

DOKAZ PATVORENJA MLIJEKA PRIMJENOM REFRAKTOMETRA (LAKTOMETRA) PO BERTUZZIJU

M. Hadžiosmanović, T. Majić, J. Živković

Sažetak

Dosadašnji postupci koji se koriste u nas za dokaz patvorenja mlijeka ne zadovoljavaju jer nisu dovoljno točni niti lako primjenjivi za rad na terenu. U tom smislu istraživana je prikladnost upotrebe Bertuzzijeva ručnog refraktometra u usporedbi s računskim postupkom koji se u nas u rutinskom radu najviše primjenjuje za dokaz patvorenja mlijeka dodatkom vode. Rezultati na ukupno 583 uzorka mlijeka pokazali su da se oba postupka mogu s gotovo jednakom točnošću upotrijebiti u rutinskom određivanju bezmasne suhe tvari odnosno patvorenja mlijeka dodatkom vode. Ovo potvrđuju rezultati statističke obrade dobivenih rezultata iz kojih se vidi da je korelacija za bezmasnu suhu tvar iznosila 0,96 a za razvodnjenost 0,94. Preciznost oba postupka se smanjuje kad se mijenja gustoća mlijeka odnosno u slučajevima patvorenja većom količinom vode. Primjenom Bertuzzijeva ručnog refraktometra vrijeme određivanja kakvoće mlijeka prilikom otkupa može se skratiti za manje od 1/3 vremena koje je potrebno pri uobičajenom računskom postupku kada za gotovo jednake rezultate treba čekati na rezultate određivanja gustoće, količine mliječne masti i odgovarajućeg postupka izračunavanja. Rad s Bertuzzijevim refraktometrom omogućuje brzu selekciju nezadovoljavajućih uzoraka, prisiljava proizvođača na korektan postupak prilikom otkupa, omogućava nabavu kvalitetnijeg mlijeka mljekarama, značajno smanjuje troškove nadzora nad otkupom mlijeka te se njegovim uvođenjem u rutinski terenski rad može očekivati unapređenje kakvoće mlijeka kao sirovine za industrijsku preradu.

Uvod

Iako se u praksi za dokaz patvorenja mlijeka pretežno koristi računski postupak (Francetić, 1956.; Mihelić i Filajdić, 1965.; Višeslava Miljković i Vera Katić, 1985.), pouzdaniji podaci o količini dodane vode dobivaju se određivanjem sniženja ledišta odnosno refrakcije mliječnog seruma (Pravilnik o metodama uzimanja uzoraka te metodama kemijskih i fizikalnih analiza mlijeka i mliječnih proizvoda, Sl. list SFRJ 32/83.) I jedan i drugi postupak kontrole razvodnjenosti mlijeka su neprikladni za rutinski rad na terenu. Prema podacima u literaturi (Bertuzzi, 1954.; Hoffer, 1958.; Hostettler i Lehmann, 1956.), za dokaz patvorenja mlijeka u terenskim uvjetima može se upotrijebiti ručni refrak-

Prof. dr. Mirza Hadžiosmanović, prof. dr. Josip Živković, Zavod za higijenu i tehnologiju animalnih namirnica, Veterinarski fakultet, Zagreb; mr. Tomislav Majić, Veterinarska stanica grada Zagreba

tometar čije se prednosti često ističu. Tako se pokazalo da je takva kontrola jeftinija i brža, te da se po potrebi može višestruko ponavljati u nazočnosti proizvođača u staji i na sabiralištu. Naročita prednost postupka ogleda su u izuzetno malenoj količini mlijeka potrebnoj za analizu.

Kako se u nas još uvijek susrećemo s masovnim patvorenjem mlijeka, bilo obiranjem ili pak dodatkom vode (Ankica Dakić, 1985.; Rybak i sur., 1987.), u ovom radu postavili smo zadatak istražiti prikladnost upotrebe Bertuzzijeva refraktometra za dokaz patvorenja mlijeka. Smatrali smo da dosadašnji postupak ne zadovoljava za terenski rad, da je dugotrajan, kompliciran i ekonomski neopravdan. Kako u domaćoj i inozemnoj literaturi (Francetić, 1956.; Mihelić i sur., 1965.; Hennigston, 1969.; Silvija Miletić, 1971.; Vajić i sur., 1977.; Horvatić i sur., 1980.; Topel, 1981.; Packard i sur., 1979.; Babić i sur., 1985.; Višeslava Miljković i Vera Katić, 1985.; Filajdić i sur., 1986. i dr.) nema odgovarajućih istraživanja u vezi s unapređivanjem postupka brze selekcije uzoraka mlijeka sumnjivih na patvorenje usporedili smo rezultate dobivene na uobičajeni način (računski) s rezultatima na istim uzorcima koje smo dobili upotrebom Bertuzzijeva refraktometra.

U našem radu služili smo se uzorcima koji su potjecali iz individualnih domaćinstava a bili su namijenjeni preradi u mljekarskoj industriji. Također, nastojali smo uočiti i sve druge okolnosti primjene spomenutog refraktometra u navedenu svrhu.

Vlastiti rad

Materijal i metode

Kao materijal u istraživanju služili smo se stajskim uzorcima mlijeka iz individualnih domaćinstava prilikom predaje na otkup u sabiralištima mljekare "Dukat" Zagreb. Uzorci su dostavljeni u laboratorij Veterinarskog Instituta u Zagrebu, gdje je izvršena analiza, i to:

- određivanje gustoće mlijeka (Sl. list SFRJ br. 50/86.);
- određivanje količine masti (Sl. list SFRJ broj 32/83.);
- količina bezmasne suhe tvari računskim postupkom;
- refraktometrijski broj (utvrđena količina bezmasne suhe tvari BERTUZZIJEVIM laktometrom prema uputi proizvođača).

Na ovaj način ukupno je istraženo 583 uzoraka mlijeka, koje smo zatim, zbog statistički relevantnih veličina, svrstali u dvije skupine (Filajdić i sur., 1986.).

Refraktometrijski broj smo određivali s pomoću ručnog refraktometra (laktometra) po BERTUZZIJU, koji se sastoji od tijela s ugrađenom prizmom, i pokretnog dijela (poklopac) koji također sadrži prizmu i okular.

Pri izvođenju postupka u svrhu dokazivanja patvorenja mlijeka dodatkom vode, podigne se gornji dio prizme i na donji fiksni dio ukapa se pomoću kapaljke kap prethodno dobro promiješanog mlijeka. Poklopi se i pričeka 15-tak sekundi te se pri izvoru svjetlosti očitava refraktometrijski broj, koji se kroz okular vidi kao linija razdvajanja svijetlog i tamnog polja na skali refraktometra.

Linija razdvajanja u vidnom polju refraktometra između svijetlog i tamnog samo

je kod vode sasvim oštra, dok je kod mlijeka oštrina slabija, no ipak je jasno uočljiv tamni i svijetli dio vidnog polja.

Refraktometar je prilagođen za rad pri temperaturi mlijeka od 15°C te je pri nižim i višim temperaturama mlijeka potrebno izvršiti korekciju dobivenih rezultata. Prije svakog očitavanja potrebno je staviti nekoliko kapi vode sobne temperature na prizmu refraktometra i očitati vrijednost na skali. Ako se linija razdvajanja nalazi ispod oznake 0 na refraktometru, razliku treba pribrojiti, odnosno oduzeti ako je linija razdvajanja iznad spomenute oznake.

Primjer:

- očitovanje s vodom: - 0,6
- očitovanje s mlijekom: 8,2

Korekcija: 8,2 + 0,6 = 8,8 % bezmasne suhe tvari, ili

- očitovanje s vodom: + 4
- očitovanje s mlijekom: 8,3

Korekcija: 8,3 - 0,4 = 7,9 % bezmasne suhe tvari

Da bi se očitovana vrijednost bezmasne suhe tvari, čiju vrijednost označava refraktometrijski broj, pretvorila u količinu dodane vode primjenjuje se sljedeća formula:

$$\% \text{ vode} = \frac{r_1 - r_2 \times 100}{r_1}$$

pri čemu se za r_1 uzima prosječna vrijednost bezmasne suhe tvari od 9,0 %, a za r_2 očitana vrijednost na refraktometru istraživanog uzorka ili, što je još jednostavnije, razlika se između r_1 i r_2 pomnoži s faktorom 11 te se tako dobije količina dodane vode.

Primjer:

9,0 (konstanta) - 7,8 (očitana vrijednost uzorka) X 11(faktor) = 13,2 % dodane vode.

Računska operacija se može skratiti upotrebom sljedeće tablice:

Tabl. 1. - KOLIČINA DODANE VODE NAKON OČITANE VRIJEDNOSTI REFRAKTOMETRIJSKOG BROJA NA LAKTOMETRU

Refraktometrijski broj														
0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5
1,1	2,2	3,3	4,4	5,5	6,6	7,7	8,8	9,9	11,0	12,1	13,2	14,3	15,4	16,5
% dodane vode														
1,6	1,7	1,8	1,9	2,0	2,1	2,2	2,3	2,4	2,5	2,6	2,7	2,8	2,9	3,0
17,6	18,7	19,8	20,9	22,0	23,1	24,2	25,3	26,4	27,5	28,6	29,7	30,8	31,9	32,0 itd

- 0,1 odgovara 1/2 podjeljka na skali;
- 0,2 odgovara 1 podjeljku;
- 1,0 odgovara jednom stupnju skale ili 5 podjeljaka.

Primjer za upotrebu tabl. 1.:

Ako je na određenom području refraktometrijski broj za bezmasnu suhu tvar pretežno 9,0 a za sumnjivo mlijeko s istog područja primjerice 8,4 razlika između nepatvorenog i sumnjivog mlijeka je 0,6. Prema priloženoj tablici uzorak sadrži 6,6 % dodane vode.

Rezultati i razmatranje

Rezultate našeg istraživanja prikazali smo na tablicama 1, 2 i 3. Iz rezultata prikazanih na tablici vidi se da je prosječna količina mliječne masti u 500 pretraženih uzoraka iznosila 3,56 %, bezmasna suha tvar refraktometrijski 8,40 %, a računski 8,62 %. Količina dodane vode iznosila je u postupku određivanja uz pomoć BERTUZZIJEVA refraktometra 6,66 %, dok smo računski dokazali nešto niže vrijednosti (prosječno 4,87 %). Odnos između vrijednosti bezmasne suhe tvari i postotka dodane vode bio je različit ovisno o gustoći mlijeka i količini mliječne masti. Tako su se računski postupak i postupak po BERTUZZIJU najbolje podudarali. Za bezmasnu suhu tvar u vrijednostima gustoće od 1,027; 1,028; a za količinu dodane vode u vrijednostima 1,030, (1,57:1,89) odnosno gustoće 1,027 (8,87:7,15). Najveće razlike u odnosu na oba primijenjena postupka za bezmasnu suhu tvar i količinu dodane vode zabilježili smo kod gustoće mlijeka od 1,026.

Iz navedenih se rezultata vidi da u primjeni BERTUZZIJEVA refraktometra, odnosno računskog postupka (Francetić, 1956.; Silvija Miletić, 1971) nema značajnih razlika te da se oba postupka mogu s gotovo jednakom točnošću upotrijebiti u rutinskom određivanju bezmasne suhe tvari, odnosno patvorenja mlijeka dodatkom vode. Ovu našu konstataciju potvrđuju i rezultati statističke obrade dobivenih rezultata te izračunata korelacija koja je iznosila za bezmasnu suhu tvar čak 0,96, a za razvodnjenost mlijeka dodatkom vode $r = 0,94$. Ipak, dobiveni rezultati pokazali su da se preciznost oba postupka smanjuje u vrijednostima kada se smanjuje gustoća odnosno pri dodatku veće količine vode. No, imamo li u vidu da je u praksi značajno brzo i točno odvojiti uzorke za koje se sumnja da su patvoreni, jasno je da preciznost rezultata u uzorcima s dodatkom veće količine vode (više od 10 %), nema većeg značaja.

Razlozi su u tome što i bitno smanjena gustoća kao i organoleptička karakteristika takvih uzoraka odmah upućuje da se radi o mlijeku u koje je prethodno dodana veća količina vode. Dobiveni rezultati pokazuju značajne prednosti primjene Bertuzzijeva ručnog refraktometra jer se njegovom primjenom vrlo brzo mogu otkriti uzorci u koje je prethodno dodana voda u odnosu na računski postupak (Francetić, 1956.; Silvija Miletić, 1971.; Višesava Miljković i Vera Katić, 1985.), postupak određivanja depresije ledišta (Henningston, 1969.; Packard i sur., 1979.) te postupak određivanja mliječnog seruma (Vajić i sur., 1977.; Horvatić i sur., 1980.; Topel, 1981.). Usporedbe radi možemo navesti da se primjenom Bertuzzijeva refraktometra može vrijeme određivanja skratiti za manje od 1/3 vremena koje je potrebno za računski postupak. Ovdje iznosimo i naša zapažanja primjene Bertuzzijeva refraktometra s pomoću kojeg smo odmah nakon ukapavanja uzorka, zbog bistrine vidnog polja, mogli postaviti sumnju da se radi o patvorenom mlijeku. Naime,

ukoliko mlijeko sadrži količinu dodane vode od 5 % u vidnom polju refraktometra granica između svijetlog i tamnog dijela vidnog polja nije jasno vidljiva. S time u vezi naša istraživanja potvrdila su navode u literaturi (Hostettler i Lehmann, 1956.; H o f f e r, 1958.) po kojima je preciznost Bertuzzijeva refraktometra najoptimalnija u uzorcima koji sadrže više od 5 odnosno 7 % dodane vode. Da se računski postupak i postupak uz primjenu Bertuzzijeva refraktometra za određivanje bezmasne suhe tvari međusobno u velikoj mjeri podudaraju pokazali su i naši rezultati istraživanja 83 uzorka mlijeka različite gustoće u vrijednostima od 1,022 do 1,025. I u tim uzorcima dokazali smo da su rezultati primjenom oba postupka gotovo jednaki odnosno da su razlike zanemarivo malene. Najveće podudaranje rezultata za bezmasnu suhu tvar dokazali smo u uzorcima gustoće od 1,024 kada je razlika iznosila 0,06, a za dodanu vodu u istim je uzorcima razlika iznosila 0,53 %. U ostalim uzorcima razlike su bile nešto veće, ali se stupanj podudaranja pokazao veoma velikim što dokazuju i ukupni naši prosječni rezultati. Tako je količina bezmasne suhe tvari za 83 uzorka iznosila pri primjeni Bertuzzijeva refraktometra 7,57 a računskim putem 7,72 % (tabl. 3).

Količina dodane vode primjenom oba postupka bila je gotovo jednaka, a iznosila je 15,67 odnosno 15,11 % što je gotovo zanemariva razlika. Da se radi o zaista ujednačenim rezultatima pokazuju rezultati izračunavanja korelacije koja je za bezmasnu suhu tvar iznosila 0,98, a za razvodnjenost mlijeka 0,97.

Tabl. 1. - PRIKAZ REZULTATA SREDNJIH VRIJEDNOSTI UZORAKA GUSTOĆE 1,026 - 1,030 (N = 500)

Redni broj	Gustoća g/cm ³	n	Mliječna mast %	Bezmasna suha tvar		Postotak dodane vode	
				Računski	Refrakto- metrijski	Računski	Refrakto- metrijski
1.	1,026	100	3,40	8,07	7,70	10,33	14,28
2.	1,027	100	3,45	8,35	8,20	7,15	8,77
3.	1,028	100	3,60	8,65	8,50	3,88	5,44
4.	1,029	100	3,65	8,91	8,70	1,12	3,30
5.	1,030	100	3,70	9,16	8,90	1,89	1,54
X	1,028	100	3,56	I 8,62	II 8,40	III 4,87	IV 6,66

Tumač:

Pri statističkoj obradi podataka služili smo se sljedećim oznakama

- za bezmasnu suhu tvar:

I = računski postupak

II = refraktometrijski postupak (BERTUZZI)

- za postotak dodane vode:

III računski postupak

IV = refraktometrijski postupak (BERTUZZI)

Tab. 2. - REZULTATI ISTRAŽIVANJA KOLIČINE DODANE VODE RAČUNSKI (HERZ) I REFRAKTOMETRIJSKI (BERTUZZI) MLIJEKU GUSTOĆE 1,022 (N = 3)

Redni broj	Gustoća g/cm ³	Mliječna mast %	Bezmasna suha tvar		Postotak dodane vode	
			Računski	Refrakto- metrijski	Računski	Refrakto- metrijski
1.	1,0222	2,90	6,84	7,0	24,0	22,0
2.	1,0226	2,25	6,75	7,0	25,0	22,0
3.	1,0223	2,70	6,81	7,5	24,33	16,5
\bar{X}	1,0223	2,60	6,8	7,16	24,44	20,20

Tab. 3. - PRIKAZ REZULTATA SREDNJIH VRIJEDNOSTI UZORAKA GUSTOĆE 1,022 - 1,025 I 1,031 (N - 83)

Redni broj	Gustoća g/cm ³	n	Mliječna mast	Bezmasna suha tvar		Postotak dodane vode	
				Računski	Refrakto- metrijski	Računski	Refrakto- metrijski
1.	1,022	3	2,60	6,80	7,16	24,44	20,20
2.	1,023	10	2,90	7,14	6,80	20,66	23,90
3.	1,024	19	3,20	7,46	7,40	17,07	17,60
4.	1,025	41	3,30	7,79	7,50	13,41	16,50
5.	1,031	10	3,70	9,42	9,00	0,00	0,00
\bar{X}	1,025	16,6	3,14	7,72	II 7,57	II 15,11	IV 15,64

Tumač:
- za oznake I, II, III, i IV, vidi tabl. 1.

Zaključak

Na osnovi istraživanja prikladnosti upotrebe BERTUZZIJEVA ručnog refraktometra (laktometra) za dokaz patvorenja mlijeka dodatkom vode i podataka iz literature možemo donijeti ove zaključke:

1. Dobiveni rezultati pokazuju da u primjeni BERTUZZIJEVA refraktometra i ručnog postupka, koji se u nas u rutinskom terenskom radu najviše primjenjuje za dokaz patvorenja mlijeka dodatkom vode, nema značajnijih razlika, te se oba postupka mogu s gotovo jednakom točnošću upotrijebiti u rutinskom određivanju bezmasne suhe tvari odnosno patvorenja mlijeka dodatkom vode. Ovu konstataciju potvrđuju rezultati statističke obrade dobivenih rezultata iz kojih se vidi da je korelacija za bezmasnu suhu tvar iznosila 0,96, a za razvodnjenost mlijeka 0,94.

2. Preciznost oba postupka smanjuje se, kada se mijenja gustoća mlijeka odnosno u slučajevima patvorenja pri dodatku veće količine vode.

3. Dobiveni rezultati naših istraživanja potvrdili su rezultate navedene u literaturi, po kojima je preciznost primjene BERTUZZIJEVA refraktometra najoptimalnija u uzorcima koji sadrže više 5 % dodane vode.

Dobiveni rezultati nedvojbeno pokazuju da se primjenom BERTUZZIJEVA

ručnog refraktometra vrijeme određivanja kakvoće mlijeka prilikom otkupa može skratiti za manje od 1/3 vremena koje je potrebno pri uobičajenom računskom postupku kada se za gotovo jednake rezultate treba čekati na rezultate određivanja gustoće, količine mliječne masti i odgovarajućeg postupka izračunavanja. Naša zapažanja u radu s BERTUZZIJEVIM refraktometrom pokazuju da se njegovom primjenom, neposredno nakon ukopavanja uzoraka, zbog bistrine vidnog polja, može postaviti sumnja na patvorenje.

Rad s BERTUZZIJEVIM ručnim refraktometrom omogućuje brzu selekciju neodgovarajućih uzoraka, prisiljava proizvođača na korektno ponašanje prilikom otkupa, omogućavaju mljekarima nabavu kvalitetnijeg mlijeka, značajno smanjuje troškove nadzora nad otkupom mlijeka te se njegovim uvođenjem u terenski rad može očekivati značajno unapređenje kakvoće mlijeka kao sirovine za industrijsku preradu.

LITERATURA

1. Babić, Lj., Višeslava Miljković (1985): Provera Flajšmanove formule za izračunavanje suhe tvari u mlijeku. *Mljekarstvo* 35, 302, 1985.
2. Bertuzzi, A. (1954): *Il Latte* 28, 203, 1954. (1954. (Cit. Hoffer, 1958).
3. Ankica Dakić (1985): Kontrola kvalitete mlijeka na otkupnom području mljekare "Dukat" Zagreb. Diplomski rad, Zagreb, 1985.
4. Filajdić, M., Milana Ritz, Vera Vojnović (1986): Statističko tumačenje rezultata u kontroli kakvoće mlijeka i mliječnih proizvoda.
5. Francetić, M. (1956): Higijena mlijeka i mliječnih proizvoda. (skripta) Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 1956.
6. Hennigston, R. W. (1969): Cryoscopy of Milk: effect of variations in the method.
7. Hoffer, H. (1958): Das Laktometer "Bertuzzi" - ein brauchbares Gerat zur raschen Ermittlung von Fremdwasser in Milch. *Die Osterreichische Milchwirtschaft* 18, 317, 1958.
8. Horvatić, M., Vajić, B., Gruner, M. (1980): Beitrag zur Bestimmung der Milchserum-refraktion. *Milchwissenschaft* 35, 31, 1980.
9. Hostettler, H., Lehmann, W. (1956): Der Wasserungsnachweis von Milch mit Hilfe des Laktometres "Bertuzzi". XIV. Internationalen Milchwirtschaftskongresses Schweiz, 1956. III. (2) 156-163
10. Mihelić, F., Filajdić, M. (1965): Analitika životnih namirnica. Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 1965.
11. Miljković Višeslava, Vera Katić (1985): Priručnik laboratorijskih analiza mleka i proizvoda od mleka. Univerzitet u Beogradu. Veterinarski fakultet, Beograd, 1985.
12. Packard, V. S., Ginn, R. (1979): Need for a working-factor in evaluating freezing point results on raw milk samples. *Journal of food protection* 42, 110, 1979.
13. Rtbak, M., Samardžija, D., Antunac, M. (1987): Razvodnjavanje mlijeka na otkupnim područjima mljekara u SR Hrvatskoj. *Mljekarstvo* 37, 67, 1987.
14. Vajić, B., Horvatić, M., Gruner, M. (1977): Kompartivno određivanje refrakcije mliječnog seruma. *Mljekarstvo* 27, 233, 1977.
15. Topel, A. (1981): *Chemie und Physik der Milch*. VEB Fachbucherlag Leipzig, 1981.

PROVING MILK DILUTION BY BERTUZZI'S REFRACTOMETER (LACTOMETER)

Summary

The methods used in our country so far to prove that milk has been diluted are not satisfactory because they are neither accurate enough nor easy to apply in field work. With this in mind the suitability of Bertuzzi's hand refractometer was investigated in comparison with the calculation method most frequently applied here in routine work to prove that milk has been diluted by adding

water. The results of 583 milk samples showed that both methods could be applied with almost equal accuracy to determine routinely not-fat dry matter, i. e. if milk has been diluted with water. This was confirmed by the results obtained and statistically processed showing that the correlation for the fat-free dry matter was 0.96 and for the diluted 0.94. Accuracy of both methods decreases with the change in milk density, i. e. in cases where milk has been diluted with a bigger amount of water. Applying Bertuzzi's hand refractometer the time needed to determine milk quality on the spot can be reduced to less than a third of the time needed in usual calculation method. Work with Bertuzzi's hand refractometer enables quick selection of nonsatisfactory samples, makes the producer behave correctly when selling milk, ensures the supply of better quality milk to dairies, reduces significantly control costs when bying milk and by applying the method in field work improved milk quality for industrial processing can be expected.

Primljeno: 24. 2. 1992.