Sustav kontrole kakvoće mlijeka i mliječnih proizvoda u RH

Vidaček, Štefica

Undergraduate thesis / Završni rad

2014

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, FACULTY OF FOOD TECHNOLOGY / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:109:428432

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of Food Technology Osijek

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU

PREHRAMBENO – TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

PREDDIPLOMSKI STUDIJ PREHRAMBENE TEHNOLOGIJE

Štefica Vidaček

Sustav kontrole kakvoće mlijeka i mliječnih proizvoda u RH

završni rad

Osijek, 2014.

SVEUČILIŠTE J. J. STROSSMAYERA U OSIJEKU
PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

PREDDIPLOMSKI STUDIJ PREHRAMBENE TEHNOLOGIJE

Završni rad

Sustav kontrole kakvoće mlijeka i mliječnih proizvoda u RH

Sirovine animalnog podrijetla
dr.sc. Vedran Slačanac, izv. prof.

Student/ica: Štefica Vidaček (MB: 3545/11)
Mentor: dr.sc. Vedran Slačanac
Predano (datum):
Pregledano (datum):

Ocjena: **Potpis mentora:**

_____ _____

SAŽETAK

U laboratorijskoj praksi određuju se *fizikalna, kemijska* i *higijenska* (somatske stanice i mikroorganizmi) svojstva mlijeka. Od *fizikalnih* svojstava određuju se gustoća, točka ledišta, kiselost po °SH i pH vrijednost mlijeka. Od *kemijskih svojstava* najčešće se određuje količina bjelančevina, mliječnog šećera i mliječne masti, a potom izračuna količina bezmasne suhe tvari. Od *higijenskih svojstava* određuje se ukupan broj mikroorganizama (bakterija) u mlijeku.

Laboratorijskim analizama mogu se utvrditi sve promjene fizikalnih, kemijskih i higijenskih svojstava mlijeka koje su posljedica poremećene sinteze, lučenja mlijeka u mliječnoj žlijezdi (promjene uzrokovane bolešću, nepravilnom hranidbom, pogrešnom mužnjom i drugim čimbenicima), postupka mužnje te postupanja s mlijekom nakon mužnje. Pored spomenutih, u svakodnevnu praksu ulaze i analize za otkrivanje *inhibitornih tvari u mlijeku,* npr. ostaci pesticida, antibiotika, teških metala, dezinficijensa i drugih tvari štetnih za preradu mlijeka i zdravlje ljudi.

Zdravstvena (higijenska) ispravnost mlijeka kontrolira se određivanjem broja i vrste mikroorganizama u mlijeku. Takve su analize jako važne za zdravlje potrošača, ali i za utvrđivanje tehnološke ispravnosti mlijeka.

ABSTRACT

In laboratory practice physical, chemical and hygienic properties of milk are determined (somatic cells and microorganism). From physical properties, density, freezing point, acidity are determined by the °SH i pH of the milk. Usually the amount of protein, lactose and milk fat is determined from chemical properties, and then it calculates the amount of non-fat dry matter. From hygienic properties the total number of microorganisms (bacteria) in milk is determined.

With laboratory analysis all physical, chemical and hygienic properties of milk can be determined that are the consequence of defective synthesis, secretion of milk in the mammary gland (changes caused by disease, improper feeding, wrong milking and other factors), milking procedure and milk treatment after milking. In addition to the aforementioned, the everyday practice includes analysis to detect inhibitory substances in milk, for example residues of pesticides, antibiotics, heavy metals, disinfectants and other substances harmful to the processing of milk and human health.

These kinds of analysis are very important for the health of the consumers, but also for determination of technological milk safety.

KLJUČNE RIJEČI

Antibiotici
Aromatske tvari

Bakar u vrhnju
Bakar u maslacu
Bezmasna suha tvar
Bjelančevine

Enzimska proba
Evaporirano mlijeko

Gustoća

Jodni broj
Jogurt

Kefir
Kiselost
Kondenzirano mlijeko
Konzervansi

Laktoza
Ledište

Margarin
Maslac
Mikrobiološki standardi
Mlaćenica
Mlijeko
(kiselo, u prahu, obrano, ugušćeno)

Mliječna mast

Nečisto
Nemasna suha tvar

Organoleptičko ocjenjivanje

Pasterizacija
Patvorenje
Pepeo
Polenskeov broj

Razvodnjavanje
Reichert – Meisslov broj

Saharoza
Saponifikacijski broj
Sir
Sladoled
Stupanj kiselosti
Tučeno vrhnje

Uzorci
Užeglost
Viskozitet
Voda
Vrhnje

Željezo

SADRŽAJ:

UVOD 1
I.dio - MLIJEKO 3
1. Uzimanje uzoraka 4
1.1. postupak uzimanja uzorka 4
2. Osnove analiza kakvoće mlijeka 5
2.1. Određivanje stupnja nečistoće mlijeka 5
2.2. Organoleptički pregled mlijeka 5
2.3. Gustoća mlijeka 6
2.4. Određivanje količine masti u mlijeku 6
2.4.1. Gerberova metoda određivanja sadržaja masti u mlijeku 6
2.5. Određivanje refrakcije mliječnog seruma 7
2.6. Određivanje točke ledišta mlijeka 7
2.7. Određivanje viskoziteta mlijeka 8
2.8. Utvrđivanje kiselosti mlijeka 8
2.8.1. Orijentacijske metode utvrđivanja kiselosti 8
2.8.2. Analitičke metode određivanja stupnja kiselosti mlijeka 9
3. Dokazivanje antibiotika u mlijeku 9
4. Dokazivanje sredstva za konzerviranje mlijeka 10
5. Analize nakon pasterizacije mlijeka 10
5.1. Enzimske probe 10
II.dio – MLIJEČNI PROIZVODI 11
1.Ispitivanje vrhnja 12
1.1. Uzimanje uzoraka vrhnja 12
1.2. Organoleptička procjena kakvoće vrhnja 12
1.3. Određivanje gustoće vrhnja 12
1.4. Određivanje sadržaja masti u vrhnju 13
1.5. Određivanje sadržaja vode u vrhnju 13
1.6. Određivanje sadržaja bezmasne tvari u vrhnju 13
1.7. Dokazivanje razvodnjavanja vrhnja 14
1.8. Određivanje kiselosti vrhnja 14
1.9. Dokazivanje bakra u vrhnju 14
1.10. Dokazivanje aromatskih tvari u zrelom vrhnju 14
1.11. Ispitivanje prikladnosti vrhnja za tučenje 15
2. Ispitivanje obranog mlijeka 15
2.1. Određivanje sadržaja masti u obranom mlijeku 15

2.2. Određivanje gustoće obranog mlijeka 15
3. Ispitivanje maslaca 15
3.1. Uzimanje uzoraka maslaca 16
3.2. Određivanje sadržaja vode u maslacu 16
3.3. Određivanje sadržaja masti u maslacu 16
3.4. Određivanje sadržaja bezmasne suhe tvari u maslacu 16
3.5. Dokazivanje željeza i bakra u maslacu 16
3.6. Određivanje stupnja kiselosti u maslacu 17
3.7. Određivanje Reichert – Meisslovog broja 17
3.8. Određivanje Polenskeovog broja 17
3.9. Određivanje jodnog broja 17
3.10. Određivanje saponifikacijskog broja 17
3.11. Dokazivanje patvorenja maslaca margarinom 18
3.12. Dokazivanje patvorenja maslaca nemasnim dodacima 18
3.13. Raspodjela vode u maslacu 18
3.14. Organoleptičko ocjenjivanje kakvoće maslaca 18
4. Ispitivanje ugušćenog mlijeka 18
4.1. Priprema uzoraka 19
4.2. Određivanje sadržaja suhe tvari 19
4.3. Određivanje sadržaja masti 19
4.4. Određivanje sadržaja laktoze i saharoze 19
4.5. Određivanje kiselosti 19
5. Ispitivanje jogurta, kiselog mlijeka, mlaćenice i kefira 20
5.1. Uzimanje uzoraka 20
5.2. Određivanje sadržaja suhe tvari 20
5.3. Određivanje sadržaja masti 20
5.4. Određivanje kiselosti 20
5.5. Određivanje sadržaja mliječne kiseline u kefiru 21
5.6. Određivanje sadržaja slobodne ugljične kiseline (CO_2) u kefiru 21
6. Ispitivanje mlijeka u prahu i sušenih mliječnih proizvoda 21
6.1. Uzimanje uzoraka 22
6.2. Određivanje sadržaja suhe tvari 22
6.3. Određivanje sadržaja masti 22
6.4. Određivanje topljivosti 23
6.5. Određivanje stupnja kiselosti 23
6.6. Određivanje stupnja užeglosti 23
6.7. Razlikovanje mlijeka u prahu 23
6.8. Organoleptička ocjena kakvoće mlijeka u prahu 24

7. Ispitivanje sira 24
7.1. Uzimanje uzoraka 24
7.2. Određivanje sadržaja vode u siru 24
7.3. Određivanje sadržaja masti u siru 24
7.4. Izračunavanje sadržaja masti u suhoj tvari sira 25
7.5. Izračunavanje sadržaja vode u bezmasnoj suhoj tvari sira 25
7.6. Određivanje sadržaja bjelančevina u siru 25
7.7. Određivanje sadržaja ukupnog dušika u siru 25
7.8. Određivanje sadržaja soli u siru 26
7.9. Određivanje kiselosti sira 26
8. Ispitivanje sladoleda 27
8.1. Uzimanje uzoraka sladoleda 27
8.2. Određivanje sadržaja suhe tvari u sladoledu 27
8.3. Određivanje sadržaja masti u sladoledu 27
8.4. Određivanje porasta volumena sladoleda 27
III.dio – MIKROBIOLOŠKA KONTROLA 28
1. Mikrobiološki standardi 29
1.1. Određivanje ukupnog broja i vrsta bakterija u mlijeku 29
ZAKLJUČAK 31
LITERATURA 32

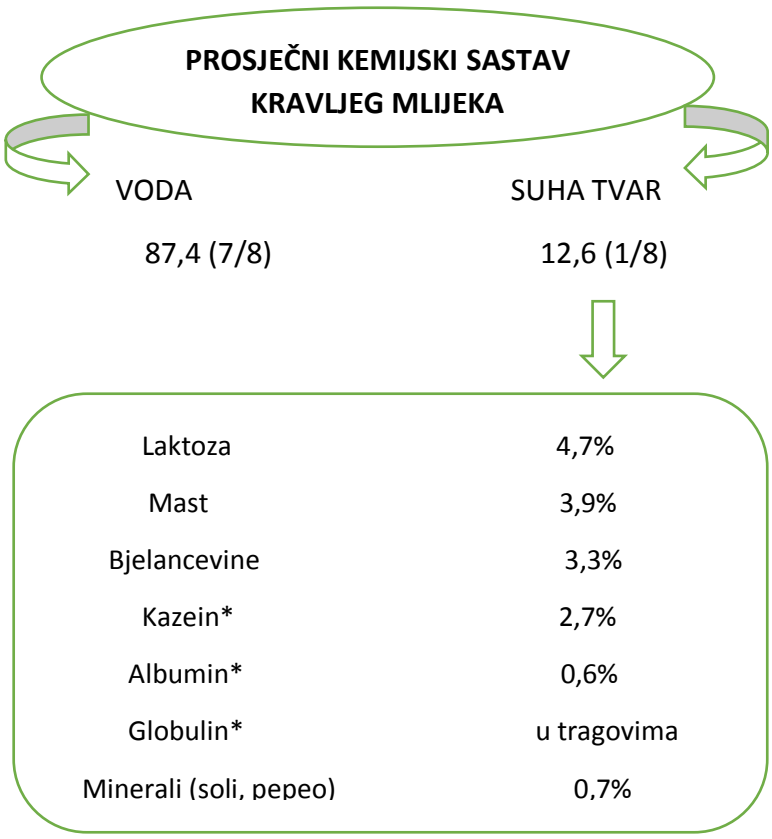
UVOD

U ovom radu opisat ću na koji način i s kojim metodama se provodi kontrola i ocjenjivanje kakvoće mlijeka i mliječnih proizvoda, te kolika je važnost tih analiza u prehrambenoj tehnologiji. Kako bi se te metode mogle pravilno koristiti, potrebno je prethodno dobro poznavati osnovna fizikalna, kemijska, biološka i mikrobiološka svojstva mlijeka.

Mlijeko je biološka tekućina, vrlo složenog sastava, žućkasto bijele boje, karakteristična okusa i mirisa, koju izlučuje mliječna žlijezda ženki sisavaca ili žene, određeno vrijeme nakon poroda. Pod pojmom mlijeko podrazumijevamo kravlje mlijeko, dok se ostale vrste mlijeka moraju istaknuti oznakom: „ovčje“, „kozje“, „bivolje“, „kobilje“, „devino“ ili drugo mlijeko. Te vrste mlijeka sadržavaju iste sastojke, ali udjeli i međusobni odnosi sastojaka, pa i njihova struktura mogu biti vrlo različiti. Zbog toga se vrste mlijeka razlikuju prema prehrambenim, fizikalno-kemijskim i tehnološkim osobinama.

Mlijeko je sirovina koju možemo preraditi u mnoge mliječne prerađevine, a pojedini sastojci mlijeka koriste se u mnogim granama prehrambene industrije, ali u zadnje vrijeme i farmacije, sportske prehrane i sl.

Mlijeko sadrži vodu i suhu tvar mlijeka. Najvažniji sastojci u suhoj tvari mlijeka su tehnološki iskoristivi, kao što su mliječna mast, bjelančevine i mliječni šećer, a s prehrambenog gledišta su važne još mineralne tvari, vitamini itd. [3]



Tablica 1. Kemijski sastav kravljeg mlijeka [6]

Kontrola kakvoće mlijeka provodi se zbog:

- Proizvođača,
- Otkupljivača,
- Potrošača,
- Selekcije u cilju povećanja količine i kakvoće mlijeka na nekom području.

Proizvođače mlijeka interesiraju rezultati analiza jer utječu na otkupnu cijenu litre mlijeka. Poznavanje kemijskog sastava i higijenske kakvoće omogućava poboljšanja. **Prerađivače mlijeka** interesiraju rezultati analiza zbog otkupne cijene. Rezultati analiza raspoređuju i određuju daljnje postupke s mlijekom. **Potrošače mlijeka** interesira kemijski sastav i kakvoća mlijeka kako bi ga uvrstili u prehranu. **Selekcijskoj službi** rezultati analiza pokazuju kako su radili i što su selekcijom postigli na nekom području i u nekoj zemlji. Na osnovi analiza korigiraju eventualne pogreške i selekciju usmjeravaju prema željenom cilju. [2]

Temeljni zahtjevi kakvoće mlijeka (članak 5.) :

- ✓ da sadrži najmanje 3,2% mliječne masti,
- ✓ da sadrži najmanje 3,0% bjelančevina,
- ✓ da sadrži najmanje 8,5% suhe tvari bez masti,
- ✓ da mu je gustoća 1,028 – 1,034 g/cm na T = 20 °C,
- ✓ da mu je kiselinski stupanj 6,6 – 6,8 °SH, pH vrijednost 6,5-6,7,
- ✓ da mu točka ledišta nije viša od -0,517 °C,
- ✓ da mu rezultat alkoholne probe s 72% EtOH bude negativan. [4]

Slika 1. Mlijeko i mliječni proizvodi

Slika 2. Mlijeko i mliječni proizvodi

I. dio

MLIJEKO

1. Uzimanje uzoraka

Uzimanje uzoraka mlijeka i daljnji postupak s njima važan je dio ispitivanja mlijeka. Pravilno uzimanje uzoraka odgovorna je i složena zadaća o kojoj ovisi konačan rezultat analize. Da bi analize imale potrebnu vrijednost moraju se dobro poznavati načela i pojedinosti uzimanja uzoraka, a tehnički dio mora se najbrižnije obaviti. Uzorak je po veličini vrlo malen, no u trenutku analize po svojem sastavu i svojstvima mora biti potpuno jednak ukupnoj količini izvornog mlijeka. Nepravilno uzeti uzorci ne daju pravu sliku vrijednosti mlijeka u pogledu sastava i svojstava. [1]

Za ispitivanje kakvoće mlijeka uzimaju se uzorci:

- dva za utvrđivanje udjela mliječne masti
- dva za utvrđivanje udjela bjelančevina
- jedan za utvrđivanje broja mikroorganizama
- jedan za utvrđivanje broja somatskih stanica
- jedan za utvrđivanje točke ledišta
- jedan za utvrđivanje inhibitornih tvari [4]

1.1. Postupak uzimanja uzorka

a) Organoleptički pregled mlijeka.

b) Miješanje mlijeka intenzivno kutljačom.

c) Sabirač zadržava određenu količinu mlijeka u kutljači, a proizvođač prelijeva mlijeko u mljekomjer.

d) Pripremanje velikog uzorka iz svih kanti, miješanje velikog prosječnog uzorka i ulijevanje u bočicu od 40 ml.

e) Bočicu sa uzetim uzorkom označiti bar kod naljepnicom (laganim okretanjem bočice promiješati mlijeko s konzervansom).

f) Sabirač popunjava predatnicu uzorka, odlaže bočicu s uzorkom u kašetu s uzorcima, zatvara kašetu i odvozi u laboratorij. [4]

Slika 3. Mlijeko

2. Osnove analiza kakvoće mlijeka

2.1. Određivanje stupnja nečistoće mlijeka

Čistoća mlijeka jedna je od vrlo važnih oznaka kakvoće mlijeka. Mlijeko gotovo uvijek sadrži određenu količinu mehaničke nečistoće koja u mlijeko dospijeva prilikom higijenski nepravilne mužnje i manipulacije s mlijeko. Ukupni broj mikroorganizama ne mora uvijek biti presudan, jer se njihovo povećanje može spriječiti, odnosno uništiti odgovarajućim postupcima.

Važniji činitelj od broja mikroorganizama je vrsta mikroorganizama, posebice onih tehnološki štetnih, kao što su plinotvorne bakterije ranog i kasnog nadimanja sireva izrađenih od sirovog mlijeka. Poteškoće uzrokuju i u proizvodnji kondenziranog i steriliziranog mlijeka. Obje vrste spomenutih bakterija nalaze se u ekskrementima i u tlu. Ti mikroorganizmi u mlijeko dospijevaju prilikom nečiste mužnje, izravnim putem s nečiste muzare, kao čestice blata i gnoja, ili neizravno, raznovrsnom mehaničkom nečistoćom s prilijepljenim ekskrementima i zemljom, te zračnim putem u obliku štalske prašine koju čine osušeni i usitnjeni gnoj, zemlja, itd.

Stupanj nečistoće određuje se iz tehničkih razloga, zato što nečistoća izravno ili neizravno uzrokuje smetnje u obradi mlijeka i njegovoj preradi u mliječne proizvode dobre kakvoće. Čistoća mlijeka ispituje se i iz opće higijenskih, odnosno organoleptičkih razloga. Nečistoća u mlijeku i mliječnim proizvodima kod konzumenata pobuđuje gađenje i odbija ih od konzumacije takve hrane. Budući da nečistoća može biti nositelj zaraznih bakterija, ovo je ispitivanje opravdano i iz sanitarnih razloga.

Sadržaj sedimenta ili nečistoće u mlijeku određuje se na dva osnovna načina: *sedimentacijom* i *filtriranjem*. U oba načina neposredno prije provjere valja pravilno promiješati mlijeko, kako nečistoća ne bi ostala na dnu posude s mlijekom ili u nižim slojevima mlijeka. [1]

Za određivanje nečistoće u mlijeku potreban je slijedeći pribor:

- aparat za određivanje nečistoće,
- vodena kupka za temperiranje uzoraka mlijeka,
- standardna tablica za usporedbu stupnja nečistoće mlijeka. [1]

2.2. Organoleptički pregled mlijeka

Organoleptička kontrola sirovog mlijeka ima utjecaj na kakvoću termički obrađenog mlijeka (ili proizvoda). Zato se i ova kontrola može koristiti pri prijemu mlijeka. Nakon otvaranja posude u kojoj je mlijeko transportirano, mlijeko se odmah pomiriše (miris se još bolje utvrđuje laganim zagrijavanjem mlijeka). Kada se procjenjuje okus, zdravstvena ispravnost mlijeka mora biti sigurna, no najbolje je mlijeko zagrijati na temperaturu niske pasterizacije (30 min na 63-65°C), a potom ga ohladiti na 20°C i utvrditi okus. Boju mlijeka možemo ocijeniti točenjem u prozirnu staklenu posudu. Odmah do nje stavljamo posudu s

uzorkom za koji pouzdano znamo da je izvorne boje. Pri procjeni boje kontroliramo i moguću prisutnost taloga.

Promjenu konzistencije možemo opaziti već točenjem niz stjenku posude, kada se najbolje uočavaju moguće pahuljice ili gruševine nastale pri povišenoj kiselosti. [1]

Slika 4.

2.3. Gustoća mlijeka

Prosječna gustoća skupnog mlijeka je oko 1,030 kg/L na 20°C. Gustoća mlijeka je uvjetovana gustoćom njegovih pojedinačnih sastojaka. Bjelančevine, laktoza i soli imaju veću gustoću od prosječne gustoće mlijeka. Zbog toga povećanje njihovih sadržaja u mlijeku utječe na povećanje njegove gustoće. Budući da mliječna mast i voda imaju manju gustoću od prosjeka za mlijeko, povećanje njihovog sadržaja utječe na smanjivanje gustoće mlijeka.

Gustoća obranog mlijeka ne mijenja se kod dužeg čuvanja. Dodavanjem vode u mlijeko izaziva se smanjenje specifične težine približno za 0,003 na svakih 10% dodane vode. Na temelju smanjenja gustoće može se odrediti količina dodane vode s točnošću od 15%, čak i u slučajevima ako je mlijeko prije razvodnjavanja imalo visoku gustoću. Mlijeko koje ima gustoću manju od 1,026 može se smatrati razvodnjenim, pogotovo ako je skupno mlijeko.

Kod obiranja mlijeka ili dodavanja obranog mlijeka, gustoća se povećava. To povećanje je posljedica smanjivanja sadržaja mliječne masti koja ima najmanju gustoću. Kada se istodobno mlijeko obire i dodaje voda, tada se može dobiti smjesa normalne gustoće. U takvom slučaju gustoća ne može poslužiti kao siguran pokazatelj nepatvorenosti mlijeka. [1]

2.4. Određivanje količine masti u mlijeku

Mliječna mast je jedna od važnih i vrijednih sastojaka mlijeka.

Masnoću mlijeka, zanima:

- proizvođača mlijeka, kojemu se mlijeko između ostalog plaća i po sadržaju masti;
- tehnologa – prerađivača, jer o sadržaju masti ovisi i randman u proizvodnji maslaca i sira, te zbog tipiziranog konzumnog mlijeka, mlijeka za sirenje itd.;
- potrošača, jer sadržaj masti utječe na organoleptička svojstva mlijeka i na prehrambenu vrijednost;
- kontrolne organe, koji nadziru poštivanje propisa o kakvoći mlijeka, i
- uzgajivača – stočara, zbog izbora najvrjednijih muznih grla i njihovih potomaka. [1]

2.4.1. Gerberova metoda određivanja sadržaja masti u mlijeku

Metoda se temelji na kemijskom otapanju kazeina i zaštitne opne kuglica mliječne masti, na izdvajanju oslobođene mliječne masti centrifugiranjem, te na utvrđivanju količine masti sabrane u posebnoj cjevčici sa skalom i očitane kad točno određene temperature. U tu svrhu se na mlijeko, odmjereno u butirometru djeluje sulfatnom kiselinom, amilnim alkoholom, povišenom temperaturom i centrifugalnom silom. [1]

2.5. Određivanje refrakcije mliječnog seruma

Dodatak vode u mlijeko smanjuje koncentraciju laktoze i minerala i snižava refrakcijski broj koji kod normalnog mlijeka iznosi 38-42 pri 17°C. Refrakcijski broj = indeks loma svijetlosti. Refrakcija ovisi o količini laktoze i mineralnih tvari, te se dodavanjem vode počinje mijenjati, a posljedica je snižavanje stupnja refrakcije. Određivanje toga stupnja, omogućava kvalitativno i kvantitativno dokazivanje dodane vode. [1]

Postotak dodane vode , izračunava se:

$$\%\, dodane\ vode\ = \frac{(\,39 - R\,) \times 100}{24}$$

R = očitani broj,
39 = refraktometrijski broj za normalno kravlje mlijeko,
24 = razlika refraktometrijskog broja mlijeka i vode (39 – 15 = 24). [1]

2.6. Određivanje točke ledišta mlijeka

Točka ledišta mlijeka je temperatura pri kojoj mlijeko prelazi iz tekućeg u čvrsto agregatno stanje, a njegova normalna točka iznosi -0,55°C. Ovisno o količini laktoze i mineralnih tvari točka ledišta varira od -0,52°C do -0,56°C. promjena tih vrijednosti ukazuje da je mlijeku dodana voda. Veća odstupanja mogu se javiti i u mlijeku krava bolesnih od mastitisa, ali i uslijed dodavanja konzervansa i drugih stranih tvari te porasta stupnja kiselosti. Dodana voda snižava koncentraciju laktoze i soli o kojima ovisi ledište. [1]

Postotak dodane vode, izračunavanje:

$$V\ = \frac{100 \times (\,t - t_1\,)}{t}\ \%$$

V = količina dodane vode,
t = temperatura smrzavanja mlijeka normalnog sastava,
t_1 = temperatura smrzavanja ispitivanog mlijeka. [1]

2.7. Određivanje viskoziteta mlijeka

Viskozitet je sposobnost tekućine da pruži otpor razmjernom kretanju susjednih slojeva tekućine. Postoji dinamički viskozitet, izražava se centipoazom i kinetički, a mjeri se centistijenkom. Viskozitet se određuje uz pomoć viskozimetra. Mjeri se na određenoj temperaturi koja se obavezno navodi, obično je to 20°C. [1]

2.8. Utvrđivanje kiselosti mlijeka

Uzrok kiselosti mlijeka je redovito fermentacija laktoze bakterijama mliječno-kiselinskog vrenja u mliječnu kiselinu. Djelovanjem laktoze na kazein mlijeka raste povećavanjem količine mliječne kiseline u mlijeku i povišenjem temperature mlijeka. Određivanje kiselosti jedan je od načina kontrole njegove svježine.

Nakiselo mlijeko ne može se centrifugirati osim u hladnom stanju, što može uzrokovati velik gubitak mliječne masti koja zaostaje u obranom mlijeku. Neznatna količina mliječne kiseline u nakiselom mlijeku, ukoliko se ona daje dojenčadi sama po sebi, nije štetna. Pojava kiseline najčešće je u vezi s nehigijenskim načinom proizvodnje mlijeka, pri čemu u mlijeko dolaze i bakterije fekalnog podrijetla: Escherichia coli i bakterije maslačno-kiselinskog vrenja, koje mogu izazvati proljev kod djece.

Tvorba mliječne kiseline u mlijeku predstavlja i pozitivan proces na kojem se temelji tehnologija fermentiranih mlijeka (jogurt, kefir, acidofilno mlijeko), proizvodnja maslaca iz zrelog vrhnja, proizvodnja sireva iz prethodno sazrelog mlijeka, zrenje sireva, te proizvodnja kiselinskih sireva i kazeina. Mliječna kiselina ima konzervirajuće i zaštitno djelovanje protiv raznih tehnički štetni mikroorganizama u mlijeku i mliječnim prerađevinama.

Nepravilna kiselost mlijeka rezultat je nestručne mužnje i nemarnog čuvanja tijekom i nakon prijevoza od proizvođača do mljekare. Prema tome, i najbolje mlijeko, po sadržaju masti i suhe tvari, može biti neuporabljivo za obradu i preradu. [1]

2.8.1. Orijentacijske metode utvrđivanja kiselosti (svježine) mlijeka

Kiselost mlijeka može se kvalitativno utvrditi *organoleptički* i *empirički*.

Organoleptičke metode:

Kiselost mlijeka prosuđuje se po mirisu i okusu mlijeka. Mliječna kiselina nema mirisa, no u nakiselom mlijeku se uz mliječnu kiselinu nalaze i neke druge kiseline čiji se miris može osjetiti. Kiseli miris mlijeka može se primijetiti već pri 11-12°SH, što je previsoko, odnosno prekasno, jer se takvo mlijeko kod kuhanja zgrušava. Miris se prosuđuje u trenutku otvaranja poklopca, jer se tada najlakše osjeti. Slatko od nakiselog mlijeka okusom se može raspoznati tek kod jače izražene kiselosti 13-14°SH. Nije preporučljivo kušati mlijeko pri prijemu u mljekari zbog moguće prisutnosti patogenih mikroorganizama. [1]

Empiričke metode:

Ove se metode temelje na promjeni boje odgovarajućeg indikatora ili na koagulaciji mlijeka izazvanoj visokom temperaturom, odnosno alkoholom. [1]

2.8.2. Analitičke metode određivanja stupnja kiselosti mlijeka (kvantitativne)

Potreba za određivanjem stupnja kiselosti aktualna je prilikom izbora mlijeka, kod zrenja vrhnja, te u proizvodnji sireva prilikom izlučivanja i ocjeđivanja sirutke. Mljekarsku praksu najčešće zanima kiselost uzrokovana slobodnim kiselinama u mlijeku. Ta kiselost se brojčano izražava provođenjem titracije, pa se može zvati i titracijskom kiselošću (potencijalana kiselost). Izražena u stupnjevima po Soxhlet-Henkelu, iznosi za normalno svježe kravlje mlijeko 6,5-7,5°SH.

Druga vrsta kiselosti mlijeka je prikrivena kiselost uzrokovana kiselinama vezanim u soli. Ova kiselost se očituje prilikom određivanja koncentracije vodikovih iona. To je tzv. aktualna ili prava, stvarna, realna kiselost, koja bi se mogla nazvati, prema načinu određivanja, ionometrijskom. Iznosi za mlijeko 6,65 (6,4-6,7) pH. Navedene vrijednosti označavaju titracijsku i ionometrijsku kiselost, ili po postanku:

- nativnu ili primarnu kiselost mlijeka, odnosno svježeg, normalnog nepromijenjenog mlijeka, za razliku od
- sekundarne kiselosti, koja je posljedica stvaranja prvenstveno mliječne, a eventualno i drugih kiselina.

Nativnu kiselost mlijeka uzrokuju kazein, kiseli fofati, limunska kiselina i CO2. [1]

3. Dokazivanje antibiotika u mlijeku

Uporabom antibiotika za liječenje mastitisa oni prelaze iz vimena u mlijeko u kojem djeluju na bakterije mliječno-kiselog vrenja još oštrije nego na uzročnike upale vimena. Stoga i male količine penicilina i sličnih antibiotika sprečavaju ili remete u mlijeku i mliječnim proizvodima fermentacijske procese karakteristične i potrebne za odgovarajuće tehnologije: proizvodnja jogurta, kefira, zrelog vrhnja, sirila, sireva, kultura za maslac, jogurt i sireve. Slično djeluju i ostaci dezinfekcijskih sredstava za strojeve za mužnju i drugi pribor. Oboje se može dokazivati reduktaznom probom modificiranom po H. Franku. [1]

Slika 5.

4. Dokazivanje sredstava za konzerviranje mlijeka

Dodavanje bilo kakvih kemijskih sredstava u svrhu konzerviranja mlijeka zabranjeno je.

Konzervansi se dodaju:

- zbog povećanja trajnosti mlijeka koje inače ne bi moglo izdržati do prodaje,
- da se postigne izgled normalnog mlijeka. Dakle, loše se mlijeko želi prikazati kao kvalitetno, što se tumači kao patvorenje. Neki su konzervansi štetni po ljudsko zdravlje, a neki utječu na ispravnost pojedinih analiza. [1]

5. Analize nakon pasterizacije mlijeka

5.1. Enzimatske probe

Obvezatna pasterizacija mlijeka zavedena je radi osiguravanja potrošača mlijeka od zaraznih bolesti izazvanih mogućom prisutnošću patogenih bakterija u sirovom mlijeku. Zagrijavanje mlijeka na pasterizacijske temperature uništava uzročnike tuberkuloze, bruceloze, slinavke, E. coli i različite patogene mikroorganizme.

S obzirom da se prisutnost ili odsutnost patogenih i štetnih mikroorganizama u mlijeku teško i sporo dokazuje, mljekarstvo i sanitarna kontrola služe se neizravnim dokazivanjem je li mlijeko bilo izvrgnuto temperaturama na kojima su uništeni patogeni mikroorganizmi. Ovo dokazivanje omogućuju enzimi mlijeka: peroksidaza i fosfataza. Prvi se uništava samo visokom pasterizacijom, a drugi svim vrstama pasterizacije. Ispravno pasterizirano mlijeko ne sadrži te enzime, te daje negativne reakcije. [1]

vrsta	°C	vrijeme
visoka	85	par sekundi
srednja	73	10 sekundi
niska	64	15-20 sekundi

Tablica 1. Pasterizacija mlijeka [1]

II. dio

MLIJEČNI PROIZVODI

1. Ispitivanje vrhnja

1.1. Uzimanje uzoraka vrhnja

Kao i kod mlijeka, tako se i kod vrhnja koje stoji, mast postupno diže i skuplja na površini. Da bi uzorak vrhnja bio prosječan, potrebno je cjelokupni sadržaj posude u kojoj se vrhnje drži dobro promiješati perforiranom miješalicom. Ako se vrhnje nalazi u više posuda, uzorci se uzimaju u količinama proporcionalnim sadržaju vrhnja u svakoj od posuda, te se sastave u jedan.

Ako se uzorak vrhnja uzima tijekom centrifugiranja, onda se svakih 5-10 min zahvaća jednaki dio vrhnja, dobro promiješa i odmjeri određena količina za analizu.

Ako se vrhnje mora slati na veću daljinu, ili mora do analize duže stajati, treba ga konzervirati. [1]

1.2. Organoleptička procjena kakvoće vrhnja

Za ovu procjenu ugrije se mala količina vrhnja na oko 30°C i kontroliraju okus, miris, boja i čistoća. Vrhnje može imati pogreške: nakiselo, nečisto kiselo, ugušeno, užegnuto, gorko, po hrani, staji, dimu, pregorjelo, pjeskovito, brašnavo, pjenasto, sluzavo, grudičasto, neprirodne boje, vodeno (patvoreno), sa stranim okusom i mirisom, s mirisom po medikamentima, petroleju i drugome, s metalnim, uljastim, lojastim okusom itd. [1]

1.3. Određivanje gustoće vrhnja

Gustoća vrhnja određuje se termolaktodenzimetrom i menzurom za mlijeko. Preciznije je određivanje piknometrom ili Mohr-Westphalovom vagom. Vrhnje se zagrije na 35°C, odmah hladi, uz neposredno miješanje, na točno 15°C i mjeri se gustoća.
Gustoća vrhnja može se i izračunati, jer su sadržaj suhe tvari i sadržaj masti u vrhnju u međusobnom stalnom odnosu. Za to služi posebna formula:

$$gustoća = \frac{1032 - \%\ masti\ u\ vrhnju}{1000}$$

Usporede li se gustoća vrhnja dobivena laktodenzimetrom i ona izračunata, može se zaključiti o ispravnosti vrhnja. Niža gustoća od izračunate znak je patvorenja vrhnja razvodnjavanjem. [1]

Slika 6. Kiselo vrhnje

1.4. Određivanje sadržaja masti u vrhnju

Vrijednost vrhnja procjenjuje se i plaća prema sadržaju masti. Više je načina za određivanje masti u vrhnju. Ti se načini primjenjuju prema svrsi uporabe rezultata ispitivanja, tj. ovisno o tome traži li se apsolutna ili praktična točnost. Precizna metoda je ekstrakcija po Rose-Gottliebu, a tehničke i brze pogonske metode su butirometrijske metode:

1) razrjeđivanjem, po Gerberu, odnosno po Fischeru,
2) po Kohleru
    a) pipetom za isplahnjivanje,
    b) Štrcaljkom za vrhnje,
3) po Roeder-Gerberu,
4) po Hammerschmidtu – piknometrom u butirometru.

Metoda po Rose-Gottliebu, temelji se na otapanju bjelančevina amonijevim hidroksidom i ekstrakciji masti organskim otapalom. Nakon isparavanja ili destilacije otapala, mast se suši i važe. [1]

1.5. Određivanje sadržaja vode u vrhnju

Sadržaj vode u vrhnju može se odrediti na dva načina: brzo i gravimetrijski.

Brza metoda

Tehnički postupak je isti kao kod određivanja količine vode u maslacu.

Gravimetrijska metoda

U odvaganu niklenu zdjelicu s poklopcem stavi se vrhnje, točno odvagne, doda vode, otpari na vodenoj kupelji i suši sat vremena pri 103°C. Nakon hlađenja u eksikatoru odvagne se, ponovo suši 20 min na 103°C i konačno odvagne. Razlika u težini vrhnja prije i poslije sušenja, koja predstavlja količinu otparene vode, izrazi se u postocima od količine vrhnja uzete na analizu. [1]

1.6. Određivanje sadržaja bezmasne tvari u vrhnju

$$Sbm = \frac{100/100 - (\%\ vode\ u\ vrhnju + \%\ masti\ u\ vrhnju)}{100 - \%\ masti\ u\ vrhnju}$$

S_{bm} = % suhe tvari u bezmasnom vrhnju, tj. u obranom mlijeku ili serumu vrhnja. [1]

Normalno nepatvoreno vrhnje sadrži prosječno oko 9,2% suhe tvari bez masti, a vrhnje sumljivo na razvodnjavanje ima je ispod 9%. vrhnje dobiveno obiranjem sirutke sadrži najmanje 6,5% bezmasne tvari. [1]

1.7. Dokazivanje razvodnjavanja vrhnja

Određivanjem ledišta vrhnja, metodom koja se primjenjuje kod mlijeka, ustanovljava se sadržaj dodane vode. Npr. ledište pri -0,55°C = 0% dodane vode; -0,47°C = 14% dodane vode, itd. [1]

1.8. Određivanje kiselosti vrhnja

Kiselost vrhnja se određuje ili kod vrhnja za izravnu potrošnju, kao što su slatko ili kiselo vrhnje, ili kod vrhnja za proizvodnju maslaca iz kiselog (zrelog) vrhnja.

Kod vrhnja za izravnu potrošnju slatko vrhnje ne smije biti kiselije od 6°SH (30% masti), vrhnje za kavu najviše 6°SH (10% masti), a kiselo vrhnje ne više od 45°SH (20% masti). Vrhnje za izradu maslaca mora imati 35°SH kao optimalnu kiselost u plazmi vrhnja.

Tijekom zrenja vrhnja potrebno je pratiti kiselost, kako bi a se moglo hlađenjem pravovremeno prekinuti. Prilikom kontrole zrenja vrhnja mora biti poznata masnoća vrhnja, jer je titracijska kiselost tim niža čim vrhnje sadrži više masti.

Kiselost vrhnja određuje se ili titracijom po Soxhlet-Henkelu i izražava se u °SH, ili elektrometrički pH-metrom, te se izražava koncentracijom vodikovih iona, odnosno pH vrijednošću. [1]

1.9. Dokazivanje bakra u vrhnju

Čak i neznatne količine bakra i željeza izazivaju katalitičku oksidaciju mliječne masti, te pojavu pogreške okusa (uljavost), osobito kod maslaca uskladištenog u hladnjačama gdje su bakteriološki procesi praktički isključeni. Prisutnost bakra u visokopasteriziranom vrhnju može se dokazati peroksidaznom probom po Švicarcu W. Ritteru. [1]

1.10. Dokazivanje aromatskih tvari u zrelom vrhnju

U praksi se primjenjuje kvalitativno dokazivanje aromatskih tvari Voges–Proskauerovom reakcijom: u epruvetu s vrhnjem doda se kreatin i NaOH, te dobro promućka. Nakon par minuta na površini otopine pojavi se slabije ili jače crveni prsten kao znak prisutnosti acetoina, odnosno diacetila. [1]

Slika 7. Vrhnje za šlag i vrhnje za kuhanje

1.11. Ispitivanje prikladnosti vrhnja za tučenje

Na prikladnost vrhnja za tučenje utječu sadržaj masti u vrhnju, stupanj kiselosti, sadržaj bjelančevina, temperatura vrhnja i drugo. Npr. neznatno užegnuto vrhnje tuče se loše. Prikladnost se procjenjuje po rezultatima ispitivanja vrhnja na prirast volumena, na čvrstoću i slijeganje tučenog vrhnja. Ispituje se tučeno vrhnje koje se u tu svrhu pripremi posebnim standardiziranim uređajima i priborom za ispitivanje. Vrhnje namijenjeno tučenju mora 3-4 dana ostajati u hladnjaku pri 4-6°C. [1]

2. Ispitivanje obranog mlijeka

2.1. Određivanje sadržaja masti u obranom mlijeku

Obrano mlijeko je redoviti nusproizvod pri proizvodnji maslaca, koja počinje obiranjem mlijeka. Pritom se istovremeno dobivaju vrhnje i obrano mlijeko. Glavni cilj obiranja mlijeka jest da se iz njega što više odvoji mliječna mast koja se prodaje u obliku vrhnja ili maslaca. [1]

Sadržaj masti u obranom mlijeku određuje se na dva načina:

1) Najpouzdanija i najtočnija je gravimetrijska, ekstrakcijska metoda po Rose–Gottliebu
2) U praksi, u mljekarskim pogonima, sadržaj masti određuje se centrifugiranjem acidobutirometrijskom metodom po Gerberu. [1]

2.2. Određivanje gustoće obranog mlijeka

Dodavanje vode znatno snižava gustoću obranog mlijeka. Stoga se određivanje gustoće običnim laktodenzimetrom može primijeniti za dokazivanje razvodnjavanja obranog mlijeka. Rezultati izraženi u °L preračunavaju se u gustoću kod 15°C.

Kod obranog mlijeka gustoća je redovito za 3-4°L viša od njegova punomasnog mlijeka.

Ako sirutka načinjena iz obranog mlijeka ima ispod 26°L, sumnjiva je na dodavanje vode. [1]

3. Ispitivanje maslaca

Slika 8. Maslac

3.1. Uzimanje uzoraka maslaca

Od velikih komada maslaca uzorci se uzimaju s više mjesta, tako da se zahvate svi slojevi maslaca.

Iz sanduka ili bačava s uskladištenim maslacem, ili od maslaca u prometu, uzorci se uzimaju posebnim svrdlima. Ona moraju biti dovoljno duga da se mogu probiti na drugu stranu mase maslaca, da mogu zahvatiti sve slojeve i izvući prosječan uzorak.

Posudicu s uzorkom maslaca, ako se drži u hladnjaku, prije analize treba držati oko 2 sata na 25°C. [1]

3.2. Određivanje sadržaja vode u maslacu

Sadržaj vode u maslacu određuje se iz dva razloga. Prvi je zakonska obaveza prema kojoj pojedine klase maslaca u prometu ne smiju imati više od 16, 18 ili 20% vode. Drugo su ekonomski interesi proizvođača maslaca koji ne dozvoljavaju da se postotak vode u maslacu snižava ispod propisanih granica. Zato on obvezno kontrolira sadržaj vode tijekom proizvodnje maslaca i poravnava je na standardne vrijednosti propisane u pojedinim zemljama.

Određivanje sadržaja vode u maslacu jedna je od najvažnijih i najčešćih analiza maslaca. Provodi se standardno –gravimetrijskom metodom i brzim metodama. [1]

3.3. Određivanje sadržaja masti u maslacu

Može se određivati gravimetrijski po Gottlieb–Roseovoj metodi, ali se u maslarnama primjenjuju brze, tehničke metode.

1) Metoda s posebnim Roeder–Gerberovim butirometrom za maslac,
2) Metoda s Gerberovim „produkt–butirometrom“ ,
3) Metoda po Grossfeldu. [1]

3.4. Određivanje sadržaja bezmasne suhe tvari u maslacu

Maslac se suši oko 6 sati pri 100-105°C, ohladi, mast se otopi apsolutnim alkoholom i eterom, odlije otopina, a ostatak profiltrira kroz prije odvagnuti filter papir koji de ispere eterom. Zatim se filter papir s talogom osuši, odvagne i izračuna količina suhe tvari bez masti (kazein, laktoza i mineralne tvari). Neosoljeni maslac normalno sadrži oko 0,7-1,2% suhe tvari bez masti. [1]

3.5. Dokazivanje željeza i bakra u maslacu

Uslijed katalitičkog djelovanja kovina (Fe, Cu), koje iz muzilica i drugih mljekarskih posuda i pribora dospiju u mlijeko ili vrhnje, mliječna mast maslaca postupno oksidira uz pojavu pogrešaka okusa. Stoga maslac predviđen za dugo skladištenje treba ispitati na prisutnost Fe

i Cu. U slučaju reakcije koja pokazuje previsok sadržaj tih kovina, maslac treba što prije potrošiti. Granične vrijednosti su 5 γ/g Fe i 1 γ/g Cu. [1]

3.6. Određivanje stupnja kiselosti u maslacu

Stupanj kiselosti maslaca označava sadržaj slobodnih masnih kiselina u maslacu. Određivanje stupnja kiselosti katkada služi za dokazivanje pokvarenosti maslaca. Ako su okus i miris normalni, znači da je maslac izrađen od prekiselog vrhnja. Kiselost maslaca uzrokuju slobodne kiseline i kazein. Analiza se temelji na neutralizaciji kiselina: mliječne kiseline i nešto propionske i hlapljivih kiselina (octena, mravlja, maslačna i dr.) koje nastaju ili nečistom fermentacijom vrhnja, ili razlaganjem mliječne masti. U svježoj mliječnoj masti ima malo slobodnih masnih kiselina, a u starijem, užegnutom maslacu mnogo. Normalni stupanj kiselosti maslaca je ispod 5°, a iznimno može dosegnuti 8°. Svježi maslac obično ima 1-2°. ako je preko 8°, znači da je mliječna mast u fazi razgradnje. [1]

3.7. Određivanje Reichert-Meisslovog broja

Vrijednost Reichert-Meisslovog broja kreće se između 17 i 36 i ona pokazuje broj ml 0,1 mol/l natrijeve lužine, utrošenih za neutralizaciju u vodi topljivih i hlapljivih kiselina iz 5g maslaca. [1]

3.8. Određivanje Polenskeovog broja

Polenskeov broj predstavlja broj ml 0,1 mol/l NaOH utrošenih za neutralizaciju u vodi netopljivih hlapljivih kiselina, sadržanih u 5g mliječne masti. Vrijednost mu iznosi: 1,2 - 2,4. [1]

3.9. Određivanje jodnog broja

Jodni broj (26-35) ukazuje na sadržaj nezasićenih masnih kiselina i predstavlja postotak joda koji se vezuje na ispitivanu mast. Jodni broj služi kao jedan od najvažnijih podataka za identifikaciju masti, odnosno otkrivanje falsificiranja. [1]

3.10. Određivanje saponifikacijskog broja

Saponifikacijski broj predstavlja broj mg KOH potrebnih za saponifikaciju 1 g masti u maslacu. Vrijednost mu se kreće od 220-233. On ukazuje na prisutnost niskomolekularnih masnih kiselina u maslacu. Što je njihov udjel u maslacu veći, to je i saponifikacijski broj viši. [1]

3.11. Dokazivanje patvorenja maslaca margarinom

Margarin sadrži oko 10% sezamova ulja koje ima svojstvo da se s HCl i otopinom furfurola oboji intenzivno crveno. [1]

3.12. Dokazivanje patvorenja maslaca nemasnim dodacima

Maslac, osobito seljački, može biti patvoren dodavanjem sira iz kiselog mlijeka. To se lako dokazuje topljenjem maslaca, pri čemu se izdvaja neuobičajeno mnogo sirastog taloga (bjelančevine). Patvorenje kuhanim krumpirom također se raspoznaje po kašastom talogu u kojem se, dodavanjem nekoliko kapi jodne tinkture, pojave modro obojane točkice (zrna škroba). [1]

3.13. Raspodjela vode u maslacu

Raspodjela vode u maslacu ovisi o ispravnosti gnjetenja maslaca, kojemu je svrha da dozvoljenu količinu vode u maslacu usitni u kapljice ispod 10 mikrona. [1]

Dva su načina za brzo procjenjivanje kakvoće maslaca s obzirom na raspodjelu vode:

1) Na rub svježeg, poprečno prerezanog komada maslaca pritišće se drvenom ili koštanom lopaticom i promatra hoće li se iz maslaca istisnuti kapljice vode. Pritom se obraća pozornost na veličinu, broj i prozirnost (bistre, mutne) kapljica.
2) Objektivniji je način ustanovljavanja raspodijele vode u maslacu uz pomoć indikator papira. Žuta boja papira impregniranog bromfenolmodrilom mijenja se pri ovlaživanju vodom u modru, što se događa kada se na površini svježe prerezanog maslaca papir drži oko pola minute. Dobro izgnjeteni maslac nije „vodenast“, nema slobodne vode, pa ta reakcija izostaje. [1]

3.14. Organoleptičko ocjenjivanje kakvoće maslaca

Primjenjuju se subjektivne metode temeljene na procjenjivanju i ocjenjivanju kakvoće maslaca organoleptičkim ispitivanjem okusa, mirisa, konzistencije, izgleda i izrade maslaca. [1]

4. Ispitivanje ugušćenog mlijeka

U ugušćeno mlijeko spadaju evaporirano mlijeko, odnosno ugušćeno mlijeko bez dodatka šećera, te kondenzirano mlijeko, odnosno ugušćeno mlijeko s dodatkom šećera. [1]

Slika 9. Kondenzirano mlijeko

4.1. Priprema uzoraka

Za analizu se uzima originalno pakiranje ili najmanje 200 ml odnosno 200 g proizvoda. Prije ispitivanja uzorak se mora dobro promiješati. Zbog velikog viskoziteta kondenzirano se mlijeko teško miješa. Da bi se uzorak izmiješao, pakirane limenke treba prije otvaranja držati u vodenoj kupelji na oko 40°C. Sadržaj se nakon toga izmiješa i izlije u staklenu posudu s brušenim čepom. [1]

4.2. Određivanje sadržaja suhe tvari

- sušiti praznu posudicu s poklopcem i pijeskom 2 sata na 100°C, te se ohladi u eksikatoru i odvagne,
- u posudicu se stavi zgusnuto mlijeko, doda destilirane vode, i dobro izmiješa,
- suši se 1,5 sat na 100°C, te se ohladi u eksikatoru, odvagne i ponovo suši jedan sat. [1]

4.3. Određivanje sadržaja masti

Evaporirano mlijeko:

a) metoda po Gerberu,
b) metoda po Rose-Gottliebu. [1]

Kondenzirano mlijeko:

a) metoda po Gerberu,
b) metoda po Weibull-Stoldtu. [1]

4.4. Određivanje sadržaja laktoze i saharoze

Metoda za određivanje laktoze i saharoze temelji se na svojstvu laktoze da reducira Fehlingovu otopinu. Saharoza se najprije mora prevesti u invertni šećer. Sadržaj saharoze izračunava se na temelju razlike u količini reducirajućih šećera prije i nakon inverzije. [1]

$$Sadržaj\ laktoze\ (\%) = \frac{količina\ laktoze \times 100}{količina\ mlijeka}$$

4.5. Određivanje kiselosti

Evaporirano ili kondenzirano mlijeko titrira se s otopinom 0,1 mol/l NaOH uz indikator fenolftalein. Utrošeni ml NaOH pomnoži se sa 2 i dobiju se °SH. [1]

5. Ispitivanje jogurta, kiselog mlijeka, mlaćenice i kefira

5.1. Uzimanje uzoraka

Za analizu kiselog mlijeka, jogurta, mlaćenice i kefira uzima se originalno pakiranje. Prije ispitivanja uzorak se dobro promiješa žlicom ili potresanjem pakiranja. [1]

5.2. Određivanje sadržaja suhe tvari

Pri određivanju sadržaja suhe tvari fermentiranih mliječnih proizvoda javlja se problem gubitka niskomolekularnih kiselina za vrijeme sušenja.

Stoga se uzorak proizvoda mora neutralizirati sa 0,1 mol/l stroncijevim hidroksidom. Kao indikator služi fenolftalein. Sušenje se obavlja kao kod mlijeka.

Od suhe tvari uzorka mora se odbiti količina stroncija, potrošenog za neutralizaciju. [1]

5.3. Određivanje sadržaja masti

1) Metoda po Gerberu,
2) Metoda po Rose-Gottliebu,
3) Metoda po Weibul-Stoldtu. Ova metoda temelji se na otapanju bjelančevina pomoću solne kiseline i topline. Topljive tvari odvoje se filtriranjem, a na filtru zaostala mast se ekstrahira i važe. [1]

5.4. Određivanje kiselosti

Fermentirana mlijeka imaju gušću konzistenciju te ih je potrebno prije titracije razrijediti destiliranom vodom.

Odvagne se određena količina jogurta, kiselog mlijeka, mlaćenice ili kefira i razrijedi destiliranom vodom. Doda se indikator fenolftalein i titrira se 0,1 mol/l otopinom NaOH do pojave ružičaste boje.

Kiselost po Soxhlet-Henkelovoj metodi izračunava se po formuli :

$$°SH = a \times F \times 2$$

a = broj ml 0,1 mol/l otopinom NaOH potrošenih za neutralizaciju 20 g uzorka,
F = faktor molariteta otopine 0,1 mol/l NaOH. [1]

Slika 10. Jogurt i kiselo mlijeko

5.5. Određivanje sadržaja mliječne kiseline u kefiru

Mliječna se kiselina određuje po postupku predviđenom za određivanje kiselosti u kiselom mlijeku i jogurtu, odnosno u mlaćenici.
Izračunavanje:

$$M.kis. = V \times F \times a \times 10 \quad \%$$

V = broj ml potrošnog 0,1 mol/l NaOH,
F = faktor molariteta otopine 0,1 mol/l NaOH,
a = faktor za preračunavanje na mliječnu kiselinu (0,009). [1]

5.6. Određivanje sadržaja slobodne ugljične kiseline (CO_2) u kefiru

Slobodna ugljična kiselina određuje se titracijom sa 0,1 mol/l NaOH uz dodatak fenolftaleina kao indikatora.
Formula za izračunavanje sadržaja ugljične kiseline glasi:

$$U.kis. = \frac{V_1 \times F \times 2{,}2}{V_2} \quad mg/l$$

V_1 = broj potrošenih ml 0,1 mol/l NaOH,
F = faktor molariteta otopine 0,1 mol/l NaOH,
2,2 = ekvivalent CO_2 (mg), što znači da 1 ml 0,1 mol/l NaOH odgovara 2,2 g CO_2
V_2 = količina uzorka [1]

Slika 11. Kefir

6. Ispitivanje mlijeka u prahu i sušenih mliječnih proizvoda

Slika 12. Mlijeko u prahu za djecu

6.1. Uzimanje uzoraka

Uzorci mlijeka u prahu uzimaju se čvrstim, suhim svrdlom (sondom). Svrdlo se jednoličnom brzinom utisne do dna ambalaže sa sušenim mlijekom, izvuče i uzorak odmah smijesti u posudicu za uzimanje uzoraka, koja se ispravno zatvori, tj. onemogući se pristup ili gubitak zraka i vlage. Posudice za uzorke mogu biti bočice od tamnog stakla s brušenim čepom ili limenke od aluminija, koje se hermetički zatvaraju. [1]

6.2. Određivanje sadržaja suhe tvari

Bit metode je otparavanje vode uz praktički isključivanje:

a) razgradnje organske tvari, što izaziva teške gubitke, i
b) oksidacija masti, što uzrokuje povećanje težine.

Po „Pravilniku“ (čl. 26 i 27), dozvoljena količina vode u mliječnom prahu iznosi najviše 4%, a u mliječnom prahu iz obranog mlijeka 5%. [1]

6.3. Određivanje sadržaja masti

Prema našim propisima, po sadržaju masti u suhoj tvari mlijeka u prahu razlikuju se ove vrste mlijeka u prahu:

a) punomasno s 25% masti,
b) prekomasno s 36% masti,
c) polumasno s 12,5% masti,
d) obrano mlijeko.

Za određivanje masti postoje brze metode i gravimetrijske (međunarodna po Rose-Gottliebu i njemačka po Weibull-Stolldtu). Kod brzih analiza primjenjuju se iste kemikalije i pribor kao i kod određivanja sadržaja masti u mlijeku po Gerberovoj metodi.

Sadržaj masti se određuje:

a) u mliječnom prahu (izravno),
b) u rekonstituiranom mlijeku. [1]

Slika 13. Mlijeko u prahu

6.4. Određivanje topljivosti

Topljivost mlijeka u prahu određuje se otapanjem proizvoda u destiliranoj vodi od 20°C. Postotak topljivosti punomasnog mlijeka u prahu se izračunava formulom:

$$T = \frac{(So - mo) \times (841 - m)}{S - m} \quad \%$$

S = suhoća punomasnog mlijeka u prahu (%),
So = suhoća otopine (%),
m = sadržaj masti punomasnog mlijeka u prahu (%),
mo = sadržaj masti u otopini (%). [1]

Topljivost obranog mlijeka u prahu izračunava se:

$$\%\, To = \frac{1100 \times suhoća\ otopine}{suhoća\ praha}$$

Topljivost sušene sirutke:

$$\%\, Ts = \frac{107 \times suhoća\ otopine}{7 - sadržaj\ vode}$$

6.5. Određivanje stupnja kiselosti - °SH

Od otopine mlijeka u prahu koja je preostala prilikom određivanja topljivosti (nesedimentirani dio), titrira se sa ¼ mol/l NaOH uz dodatak fenolftaleina kao indikatora. Utrošak lužine x 4 = °SH. [1]

6.6. Određivanje stupnja užeglosti

U mliječni prah kapne se kap reagensa. Ako je prah užegnut, pojavit će se modra boja čiji je intenzitet razmjeran stupnju užeglosti. [1]

6.7. Razlikovanje mlijeka u prahu

Na predmetno stakalce stavi se nešto mlijeka u prahu, pokrije potkrovnicom i promatra pod mikroskopom uz povećanje oko 50-100 puta. Mlijeko sušeno raspršivanjem ima izgled kuglica. Mlijeko proizvedeno sušenjem na valjcima u obliku je nepravilnih, po veličini vrlo neujednačenih ljuskica, nastalih mljevenjem filma. [1]

6.8. Organoleptička ocjena kakvoće mlijeka u prahu

Mlijeko u prahu otopi se u vodovodnoj vodi besprijekornog okusa (20°C) i miješa u mikseru 90 sekundi/10.000 okretaja, jedan sat prije kušanja. Miris se procjenjuje kod otopine ili kod proizvoda u sipljivom stanju. [1]

7. Ispitivanje sira

Slika 14. Sirevi

7.1. Uzimanje uzoraka sira

Prema broju, vrsti i veličini, odnosno težini pojedinih sireva čiji sastav treba upoznati analizom, te svrsi ispitivanja, razlikuje se sastav i način uzimanja uzoraka.

S obzirom na veličinu i svojstva sirnog tijesta, uzorci sira se uzimaju na slijedeće načine: a) sirastim svrdlom – vrtanjem ili bušenjem sira; b) nožem – izrezivanjem, odvajanjem malih ili većih isječaka; c) uzimanjem cijelog sira težine oko 50 g.

Uzeti uzorci sira smještaju se u suhe i čiste porculanske, staklene ili kovinske posudice koje se mogu hermetički zatvoriti. Time se sprječava sušenje sira ili bilo koja druga promjena. Uzorci se drže na hladnom i tamnom mjestu i ne smiju se konzervirati. Šalje ih se smjesta u laboratorij gdje se moraju što prije analizirati. Čuvati na 5-8°C, ne ispod 0°C, niti iznad 20°C. to vrijedi osobito za lako pokvarljive meke sireve. [1]

7.2. Određivanje sadržaja vode u siru

a) Švicarska metoda, tzv. „Liebefeldska“
b) Brza metoda po Teichertu [1]

7.3. Određivanje sadržaja masti u siru

Najpreciznije, egzaktno, ali skupo i sporo određivanje masti, za znanstvene i službene svrhe obavlja se ekstrakcijom Schmid-Bondzynski-Ratzlaffovoj metodi. Ova metoda temelji se na ekstrakciji masti s organskim otapalom, od kojeg se odvaja destilacijom i nakon sušenja važe. Prije toga bjelančevine sira otope se grijanjem u kloridnoj kiselini.

Za ustanovljavanje bilance masti i osiguranja stručnih i zakonom propisanih normi, u praksi se primjenjuju brze i jeftinije butirometrijske metode:

a) Po van Guliku i Gerberu,
b) Po Gerber-Siegfeld-Teichertu. [1]

7.4. Izračunavanje sadržaja masti u suhoj tvari sira

Svrha određivanja sadržaja vode i masti u siru je zapravo dobivanje podataka potrebnih za izračunavanje sadržaja masti u suhoj tvari sira.

Sadržaj masti u suhoj tvari sira je objektivna vrijednost koja je mjerilo kakvoće sira po masnoći, te se primjenjuje u standardizaciji i sistematizaciji sireva.

$$Mstv = \frac{m \times 100}{S} \quad \%$$

m = % masti u siru,
S = % suhe tvari u siru. [1]

7.5. Izračunavanje sadržaja vode u bezmasnoj tvari sira

Sadržaj vode u bezmasnoj tvari sira može poslužiti kao element klasifikacije sireva. Njegova vrijednost bitno utječe na konzistenciju sira. Izračunava se po formuli:

$$Vbm = \frac{V \times 100}{100 - m} \quad \%$$

V = sadržaj vode u siru (%),
m = sadržaj masti u siru (%). [1]

7.6. Određivanje sadržaja bjelančevina u siru

Sadržaj bjelančevina u siru određuje se metodom po Kjeldahlu.

7.7. Određivanje sadržaja ukupnog dušika u siru

Sadržaj ukupnog dušika određuje se metodom po Kjeldahlu.
Izračunava se po formuli:

$$UN = \frac{1{,}40 \times a(c - b)}{c} \quad \%$$

a = molaritet kloridne kiseline,
b = utrošak kloridne kiseline (ml) – slijepa proba,
c = utrošak kloridne kiseline (ml) – analiza,
e = odvaga uzorka (g). [1]

7.8. Određivanje sadržaja soli u siru

Metoda po Volhardu temelji se na razaranju organske tvari dušičnom kiselinom i kalijevim permanganatom, te oslobađanju natrijevog klorida iz sira. Koncentracija iona klora određuje se titracijom s amonijevim rodanidom, koji veže višak srebrnog nitrata nakon njegove reakcije s ionima klora. Sadržaj soli izračunava se na temelju količine iona klora.

Sadržaj soli izračunava se prema formuli:

$$Sol = \frac{0{,}585 \times (V_1 - V_2)}{V} \quad \%$$

V_1 = dodana količina srebrnog nitrata (ml),
V_2 = količina potrošenog amonijevog rodanida za titraciju (ml),
V = težina sira (g). [1]

7.9. Određivanje kiselosti sira

Titracijska metoda

U čašu se odvagne sir, doda destilirana voda i prokuha. Zatim se profiltrira u posudu i dopuni destiliranom vodom. Doda se par kapi indikatora i titrira s NaOH.
Kiselost se izračunava:

$$°SH = \frac{b \times 100}{a}$$

a = količina sira (g),
b = količina NaOH utrošena za neutralizaciju (ml). [1]

Mjerenje pH vrijednosti sira

Mjerenje se obavlja pH-metrom. Prije mjerenja pH-vrijednosti sir se razrijedi prokuhanom i ohlađenom destiliranom vodom u odnosu 3 : 10. Postoje i pH-metri kojima se pH sira izravno mjeri zabadanjem elektrode u sir. [1]

8. Ispitivanje sladoleda

Slika 15. Sladoled

8.1. Uzimanje uzoraka sladoleda

Manja pakiranja se za uzorak uzimanja cijela, a od većih količina uzorak se uzima svrdlom. Prenosi se u termos posudama i čuva u zamrzivaču. Prije analize, sladoled se otopi u posudi koja se stavlja u vodenu kupelj na 45°C, a zatim se otopljena masa miješa i ohladi na 20°C. [1]

8.2. Određivanje sadržaja suhe tvari u sladoledu

Sadržaj suhe tvari sladoleda određuje se metodom koja se koristi kod ugušćenog mlijeka.

8.3. Određivanje sadržaja masti u sladoledu

Sadržaj masti u sladoledu određuje se:

a) metodom po Weibull-Stoldtu,
b) metodom po Rose-Gottliebu. [1]

8.4. Određivanje porasta volumena sladoleda

Porast volumena, tzv. „bubrenje“ sladoleda, izračunava se po formuli:

$$Porast\ (\%) = \frac{V_1 - V_2}{V_2} \times 100$$

V_1 = konačni volumen, odnosno težina smrznute mase,
V_2 = početni volumen, odnosno težina tekuće mase. [1]

Volumen smrznute mase uzima se svrdlom po Mohru i Petersu. Iz mase se može izrezati i kocka sladoleda, koja se nakon mjerenja volumena otopi preko lijevka u menzuru. Zatim se otopljenoj masi vakuumski izmjeri volumen. [1]

III. dio

MIKROBILOŠKA KONTROLA

1. Mikrobiološki standardi

Mlijeko je povoljna podloga za rast i razvoj mikroorganizama. Mikroorganizmi su uvijek prisutni u mlijeku u većem ili manjem broju. Patogeni i tehnološki štetni mikroorganizmi nisu jedini koji mogu izazvati raznovrsne poteškoće u mljekarstvu, već i tehnološki korisni mikroorganizmi to mogu ako se pojavljuju nekontrolirano, odnosno ondje gdje nisu potrebni. Stoga je osiguranje besprijekornih higijenskih prilika u proizvodnji i preradi mlijeka temeljni preduvjet dobivanja kvalitetnih i zdravstveno ispravnih mliječnih proizvoda.

Mikrobiološki standardi izražavaju broj mikroorganizama u 1 g ili ml proizvoda. Pod brojem mikroorganizama podrazumijeva se broj kolonija na krutoj podlozi ili pak broj dobiven postupkom najvjerojatnijih brojeva.

Osim mikroorganizama koji su propisani standardima, mliječni proizvodi ne smiju sadržavati ni slijedeće mikroorganizme, odnosno njihove toksine i metabolite u količini štetnoj za zdravlje. To su: Salmonella vrste, patogene *Escherichia coli, Clostridium perfringes, Campylobacter jejuni/coli, Listeria monocytogenes, Yersinia enterocolitica, Staphylococcus aureus, Bacillus cereus, Clostridium botulinum* i ostali potencijalno patogeni mikroorganizmi.
Osim mikrobiološke kontrole gotovih proizvoda, u mljekarstvu se provodi i mikrobiološka kontrola sirovog mlijeka, kao i svih dodataka i repromaterijala koji se koriste u proizvodnji mliječnih proizvoda. Kontroliraju se i pitka voda, higijena zaposlenih, te djelotvornost pranja i dezinfekcije objekata, strojeva i opreme. [1]

Prema „Pravilniku o kakvoći svježeg sirovog mlijeka“ – *Mlijeko koje će se dalje toplinski obrađivati mora imati manje od 100 000 mikroorganizama u ml.* [5]

1.1. Određivanje ukupnog broja i vrsta bakterija u mlijeku

Metode:

1) ***Referentna metoda*** –> brojanje kolonija na agarnim pločama

<u>Određivanje ukupnog broja mezofilnih bakterija u mlijeku</u>:

homogenizacija uzorka mlijeka -> razrjeđenje mlijeka -> inokulacija uzorka -> dodatak hranjive podloge -> inkubacija uzorka -> brojanje poraslih kolonija bakterija na čvrstoj hranjivoj podlozi.

<u>Priprema hranjive podloge:</u>

prethodno pripremljenu opću hranjivu podlogu otopiti u vrućoj vodi, te ohladiti na 45°C.

<u>Priređivanje razrjeđenja mlijeka</u>**:**

- u 1 ml uzorka dodati 9 ml diluenta
- zatim se iz razrijeđenja 10^{-1} priprema razrijeđenje 10^{-2}, 10^{-3}, 10^{-4}, …
- nakon toga slijedi inokulacija uzorka u petrijevu zdjelicu i nalijevanje hranjive podloge
- i zadnji korak je inkubacija pri 30°C kroz 72 sata. [5]

Izračunavanje broja bakterija iz uzorka:

$$\boldsymbol{CFU/ml = N \times r/V}$$

N = broj poraslih kolonija,
r = recipročna vrijednost razrijeđenja,
V = volumen ispitivanog uzorka inokuluma. [5]

2) ***Određivanje ukupnog broja bakterija metodom protočne citometrije (Bactoscan)***

Broje se žive i mrtve bakterije.

Princip protočne citometrije:

Bakterije se boje fluorescentnom bojom, a dezagregiraju se sastojci mlijeka koji mogu ometati brojenje (kuglice masti, proteinske micele i somatske stanice). Detektor u aparatu registrira fluorescentno svijetlo koje emitira DNA obojenih bakterija. Registrirani svjetlosni impulsi pretvaraju se u elektronske, koje registrira detektor visoke osjetljivosti. [5]

ZAKLJUČAK

Svrha ispitivanja mlijeka i mliječnih proizvoda je dokazivanje ispravnosti njegove kakvoće. Ono ne smije promijeniti svoja osnovna svojstva, odnosno ne smije biti patvoreno niti pokvareno. Ispitivanje mlijeka vrlo je delikatan, ali uvijek odgovoran zadatak, jer se ispituju i utvrđuju svojstva i sastav mlijeka – vrlo složene i lako promjenjive životne namirnice. Zato je potrebno temeljito upoznati načine i sredstva za ispitivanje kakvoće mlijeka i mliječnih proizvoda. To poznavanje, vrlo je važno za proizvođače mlijeka, mljekare, prodavače i kontrolnu službu. Svatko od njih u svome području, mora jamčiti kakvoću potrošačima mlijeka i mliječnih proizvoda.

Pravilnikom se popisuju zahtjevni kojima se u pogledu kakvoće mlijeka i mliječnih proizvoda mora udovoljiti. Zahtjevi u RH visokih su standarda, a pri tome gotovo sve mljekarske industrije teže da te standarde poviste da budu najbolje i najtraženije na tržištu. Prema tome, zaključujem da je sustav kontrole kakvoće mlijeka i mliječnih proizvoda u RH odlično razvijen, te mogu reći i jedan od najboljih u Europi.

Slika 16 Mlijeko i mliječni proizvodi

LITERATURA

[1] Sabadoš D. : Kontrola i ocjenjivanje kakvoće mlijeka i mliječnih proizvoda, Hrvatsko mljekarsko društvo, Zagreb, 1996.

[2] Havranek J. : Mlijeko od farme do mljekare, Hrvatska mljekarska udruga, Zagreb, 2003.

[3] Tratnik Lj. : Mlijeko i mliječni proizvodi, Hrvatska mljekarska udruga, Zagreb 2012.

[4] Slačanac V. : Kontrola kakvoće mlijeka. 2009. http://studenti.ptfos.hr/Preddiplomski_studij/Sirovine_animalnog_podrijetla/mlijeko-jaja-med/predavanja/5_Kontrola_kakvoce_mlijeka.pdf (9.9.2014.)

[5] Slačanac V. : Mikrobiološka pretraga mlijeka. 2009. http://studenti.ptfos.hr/Preddiplomski_studij/Sirovine_animalnog_podrijetla/mlijeko-jaja-med/predavanja/6_Mikrobioloska_pretraga_mlijeka.pdf (15.9.2014.)

[6] Slačanac V. : Mlijeko – uvodni dio. 2009. http://studenti.ptfos.hr/Preddiplomski_studij/Sirovine_animalnog_podrijetla/mlijeko-jaja-med/predavanja/1_Mlijeko-uvodni_dio.pdf (23.9.2014.)