

**VELEUČILIŠTE U KARLOVCU**  
**STRUČNI STUDIJ PREHRAMBENE TEHNOLOGIJE**  
**PRERADA MLIJEKA**

Ani Merkl

**KAKVOĆA SVEŽEG SIROVOG MLIJEKA**  
**NA ULAZU U MLJEKARU**

ZAVRŠNI RAD

Karlovac, 2017.

Veleučilište u Karlovcu  
Stručni studij prehrambene tehnologije  
Prerada mlijeka

Ani Merkl

**KAKVOĆA SVEŽEG SIROVOG MLJEKA  
NA ULAZU U MLJEKARU**

ZAVRŠNI RAD

Mentor: dr. sc. Bojan Matijević, prof. v.š.

Broj indeksa autorice: 0314613028

Karlovac, listopad 2017.

*Ovaj rad je izrađen u KIM Mljekari Karlovac d.d*

## **Kakvoća svježeg sirovog mlijeka na ulazu u mljekaru**

### *Sažetak*

Higijenska ispravnost i ocjena kakvoće mlijeka imaju primarnu ulogu u prehrani i zaštiti zdravlja svakog potrošača. Svakodnevnom kontrolom kakvoće svježeg sirovog mlijeka slijedi se jasan cilj ranijih istraživanja u sprečavanju i upotrebi po zdravlje opasne, ali i najkvalitetnije namirnice i omogućava poduzimanje mjera u očuvanju njegove biološke vrijednosti. Sastav mlijeka može biti vrlo promjenjiv što ovisi o mnoštvu različitih čimbenika. Skupno mlijeko određenog područja uvijek je manje promjenjivog sastava nego mlijeko pojedinačnih krava. Cilj istraživanja je utvrđivanje kakvoće svježeg otkupljenog mlijeka na prijemnoj rampi radi lakše prerade i proizvodnje UHT mlijeka. Tijekom 2015. godine praćena je kakvoća mlijeka i to: titracijska kiselost, pH-vrijednost, alkoholna proba, točka ledišta, udio mliječne masti i udio proteina. Kakvoća mlijeka je varirala tijekom 2015. godine, ali vrijednosti nisu odstupale od Pravilnika o kakvoći svježeg sirovog mlijeka.

**Ključne riječi:** kakvoća, kemijski sastav, mlijeko

## **The quality of fresh raw milk in the dairy**

### *Summary*

Hygienic and quality standards of milk take a principal role in the nutrition as well as in the health care of every consumer. Through regular fresh raw milk monitoring, a distinct objective of earlier research is outlined in the prevention and usage of this health wise perilous, but highly - quality produce thus securing its biological value. Milk composition can be very variable depending on the various number of diverse factors. Bulk milk of a certain topographical area is always of a less variable composition than milk obtained from individual cows. The objective of the research is to determine the quality of fresh raw milk harvested via the milking pipeline thus enabling easier processing and production of UHT milk. During 2015, quality of milk was being monitored by means of acidity titration, pH standard values, alcohol test, its freezing point and milk fat and protein proportions. Quality of milk was wide-ranging during 2015, however the levels were in accordance to the *Ordinance on the quality of fresh raw milk*.

**Key words:** quality, chemical composition, milk

## SADRŽAJ

<b>1. UVOD</b> .....	1
<b>2. TEORIJSKI DIO</b> .....	2
2.1. Definicija i opći pojmovi vezani uz mlijeko .....	2
2.2. Životinje koje se koriste u proizvodnji mlijeka .....	3
2.3. Kemijski sastav mlijeka .....	4
2.4. Čimbenici koji utječu na kemijski sastav, količinu i kakvoću proizvedenog mlijeka .....	8
2.4.1. Vrsta, pasmina i individualne karakteristike životinja .....	8
2.4.2. Zdravstveno stanje životinje .....	9
2.4.3. Karakteristike mliječne žlijezde .....	10
2.4.4. Stadij i redoslijed laktacije .....	11
2.4.5. Način i vrsta ishrane .....	12
2.4.6. Postupak i broj dnevnih mužnji .....	13
2.4.7. Držanje i ambijent u kojem životinja boravi .....	13
2.4.8. Nadmorska visina i godišnja doba .....	14
2.4.9. Čišćenje i dezinfekcija staje i stajske opreme .....	14
<b>3. EKSPERIMENTALNI DIO</b> .....	15
3.1. Materijali .....	15
3.2. Metode rada .....	15
3.2.1. Uzorci svježeg .....	15
3.2.2. Određivanje pH – vrijednosti mlijeka .....	16
3.2.4. Određivanje kiselosti alkoholnom probom .....	16
3.2.3. Određivanje kiselosti po Soxhlet-Henkelu .....	16
3.2.4. Određivanje točke ledišta mlijeka .....	16
3.2.5. Određivanje udjela mliječne masti u sirovom mlijeku .....	17
3.2.6. Određivanje masti i proteina na MilkoScanu .....	18
3.2.7. Obrada rezultata .....	19
<b>4. REZULTATI</b> .....	20
4.1. Kakvoća sirovog mlijeka .....	20
<b>5. RASPRAVA</b> .....	25
5.1. Kakvoća sirovog mlijeka .....	25
<b>6. ZAKLJUČCI</b> .....	28
<b>7. LITERATURA</b> .....	29

## 1. UVOD

Kakvoću mlijeka teško je definirati. Osnovni je razlog što postoji mnogo različitih definicija o tome pa se dobra ocjena kakvoće može postići ne samo uz pomoć dobre opreme, već je za to potrebno odgovarajuće prikupljanje uzoraka, analitički postupci i istraživanja, poznavanje realnosti uporabe opreme i naravi proizvoda. Kakvoća može biti definirana s obzirom na zadana očekivanja, prikladnost za upotrebu i kao odraz onoga što je željeno i onoga što doista postoji. U tom je kontekstu najbolje reći da se kakvoća nalazi unutar limita danih tolerancija pa što je manja razlika između kakvoće mlijeka i onoga što se traži, kakvoća je bolja. Može se dostići samo u suradnji onih koji u njoj sudjeluju; uprave, proizvodnje, kontrole i razvoja. Kakvoća se nadalje može promatrati kao osnovna i tehnološka. Prva se odnosi na svježe (sirovo) mlijeko, konzumno mlijeko i mlijeko kao sirovinu za preradu, a tehnološka kakvoća je vezana za mogućnost prerade mlijeka u pojedine mliječne proizvode (Hadžiosmanović, 1995).

Osnovni sastav mlijeka može se podijeliti na vodu i suhu tvar. Vode u mlijeku ima najviše od 86 do 89%. Sastojci suhe tvari kao što su laktoza, mliječna mast i proteini značajni su za tehnološka svojstva mlijeka, a osim navedenih sastojaka, s prehrambenog su gledišta važne još i mineralne tvari, vitamini i dr. Sastav mlijeka može biti vrlo promjenjiv jer ovisi o bezbroj čimbenika pasmini i zdravstvenom stanju muznih životinja, redosljedu i stadiju laktacije, načinu i vrsti hranidbe, sezoni, vrsti mužnje (ručna ili strojna) te dobi i broju mužnji, a napose o samom individumu (dob, tjelesna masa i slično). Treba istaknuti da je u mlijeku najviše promjenjiv udjel mliječne masti, a najmanje udjel laktoze. Osim toga, skupno mlijeko određenog područja uvijek je manje promjenjivog sastava nego mlijeko pojedinačnih krava (Tratnik i Božanić, 2012).

Cilj rada je pratiti kakvoću svježeg sirovog mlijeka kao sirovine za proizvodnju UHT mlijeka tijekom 2015. god.

## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1. Definicija i opći pojmovi vezani uz mlijeko

Mlijeko možemo opisati kao najkompletnija prirodna tekućina, jer sadržava sve tvari koje su neophodne za očuvanje zdravlja i normalnu funkciju ljudskog organizma. Kažemo da je mlijeko biološka tekućina, vrlo složena i promijenjiva sastava, bijele do žućkastobijele boje, karakteristična okusa i mirisa koje izlučuje mliječna žlijezda ženki sisavaca određeno vrijeme nakon poroda. Mlijeko mora biti određene kakvoće i zadovoljavati određene zakonske propise i definira se kao (NN 102/00)

*„Sirovo mlijeko (kravlje, ovčje, kozje i bivolje) je prirodni sekret mliječne žlijezde dobiven jednom ili više mužnji zdravih životinja, kojemu ništa nije dodano ili oduzeto, koje nije zagrijavano na temperaturu veću od 40°C niti je bilo podvrgnuto nekom drugom postupku koji ima isti učinak, a namijenjeno je konzumaciji kao tekuće mlijeko ili mlijeko za daljnju obradu odnosno preradu.“*

Pod pojmom mlijeko se podrazumijeva „kravlje mlijeko“ koje je najzastupljenije na tržištu (oko 85%) i ono se najviše koristi u proizvodnji mliječnih proizvoda, dok ostale vrste moraju bit istaknute oznakom – „ovčje“, „kozje“, „bivolje“ ili neko drugo.

Mlijeko se ne sastavlja, već se ono „stvara“ iz specifičnih sastojaka koji iz krvi prelaze u mliječnu žlijezdu, gdje se odvija složeni biokemijski proces sekrecije. Neki sastojci se sintetiziraju u mliječnoj žlijezdi od sastojaka koji dolaze iz krvi te tako nastaju mliječna mast, laktoza (mliječni šećer) i proteini mlijeka (kazein,  $\alpha$ -laktalbumin i  $\beta$ -laktoglobulin.). Mineralne tvari, vitamini, neki enzimi, albumini krvnog seruma, imunoglobulini i brojni drugi glikoproteini izravno prelaze iz krvi u mliječnu žlijezdu, te postaju sastojci mlijeka.

Prema našim pravilnicima, svježe sirovo mlijeko koje se stavlja u promet mora zadovoljavat slijedeće uvjete (NN 102/00):

- mora potjecati od zdravih mužnih životinja kod kojih je do poroda najmanje 30 dana, ili je od poroda prošlo više od 8 dana,
- mora imati svojstven izgled, boju, miris i okus,
- mora najkasnije dva sata nakon mužnje biti ohlađeno na temperaturi do najviše 6°C,
- ne smije sadržavati dodane količine vode,



- ne smije sadržavati mehaničke nečistoće ni neke rezidue s farmakološkim ili hormonalnim djelovanjem te antibiotike, pesticide, deterdžente i druge štetne tvari koje mijenjaju organoleptička svojstva mlijeka.

Uz mlijeko se vezuje i pojam kolostralno mlijeko (kolostrum). Unutar prva 72 sata nakon poroda mliječne žlijezde ženki sisavaca proizvode „prvo mlijeko“, tekućinu koja je nazvana kolostrum. Ono sadrži sve bitne sastojke potrebne za zaštitu zdravlja novorođenčeta ili mladunčeta. To je složena biološka tekućina koja pomaže u razvoju „pasivnog“ imuniteta novorođenčadi ili mladunčadi te sadrži značajne količine komplementarnih sastojaka koji djeluju kao prirodni antimikrobni agensi do sazrijevanja imunostava novorođenčeta ili mladunčeta. Kolostrum se ne koristi za prehranu ljudi, ali njegovi bioaktivni sastojci u posljednjem su desetljeću pobudili veći interes za eksploataciju u farmaceutske i nutritivne svrhe.

## **2.2. Životinje koje se koriste u proizvodnji mlijeka**

Sisavci (*Mammalia*) čine veliku skupinu životinja s kralježnicom koju karakterizira da pomladak hrani mlijekom (sisanje). Ova skupina životinja naseljava gotovo sva područja na Zemlji, a danas postoji oko 5500 različitih recentnih vrsta, koje se po nekim podjelama svrstavaju u 3 podrazreda: prasisavci (*Protheria*), tobolčari (*Metatheria*) i viši sisavci (*Eutheria*). Oko 95% svih sisavaca pripada podrazredu viši sisavci, a samo neke vrste ovog podrazreda ljudi drže zbog dobivanja mlijeka. Najviše se mlijeka dobiva od krava (oko 85%), zatim slijede bivoli (oko 11%), ovce (oko 2%) i koze (oko 2%). U nekim dijelovima svijeta mlijeko se dobiva od konja, magarca, deva, volova i jelena. Odlike pojedinih vrsta životinja za proizvodnju mlijeka prikazane su u tablici 1.

Krave se najviše uzgajaju u Europi, Sjevernoj Americi i Aziji. Ove životinje su manje zastupljene u Južnoj Americi, Oceaniji i Africi. U svijetu postoji više od 300 različitih pasmina krava koja su primarno namijenjene za proizvodnju mlijeka. Najznačajnije europske pasmine krava koje se koriste u proizvodnji mlijeka su: holštajn, simentalac, montbeliard, ajršir, džerzej i norveško crveno govedo. Lučenje mlijeka ili laktacija je period rada mliječne žlijezde od teljenja do zasušenja. Kod mliječnih vrsta krava laktacija je produžena na 10 mjeseci, dok kod primitivnih vrsta traje kraće. Dužina laktacije kod krava se razlikuje pa se laktacija pri kontroli mliječnosti korigira na standardnu laktaciju od 305 dana. Jedan do dva mjeseca nakon teljenja dolazi do smanjene proizvodnje mlijeka za oko 15 do 25% volumena koju je krava imala na svom vrhunac. U razdoblju do 60 dana prije teljenja prekida se lučenje mlijeka, a s rođenjem

teleta nastavlja se novi ciklus. Selektivni uzgoj mliječnih krava omogućio je prinos mlijeka veći od 6000 kg, odnosno šest puta više nego što su davale primitivne pasmine krava. Neke pasmine krava tijekom laktacije mogu dati i 14000 kg mlijeka.

**Tablica 1.** Odlike pojedinih vrsta životinja koje se najčešće koriste u proizvodnji mlijeka (Domaćinović i sur., 2008).

Vrsta životinje	Tjelesna masa (kg)	Laktacija (dani)	Količina mlijeka (kg)
<b>Krava</b>			
Holštajn	650-700	305	8000
Simentalac	650-700	305	5000
Montbeliard	600-700	305	6000
Džerzej	360-540	305	4300
Norveško crveno govedo	650-700	305	8700
<b>Ovca</b>			
Istočnofrizijska	65-90	200	600
Sarda	45-50	150-255	180-300
Avasi	-	200-300	300-350
<b>Koza</b>			
Sanska	50-70	280-300	750-800
Alpina	oko 60	280-300	700-800
Njemačka srnasta	50-70	288	900
Afrička numibijska	oko 70	247	798

Bivoli obitavaju u Aziji, gdje se nalazi 95% svjetske populacije. Mnoge azijske zemlje bivole koriste kao primarnu vrstu goveda za meso, proizvodnju mlijeka te za rad. Najveći proizvođači bivoljeg mlijeka su Indija i Pakistan. U Indiji su bivoli vrlo popularni jer su slični kravama koje se su za hinduse svete životinje.

Danas u svijetu postoji nekoliko stotina pasmina ovaca. Neke pasmine su zbog svojih dobrih proizvodnih osobina uzgajaju se više i raširenije su po svijetu od nekih drugih. Mliječno ovčarstvo karakterizira uzgoj ovaca, uglavnom u predjelima gdje su one i nastale-autohtone pasmine, s obzirom na veće zahtjeve u smještaju i klimi. Osim istočnofrizijske pasmine, u mliječne pasmine ovaca ubrajaju se talijanske pasmine sarda (sardinijska ovca) i komisana te francuska pasmina lakon, grčka pasmina čios i izraelska pasmina avasi. Različiti literaturni

podaci navode širok raspon prinosa mlijeka između različitih pasmina, kao i unutar iste pasmine ovaca. Pojedine ovce dnevno daju od 0,4 do 2,3 kg mlijeka tijekom laktacije koja traje od 100 do 260 dana.

Posljednjih godina uočen je značajan porast proizvodnje kozjega mlijeka. Proizvodnja kozjega mlijeka veća je u zemljama u razvoju, negoli u razvijenim zemljama svijeta. U ukupnoj svjetskoj proizvodnji kozjega mlijeka značajan udio imaju i neke europske zemlje (Francuska, Grčka, Španjolska, Italija i Rusija). Sve današnje mliječne pasmine koza razvile su u Europi, odakle su se raširile po cijelom svijetu. U mliječne pasmine koza ubrajaju se sanska i njeni tipovi nastali oplemenjivanjem domaćih pasmina koza s uvezenim sanskim kozama (bugarska, nizozemska, rumunjska, izraelska i dr.), alpine, njemačke srnaste, španjolske (murciana i granadina), švicarske (togenburška i apenzel) i afrička nubijska pasmina koza. Tijekom laktacije, koja traje od 200 do 300 dana, kod dobro upravljane proizvodnje pojedine koze mogu proizvesti od 400 do 900 kg mlijeka.

### **2.3. Kemijski sastav mlijeka**

Mlijeko sadrži nekoliko stotina različitih kemijskih sastojaka od kojih je više od 86 potpuno različitih građevnih tvari (oko 20 aminokiselina, 16 masnih kiselina, 3 vrste šećera, 25 vrsta mineralnih tvari, 12 vrsta vitamina i 10 vrsta enzima). Ove tvari utječu na prehrambena, fizikalno-kemijska i tehnološka svojstva mlijeka. Sastav mlijeka je vrlo promjenjiv, a ovisi o nizu različitih čimbenika. Različite vrste mlijeka sadržavaju iste sastojke, ali im se razlikuju udjeli i međusobni odnosi sastojaka, a time je i različita njihova struktura. Najčešći udio glavnih sastojaka u svježem mlijeku je prikazan u tablici 2.

Ukoliko se na mlijeko gleda strogo kemijski, tada se ono može opisati kao složen disperzni sustav. Na temelju veličine čestica dispergiranih tvari u mlijeku, može se reći da je ono emulzija ili suspenzija mliječne masti u vodi u kojoj se nalazi i niz tvari u topljivom (laktoza, mineralne tvari) i koloidnom obliku (proteini).

Mlijeko možemo definirati kao emulzija ili suspenzija mliječne masti u vodi i niza topivih tvari kao što su mliječni šećer-laktoza, topive mineralne tvari u obliku soli i vitamini topivi u vodi, te proteini koji su u koloidnom obliku (kazein je koloidna suspenzija, a proteini sirutke koloidna otopina). U svježem mlijeku udio glavnih sastojaka prikazan je u tablici 1.

Postotak vode u mlijeku je visok (oko 87%). Prisutna količina vode u mlijeku nalazi se kao slobodna ili vezana. Slobodna voda je ona u kojoj se nalaze sastojci suhe tvari mlijeka. Vezana je ona koju vezuju hidrofilne skupine sastojaka suhe tvari, ona se nalazi adsorbirana u hidratacijskom sloju sastojaka suhe tvari kao što su kazein (oko 50%), proteini sirutke (oko

30%), membrani masne globule (oko 15%) te laktozu i ostale (oko 5%). Zbog različitog udjela hidrofилnih skupina, sastojci imaju različitu sposobnost vezivanja vode. Na stabilnost mlijeka utječe hidratacijski sloj vezane vode, posebice na stabilnost proteina jer smanjuje površinsku energiju koloidne čestice. Proteini sirutke su hidrofилniji od kazeina, a time i stabilniji. Na stabilnost kazeina znatno utječe temperatura i kiselost mlijeka, alkohol, količina soli u mlijeku, osobito koncentracija i aktivnost iona kalcija, bakra, željeza (Fox, 2015).

Mliječna mast je sastojak mlijeka čiji udio najviše varira od 2,5% i sve do 6,0%. njezina energetska vrijednost je najveća s obzirom na ostale sastojke i iznosi 9 kcal/g ili 37kJ/g. Okus, aroma, konzistencija i tekstura mlijeka i mliječnih proizvoda potječe od mliječne masti. U mliječnoj masti najzastupljeniji su triacilgliceridi uz manji udio diacilglicerida, monoacilglicerida, fosfolipida, sterola, slobodnih i vezanih masnih kiselina i drugi sastojci koji se nalaze u manjim količinama ali su važni zbog svoje hranjive vrijednosti i pri određivanju senzorskih svojstava a to su vitamini topivi u mastima (A, D, E, K), sastojci arome, karotenoidni pigmenti, glikoproteini, proteini iz plazme mlijeka, endogeni enzimi, mineralne tvari i vezana voda.

**Tablica 2.** Prosječni kemijski sastav svježeg mlijeka (Walstra i sur., 1999; Walstra i sur. 2006)

Sastojci	Količina u mlijeku (%)	Raspon (%)	Količina u suhoj tvari (%)
Voda	87,1	85,3-88,7	-
Bezmasna suha tvar	8,9	7,9-10,0	-
Laktoza	4,6	3,8-5,3	36
Mliječna mast	4	2,5-5,5	31
Proteini	3,3	2,3-4,4	25
Kazein	2,6	1,7-3,5	20
Mineralne tvari	0,7	0,57-0,83	5,4
Organske kiseline	0,17	0,12-0,21	1,3
Ostali sastojci	0,15	-	1,2

Mliječni šećer ili laktoza je prisutna u mlijeku većine sisavaca, a u svježem kravljem mlijeku prosječno ima oko 4,7% te čini oko 36% suhe tvari mlijeka i najzastupljeniji je sastojak. Količina se znatno smanjuje ako je životinja na kraju laktacije i ako je bolesna, pa tako

mastitično mlijeko može imati svega 2%. Laktoza je disaharid sastavljen od  $\alpha$ -D-glukoze i  $\beta$ -D-galaktoze. Energetska vrijednost iznosi 3,75 kcal/g ili 16kJ/g. Laktoza utječe na fizikalna svojstva mlijeka: osmotski tlak, ledište, vrelište i indeks refrakcije te na senzorska svojstva, podložna promjenama uzrokovana toplinom ili mikroorganizmima a sve ovisi o temperaturi i trajanju njihova djelovanja. Lako je probavljiva, ali osobe koje imaju nedostatak enzima laktaze teško ju podnose, te je za njih razvijen proces hidrolize laktoze.

U mlijeku je prisutno preko 200 različitih proteina, međutim dva su glavna tipa proteina, kazein i proteini sirutke koji se u mlijeku nalaze u omjeru 80:20 %. Količina se kreće od 2,3 do 4,4%. Čineći 80% od ukupnih proteina, kazein je najzastupljeniji protein u mlijeku i sastoji se od glavnih frakcija  $\alpha_{S1}$ -,  $\alpha_{S2}$ -,  $\beta$ -,  $\kappa$ - i  $\gamma$ -kazeina. Od proteina sirutke najzastupljeniji je  $\beta$ -laktoglobulin i  $\alpha$ -laktalbumin koji su genski proizvodi mliječne žlijezde (Bylund, 2003). Nakon njih slijede proteoze-peptoni, imunoglobulini i albumini krvnog seruma kao i manji peptidi poput laktoperoksidaze, lizozima, glikoproteina, krvnog transferina i laktoferina, a nalazimo i brojne enzime. Vrlo su termolabilni, ali su znatno hidrofilniji pa su stabilni na djelovanje kiseline ili enzima sirila.

Mineralnih tvari u mlijeku ima oko 0,7%, prisutno je oko 40 različitih, koji se dijele na makroelemente i mikroelemente. Prisutno je znatno više mikroelemenata (20-25), a neki od njih su: Zn, Si, Br, Mn, Se, Al, Fe, Bo, Cu, F, Sr, Mo i dr. Makroelementi se nalaze uglavnom u obliku topljivih i netopljivih anorganskih i organskih soli kao što su kalcij, fosfor, magnezij, natrij, kalij, klor, sumpor...

Od vitamina prisutni su oni topivi u mastima (A, D, E, i K) čija količina ovisi o njihovom udjelu u hrani muzne životinje te o udjelu masti u mlijeku i vitamini topivi u vodi (vitamini B kompleksa i vitamin C) koji uglavnom potječu od mikroflora bubrega.

Mlijeko prilično osjetljiv proizvod i njegov kompleksan kemijski sastav čini ga vrlo dinamičnim disperznim sustavom zbog nestabilnosti mnogih sastojaka, uzrok tomu su promjene koje se odvijaju: izdvajanje mliječne masti, promjene u topljivosti sastojaka ovisno o temperaturi i pH, prisutnost različitih enzima i promjena u sastavu (lipoliza, proteoliza ili oksidacijsko/redukcije promjene), rast mikroorganizama koji izazivaju promjene te razmjena plinova s atmosferom.

## 2.4. Čimbenici koji utječu na kemijski sastav, količinu i kakvoću proizvedenog mlijeka

Kemijski sastav kravljeg mlijeka vrlo je složen i promjenjiv, svježe mlijeko nije uvijek istog sastava te se proizvedena količina razlikuje do pasmine. Količina proizvedenog mlijeka, pojedinih sastojaka i njihov sastav nije stalna i mijenja se pod utjecajem različitih čimbenika:

- genetski čimbenici (vrsta, pasmina te individualne karakteristike životinje),
- fiziološko stanje životinje (zdravstveno stanje životinje, stadij i redosljed laktacije, karakteristike mliječne žlijezde),
- okoliš (način i vrsta ishrane, postupak i broj dnevnih mužnji, sezona, nadmorska visina, temperatura okoline, higijena, držanje i dr.).

Najviše promjenjiv sastojak mlijeka je mliječna mast, a najmanje laktoza.

### 2.4.1. Vrsta, pasmina i individualne karakteristike životinja

Proizvodnja mlijeka je vrlo zahtjevan i složen proces koji varira pod utjecajem brojnih čimbenika, jedan od njih je i genetski čimbenik, pod kojeg se podrazumijevaju vrsta, pasmina i individualne karakteristike životinje. Proizvodna razlika varira između pojedinih pasmina koja je znatno manja nego između pojedinih vrsta. Određenim selekcijskim zahvatima, odabirom i poticanjem određenih poželjnih genetskih svojstva, uz pravilne uvjete uzgoja dobivene su pasmine veće učinkovitosti u proizvodnji mlijeka. Godišnja proizvodnja mlijeka jedne pasmine može biti dva do tri puta manja ili veća od neke druge. Poznavanje proizvodne sposobnosti životinje temelj je svim zahvatima usmjerenim poboljšanju muznosti pojedinih stada i pasmina. U sastavu se razlikuju količine suhe tvari mlijeka pojedinih pasmina, posebno količine masti i proteina. Između pojedinih pasmina prisutna je uočljiva razlika u kemijskom sastavu (tablica 2.). Postoji mogućnost razlike između sastava mlijeka različitih odjeljaka mliječne žlijezde životinje, ali one su zanemarive.

Povećanjem mase krave ne povećava se proizvodni kapacitet za mlijeko jer s porastom tjelesne mase organi koji sudjeluju u proizvodnom procesu mlijeka ne rastu proporcionalno tjelesnoj masi, što bi značilo da krava mase 700 kg nema dvostruki kapacitet proizvodnje od krave teške 350 kg. Jasno je da veće krave proizvode više mlijeka od manjih, ali unutar jedne pasmine, manje krave su djelotvornije što se objašnjava različitim zahtjevima za energijom održavanja. Manje krave su učinkovitije kad je krma ograničena, a veće pri obilju krme, prema tome uzevši u obzir veličinu i djelotvornost u proizvodnji prednost treba dati većim kravama,

ali ne prevelikim. Male krave, unatoč dobroj efikasnosti najčešće ne zadovoljavaju apsolutnom visinom proizvodnje.

Građa i izgled krave ne može nam dat točne podatke o proizvodnom kapacitetu i kvaliteti mlijeka, ali treba uzet u obzir karakterističnu građu mliječne životinje kao što su trokutasti oblik trupa, nježna i suha glava, tanak vrat, duboki zadnji dio trupa, izraženo i razvijeno vime, jake ali suhe noge, tanak repn tanji kostur i umjereno razvijeni mišići.

**Tablica 3.** Kemijski sastav mlijeka pojedinih pasmina krava (Barlowska i sur., 2006).

Pasmina	Sastojci (%)					
	Suha tvar	Mliječna mast	Laktoza	Proteini	Kazein	Proteini/mliječna mast
Hlostein	13,51	4,66	4,83	3,4	2,57	0,76
Simentalac	13,27	4,22	4,88	3,52	2,65	0,85
Jersey	14,54	4,95	4,79	4,15	3,14	0,85

Od individualnih karakteristika životinje važno je spomenuti dob i zdravstveno stanje životinje. Dob životinje i njena veličina utječu na proizvodnju mlijeka pa tako odrasla krava proizvodi 25% više mlijeka od mladih jer imaju potpuno razvijenu mliječnu žlijezdu. Proizvodni kapacitet raste do konačnog uzrasta životinje, a zatim lagano opada. Prosjek godina do koje se goveda mogu potencijalno koristiti u proizvodnji je 12 do 13 godina, uz redovitu plodnost je deset laktacija. Starenjem krava dolazi do malog pada zastupljenosti mliječne masti od 0,2 do 0,3 % s obzirom na ukupni proizvodni vijek.

#### 2.4.2. Zdravstveno stanje životinje

Svako smanjenje količine i kvalitete proizvedenog mlijeka najčešće je uzrok oboljenja životinje, kod krava je to upala mliječne žlijezde ili mastitis. Upala vimena uzrokuju velike štete u proizvodnji mlijeka i mliječnih proizvoda. Dvije vrste mastitisa su supklinički (skriveni oblici upala, opasniji i učestaliji su) i klinički (vidljivi). Na kliničke upale otpada 5-10% dok na supkliničke 90-95%. Štete koje uzrokuje mastitis su smanjenje sekrecije mlijeka u vimenu, što uzrokuje ekonomske gubitke, prijevremeno izlučenje krava iz uzgoja zbog propadanja vimena, nagla uginuća, klanje iz nužde, veliki troškovi za liječenje te neiskoristivost mlijeka za prehranu i preradu. Neposredni uzročnici upala su mikroorganizmi; virusi, mikoplazme, klamidije, bakterije (*Streptococcus agalactiae*, *Enterococcus faecalis*, *Staphylococcus aureus* i dr.),

gljivice (rod *Aspergillus*, rod *Candida*) i njihovi toksini te alge. Prisutni su i mehanički čimbenici odnosno različite povrede, termički čimbenici kako što je toplina i kemiski čimbenici poput djelovanja kiselina, lužina, pesticida. Mikroorganizmi u vime mogu dospjeti na tri načina: preko sisnog kanala, preko povreda na koži i krvlju. Upala vimena uspješno se liječi antibioticima, sulfonamidima, antiparaziticima idugim kemoterapeuticima, te je potrebno pridržavati se vremena karence za određenje lijekove.

Čimbenici nastanka upala vimena su: nepravilna mužnja, kvar sustava za mužnju, preveliki podtlak, loša higijena mužnje, krava i staja, loša mikroklima u staji, neadekvatna hranidba i dr. Rezidualno mlijeko, može biti uzrok upale kad zaostane u mlijeku zbog prekratke mužnje, dok se predugom mužnjom muze prazno vime pa će podtlak i trenje stijenki dovest do oštećenja epitela, a tome i do povećanja somatskih stanica. Također i neodržavanje sustava za mužnju može naštetiti sluznicu vimena. Izostavljanje ili nepravilno pranje te brisanje prije i poslije mužnje može dovesti do oboljenja zdrave krave. Pri neredovitom čišćenju prostora i neadekvatnom držanju životinja, mogućnost kontakta vimena s fecesom i drugim onečišćenjem je veća, a s time i veća mogućnost oboljenja. Neadekvatna i neuravnotežena prehrana visokomliječnih krava dovodi do poremećaja ketoze i acidoze. Kod zdravih krava omjer mliječne masti i proteina (M/P) u mlijeku je konstantan i nalazi se u rasponu 1,1-1,5:1. Kada je omjer mliječne masti i proteina u mlijeku veći od 1,5 (veliki omjer) krave su opskrbljene s nedovoljnom količinom energije i/ili lako probavljivim proteinima što lako uzrokuje ketozu. Nasuprot tomu preuzak omjer M/P u mlijeku ukazuje na acidozu zbog neuravnotežene strukture obroka i velikom količinom bogatog krmiva. Istraživanja su pokazala da postoje individualne razlike u osjetljivosti na mastitis, ali su izražene razlike i s pasminom, gdje primitivne pasmine pokazuju veću otpornost.

#### 2.4.3. Karakteristike mliječne žlijezde

Mliječna žlijezda je kompleksna cijelina s specifičnim anatomske i fiziološke karakteristika koja značajno utječe na količinu proizvedenog mlijeka. Mliječna žlijezda mora biti pravilno razvijena i prokrvljena jer je za jednu litru mlijeka potrebno kroz krvožilni sustav vimena proći 400-500 litara krvi. Lučenje mlijeka je ravnomijerno sve dok se redovito odstranjuje iz mliječnih kanala i cisterne. Pri odabiru krave za proizvodnju mlijeka treba obratiti pozornost na količinu mlijeka koje vime može proizvesti, a potom bude izmuzeno u jedinici vremena. Oblik, dužina, rastezljivost sisnog kanala, količina mlijeka u vimenu te spremnost krave na mužnju imaju ključnu ulogu za muznost.



Da bi se u visokoproizvodnih krava omogućilo kontinuirano stvaranje mlijeka u žlijezdanom epitelu, stalnost tlaka u žlijezdanom tkivu moguće je održavati učestalim ispražnjavanjem mlijeka, tj. uvođenjem još jedne mužnje u dnevnom ciklusu. Time se povećava i proizvodnja mlijeka, odnosno proizvedena količina po kravi. (Havranek i Rupčić, 2003.)

Mora se uzeti u obzir da ima slučajeva gdje se normalni proizvodni kapacitet krave želi povisiti na maksimalni proizvodni kapacitet, pri čemu se određenim sredstvima životinja „prisiljava“ na veću proizvodnju iznad svojih granica. Takvo iskorištavanje potencijala djeluje stresno na životinju, šteti zdravlju, smanjuje proizvodni vijek, plodnost i drugo.

#### 2.4.4. Stadij i redosljed laktacije

Na kemijski sastav mlijeka utječe i stadij laktacije, ona označava razdoblje lučenja mlijeka, a ono traje oprilike 10 mjeseci poslije teljenja. Mužnju prilagođavamo stadiju laktacije pa tako na početku muznog razdoblja kravu muzemo triput, u sredini perioda dvaput i na kraju muznog perioda jednpud na dan, neprekidno, 305 koliko traje muzno razdoblje ili laktacija. Mliječnost raste od prve do treće laktacije, gdje treća, četvrta i peta laktacija predstavljaju maksimum, zatim se laktacija postepeno smanjuje, i u prosjeku krava ima 10 laktacija u svom životnom vijeku.

**Tablica 4.** Promjena sastava kolostruma (Vujičić, 1985.)

Dani	Sastojci (%)							
	Suha tvar	Mast	Ukupni proteini	Kazein	Proteini sirutke	Laktoza	Pepeo	Kiselost (°SH)
1.	25,84	5,4	15,08	2,68	12,40	3,31	1,20	19,4
2.	22,00	5,0	11,89	2,65	8,14	3,77	0,93	16,0
3.	14,55	4,2	5,24	2,22	3,02	3,77	0,82	11,9
4.	13,76	4,4	4,68	2,88	1,80	3,46	0,85	11,5
5.	13,02	4,6	3,45	2,47	0,97	3,88	0,81	10,6
6.	13,06	4,4	3,23	2,48	0,75	3,97	0,80	10,2
7.	13,12	4,1	3,56	2,94	0,62	4,49	0,77	10,1
8.	12,48	3,3	3,25	2,67	0,58	4,89	0,80	9,9
9.	12,65	3,3	3,41	2,78	0,63	4,89	0,79	9,4
10.	12,51	3,4	3,40	2,61	0,69	4,74	0,79	9,0
11.	12,53	3,4	3,34	2,72	0,62	4,74	0,75	8,7

Tri do četiri dana prije i šest do osam dana nakon teljenja mliječna žlijezda luči kolostrum, koji je bitan za razvoj teladi. Kolostrum je žućkasta i slankasta tekućina koja se po svom sastavu bitno razlikuje od mlijeka (tablica 3.). Osobito se ističe veća količina proteina imonoglobulina (bitan za razvoj). U prvih 6 dana te njegovo miješanje s mlijekom može dovesti do ometanja prerade, osobito pri proizvodnji sira. Od početka do kraja laktacije postupno se povećava količina suhe tvari u mlijeku.

Tijekom laktacije krava se postupno iscrpljuje zato je potrebno tijekom zasušenja hraniti odgovarajućom hranom, osigurati dovoljno kretanja na svježem zraku i da stekne dobru kondiciju važne zalihe, osobito bjelančevina, vitamina i minerala.

#### 2.4.5. Način i vrsta ishrane

Utjecaj hranidbe na očuvanje zdravlja životinje, količinu i sastav proizvedenog mlijeka je jedan od najvažnijih čimbenika u proizvodnji mlijeka. Adekvatna hranidba muzare omogućuje optimalno korištenje njenih proizvodnih mogućnosti. Loša, nedovoljna, prekomjerna i neispravna hranidba prvenstveno šteti zdravlju, smanjuje kvalitetu mlijeka i masu životinje, može uzrokovati debljanje i probavne smetnje, a sve to utječe na smanjenje proizvodnje mlijeka te kakvoću. U suvremenoj proizvodnji moguće je predvidjeti prehrabene potrebe životinje tijekom laktacije i prema tome izbalansirati obrok.

Posebnu pozornost treba obratiti na kemijski sastav krmiva i njegovu higijensku kakvoću. Svi prisutni toksini, koji štete životinji umanjuju količinu i kakvoću mlijeka, stoga hranidba pljesnivim, trulim, uparenim, gnjilim krmivima uzrokuje probavne smetnje, oštećenja jetre, otrovanje i moguće uginuće krava. Česta je pojava kisele indigestije uzrokovana prevelikom količinom ugljikohidrata, a premalom količinom bjelančevina i sirovih vlakana tj. sijena, ona smanjuje količinu mliječne masti i količinu proizvedenog mlijeka. Mliječnim kravama ne smije se davati hrana zagađena otpadnom vodom, gnojivima, pesticidima, krmiva napadnuta nametnicima, zagađena teškim metalima, naftnim derivatima, pokvarena, užegla hrana krmiva i biljke koji utjeluju na miris i okus mlijeka i drugi.

Preduvjet dobroj hranidbi je dobro poznavanje krmiva i njenih sastojak te sastaviti obrok prilagođen mliječnim kravama. Za sve mliječne krave potrebno je osigurati hranu s dovoljnom količinom ugljikohidrata, masti, bjelančevina (aminokiselina), vitamina, minerala i sirovih vlakana (voluminozna krmiva sadrže veliku količinu). Prema ovim sastojcima preživaču se mora osigurati obrok od voluminozne i koncentrirane krme u odgovarajućim omjerima. Od ranog proljeća do kasne jeseni preporuča se držanje krava na paši. Krmiva koja se obično upotrebljavaju su:

- popasena trava ili svežje nakošena masa,
- konzervirana gruba krma – sijeno ili silaža,
- krmno korijenje – repa, mrkva, kupusnjače i drugo,
- koncentracije – zrno i nusproizvodi.

Pri sastavljanju obroka treba obratiti pozornost na slijedeće zahtjeve: hraniti grubom krmom s najmanje 1,5 ekvivalenata sijena na 100 kg tjelesne mase, hraniti obrocima s najmanje 17% sirovih vlakana, koristiti određenu dužinu sječenja grube krme i ograničiti ugljikohidratni koncentrat na 1/3 obroka.

#### 2.4.6. Postupak i broj dnevnih mužnji

Način mužnje može biti strojno ili ručno, ali posebna pozornost mora se obratiti na uvijete u kojima se krava muze. Mora im se postupiti prijateljski, ne smiju biti preplašene jer se stvara adrenalin koji suzuje krvne žile, potreban im je red i mir, te je postupak mužnje usko povezan s neurohormonalnim sustavom krava koji utječe na sastav i količinu proizvedenog mlijeka. Na početku mužnje je niska zastupljenost mliječne masti, koja postepeno raste i dostiže normalnu vrijednost. Poznato je da i zadnja četvrt vimena daje veću količinu mlijeka i mliječne masti, dok je razlika u lijevim i desnim četvrtima neznatna.

Na količinu i sastav mlijeka direktno utječe broj dnevnih mužnji i vrijeme. Ako su različita vremenska razdoblja između mužnji to će se odraziti na količinu mliječne masti. Kada je dulje razdoblje između mužnje količina mliječne masti je manja i obrnuto. Vremenski razmak između dvije mužnje utječe na sastav i količinu jer se već nakon 8 sati od mužnje vrši značajan pritisak mlijeka na alveole vimena i time se smanjuje lučenje. U trokratnoj mužnji krave najmanje mlijeka daju u podnevnoj mužnji ali je prisutno najviše mliječne masti i suhe tvari bez masti, dok ujutro i uvečer povećana proizvodnja. U dvokratnoj mužnji u jutarnjoj se dobije veća količina mlijeka nego u večernjoj mužnji gdje veći postotak mliječne masti. Trokratna mužnja daje 15-20% veće prinose od dvokratne.

#### 2.4.7. Držanje i ambijent u kojem životinja boravi

Kretanje životinje, temperatura i vlažnost također imaju određen učinak u sastavu mlijeka, posebno u količini mliječne masti. Krave možemo držati u zatvorenim, poluzatvorenim i otvorenim stajama. Ni u jednom od odabranih tipova staja ne smije biti propuha te im ležište mora biti suho, termoizolirano i higijenski ispravno. Optimalna temperatura za držanje krava kreće se od 4 do 16 °C. Više čimbenika iz ambijenta staje odražuje se na proizvodnji mlijeka:

osvijetljenost, temperatura, vlažnost, brzina strujanja zraka, toplinsko zračenje, plinovi, površina i mikroorganizmi u zraku.

Opće prisutno mišljenje je da slobodno kretanje životinje djeluje povoljno na količinu masti, ali dugo kretanje po lošem pašnjaku radi prikupljanja dovoljne količine hrane može depresivno utjecati i smanjiti količinu proizvedenog mlijeka.

#### 2.4.8. Nadmorska visina i godišnja doba

Porastom nadmorske visine smanjuje se količina proizvedenog mlijeka. Iznad 500 metara, na svakih 100 metara količina se u prosjeku smanji za 65 kg mlijeka tijekom laktacije. Idealna temperatura za udobnost krava kreće se od 5-23°C, pri tom niže ili više temperature mogu utjecati na životinju te ona smanjuje ili povećava konzumiranje hrane, povećava se ili smanjuje se respiracija i ona dobiva ili gubi na svojoj tjelesnoj masi. Kod europskih pasmina goveda optimalna temperatura za proizvodnju mlijeka je oko 10°C. Temperature preko 27°C i niske temperature od -10°C dovode do značajnog pada proizvodnje mlijeka (Savić i sur., 2007). Relativna vlažnost od 70-90% također djeluje na proizvodnju jer je povećani utrošak energije na termoregulaciju tijela.

Utjecaj godišnjih doba prvenstveno treba povezati i s uvjetima ishrane koja se koriste u pojedinim periodima godine. U ljetnim mjesecima pri visokim temperaturama smanjena je količina masti u mlijeku za 15-20% nego tijekom zime.

#### 2.4.9. Čišćenje i dezinfekcija staje i stajske opreme

Vrlo bitan čimbenik u proizvodnji mlijeka i njegovom kemijskom sastavu pridonosi pravilno čišćenje i dezinfekcija staje i stajske opreme. Svrha toga je uništavanje svih patogenih mikroorganizama koji uzrokuju bolesti i infekcije. Čišćenje i dezinfekcija se temeljito treba provoditi dva puta godišnje ili ako je u staji utvrđena zarazna bolest.

Nipošto se ne smije izostaviti čišćenje i njega kože goveda, jer je čista krava otpornija na štetne utjecaje klimatskih i mikroklimatskih čimbenika te pri tom daje više mlijeka koje je mikrobiološki ispravno. Ukoliko se čisti koža životinje bitno je da se višekratno dnevno čisti i mijenja balega, tako da krave uvijek leže na suhoj i čistoj slami.

Da mikroorganizmi ne bi dospjeli u mlijeko tijekom mužnje važno je pridržavati se slijedećih pravila: izbjegava se čišćenje staje, nošnja i rastresanje krmiva, sustav za mužnju treba biti opran i dezinficiran prije i poslije mužnje svake krave kao i vime krave koje se može i mehanički zaštititi. Prvo se muzu zdrave krave, a zatim one s upalima vimena.

## **3. EKSPERIMENTALNI DIO**

### **3.1. Materijali**

Za istraživanje korišteni su slijedeći materijali:

1. Svježe mlijeko s otkupnog područja KIM Mljekare Karlovac d.d. (Hrvatska)
2. Butirometar za mlijeko
3. Pipeta za mlijeko 11 mL
4. Pipeta od 10 mL
5. Pipeta od 1 mL
6. Pipeta od 5 ml
7. Epruvete
8. 72%-etilni alkohol
9. Amilni alkohol
10. Sumporna kiselina
11. Natrijeva lužina
12. Fenolftalein
13. Centrifuga Nova Safety - Funke Gerber (Njemačka)
14. pH-metar Knick 766 (Njemačka)
15. ChryoStar I, Funke Gerber (Njemačka)
16. MilkoScan<sup>TM</sup> FT 120, Foss (Danska)

### **3.2. Metode rada**

#### **3.2.1. Uzorci svježeg**

Dolaskom svježeg mlijeka u mljekaru izuzeti su uzorci i provedena je analiza mlijeka. Kao pokazatelji kakvoće praćeni su pH-vrijednost, točka ledišta, udio mliječne masti, udio proteina, titracijska kiselost i negativna proba s alkoholom. Analize su provedene tijekom 2015. godine.

### 3.2.2. Određivanje pH – vrijednosti mlijeka

pH vrijednost je negativni logaritam koncentracije vodikovih iona u otopini i mjerilo je za aktivnu kiselost svježeg mlijeka. Koncentracija vodikovih iona se mjeri pH-metrom ili potenciometrima. Na kiselost mlijeka znatno utječe sastav mlijeka te udio pojedinih sastojka u mlijeku. Elektroda pH-metra se ispiru destiliranom vodom i suši se staničevinom. Prije početka provođenja analize provodi se kalibracija elektroda pH-metra. Princip rada je takav da se elektroda uroni u čašu s mlijekom, lagano promiješa te se očita pH vrijednost (Božanić i sur., 2010).

### 3.2.4. Određivanje kiselosti alkoholnom probom

U određenim uvjetima alkohol može zgrušati proteine mlijeka, ukoliko su oni promijenjeni zbog djelovanja mliječne kiseline ili kao posljedica djelovanja bakterija koje stvaraju sirišni enzim. Pokazalo se da se pri izboru mlijeka kod prijema u mljekari ili sirani, ili kod otkupa na terenu, odgovara 72%-tni alkohol.

96%-tni alkohol može zgrušati potpuno svježe mlijeko. Primjena alkohola uzrokuje promjene koloidnih micela proteina, pri čemu one prelaze iz sol stanja u gel stanje (Sabadoš, 1996).

### 3.2.3. Određivanje kiselosti po Soxhlet-Henkelu

Metoda po Soxhlet-Henkelu u Republici Hrvatskoj predstavlja službenu titracijsku metodu za određivanje stupnja kiselosti mlijeka i mliječnih proizvoda.

Metoda se zasniva na titriranju mlijeka s četvrt molarnom natrijevom lužinom, a rezultati se izražavaju po stupnjevima po Soxhlet-Henkelu (°SH). Stupnjevi °SH odgovaraju broju mililitara 0,25 M NaOH utrošenih za neutralizaciju 100 ml mlijeka uz indikator fenolftalein (Božanić i sur. 2010).

### 3.2.4. Određivanje točke ledišta mlijeka

Točka ledišta se određuje kako bi se utvrdilo dali je i koliko je dodano vode u mlijeku odnosno dali je mlijeko patvoreno i jedna je od važnijih mjera utvrđivanja kvalitete mlijeka.. Patvorenje je svako slučajno ili namjerno mijenjanje sastava mlijeka.



**Slika 1.** Uređaj za određivanje točke ledišta ChryoStar I (FunkeGerber, 2017)

Patvorenje mlijeka se može dokazati krioskopski gdje se određuje točka ledišta koja ne smije biti viša od  $-0,517\text{ }^{\circ}\text{C}$  koja vrijedi za sirovo mlijeko, a za sirovo kravlje mlijeko ne smije biti viša od  $-520\text{ }^{\circ}\text{C}$  te usporedbom gustoće, udjela suhe tvari i udjela mliječne masti. Najčešći načini patvorenja mlijeka su razvodnjavanje, obiranje, dodavanje obranog mlijeka i kombinirano (dodatak vode i obiranje).

Točka ledišta mlijeka određena je referentnom, termistor krioskopskom metodom na instrumentu ChryoStar I, proizvođača FunkeGerber (Sabadoš, 1996).

### 3.2.5. Određivanje udjela mliječne masti u sirovom mlijeku

Metoda se zasniva na kemijskom otapanju proteina mlijeka, kazeina, i zaštitne membrane globula mliječne masti sumpornom kiselinom. Butirometar se puni redosljedom koji određuje gustoća kemikalija i mlijeka. Radi lakšeg odvajanja masti dodaje se amilni alkohol koji snizuje površinsku napetost mlijeka. Mast se odvoji centrifugiranjem i količina se očita na skali butirometra pri određenoj temperaturi od  $65^{\circ}\text{C}$  (Božanić i sur. 2010).

Odpipetira se 10 mL sulfatne kiseline i ulije u butirometar, pazeći da se njome ne navlaži otvor butirometra. Tada se pipetom unese 11 mL dobro promiješanog uzorka mlijeka. Otvor butirometra se nesmije navlažiti niti s mlijekom. Ono se mora lijevati pažljivo, uz stijenku blago nagnutog butirometra, da se ne bi naglo izmiješalo s sulfatnom kiselinom. Zatim se pipetom doda 1 mL amilnog alkohola. Butirometar se zatvori gumenim čepom i nekoliko puta snažno protrese, a zatim se okrene 2 do 3 puta, kako bi se izmiješao i dio tekućine koji se nalazi u njegovom suženom dijelu.

Butirometar se potom stavi u Gerberovu centrifugu, tako da se čep okrene prema njezinoj vanjskoj strani, pazeći da centrifuga bude ravnomjerno opterećena. Centrifugira se 5 minuta pri 1.100 okretaja u minuti. Nakon centrifugiranja butirometar se izvadi i stavi u vodenu

kupelj zagrijanu na 65 °C, i to s čepom okrenuti prema dolje. Nivo vode u kupelji mora biti iznad sloja masti u butirometru. Butirometar se termostatira u kupelji od 3 do 5 minuta dok sadržaj butirometra ne dostigne temperaturu od 65 °C, na kojoj se očitava udjel masti. Izdvojena mast nalazi se u suženom dijelu butirometra, na kojem se nalazi mjerna skala umjerena u postotcima mliječne masti.

Kod očitavanja butirometar se drži uspravno s čepom okrenutim prema dolje, a meniskus izdvojene masti se postavi u razini očiju. Da bi se olakšalo očitavanje udjela masti, granična se crta između masti i ostalog sadržaja butirometra pomicanjem čepa namjesti na podjeljak koji označava cijeli broj ili nuli.

Rezultat se izražava na dvije decimele, kod čega drugu se decimala zaokružuje na  $\pm 0,05\%$  (Sabadoš, 1996; Božanić i sur., 2010).

Na istom uzorku mlijeka provode se najmanje 2 određivanja. Razlika između rezultata oba određivanja na istom uzorku ne smije biti veća od 0,1% očitane vrijednosti

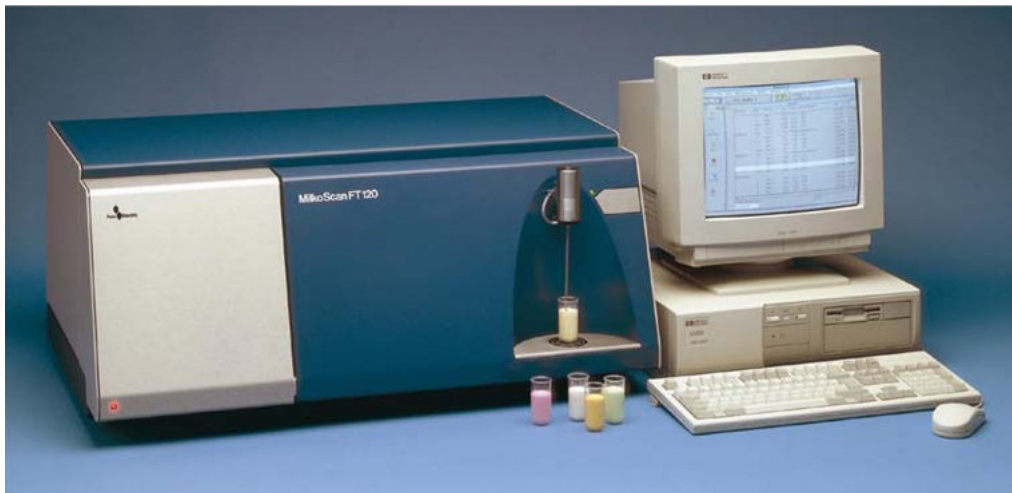


**Slika 2.** Centrifuga Nova Safety (Funke Gerber, 2017).

### 3.2.6. Određivanje masti i proteina na MilkoScanu

Sirovo mlijeko analizirano je na uređaju MilkoScan FT 120 (slika 3), proizvođača Foss iz Danske. MilkoScan je spektroskopskih uređaja za analizu mlijeka, a koristi Furierovu transformaciju infracrvenog spektra. Ovaj uređaj mjeri u infracrvenom spektru i može odrediti veliki broj parametara (masti, proteina, ugljikohidrata, suhe tvari, suhe tvar bez masti, i točku ledišta). Analiza uzorka traje od 30 do 45 sekundi, i može obraditi do 120 uzoraka na sat (Matijević i Blažić, 2008).





**Slika 3.** FTIR analizator mlijeka i mliječnih proizvoda MilkoScan™ FT 120 (FOSS, 2017).

### 3.2.7. Obrada rezultata

Svi proračuni su provedeni u programu Microsoft Office Excelu 2013. Rezultati su prikazani kao srednja vrijednost sa standardnom devijacijom.

## 4. REZULTATI

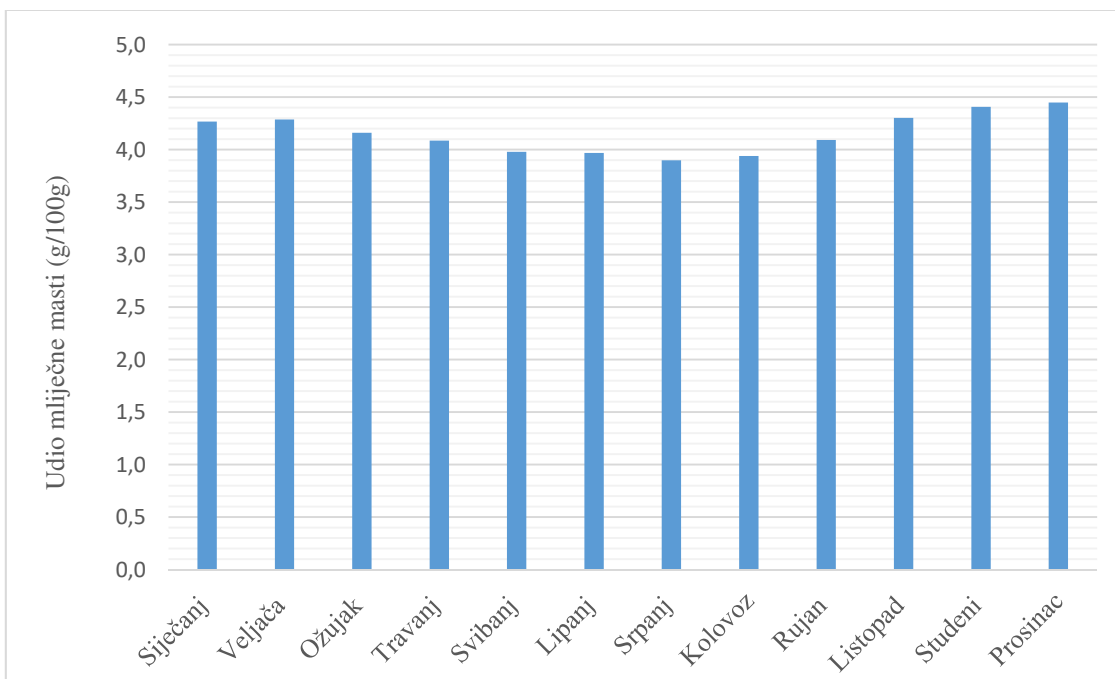
### 4.1. Kakvoća sirovog mlijeka

**Tablica 5.** Kakvoća sirovog mlijeka zaprimljenog u mljekaru tijekom 2015.

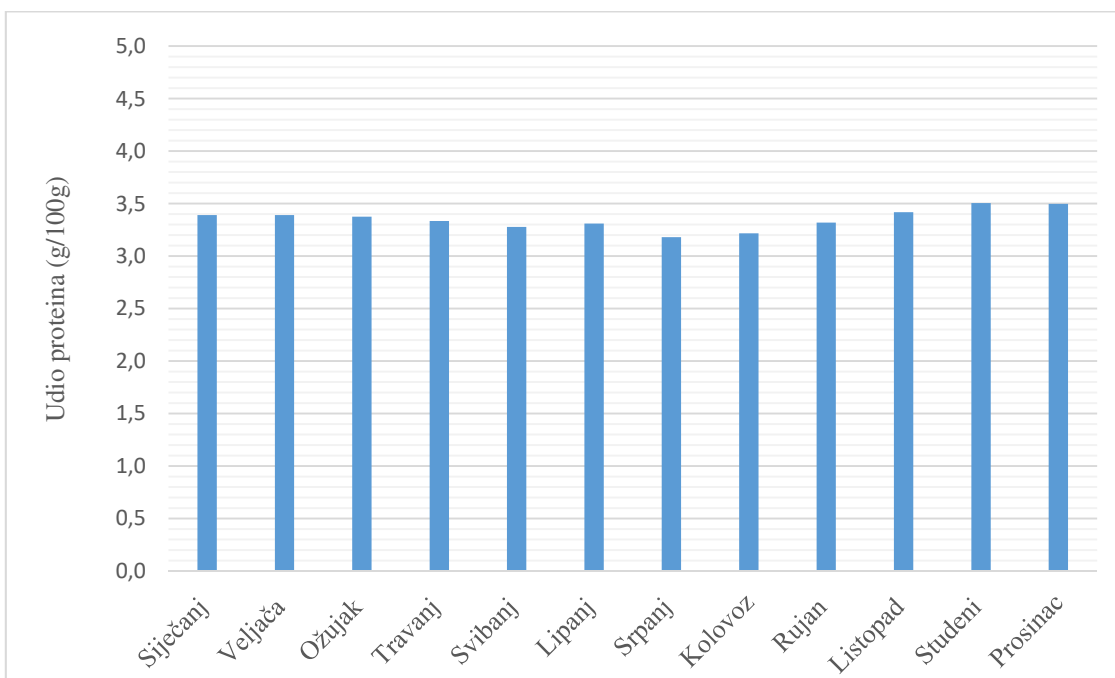
Mjesec	Udio m.m. (%)		Udio proteina (%)		Točka ledišta (°C)	
	min - max	$\bar{X} \pm \sigma$	min - max	$\bar{X} \pm \sigma$	min - max	$\bar{X} \pm \sigma$
Siječanj 2015.	4,13 - 4,35	4,26 ± 0,0527	3,32 - 3,46	3,39 ± 0,0391	-0,526 - -0,514	-0,510 ± 0,0036
Veljača 2015.	4,15 - 4,44	4,28 ± 0,0705	3,32 - 3,44	3,39 ± 0,0322	-0,520 - -0,514	-0,510 ± 0,0017
Ožujak 2015.	4,06 - 4,24	4,16 ± 0,0437	3,34 - 3,41	3,376 ± 0,0199	-0,519 - -0,515	-0,517 ± 0,0012
Travanj 2015.	3,98 - 4,16	4,086 ± 0,0476	3,28 - 3,37	3,33 ± 0,0299	-0,521 - -0,514	-0,518 ± 0,0018
Svibanj 2015.	3,92 - 4,07	3,98 ± 0,0403	3,15 - 3,33	3,27 ± 0,0390	-0,518 - -0,514	-0,515 ± 0,0013
Lipanj 2015.	3,91 - 4,03	3,96 ± 0,0298	3,21 - 3,96	3,31 ± 0,1822	-0,518 - -0,512	-0,514 ± 0,0011
Srpanj 2015.	3,78 - 3,99	3,89 ± 0,0588	3,08 - 3,26	3,18 ± 0,0593	-0,517 - -0,505	-0,511 ± 0,0033
Kolovoz 2015.	3,86 - 4,04	3,94 ± 0,0578	3,13 - 3,29	3,21 ± 0,0464	-0,520 - -0,511	-0,515 ± 0,0026
Rujan 2015.	3,97 - 4,22	4,09 ± 0,0779	3,21 - 3,4	3,31 ± 0,0587	-0,520 - -0,511	-0,516 ± 0,0028
Listopad 2015.	4,19 - 4,37	4,30 ± 0,0470	3,36 - 3,48	3,41 ± 0,0360	-0,520 - -0,512	-0,516 ± 0,0023
Studenj 2015.	4,28 - 4,47	4,40 ± 0,0554	3,45 - 3,54	3,50 ± 0,0247	-0,523 - -0,512	-0,516 ± 0,0026
Prosinac 2015.	4,35 - 4,52	4,44 ± 0,0502	3,47 - 3,52	3,49 ± 0,0168	-0,521 - -0,514	-0,517 ± 0,0016

**Tablica 6.** Kakvoća sirovog mlijeka zaprimljenog u mljekaru tijekom 2015.

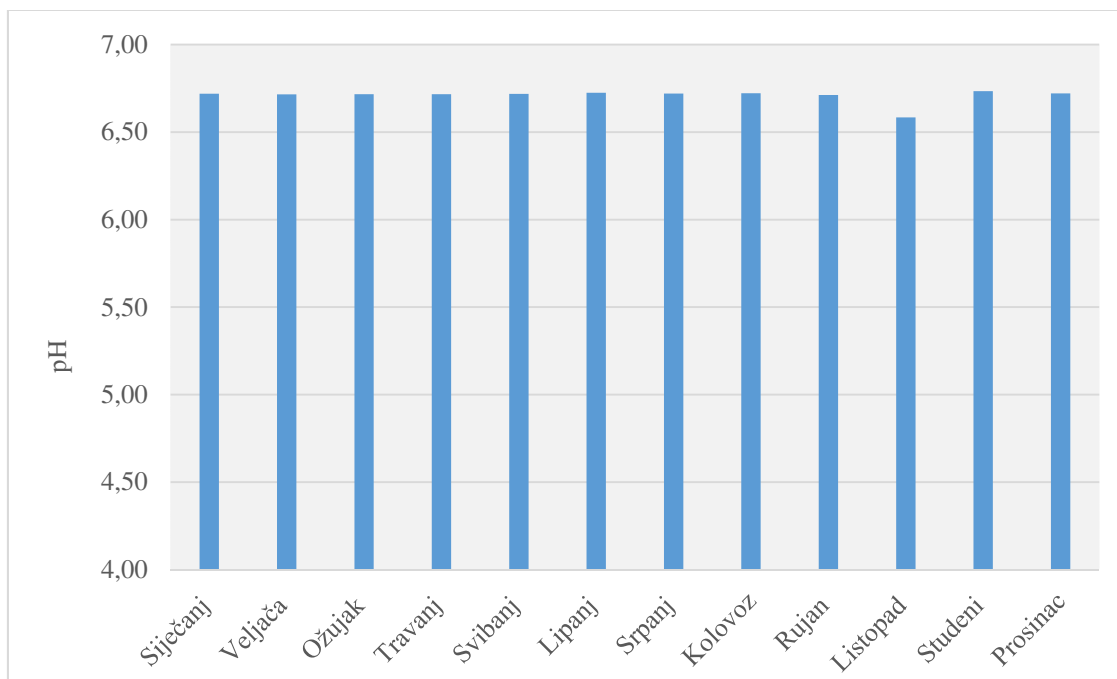
Mjeseci	pH		Negativan test sa alkoholom slijedeće jakosti (%)		Titracijska kiselost (°SH)	
	min - max	$\bar{X} \pm \sigma$	min - max	$\bar{X} \pm \sigma$	min - max	$\bar{X} \pm \sigma$
Siječanj 2015.	6,70 - 6,75	6,72 ± 0,0119	78 - 80	78 ± 0,9574	6,2 - 6,4	6,36 ± 0,0806
Veljača 2015.	6,70 - 6,74	6,71 ± 0,0093	76 - 80	78 ± 1,1578	6,2 - 6,6	6,38 ± 0,0949
Ožujak 2015.	6,70 - 6,74	6,71 ± 0,0115	78 - 80	78 ± 0,8280	6,2 - 6,4	6,37 ± 0,0703
Travanj 2015.	6,70 - 6,74	6,71 ± 0,0104	78 - 80	78 ± 0,5163	6,2 - 6,4	6,36 ± 0,0828
Svibanj 2015.	6,70 - 6,75	6,71 ± 0,0170	76 - 80	78 ± 0,8850	6,2 - 6,6	6,38 ± 0,0885
Lipanj 2015.	6,70 - 6,75	6,72 ± 0,0159	78 - 80	78 ± 0,9154	6,2 - 6,4	6,32 ± 0,1014
Srpanj 2015.	6,69 - 6,75	6,72 ± 0,0148	78 - 80	80 ± 1,0141	6 - 6,6	6,29 ± 0,1486
Kolovoz 2015.	6,71 - 6,74	6,72 ± 0,0085	78 - 80	78 ± 1	6,2 - 6,4	6,35 ± 0,0894
Rujan 2015.	6,68 - 6,73	6,71 ± 0,0162	78 - 80	80 ± 1,0141	6,2 - 6,6	6,34 ± 0,1187
Listopad 2015.	6,70 - 6,75	6,72 ± 0,0148	76 - 80	78 ± 0,7559	6,2 - 6,4	6,37 ± 0,0703
Studeni 2015.	6,7 - 6,77	6,73 ± 0,0176	76 - 80	78 ± 1,1212	6,4 - 6,6	6,41 ± 0,0516
Prosinac 2015.	6,7 - 6,75	6,72 ± 0,0127	78 - 80	78 ± 0,6831	6,2 - 6,6	6,4 ± 0,0730



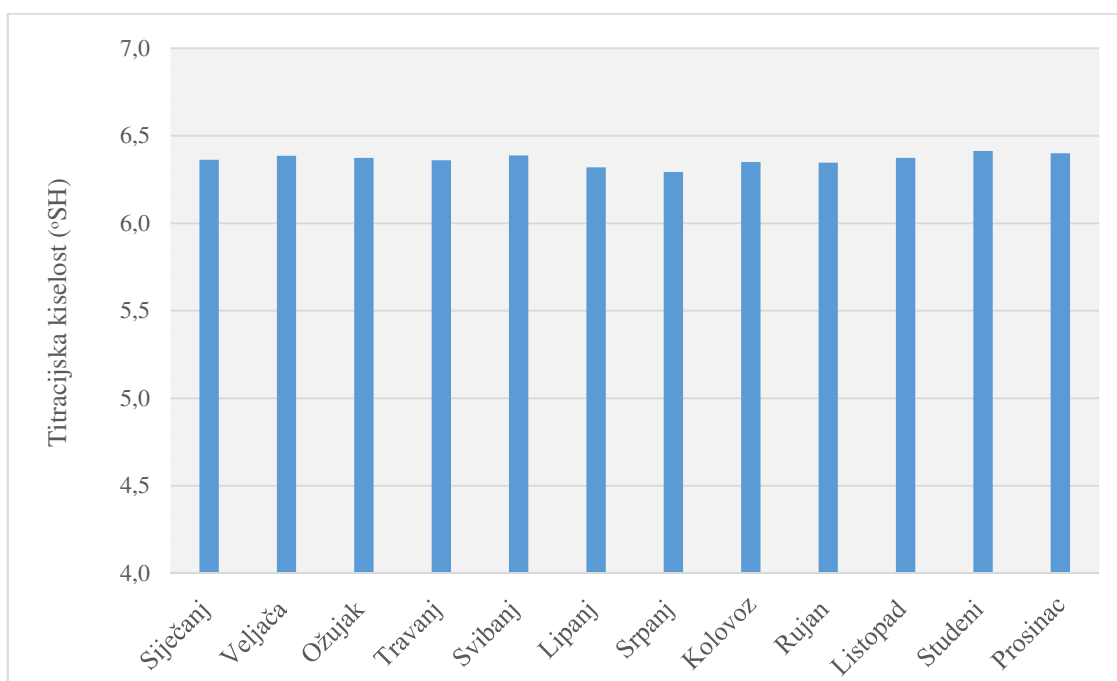
**Slika 4.** Prosječna vrijednost udjela mliječne masti u sirovom mlijeku tijekom 2015.



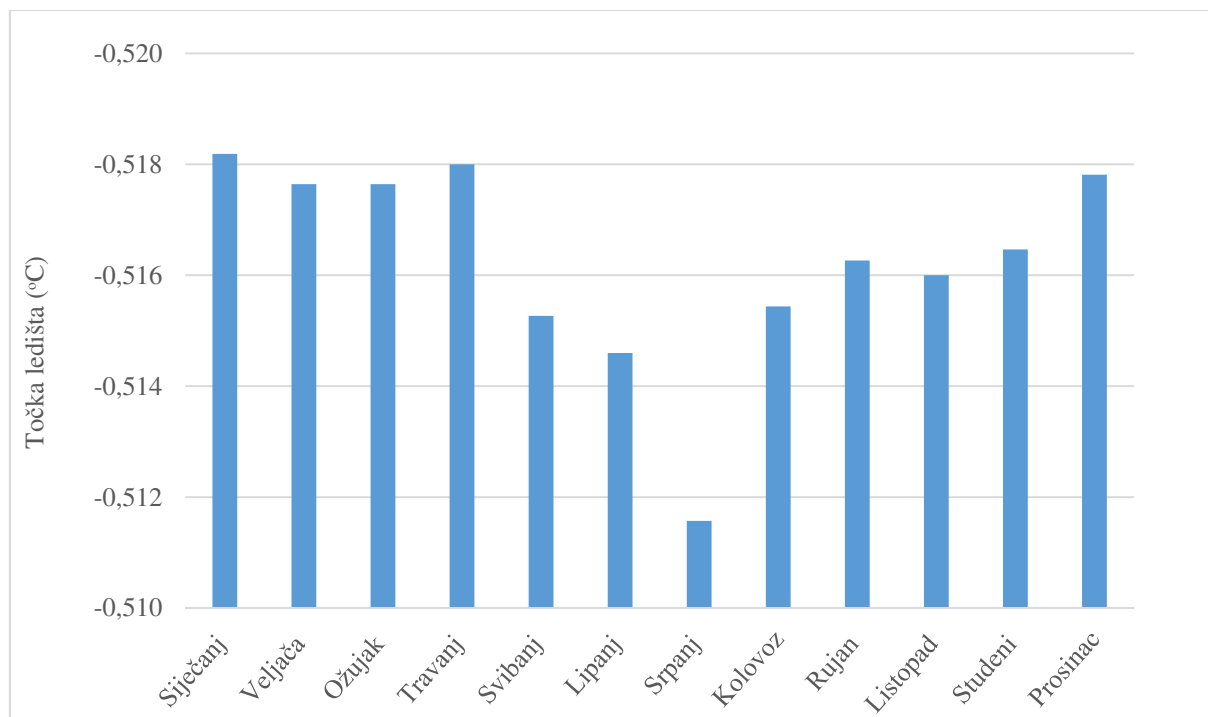
**Slika 5.** Prosječna vrijednost udjela proteina u sirovom mlijeku tijekom 2015.



**Slika 6.** Prosječna vrijednost pH u sirovom mlijeku tijekom 2015.



**Slika 7.** Prosječna vrijednost titracijske kiselosti u sirovom mlijeku tijekom 2015.



**Slika 8.** Prosječna vrijednost točke leđišta u sirovom mlijeku tijekom 2015.

## 5. RASPRAVA

Sastav i svojstva, odnosno kvaliteta mlijeka ovise o vrlo velikom broju činitelja koji uvjetuju manje ili veće razlike. Već pri mužnji jedne te iste muzare, u istome danu, ne dobiva se mlijeko potpuno istog sastava i istovjetnih svojstava, a još je veća neujednačenost u različitim danima mužnje tijekom jedne ili više laktacija. Ne ulazeći u objašnjavanje svih činitelja koji u svježem mlijeku uvjetuju varijabilnost sastava i svojstava, mlijeko je nakon mužnje izvrgnuto razmjerno brzim promjenama, a poglavito prilikom držanja na visokim temperaturama. Prikluče li se tim uzrocima promjenljivost sastava i svojstava mlijeka te mogućnost patvorenja, još će se više istaknuti važnost činjenice da se bez ispitivanja sastava i svojstava mlijeka ne mogu poznavati vrijednosti i kvaliteta mlijeka kojim se raspolaže i koji se žele koristiti za preradu (Božanić i sur., 2010)

Nečisto i patvoreno mlijeko neprikladno je, a može biti u manjoj ili većoj mjeri štetno za preradu i potrošača. Zato je ispitivanje kvalitete mlijeka vrlo važno područje mljekarstva. Treba naglasiti da se na tržištu mlijeka u nas još uvijek javljaju znatne količine neispravnog mlijeka, ali i onoga u nedovoljno kondicioniranom stanju. Naime, potražnja kupaca za različitim vrstama mlijeka, uz iskrivljenu predodžbu o „izvornom seljačkom ili domaćem“ mlijeku, često navodi na kupovinu mlijeka izvan redovite distribucijske mreže. Takvo mlijeko ponekad ima previše mehaničkih nečistoća, nije mikrobiološki „svjež“ i sadrži štetne mikroorganizame. Mlijeko često može biti patvoreno razvodnjavanjem, rjeđe dodavanjem obranog mlijeka ili obiranjem. U takvim su slučajevima potrošači mlijeka izravno zakinuti, a prerađivači oštećeni, jer ne samo da mljekarska industrija mlijeko plaća cijenom za visoku kvalitetu, nego mliječni proizvodi imaju željenu kvalitetu i lako se kvare (Božanić i sur., 2012).

Zbog svega navedenoga cilj rada je pratiti kakvoću svježeg sirovog mlijeka kao sirovine za proizvodnju UHT mlijeka tijekom 2015. god.

### 5.1. Kakvoća sirovog mlijeka na ulazu u mljekaru

Povećanje kiselosti jedna je od najčešćih, katkada vrlo neugodnih i opasnih promjena mlijeka. Uzrok mu je redovito fermentacija laktoze bakterijama mliječnog kiselog vrenja u mliječnu kiselinu. Djelovanje laktoze na kazein mlijeka raste povećanjem udjela mliječne kiseline u mlijeku i povišenjem temperature mlijeka. Određivanje kiselosti mlijeka jedan je od načina kontrole njegove svježine. Mlijeko držano dulje vremena na sobnoj temperaturi prelazi u kiseli oblik i takvo se mlijeko ne može centrifugirati osim u hladnom stanju, što može

uzrokovati velik gubitak mliječne masti koja zaostaje u obranom mlijeku. Prema zahtjevima za brzinu i točnost razlikuju se brze i analitičke metode određivanja kiselosti mlijeka.

Analitičke metode su precizne laboratorijske metode. Brze metode ispitivanja mlijeka odnose se na utvrđivanje kritičnih kiselosti ili određenih graničnih kiselosti mlijeka. Tim metodama se na vrlo brz i jednostavan način omogućava kategorizacija mlijeka za određene tehnološke svrhe. Mljekarsku praksu najčešće zanima kiselost uzrokovana slobodnim kiselinama u mlijeku. Ta kiselost se brojačno izražava provođenjem titracije, pa se može zvati i titracijskom kiselošću (potencijalna kiselost). Zaprimljeno mlijeko je tijekom 2015. godine imalo titracijsku kiselost oko 6,4 °SH (tablica 6).

Alkoholna proba je jednostavna i brza metoda koja omogućava razlikovanje mlijeka koje ima povećanu titracijsku kiselost uzrokovanu povećanom suhom tvari, od mlijeka koje ima povećanu kiselost kao posljedicu mikrobne aktivnosti, uzrokovanu lošom higijenskom mlijeka. Obično se za alkoholnu probu koristi 68 ili 72% vol. etanol. Ukoliko je mlijeko lošije kvalitete dolazi do njegovog grušanja već pri nižoj koncentraciji. Radi visokih zahtjeva kvalitete mlijeka za UHT obradu korištena je veća koncentracija etanola od 76 do 80 % vol. Svježe mlijeko zaprimljeno u mljekaru tijekom 2015. godine nije se grušalo na 78 % vol. etanol što pokazuje na njegovu visoku kvalitetu. Zaprimljeno mlijeko je zadovoljilo i veće zahtjeve od onih koje propisuje Pravilnik o kakvoći svježeg sirovog mlijeka (NN 102/00).

Druga vrsta kiselosti mlijeka je prikrivena kiselost uzrokovana kiselinama vezanim u mineralnim tvarima i proteinima mlijeka. Ova kiselost se ispoljava prilikom određivanja koncentracije vodikovih iona odnos prema pH – vrijednosti. Svježe sirovo mlijeko, zaprimljeno u mljekaru tijekom 2015. godine imalo je pH-vrijednost od 6,69 do 6,75. (tablica 6, slika 7) što odgovara zahtjevima Pravilnika o kakvoći svježeg sirovog mlijeka (NN 102/00).

Točka ledišta mlijeka je temperatura pri kojoj mlijeko prelazi iz tekućeg u čvrsto agregatno stanje, a njegova prosječna točka iznosi -0,55 °C. Ovisno o udjelu laktoze i mineralnih tvari, točka ledišta varira od -0,52°C do -0,56°C. Promjena tih vrijednosti ukazuje da je u mlijeko dodana voda. Veća odstupanja mogu se javiti i u mlijeku krava bolesnih od mastitisa, odnosno općenito poremećene sekrecije, ali i uslijed dodavanja konzervansa i drugih stranih tvari te porasta stupnja kiselosti. Budući da pri razlaganju laktoze od jedne molekule nastaju četiri molekule mliječne kiseline, snižava se točka ledišta. Dodana voda snižava koncentraciju laktoze (Božanić i sur., 2010). Prema pravilniku (NN 102/00) točka ledišta ne smije biti viša od -0,517 °C. Dobiveni rezultati pokazuju da mlijeko koje je ušlo u mljekaru tijekom 2015. godine udovoljava uvjete propisane pravilnikom.



Jedan od važnih i vrijednih sastojaka mlijeka svakako je mliječna mast. Udio mliječne masti bila je najčešći činitelj financiranja otkupne cijene, pa je još uvijek njen sastavni dio, razmjerno kakvoći mlijeka u kojoj taj sastojak ima velik udio (Tratnik i Božanić, 2012). Svježe sirovo mlijeko prema Pravilniku mora imati više od 3,2% mliječne masti (NN 102/00). Udio mliječne masti u svježem sirovom mlijeku tijekom 2015. god. bio je od 3,89 do 4,40% tijekom 2015. godine (slika 4). Mlijeko je sadržavalo najmanje mliječne masti lipnju, srpnju, kolovožu i rujnu 2015. god.

Mlijeko je bogati izvor proteina. Osim toga, proteini mlijeka imaju veliku biološku vrijednost i po tom svojstvu dolaze odmah iza proteina jaja, jer mlijeko sadrži sve esencijalne aminokiseline i to u odnosu koji je blizak onome u proteinima za čiju sintezu služe u ljudskom organizmu (Tratnik i Božanić, 2012). Svježe sirovo mlijeko prema Pravilniku mora imati više od 3,0% proteina (NN 102/00). Dobiveni rezultati pokazuju da je udio proteina u svježem sirovom mlijeku bio od 3,18 do 3,50% tijekom 2015. godine. Mlijeko je sadržavao najmanje proteina u srpnju (3,18%) dok je najviše proteina bilo u studenom i prosincu (3,50%) 2015. godine. Ovakav oscilacija u udjelu proteina može se povezati s načinom ishrane stoke koja se mijenja tijekom godine.

## 6. ZAKLJUČCI

Na osnovu dobivenih rezultata praćenja kakvoće svježeg sirovog mlijeka može se zaključiti slijedeće:

1. Titracijska kiselost svježeg sirovog mlijeka nije bila veća od 6,4 °SH.
2. Mlijeko se nije grušalo na 78 % vol. etanol što pokazuje visoku kakvoću.
3. pH – vrijednost svježeg sirovog mlijeka nije bila je oko 6,7.
4. Točka ledišta nije bila viša od -0,517°C.
5. Udio mliječne masti u sirovom mlijeku bio je od 3,89 do 4,40%.
6. Udio proteina u sirovom mlijeku bio je od 3,18 do 3,50%
7. Svježe sirovo mlijeko zaprimljeno tijekom 2015. godine udovoljava zahtjevima Pravilnika o kakvoći svježeg sirovog mlijeka (NN 102/00) i prikladno je za UHT toplinsku obradu.

## 7. LITERATURA

1. Barłowska, J., Litwińczuk, Z., Król, J., Topyła, B. (2006): Technological usefulness of milk of cows of six breeds maintained in Poland relative to a lactation phase, *Polish Journal of Food and Nutrition Sciences*, **15** (1), 17-21.
2. Božanić, R. (2004): Važnost i korištenje kolostruma, *Mljekarstvo*, **54** (3), 209-224.
3. Božanić, R., Jeličić, I., Bilušić, T. (2010): *Analiza mlijeka i mliječnih proizvoda*, Plejada, Zagreb.
4. Bylund, G. (2003): *Dairy processing handbook*, Tetra Pak Processing Systems AB, Lund.
5. Domaćinović, M., Antunović, Z., Mijić, P., Šperanda, M., Kralik, D., Đidara, M., Zmaić K. (2008): *Proizvodnja mlijeka*, Poljoprivredni fakultet u Osijeku, Osijek.
6. FOSS Analytical (2017): [www.foss.dk](http://www.foss.dk), 11.09.2017.
7. Fox, P.F., Uniacke-Lowe, T., McSweeney, P.L.H., O'Mahony, J.A. (2015): *Dairy Chemistry and Biochemistry*, 2nd Edition, Springer, London.
8. FunkeGerber (2017): [funke-gerber.de](http://funke-gerber.de), 11.09.2017.
9. Hadžiosmanović, M. (1995): Uvjeti za kakvoću mlijeka i mliječnih proizvoda, *Mljekarstvo*, **45** (4), 263-268.
10. Havranek, J., Rupić V. (1996): *Mlijeko; dobivanje, čuvanje i kontrola*, Tisak GIPA, Zagreb.
11. Matijević, B., Blažić, M. (2008): Primjena spektroskopskih tehnika i kemometrijskih metoda u tehnologiji mlijeka, *Mljekarstvo*, **58** (2) 151-169.
12. Narodne novine (2000): *Pravilnik o kakvoći svježeg sirovog mlijeka*, Narodne novine d.d, Zagreb.
13. Sabadoš, D. (1996): *Kontrola i ocjenjivanje kakvoće mlijeka i mliječnih proizvoda*, Hrvatsko mljekarsko društvo, Zagreb.
14. Tratnik, Lj., Božanić, R. (2012): *Mlijeko i mliječni proizvodi*, Hrvatska mljekarska udruga, Zagreb.
15. Vujičić, I. (1983): Razvoj i perspektiva kratkotrajne UHT sterilizacije mleka u Jugoslaviji, *Mljekarstvo*, **33** (12), 364 – 368.
16. Walstra, P., Geurts, T.J., Noomen, A., Jellema, A., van Boekel, M.A.J.S. (1999): *Dairy Technology: Principles of Milk Properties and Processes*, Marcel Dekker, Inc., New York.
17. Walstra, P., Wouters, J.T.M., Geurts, T.J. (2006): *Dairy Science and Technology*, 2nd edition, Taylor & Francis Group, Boca Raton.