

## Željezo u sirovom, pasteriziranom i steriliziranom mlijeku (Iron Content in Raw, Pasteurized and Sterilized Milk)

Mr. Nada VAHČIĆ, dr. Milana RITZ, dr. Angelina PALIĆ,  
Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Zagreb

Izvorni znanstveni rad — Original Scientific Paper

UDK:637.141.3

Prispjelo: 10. 4. 1989.

### Sažetak

Tokom dvije kalendarske godine određivana je količina željeza u sirovom, pasteriziranom i steriliziranom mlijeku spektrofotometrijskom metodom s 2,2-bipiridinom kao reagensom. Uzorci sirovog mlijeka uzimani su iz tri sabirne stanice na području Hrvatskog Zagorja i iz autocisterne koja sakuplja mlijeko iz svih sabirnih stanica toga kraja. Analizirani su i uzorci pasteriziranog i steriliziranog mlijeka namijenjenog trgovačkoj mreži.

Rezultati analize (ukupno 288 uzoraka) pokazali su da se količina željeza u mlijeku kreće od 9,48 do 70,35  $\mu\text{g}/100\text{ ml}$ .

Analiza varijance je pokazala da nema signifikantne razlike u količini željeza u uzorcima sirovog, pasteriziranog i steriliziranog mlijeka. Signifikantan je utjecaj sezona, tj. godišnjih doba na količinu željeza u mlijeku.

### Summary

A two-year study of raw, pasteurized and sterilized milk was conducted. Spectrophotometric method for determination of iron content in all milk samples was used. Samples for analysis were taken from the milk collecting stations of the Northwest Croatia as well as from milk transportation tank of the same area. Pasteurized and sterilized milk samples from market were analysed too.

The results of 288 analysed samples have shown that the iron content was from 9,48 to 70,35  $\mu\text{g}/100\text{ ml}$ .

Analysis of variance showed that there was no significant difference between iron content in raw, pasteurized and sterilized milk samples. There was significant seasonal influence on iron content in milk.

### Uvod

Mlijeko i mliječni proizvodi u pravilu sadrže razmjerno male količine željeza. Željezo mora biti prisutno, jer je jedan od bitnih sastojaka u mlijeku, ali ako količina željeza prijeđe određenu granicu, može biti i otrovno. Prema propisima »Joint Expert Committee on food additives and contaminants«, najveća dopuštena dnevna doza željeza iznosi 0,8 mg/l kg tjelesne težine (A v i g d o r, 1987.). Prisutnost veće količine željeza u mlijeku i mliječnim proizvodima nepovoljno utječe i na senzorska svojstva i na tokove kemijskih reakcija.

Željezo u mlijeku ubrzava oksidaciju lipida te uzrokuje »mastan okus« mlijeka. U količinama većim od 5 mg/ml izaziva sivilo mlijeka, a kasnije posivi i sir proizveden od tog mlijeka (A m m e r m a n, 1970.).

Količina željeza u mlijeku varira zbog različitih činilaca kao što su pašmina krave, njeno opće zdravstveno stanje i stanje mliječne žlijezde (K o n, C o w i e, 1961.), stadij laktacije (U n n i k r i s h n a n, R a o 1977.), tehnološki postupci i materijal kontejnera u kojima se mlijeko prikuplja, prevozi i skladišti (U n d e r w o o d, 1971.).

Mnogi su autori različitim metodama određivali željezo u mlijeku, među kojima je upotrebljena i novija tehnika atomske apsorpcione spektrofotometrije uz upotrebu grafitne kivete (J ö n s s o n, 1976.; M u z z a r e l l i, E u g e n i, T a n f a n i, 1983.). Količina željeza u tim istraživanjima kretala se od 0,093 do 3,7 mg/l.

Količina željeza u uzorcima pasteriziranog mlijeka na zagrebačkom tržištu bila je određivana i ranije. Rezultati su pokazali da se ona u prosjeku kreće oko 58  $\mu\text{g}/100\text{ g}$  te da nema značajne razlike u količini željeza u toku pojedinih mjeseci (M i l e t i ć, 1979.). Američki znanstvenici navode količine od 0,2 do 1,51 mg/l željeza u uzorcima mlijeka iz trgovina širom SAD. Oni utvrđuju i značajne razlike u količini željeza između pojedinih mjeseci i geografskih područja. Prema njihovim istraživanjima, željeza je u mlijeku bilo najviše u lipnju, a najmanje od kolovoza do travnja (M u r t h y, R h e a, P e e l e r, 1972.). Istraživanja utjecaja godišnjih doba na količinu željeza u mlijeku i maslacu ukazuju da su veće količine željeza i u pasteriziranom i u sirovom mlijeku prisutne u studenom (0,298 odnosno 0,300  $\mu\text{g}/\text{ml}$ ), a manje u srpnju (0,203 odnosno 0,180  $\mu\text{g}/\text{ml}$ ) (M u r p h y, H e a d o n, D o w n e y, 1977.).

Razmjerno je malo podataka o količini prisutnih mikroelemenata u mlijeku proizvedenom u našoj zemlji. Ovaj rad je doprinos određivanju željeza u sirovom i tehnološki obrađenom mlijeku. Tokom dvije godine pratila se količina željeza u pasteriziranom i steriliziranom mlijeku Zagrebačke mljekare, te u sirovom mlijeku iz šire zagrebačke regije.

### Materijal i metode rada

Količina željeza određivala se u sirovom, pasteriziranom i steriliziranom mlijeku. Uzorci su se nabavljali svakog mjeseca tijekom dvije godine. Uzorci sirovog mlijeka uzimani su iz tri sabirne stanice ( $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$ ) s područja Hrvatskog Zagorja i iz autocisterne ( $S_A$ ) koja prikuplja mlijeko iz svih sabirnih stanica toga kraja.

Istraživani su bili i uzorci pasteriziranog mlijeka u polietilenskim vrećicama (PM) od 1 litre te uzorci steriliziranog mlijeka (SM) u tetrapaku od 0,5 litre, namijenjenog trgovačkoj mreži. Uzorci pasteriziranog i steriliziranog mlijeka uzimali su se u mljekari, pri čemu se nastojalo da budu iz onog tanka u koji je bilo pretočeno sirovo mlijeko iz određene regije Hrvatskog Zagorja.

U svim uzorcima količina željeza određena je spektrofotometrijskom metodom s 2,2-bipiridinom kao reagensom, prema postupku »Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists (1975).« Rezultati analiza statistički su obrađeni.

**Tablica 1. Količina željeza ( $\mu\text{g}/100\text{ ml}$ ) u uzorcima sirovog mlijeka iz sabirnih stanica tijekom istraživnog perioda**  
**Table 1. Iron Content ( $\mu\text{g}/100\text{ ml}$ ) in Raw Milk Samples from Milk Collecting Stations During Investigation Period**

Uzroci sirovog mlijeka Raw Milk Samples	Godina istraživanja Year of Investigation	M J E S E C I M O N T H S											
		XI	XII	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
S <sub>1</sub>	I	32,50	49,03	15,20	27,50	33,93	31,33	21,45	22,49	30,29	47,98	9,48	24,57
	II	16,24	26,65	42,26	23,96	19,37	62,55	34,97	50,06	36,53	44,34	49,54	26,25
S <sub>2</sub>	I	26,25	31,33	17,28	48,50	53,18	15,72	24,05	36,53	40,70	44,34	16,76	26,65
	II	13,12	19,36	15,72	70,35	37,06	42,26	43,30	29,77	59,95	34,45	41,74	49,02
S <sub>3</sub>	I	35,00	29,25	17,20	25,00	41,74	17,80	19,89	35,49	41,22	49,02	14,68	28,73
	II	21,45	14,16	20,41	29,77	19,80	34,97	51,36	28,73	55,79	38,10	44,85	49,54

### Rezultati

Rezultati istraživanja prikazani su u tablicama 1, 2, 3 i 4 te na slici 1.

U tablici 1 date su količine željeza ( $\mu\text{g}/100\text{ ml}$ ) u uzorcima sirovog mlijeka  $S_1$ ,  $S_2$  i  $S_3$ , pri čemu je svaki uzorak iz jedne sabirne stanice istraživanog područja.

Tokom 24 mjeseca u uzorku  $S_1$  količina željeza kretala se u rasponu od 9,48 do 62,55 s prosječnom vrijednosti 32,63  $\mu\text{g}/100\text{ ml}$  i st. dev. 13,10. Za uzorak  $S_2$  te su se vrijednosti kretale od 13,12 do 70,35 s prosječnom vrijednosti 34,89  $\mu\text{g}/100\text{ ml}$  i st. dev. 15,17. Za uzorak  $S_3$  najmanja vrijednost iznosila je 14,16, najveća 55,79, a prosječna 31,83  $\mu\text{g}/100\text{ ml}$  i st. dev. 12,53.

Rezultati pokazuju da su najviše količine zabilježene u ljetnim mjesecima. Analizom varijance matematički je dokazano da nema značajnih razlika u količini željeza između uzoraka  $S_1$ ,  $S_2$  i  $S_3$ , postoji visoko signifikantan utjecaj godišnjih doba na količinu željeza u mlijeku. Rezultati navedene analize varijance prikazani su u tablici 2.

**Tablica 2. Analiza varijance podataka za količine željeza u uzorcima sirovog mlijeka**  
**Table 2. Analysis of the Variance for Iron Content in Raw Milk Samples**

Izvor varijacija Source of Variation	Stupnjevi slobode Degrees of Freedom	SS	MS	F
Između uzoraka Between Samples	2	29,3460	14,6730	2,0673
Između sezona Between Seasons	3	535,4422	178,4807	25,1466
Analitička greška Analytical Error	6	42,5355	7,0976	
UKUPNO TOTAL	11	607,3737		

$$F_{0,05} (2/6) = 5,14$$

$$F_{0,05} (3/6) = 4,76$$

U tablici 3 prikazani su rezultati dobiveni određivanjem željeza u sirovom ( $S_a$ ), pasteriziranom (PM) i steriliziranom (SM) mlijeku. Oznaka  $\bar{S}$  odnosi se na prosječnu vrijednost iz tri sabirne stanice ( $S_1$ ,  $S_2$  i  $S_3$ ). Prosječna vrijednost za sirovo mlijeko ( $\bar{S}$ ) iznosi 33,12  $\mu\text{g}/100\text{ ml}$ , najmanja 13,64, a najviša 55,27  $\mu\text{g}/100\text{ ml}$  sa st. dev. 11,71.

Uzorci sirovog mlijeka iz autocisterne ( $S_a$ ) sadržavali su željezo u rasponu od 12,60 do 57,00  $\mu\text{g}/100\text{ ml}$  sa srednjom vrijednosti 29,55 i st. dev. 12,35.

Najmanja količina željeza u pasteriziranom mlijeku (PM) iznosila je 11,56, najveća 58,91, a srednja vrijednost 27,99  $\mu\text{g}/100\text{ ml}$  te st. dev. 12,24.

Tablica 3. Količina željeza ( $\mu\text{g}/100\text{ ml}$ ) u uzorcima sirovog, pasteuriziranog i steriliziranog mlijeka tijekom istraživanog perioda

Uzorak Sample	Godina istraživanja Year of Investigation	M E S E C I M O N T H S											
		XI	XII	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
Sirovo mlijeko ( $\bar{S}$ )	I	31,25	36,54	16,59	33,67	42,95	21,62	21,80	31,50	37,40	47,11	13,04	26,65
Raw Milk ( $\bar{S}$ )	II	16,94	20,06	26,13	41,36	25,41	36,01	52,40	31,16	55,27	36,36	43,65	49,37
Sirovo mlijeko ( $S_{11}$ )	I	35,00	19,88	16,24	20,93	38,10	17,80	23,53	12,60	45,38	43,30	15,02	29,77
Raw Milk ( $S_{11}$ )	II	22,49	16,24	17,28	31,33	26,13	21,97	35,49	29,77	57,00	47,46	41,22	45,32
Pasterizirano mlijeko (PM)	I	27,75	17,28	22,75	14,66	51,62	18,32	11,56	36,53	32,37	38,10	12,44	18,84
Pasteurized Milk (PM)	II	16,24	17,92	20,41	30,71	21,45	46,42	24,05	29,77	27,69	28,73	48,91	41,22
Sterilizirano mlijeko (SM)	I	35,00	27,70	15,72	18,43	33,41	18,84	49,54	18,32	44,34	46,42	17,28	17,28
Sterilized Milk (SM)	II	16,73	15,20	21,45	23,01	41,22	28,73	26,36	32,09	23,53	29,77	34,97	38,10

Najmanja količina željeza u steriliziranom mlijeku (SM) iznosila je 16,73, a najveća 49,54, srednja vrijednost 27,68  $\mu\text{g}/100\text{ ml}$  a st. dev. 10,49.

Tijekom istraživanog perioda određene količine željeza kretale su se u rasponu od 9,48 do najviše 70,35  $\mu\text{g}/100\text{ ml}$ .

Razlike između sirovog i tehnološki obrađenog mlijeka su vrlo male. Analiza varijance (tablica 4) pokazuje da nema statistički signifikantne razlike u količini željeza u uzorcima sirovog, pasteriziranog i steriliziranog mlijeka što znači da tijekom tehnološkog procesa nije došlo do kontaminacije.

**Tablica 4. Analiza varijance podataka za količine željeza u uzorcima sirovog, pasteriziranog i steriliziranog mlijeka**

**Table 4. Analysis of Variance for Iron Content in Raw, Pasteurized and Sterilized Milk Samples**

Izvor varijacija Source of Variation	Stupnjevi slobode Degrees of Freedom	SS	MS	F
Između uzoraka Between Samples	2	48,5814	24,2907	0,1166
Između mjeseci Between Months	23	6,1506	0,2674	0,0013
Analitička greška Analytical Error	46	9584,1345	208,3507	
UKUPNO TOTAL	71	9638,8665		

$F_{0,05} (2/46) = 3,20$

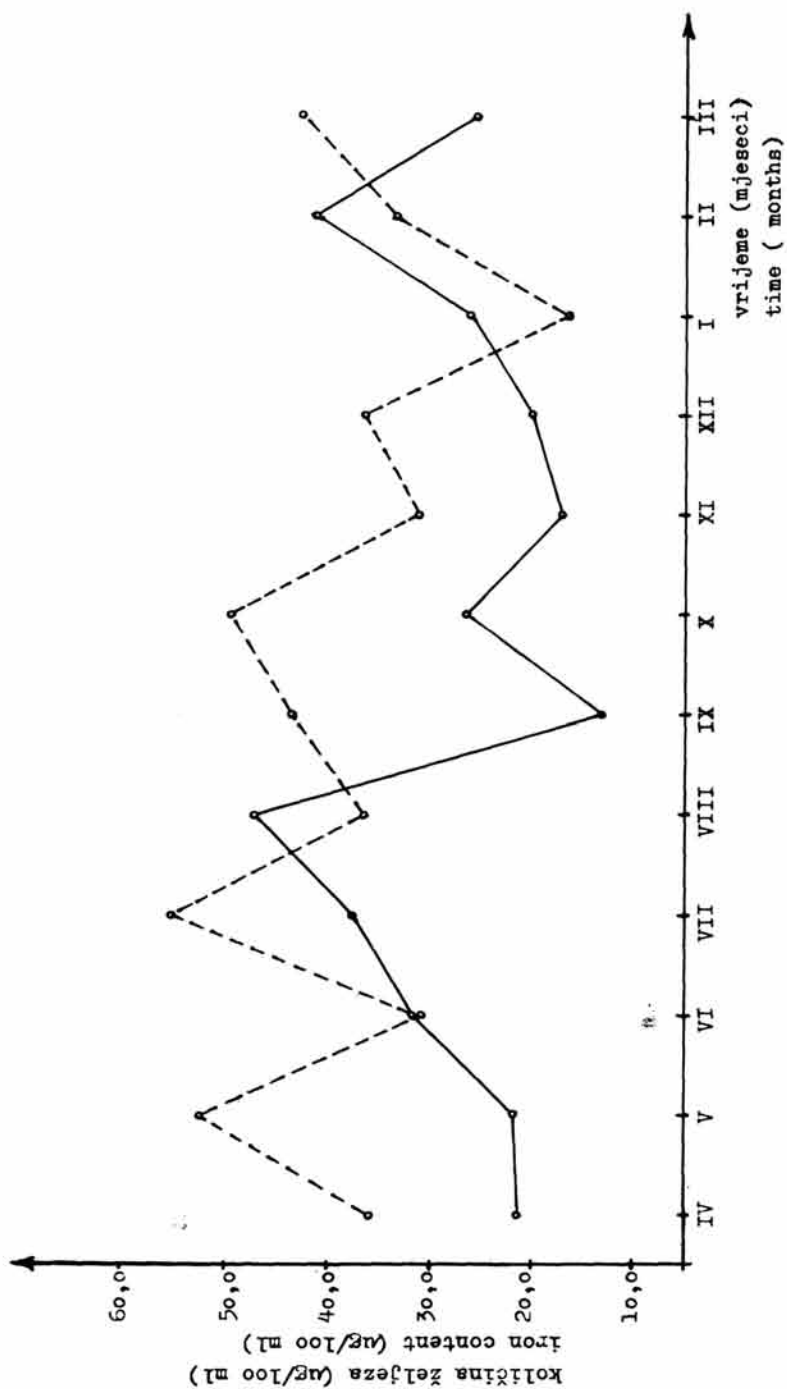
$F_{0,05} (23/46) = 1,775$

Na slici 1 prikazana su sezonska kolebanja u količini željeza u sirovom mlijeku (S). Pod izrazom »sezona« podrazumijevaju se dva perioda u kalendarskoj godini: zimski (studen—ožujak) i ljetni (travanj—listopad). Najveće količine željeza prisutne su u mlijeku u razdoblju od lipnja do listopada. Analiza varijance već je ranije potvrdila da je signifikantan utjecaj godišnjih doba na količinu željeza u mlijeku (tablica 2), a do istog zaključka došli su i drugi istraživači (Prophulla, Krishnan, 1958.; Murthy, Rhea, Peeler, 1972.; Murphy, Headon, Downey, 1977.).

### Zaključak

Na temelju rezultata dvogodišnjeg istraživanja sirovog, pasteriziranog i steriliziranog mlijeka može se zaključiti:

1. Količina željeza u mlijeku kretala se od 9,48 do 70,35  $\mu\text{g}/100\text{ ml}$ .



Slika 1. Sezonska kolebanja željeza u sirovom mlijeku (S)

- 0—0 prva godina istraživanja
  - 0--0 druga godina istraživanja
- Picture 1. Seasonal Variations for Iron Content in Raw Milk Sample (S)
- 0—0 2nd year of investigation
  - 0--0 2nd year of investigation

2. Statistička analiza pokazala je da nema signifikantne razlike u količini željeza prisutnog u sirovom, pasteriziranom i steriliziranom mlijeku, što je ujedno i pokazatelj da se mlijeko tokom tehnološkog procesa prerade ne kontaminira željezom.
3. Signifikantan je utjecaj godišnjih doba na količinu željeza u mlijeku. Najveća količina željeza zabilježena je u ljetnim mjesecima.

#### Literatura

- AMMERMAN, C. B. (1970): **J. Dairy Sci.** **53**, 1097.
- AVIGDOR, L. T. (1987): **Swiss Food**, **9**, 13.
- JONSSON, H. (1976): **Milchwissenschaft**, **31**, 210.
- KON, S. K., COWIE, A. T.: *Milk: The Mammary Gland and Its Secretion* Vol. II. Academic Press, New York, London, 1961.
- MILETIĆ, S. (1979): **Mljekarstvo**, **29**, 170.
- MURPHY, J. J., HEADON, D. R., DOWNEY, W. K. (1977): **J. Dairy Res.** **44**, 325.
- MURTHY, K. G., RHEA, U. S., PEELER, J. T. (1972): **J. Dairy Sci.** **55**, 1666.
- MUZZARELLI, R. A., EUGENI, C. E., TANFANI, F. (1983): **Milchwissenschaft**, **38** 453.
- Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists 12th ed., Washington, 1975.
- UNDERWOOD, E. J.: *Trace Elements in Human and Animal Nutrition*, 3th ed. Academic Press. New York, 1971.
- UNNIKRISHNAN, V., BHIMASENA RAO, M. (1977): **Milchwissenschaft**, **32**, 132