

VARIJACIJE SASTAVA PASTERIZIRANOG MLJEKA — BAKAR i ŽELJEZO*

Prof. dr Silvija MILETIĆ, Poljoprivredni fakultet, Zagreb

Varijacije sastava mlijeka stalna su tema istraživanja. Ipak, objavljenih podataka o mikroelementima u mlijeku nalazimo razmjerno malo, naročito u našoj literaturi.

Bakar i željezo u mlijeku zanimljivi su s tehnološkog stanovišta jer pridonose ubrzavanju procesa oksidacije mlječne masti. Katalitička je aktivnost bakra oko deset puta veća od aktivnosti željeza.

Bakar, željezo i mangan su bitni u ishrani ljudi (Underwood, 1971), ali mlijeko u obrocima ljudi pokriva manje od 2,5% potreba.

Elementi u tragovima određivali su se u mlijeku sve do sredine šeste decenije ovog stoljeća kolorimentrijskim metodama, a tada se uvodi i sve više koristi spektrofotometrija atomske apsorpcije.

Podaci o količinama bakra i željeza u mlijeku variraju unutar vrlo širokih granica. Ta su kolebanja posljedica stadija laktacije, načina ishrane muzara, i prvenstveno onečišćenja mlijeka tragovima tih elemenata u toku i poslije mužnje, te posebno za prerade.

Kolorimentrijskim metodama odredili su Mulder et al. (1964) u individualnom mlijeku muzara, uzorcima uzetim iz same sise 0,02 do 0,04 mg Cu/l, te 0,10 do 0,25 mg Fe/l, a Mattsson i Johasson (1964) u uzorcima mlijeka pojedinih proizvodača od <0,05 do 0,10 mg Cu/l.

Spektrofotometrijski su odredili: Murthy et al. (1972) u konzumnom mlijeku 0,04 do 0,19 mg Cu/l, i 0,64 mg Fe/l, Rebmann i Höth (1971) 0,11 mg Cu/l i 0,51 mg Fe/l, te Roschnik (1972) 0,03 do 0,08 mg Cu/l, a Antila (1973 — prema Jönsson, 1976) 0,25 do 0,36 mg Fe/l.

Mouillet i suradnici (1978) su u zbirnom mlijeku iz različitih pokrajina u Francuskoj odredili 100 do 156 µg Cu/l i 322 do 541 µg Fe/l (prosječne vrijednosti). Jönsson (1976) je odredio u 98 uzoraka konzumnog mlijeka sa švedskog tržišta prosječno 0,013 mg Cu/l i 0,212 mg Fe/l. Grigorov i suradnici (1978) su u zbirnom mlijeku jedne eksperimentalne mljekare u razdoblju od 1973. do 1974. odredili 41,8 do 47,4 mkg Cu/kg i 93,3 do 221,1 mkg Fe/kg.

U namjeri do pridonesemo poznавању sastava pasteriziranog mlijeka sa zagrebačkog tržišta pratili smo među ostalim sastojcima i kretanja količina bakra i željeza u razdoblju od marta 1974. do kraja februara 1979. Rezultati analiza prve tri godine uvršteni su u »Kratke obavijesti« XX međunarodnog mljekarskog kongresa (1978). Rad financira SIZ-IV za znanstveni rad SR Hrvatske i Sveučilište u Zagrebu.

Metode rada

Uzorke pasteriziranog mlijeka prikupljali smo slučajnim izborom u trgovачkoj mreži dva puta mjesečno.

* Referat održan na II Sastanku prehrambenih tehnologa, biotehnologa i nutricionista Hrvatske, Zagreb, 7.—9. VI 1979.

Količine bakra i željeza odredivali smo kolorimetrijski u otopini pepela mlijeka i to željezo pomoću reagensa ortofenantrolina, a bakar kao bakarni dietiltiokarbamat (A.O.A.C. Methods of Analysis, 1970) u Zavodu za hranidbu stoke i tehnologiju stočne hrane Poljoprivrednog fakulteta u Zagrebu.

Rezultate analiza obradili smo statistički (Barić, 1964).

Rezultati analize

Rezultate statističke obrade podataka za sve mjeseca razdoblja istraživanja prikazuju tabele 1 i 2.

Količine bakra odredili smo u 711 uzoraka pasteriziranog mlijeka, a srednje su se vrijednosti kretale 1974. (119 uzoraka) od 6,00 do 14,41 $\mu\text{g}/100 \text{ g}$, 1975. (142 uzorka) od 4,91 do 15,27, 1976. (143 uzorka) od 5,00 do 7,25, 1977. (143 uzorka) od 5,76 do 6,83, 1978. (140 uzoraka) od 4,09 do 6,75 i 1979. (24 uzorka) od 5,50 do 6,33 $\mu\text{g}/100 \text{ g}$, te dostigle godišnje prosjeke 9,82 (1974), 7,92 (1975), 5,99 (1976), 6,36 (1977), 5,27 (1978) i 5,92 $\mu\text{g}/100 \text{ g}$ (1979). Standardne devijacije ukazuju da su se količine bakra u uzorcima kretale unutar vrlo širokih granica.

Količine željeza odredili smo u ukupno 707 uzoraka mlijeka. Srednje vrijednosti određene svakog mjeseca kretale su se godine 1974. od 45,63 do 66,75 $\mu\text{g}/100 \text{ g}$ (118 uzoraka), 1975. od 55,25 do 74,33 (137 uzoraka), 1976. od 54,16 do 66,33 (142 uzorka), 1977. od 48,50 do 68,91 (143 uzorka), 1978. od 50,50 do 70,66 (143 uzorka) te 1979. od 50,75 do 51,16 $\mu\text{g}/100 \text{ g}$ (24 uzorka). I ove su količine varirale unutar vrlo širokih granica.

Testiranjem opravdanosti razlika količina bakra i željeza koje smo odredili pojedinih mjeseci utvrdili smo da one većinom nisu bile statistički opravданe.

Rezultati naših analiza uključuju se u intervalu količina bakra i željeza koji se u literaturi navode kao vjerojatni za mlijeko proizvedeno u razmjerno dobrim uvjetima.

Velika su kolebanja količina bakra i željeza u uzorcima pasteriziranog mlijeka posljedica nejednakog onečišćenja mlijeka tragovima tih elemenata za postupka proizvodnje i naročito za postupka prerade.

Široke raspone količina mikroelemenata u mlijeku na sličan način objašnjavaju i drugi autori. Murphy i suradnici (1977) su u 39 uzoraka zbirnog pasteriziranog mlijeka iz Irske odredili najviše bakra u mjesecu novembru (0,082 $\mu\text{m}/\text{ml}$), a najmanje u julu (0,064 $\mu\text{g}/\text{ml}$). Naprotiv, najviše su željeza odredili u julu (0,203 $\mu\text{g}/\text{ml}$). Ovi su autori komparativnom analizom uzoraka zbirnog pasteriziranog mlijeka i analizom uzoraka mlijeka pojedinih muzara uzetih neposredno iz sisnog kanala utvrdili da kolostrum sadrži najviše bakra, da je ta količina u mlijeku znatno manja i ostaje podjednaka sve do kraja laktacije. Kolostrum sadrži i najviše željeza, dok ta količina opada i znatno je manja u mlijeku sve do pred kraj laktacije kad mlijeko sadrži približno toliko željeza koliko i na početku laktacije.

Tabela 1

Table 1

Količina željeza u pasteriziranom mlijeku
Contents of iron in pasteurized milk

Godina proizvodnje Year of production	Mjesec Month Broj uzoraka No of samples	$\mu\text{g}/100 \text{ g}$												Godišnji prosjek $\bar{X} \pm s^*$ Yearly average	
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII		
1974.	118	—	—	47,75	59,18	45,63	59,16	63,00	59,50	65,50	66,75	53,00	59,00	57,94	173,17
1975.	137	71,16	56,75	68,33	55,25	57,80	55,66	63,25	57,09	60,00	70,08	74,33	65,83	64,04	208,27
1976.	142	66,33	57,58	54,91	58,83	55,91	54,16	54,33	62,00	64,27	63,54	62,91	57,83	59,25	196,53
1977.	143	58,33	65,58	63,66	48,50	57,66	54,33	54,83	57,00	68,91	61,81	54,83	49,91	58,24	193,32
1978.	143	52,66	62,75	56,66	54,83	51,08	55,83	59,09	59,58	70,66	56,50	60,75	50,50	57,56	191,02
1979.	24	51,16	50,75	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	50,75	52,46

\bar{X} = srednja vrijednost — Mean value

s = standardna devijacija — Standard deviation

Tabela 2

Table 2

Količine bakra u pasteriziranom mlijeku
Contents of copper in pasteurized milk

Godina proizvodnje Year of production	Mjesec Month	Broj uzoraka No of samples	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	Godišnji prosjek \bar{X} i s*	
															Yearly average	
1974.	119	—	—	—	10,66	13,90	14,08	14,41	8,16	6,25	8,91	6,00	7,25	9,33	9,82	29,76
1975.	142	7,18	5,75	7,83	15,27	11,50	8,08	8,00	7,91	4,91	7,83	5,91	5,50	7,92	26,13	
1976.	143	5,58	5,58	7,25	5,91	6,91	5,58	6,50	6,00	5,36	6,16	5,75	5,00	5,99	20,07	
1977.	143	6,50	6,83	6,25	6,41	6,66	6,66	6,50	6,33	5,81	6,75	5,75	5,83	6,36	21,23	
1978.	140	6,75	5,91	5,20	5,50	4,33	5,50	4,72	5,08	4,09	5,25	4,83	6,00	5,27	17,40	
1979.	24	5,50	6,33	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5,92	1,90

*

X = srednja vrijednost — Mean value

s = standardna devijacija — Standard deviation

Summary

Variations in constituents of pasteurized milk from the Zagreb market were studied with purpose of contributing to better knowledge of its quality. Trace elements copper and iron were among the constituents determined.

The changes in copper and iron contents in samples of pasteurized milk were investigated from March 1974 to February 1979. Random samples of milk were taken twice monthly.

Yearly means of copper contents in samples of pasteurized milk attained 9.82 (1974), 7.92 (1975), 5.99 (1976), 6.36 (1977), 5.27 (1978), and 5.92 (1979) ($\mu\text{g}/100\text{ g}$), same values of iron contents attained 57.94, 64.04, 59.25, 58.24, 57.56, and 50.75 respective.

The differences between mean contents of copper and iron determined monthly were mostly not significant.

The copper and iron contents of pasteurized milk samples found in our studies are comparable to the ranges given in the literature for milk produced in relatively good conditions.

The relatively large range of variation of copper and iron contents in analysed pasteurised milk samples can be considered as the consequence of an unequal degree of contamination with traces of these elements during the milk production and processing.

Literatura

- A.O.A.C.: Official Methods of Analysis of the Association of Official Agricultural Chemists, Washington, 1970
- BARIĆ, S.: Statističke metode primjenjene u stočarstvu **Agronomski glasnik**, 12—12, 1964
- GRIGOROV, N. I., GUDKOV, A. V., POLJAKOOV, V. B.: Soderžanje nekotorih mikroelementov v moloke **Moločnaja promišlennost** 20—23, 1978/7
- JÖNSSON, H.: Determination of copper, iron, and manganese in milk with flameless AAS and survey of the contents of these metals in Swedish market milk **Milchwissenschaft** 31 (4) 210—216, 1976
- MILETIĆ, S.: Variations of copper and iron contents in pasteurized milk XXth International Dairy Congress — Brief Communications, E 43—44, Paris, 1978
- MOUILLET, L., LUQUET, F. M. et CASALIS, J.: Contribution à l'étude des variations de la teneur en sels minéraux du lait de vache dans différentes régions françaises **Le Lait** 549—550, 683—694, 1975
- MULDER, H., MENGER, J. W. and MEIJERS, P.: The copper content of cows' milk **Neth. Milk and Dairy J.** 18 (1) 52—56, 1964
- MULDER, H., MENGER, J. W., and MEIJERS, P.: The iron content of cows' milk **Ibidem**, 18 (2) 93—102, 1964
- MURPHY, J. J., HEADON, D. R., and DOWNEY, W. K.: Seasonal variation of copper and iron in Irish milk and butter **J. Dairy Res.** 44 (2) 325—334, 1977
- MURTHY, G. H., RHEA, U. S.; and PEELER, J. T., **J. Dairy Sci.**, 55, 1666—1674, 1972
- von REBMAN N., HÖTH, H. J., **Milchwissenschaft** 26, 411—413, 1971
- ROSCHNIK, M. R. **Mitt. Geb. Lebensmittelunters. u. Hyg.** 63, 206—211, 1972
- UNDERWOOD, E. J.: Trace Elements in Human and Animal Nutrition 3rdEd. Acad. Press, New York, 1971.