

Bakar u sirovom, pasteriziranom i steriliziranom mlijeku (Copper Content in Raw, Pasteurized and Sterilized Milk)

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

Izvorni znanstveni rad — Original Scientific Paper
Prispjelo: 15. 7. 1968.

UDK: 637.046

Sažetak

Količina bakra u mlijeku određuje se spektrofotometrijski. Tokom dvije kalendarske godine sistematski su bili istraživani uzorci sirovog, pasteriziranog i steriliziranog mlijeka. Uzorci za analizu bili su uzeti iz pojedinih sabirnih stanica s područja Hrvatskog zagorja i iz autocisterne u kojoj se sakuplja mlijeko iz svih sabirnih stanica tog kraja. Analizirani su i uzorci pasteriziranog i steriliziranog mlijeka namijenjenog trgovačkoj mreži.

Rezultati analize 288 uzoraka pokazuju da je najmanja količina bakra u mlijeku iznosila 1,42 a najveća 12,93 $\mu\text{g}/100$ ml. Analiza varijance pokazala je da nema značajne razlike u količini bakra u uzorcima sirovog, pasteriziranog i steriliziranog mlijeka.

Velik je utjecaj godišnjih doba na sadržaj bakra u mlijeku. Veća količina bakra utvrđena je od studenog do ožujka, a manja u razdoblju od travnja do listopada.

Summary

A two-year study of raw, pasteurized and sterilized milk was conducted. Spectrophotometric method for determination copper 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 minimum copper content was 1.42 and the maximum 12.93 $\mu\text{g}/100$ ml. Analysis of variance showed that there was no significant difference between copper content in raw, pasteurized and sterilized milk samples, but there was significant seasonal influence on the copper content in milk. Greater copper content was found in the period from November to March and less in the period from April to October.

Uvod

Prema kemijskom sastavu mlijeko je najvrednija biološka tekućina: sadrži vodu, bjelančevine, masti, ugljikohidrate, vitamine i mineralne tvari.

Mineralne tvari se, u odnosu na ostale sastojke, nalaze u znatno manjoj količini, ali je njihova prisutnost važna s biološkog i s tehnološkog i nutritio-

nističkog stajališta. Anorganske i organske soli u mlijeku su otopljene, kolidno raspršene ili vezane na bjelančevine.

Uz najvažnije makroelemente (K, Na, Ca, Mg, Cl, P), prisutni su i mikroelementi (oligoelementi) čija se količina izražava u ppm. Mlijeko sadrži 2—5 $\mu\text{g}/100$ ml prirodno prisutnog bakra. Te vrijednosti variraju i s obzirom na metode kojima se bakar određuje (Johansson, 1963; King, Dunkley, 1959; Samuelsson, 1966), Količina bakra u mlijeku može varirati unutar vrlo širokih granica, ovisno o stupnju laktacije (King, Dunkley, 1959; Mulder, Menger, Keijers, 1964; Haase; Dunkley, 1970), o načinu ishrane muzara (stajska, ispaša) i s obzirom na dodatak bakra u hranu (Mulder, Menger, Keijers, 1964; Dunkley, King, 1959; Riest, et. al., 1967; Poppe, Neumann, 1966; Dunkley et. al., 1968; Dunkley, Franke, 1967). Količina bakra ovisi i o pasmini krava (Mouillet, Luquet, Casalis, 1975). Mlijeko se bakrom može kontaminirati tokom mužnje, prerade i skladištenja, zbog dodira mlijeka s metalnom opremom (Rogers, Pont, 1965; Van Duin, 1973; Hankinson, 1975; Roh et. al., 1976).

Bakar je, s jedne strane esencijalni element, a s druge strane, prisutan u većim količinama toksičan je te ga je Međunarodni mljekarski savez uvrstio u tehnološki potencijalno štetne elemente. Bakar je dobar katalizator i ubrzava oksidacijske procese u mlijeku, što ima za posljedicu negativne organoleptičke promjene u mlijeku i mliječnim prerađevinama (Evans, Schwab, Hawley, 1951).

U ovom radu se sistematski, tokom dvije kalendarske godine, pratila količina bakra u sirovom i tehnološki obrađenom mlijeku, s ciljem da se ustanovi mogući izvor kontaminacije i eventualna potreba dodavanja, s obzirom da je bakar esencijalni element.

Materijal i metode rada

Količina bakra određivala se u sirovom, pasteriziranom i steriliziranom mlijeku. Uzorci su se nabavljali svakog mjeseca tijekom dvije godine, i to u razdoblju od studenog 1985. do listopada 1987. godine. Uzorci sirovog mlijeka uzimali su se iz tri sabirne stanice (S_1 , S_2 , S_3) sa područja Hrvatskog zagorja, i iz autocisterne (S_4) koja sakuplja mlijeko iz svih sabirnih stanica tog 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, namijenjeni trgovačkoj mreži. Uzorci pasteriziranog i steriliziranog mlijeka uzimali su se u mljekari tako da se nastojalo da budu iz onog tanka u koji je pretočeno sirovo mlijeko iz spomenute regije Hrvatskog zagorja. Budući da sabirni tank za sirovo mlijeko ima volumen 8000 litara, u njemu je bilo sakupljeno mlijeko sa širokog područja.

U svim uzorcima količina bakra određena je sepktofotometrijskom metodom s natrij dietilditiokarbamatom, prema postupku Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists (1975).

Rezultati istraživanja

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

U tablici 1 navedene su količine bakra ($\mu\text{g}/100\text{ ml}$) u uzorcima S_1 , S_2 i S_3 , pri čemu svaki uzorak predstavlja jednu sabirnu stanicu istraživanog područja.

Tokom 24 mjeseca količina bakra kretala se u uzorku S_1 u rasponu od 1,42 do 10,43 s prosječnom vrijednosti 6,15 $\mu\text{g}/100\text{ ml}$ i st. dev. 1,92. Za uzorak S_2 najmanja vrijednost bila je 1,96, a najveća 10,43, s prosjekom 6,36 $\mu\text{g}/100\text{ ml}$ i st. dev. 2,14.

Količina bakra u uzorku S_3 kretala se u rasponu od 1,53 do 10,00 s prosječnom vrijednosti 6,03 $\mu\text{g}/100\text{ ml}$ i st. dev. 1,83.

Podjednaka količina bakra u svim uzorcima tijekom istih mjeseci ukazuje na to da je mlijeko u istraživanom području, iako potječe iz različitih sela, ujednačeno obzirom na količinu bakra. Najmanje količine bakra zabilježene su u svim uzorcima u listopadu 1986, a najveće vrijednosti bile su u studenom 1985. godine.

Matematički je, analizom varijance, dokazano da nema značajnih razlika u količini bakra između istraživanih uzoraka S_1 , S_2 i S_3 , a rezultati provedene analize varijance prikazani su u tablici 2.

U tablici 3. prikazani su rezultati dobiveni određivanjem bakra u sirovom mlijeku (uzorak S_1 iz autocisterne), pasteriziranom (PM) i steriliziranom mlijeku (SM). Oznaka \bar{S} odnosi se na prosječnu vrijednost iz tri sabirne stanice (S_1 , S_2 i S_3), (podaci su navedeni u prvom retku tablice).

Prosječna vrijednost za sirovo mlijeko (\bar{S}) iznosi 1,64 $\mu\text{g}/100\text{ ml}$, najmanje i najviše 10,29 $\mu\text{g}/100\text{ ml}$.

Uzorci sirovog mlijeka iz autocisterne (S_1) sadržavali su bakar u rasponu od 4,38 do 11,58 $\mu\text{g}/100\text{ ml}$ sa srednjom vrijednosti 6,63 $\mu\text{g}/100\text{ ml}$ i st. dev. 2,25.

U pasteriziranom mlijeku (PM) ta se količina kretala od 3,95 do 11,05 $\mu\text{g}/100\text{ ml}$ s prosječnom vrijednosti 6,50 $\mu\text{g}/100\text{ ml}$ i st. dev. 2,10.

Najmanja nađena količina bakra u steriliziranom mlijeku iznosila je 3,20, najveća 12,93, a srednja vrijednost 7,04 $\mu\text{g}/100\text{ ml}$ sa standardnom devijacijom 2,26.

Tijekom istraživanog perioda nađene količine bakra u 288 uzoraka mlijeka bile su od 1,42 najmanje do 12,93 $\mu\text{g}/100\text{ ml}$ najviše. Najniže vrijednosti bile su u sirovom mlijeku, nešto više u uzorcima iz autocisterne, a najviše u steriliziranom mlijeku. Razlike u količini bakra u sirovom i steriliziranom mlijeku nisu velike, ali ukazuju na utjecaj metalne opreme s kojom mlijeko dolazi u dodir. Mogućnost kontaminacije mlijeka bakrom tijekom sakupljanja, prerade i skladištenja navode mnogi autori (Samuelsson, Bresby, 1964; Rogers, Pont, 1965; Van Duin, 1973; Roh et al., 1976).

U našim rezultatima razlike u količini prisutnog bakra u sirovom i tehnološki obrađenom mlijeku su male. Analiza varijance podataka za količine bakra u uzorcima sirovog, pasteriziranog i steriliziranog mlijeka pokazuje da nema statistički signifikantne razlike u količini bakra u različitim uzorcima mlijeka, ali da postoji signifikantna razlika u količini bakra između pojedinih mjeseci istraživanog perioda.

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

| Uzorci sirovog mlijeka | 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 |
| | | | Raw Milk Samples | | | | | | | | | | | |
| S ₁ | I | | 10,43 | 8,50 | 8,02 | 8,40 | 7,91 | 4,86 | 4,36 | 6,63 | 5,02 | 5,88 | 4,32 | 1,42 |
| | II | | 4,54 | 5,50 | 7,28 | 5,02 | 7,87 | 6,47 | 5,87 | 6,60 | 3,89 | 7,14 | 6,74 | 4,38 |
| S ₂ | I | | 10,43 | 6,38 | 9,65 | 10,60 | 6,03 | 5,78 | 4,38 | 5,78 | 4,70 | 4,86 | 7,01 | 1,96 |
| | II | | 5,78 | 6,58 | 7,33 | 6,81 | 9,20 | 5,37 | 6,53 | 5,24 | 3,78 | 7,45 | 4,92 | 4,00 |
| S ₃ | I | | 10,00 | 6,03 | 8,07 | 9,05 | 6,47 | 7,23 | 4,70 | 5,83 | 4,75 | 5,29 | 5,67 | 1,53 |
| | II | | 5,73 | 4,96 | 6,95 | 5,24 | 7,33 | 6,69 | 5,60 | 4,50 | 6,94 | 5,29 | 4,16 | 4,65 |

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

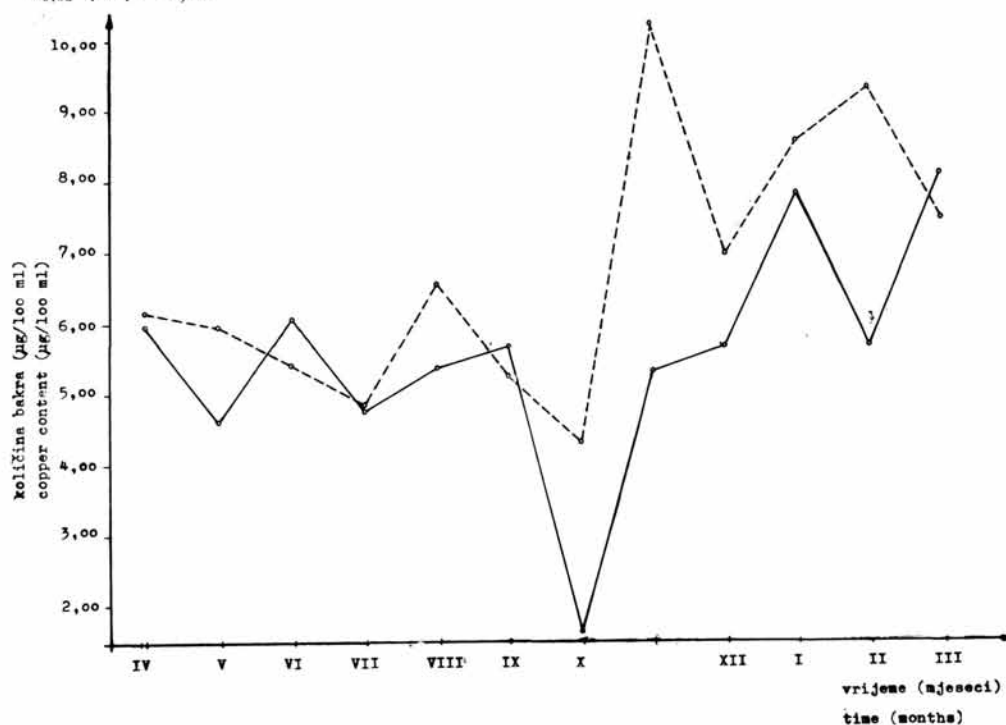
| Uzorak | Godina istraživanja | Year of Investigation | M J E S E C I M O N T H S | | | | | | | | | | | |
|-------------------------------------|------------------------|--------------------------|------------------------------|-------|-------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | | | XI | XII | I | II | III | IV | V | VI | VII | VIII | IX | X |
| | | | Sample | | | | | | | | | | | |
| Sirovo mlijeko (S) | I | | 10,29 | 6,97 | 8,58 | 9,35 | 7,47 | 5,97 | 4,65 | 6,08 | 4,82 | 5,34 | 5,67 | 1,64 |
| | II | | 5,35 | 5,68 | 7,85 | 5,69 | 8,13 | 6,18 | 6,00 | 5,45 | 4,87 | 6,63 | 5,27 | 4,34 |
| Sirovo mlijeko (S _a) | I | | 11,58 | 11,50 | 10,02 | 10,30 | 4,92 | 5,75 | 6,15 | 5,08 | 5,40 | 5,78 | 4,38 | 8,62 |
| | II | | 6,26 | 6,42 | 6,58 | 5,72 | 6,14 | 4,61 | 5,08 | 9,03 | 4,97 | 4,70 | 4,75 | 5,29 |
| Pasteurizirano mlijeko (PM) | I | | 11,05 | 8,08 | 10,35 | 10,45 | 9,64 | 4,92 | 5,35 | 6,37 | 5,13 | 5,99 | 3,95 | 7,71 |
| | II | | 6,04 | 5,08 | 6,42 | 5,32 | 8,30 | 5,51 | 4,43 | 4,18 | 6,31 | 5,83 | 5,13 | 4,49 |
| Sterilizirano mlijeko (SM) | I | | 10,42 | 11,35 | 7,32 | 12,93 | 8,68 | 5,23 | 6,37 | 5,83 | 5,72 | 6,26 | 3,20 | 7,06 |
| | II | | 6,45 | 9,21 | 7,12 | 4,32 | 7,66 | 7,23 | 5,47 | 4,70 | 8,32 | 6,58 | 4,97 | 6,42 |

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

| Izvor varijacija Source of Variation | Stupnjevi slobode Degrees of Freedom | SS | MS | F |
|---|---|----------|---------|----------|
| Između uzoraka Between Samples | 2 | 0,35581 | 0,17790 | 0,96614 |
| Između sezona Between Seasons | 3 | 22,84382 | 7,61460 | 41,35178 |
| Analiitička greška Analytical Error | 6 | 1,10485 | 0,18414 | |
| UKUPNO TOTAL | 11 | 24,30449 | | |

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

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



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

0—0 prva godina istraživanja

0—0 druga godina istraživanja

Picture 1. Seasonal Variations for Copper Content in Raw Milk Sample (S)

0—0 2nd year of investigation

0—0 1st year of investigation

Na slici 1. prikazana su sezonska kolebanja u količini bakra. Pod izrazom »sezona« podrazumijevaju se dva perioda u kalendarskoj godini: zimski (studeni—ožujak) i ljetni (travanj—listopad).

Količina bakra veća je u zimskom, a manja u ljetnom periodu. Tome je najvjerojatniji razlog različita ishrana: zimi se stoka hrani u staji, a ljeti je na ispaši.

Prema podacima iz literature različita su mišljenja o tome utječe li ishrana na količinu prirodno prisutnog bakra u mlijeku ili ne. Rezultati Prophulla (1958) ukazuju da mlijeko sadrži više bakra zimi nego ljeti. Kiermeier i Steger (1961) u svojim istraživanjima navode suprotno mišljenje. Poppe i Neumann (1966) zapazili su značajan utjecaj perioda ispaše na količinu bakra u mlijeku. Nasuprot njima Menger i Mulder (1964) te Kiermeier i Steger (1961) zaključuju da sadržaj bakra u mlijeku ne ovisi o ishrani krava ili o unosu bakra u organizam.

Naši rezultati ukazuju da postoje sezonska kolebanja u količini bakra u sirovom kravljem mlijeku. Nađene su više vrijednosti u zimskom, a manje u ljetnom periodu.

Zaključak

Tokom dvogodišnjeg istraživanja sirovog, pasteriziranog i steriliziranog mlijeka izvedeni su slijedeći zaključci:

1. Količina bakra u 288 analiziranih uzoraka kretala se od najmanje 1,42 do najviše 12,93 $\mu\text{g}/100\text{ ml}$.
2. Vidljive su male razlike u količini bakra između sirovog, pasteriziranog i steriliziranog mlijeka. Analiza varijance pokazala je da razlike nisu signifikantne.
3. Signifikantan je utjecaj godišnjih doba na količinu bakra u mlijeku. Sadržaj bakra veći je u periodu od studenog do ožujka (prosjeak 7,53 $\mu\text{g}/100\text{ ml}$), a manji u razdoblju od travnja do listopada (prosjeak 5,21 $\mu\text{g}/100\text{ ml}$).

Literatura

- DUNKLEY, W. L., FRANKE, A. A. (1967): *J. Dairy Sci.* **50**, 1.
- DUNKLEY, W. L., FRANKE, A. A., ROBB, J., RONNING, M. (1968): *J. Dairy Sci.* **51**, 863.
- DUNKLEY, W. L., KING, R. L. (1959): *J. Dairy Sci.* **42**, 480.
- EVANS, C. D., SCHWAB, A. W., HAWLEY, J. E. (1951): *Oil and Soap* **28**, 68.
- HAASE, G., DUMKLEY, W. L. (1970): *Milchwissenschaft*, **25**, 656.
- HANKINSON, D. J. (1975): *J. Dairy Sci.* **58**, 326.
- JOHANSSON, S. (1963): *Dairy Sci. Abstr.* **25**, 214.
- KIERMEIER, F., STEGER, H. (1961): *Z. Lebensm.-Untersuch. Forschg.* **115**, 410.
- KING, R. L., DUNKLEY, W. L. (1959): *J. Dairy Sci.* **42**, 420.
- KING, R. L., DUNKLEY, W. L. (1959): *J. Dairy Sci.* **42**, 897.
- MOUILLET, L., LUQUET, F. M., CASALIS, J. (1975): *Le lait*, **55**, 683.
- MULDER, H., MENGER, J. W., KEIJERS, P. (1964): *Neth. Milk Dairy J.* **18**, 52.
- Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists, 12th ed., Washington, (1975).
- POPPE, S., NEUMANN, W. (1966): *Wiss. Z. Univ. Rostock, Math.-Naturwiss. Reihe* **15**, 881.
- PROPHULLA, H. P., ANANTHA KRISHNAN, C. P. (1958): *Indian J. Dairy Sci.* **11**, 48.
- RIEST, U., RONNING, M., DUNKLEY, W. L., FRANKE, A. A. (1967): *Milchwissenschaft* **22**, 551.
- ROH, J. K., BRADLEY, R. L., RICHARDSON, T., WECKEL, K. G. (1976): *J. Dairy Sci.* **59**, 382.
- ROGERS, W. P., PONT, E. G. (1965): *Aust. J. Dairy Technol.* **20**, 200.
- SAMUELSSON, E. G. (1966): *Milchwissenschaft*, **21**, 335.
- SAMUELSSON, E. G., BRESBY, G. (1965): *Dairy Sci. Abstr.* **27**, 320.
- VAN DUIN, H. (1973): *Dairy Sci. Abstr.* **35**, 4326.