 0.23% više od rezultata dobivenih internacionalnom metodom i za 0.25% više od rezultata gravimetrijske metode prema Mumm. Analogni rezultati u konzumnom mlijeku bili su viši za 0.34% odnosno za 0.33%.

TABLICA 2 Reproductivnost rezultata

Metode	Sirovo mlijeko			Konzumno mlijeko		
	A	B	C	A	B	C
n	10	10	10	10	10	10
$\Sigma X$	123.197	124.340	114.695	115.830	116.830	177.981
X	12.320	12.434	11.470	11.907	11.916	11.875
$\Sigma d^2$	0.0820	0.0828	0.0828	0.0164	0.0524	0.0728
S <sub>abs</sub>	0.095	0.096	0.096	0.043	0.077	0.090
S <sub>rel</sub>	0.77%	0.77%	0.85%	0.37%	0.66%	0.76%

TABLICA 3 Elementi izračuna metode parova za rezultate određivanja količine suhe tvari u sirovom i konzumnom mlijeku: Internacionalni standard (A) — Fleischmann (D) — Gravimetrijska metoda, Mumm (B)

Metode	Sirovo mlijeko				Konzumno mlijeko			
	A : D		B : D		A : D		B : D	
n	30	30	30	30	30	30	30	30
$\Sigma X$	371.363	374.080	373.546	374.080	357.221	367.440	357.466	367.440
X	12.379	12.469	12.452	12.469	11.907	12.248	11.915	12.248
$\Sigma \frac{D}{D}$	6.897		7.566		10.199		9.868	
$\frac{D}{D}$	0.23		0.25		0.34		0.33	
$\Sigma d^2$	1.9703				3.8558		3.0698	
S <sub>D</sub>	0.0476		3.0604		0.0663		0.0593	
S	0.2607		0.3311		0.3646		0.3253	
t	4.830**		4.176**		5.130**		5.530**	
t <sup>1%</sup> = 2.04					t <sub>0.01</sub> <sup>29</sup> = 2.76			
t <sup>5%</sup> = 2.75								

## ZAKLJUČAK

Egzaktnu količinu suhe tvari u sirovom i konzumnom mlijeku može se odrediti samo gravimetrijskom metodom, kod čega dajemo prednost referencijski internacionalnoj metodi (A). Za rutinsko određivanje sadržine suhe tvari kod svakodnevne kontrole konzumnog mlijeka dolazi u obzir i metoda na alufoliji. Iako manje točna posjeduje određena preimućstva (jeftina, jednostavna, brza) i daje orijentacione podatke. Izračunavanje količine suhe tvari po općoj Fleischmannovoj formuli prema dobivenim rezultatima nije dovoljno precizno.

## Literatura:

1. Dozet, N., Stanišić, M., Sumenić, S. (1973): Suha materija mlijeka ispitivana komparativnim metodama, V. Jug. međunarodni simpozij »Suvremena proizvodnja i prerada mlijeka, Portorož, 55—62
2. Đorđević, J., Carić, M. (1973): Kriteriumi kontrole kvalitete mleka i mlečnih proizvoda. Hrana i ishrana, XIV, 1—2, 73—80

3. House, M. A., Pim, F. B., Smellie, T. J. (1970): Jahreszeitliche Schwankungen in den Eizelbestandteilen von Sammelmilch. International Dairy Congress, XVIII, Sydney, B 1D, 672
4. Koestler, G., Loertscher (1927): Landw. Jahrbuch d. Schweiz, 822 (citat Roeder 1954)
5. Kiermeier, F., Lechner, E. (1973): Milch und Milcherzeugnisse. P. Parey, Berlin
6. Mengebier, H. (1969): Chemische Einheitsmethoden und Internationale Standards für Milch und Milcherzeugnisse. Th. Mann, Hildesheim
7. Mudra, A. (1958): Statistische Methoden für Landwirtschaftliche Versuche. P. Parey, Berlin
8. Mumm, H., Liebold, M. (1962): Beitrag zur Berechnung der Fettfreien Trockenmasse von Milch. Molkerei u. Käserei Zeitung, 13 50, 1786—1788
9. Mumm, H. i sur. (1970): Untersuchung von Milch, Milcherzeugnissen und Molkereihilfsstoffen. Band VI, 3. izdanje, Neuman, Darmstadt
10. Mrvoš, N. (1970): Pravilnik o kvalitetu mleka i proizvoda od mleka, sirila i mlekarskih kultura, sladoleda i praška za sladoled, jaja i proizvoda od jaja. Privredni pregled, Beograd
11. Renner, E. (1970): Matematisch-statistische Methoden in der praktischen Anwendung. P. Parey, Berlin
12. Roeder, G. (1954): Grundzüge der Milchwirtschaft und des Molkereiwesens. P. Parey, Berlin
13. Schulz M. E., Voss, E. (1965): Das grosse Molkerei Lexikon. 4. izdanje, Volkswirtschaftlicher Verlag, Kempten
14. Snedecor, G. W. (1971): Statistical methods. Vuk Karadić, Beograd
15. Vujičić, I. (1972): Mleko (biohemija, dobijanje, higijena, sirovina). Poljoprivredni fakultet, Novi Sad.