

mestu gde će se mleko obraditi odnosno preraditi, dakle u mlekari, jer u mlekari počinje u stvari finalizacija mleka.

Odsustvo hlađenja mleka na mestu proizvodnje ili u sabirnoj stanici može izvanredno uticati na skraćenje reduktaznog vremena, kao i obratno, pošto se hlađenjem smanjuje aktivnost mikroorganizama, a uz to se u hladnom mleku više rastvaraju gasovi, dakle i kiseonik, a količina kiseonika utiče na ishod reduktazne probe. Naša komparativna ispitivanja su jasno pokazala efekat hlađenja.

Temperatura mleka	Vrst uzorka		
	1	2	3
	vreme redukcije u minutima		
5° C	180	168	170
8° C	140	146	122
20° C	72	19	9
20° C	37	10	3

- Oznake: 1. vreme redukcije u sabirnoj stanici
 2. vreme redukcije nakon 2 sata transporta
 3. vreme redukcije nakon 4 sata transporta.

Bez obzira na higijensku ispravnost ispitanih uzoraka mleka, uticaj hlađenja je vrlo evidentan. **Poboljšanje higijenskog nivoa u proizvodnji mleka i efikasno hlađenje neposredno nakon muže su osnovni faktori koji obezbeđuju zadovoljavajuće reduktazno vreme.**

Sadašnji minimalni zahtev od 2 sata redukcije treba smatrati prelaznim, jer takvo mleko spada još uvek u kategoriju vrlo lošeg mleka — prema kriterijumu mnogih priznatih autoriteta.

Literatura

1. Sommer H. Hugo: Market milk, 1952.
2. Stević B: Tehnološka mikrobiologija stočnih proizvoda i ishrana stoke, Beograd, 1962.
3. Pejić O. — Đorđević J.: Mlekarski praktikum, Beograd, 1963.
4. Klimmer-Schönberg: Milchkunde und Milchhygiene, Hannover, 1951.
5. Zeilinger A.: Zur Reduktaseprobe, Haški Kongres, 1953.

Dipl. inž. Zvonimir Kovač, Zagreb
 Tehnološki fakultet

IONSKI IZMJENJIVAČI I NJIHOVA PRIMJENA U MLJEKARSTVU

Jedan od važnih uvjeta svake kvalitetne proizvodnje jest dovoljna količina kvalitetno odgovarajuće vode. (Vidi navod br. 1)

Mnoge grane industrije koje su se kvalitetno razvile zahvaljuju svoj razvitalak odgovarajućoj kvaliteti vode.

Na početku proizvodnje industrija nije znala zašto joj neka voda odgovara za kvalitetnu proizvodnju, jer tehnološki procesi nisu bili stručno i naučno istraženi. Znalo se samo empirijski, da određena vrsta vode najbolje odgovara za neki tehnološki proces. Zbog toga su se podizale razne grane industrije uz kvalitetno odgovarajuću vodu. Lakše je i jeftinije podići tvornicu, dopremiti sirovine, gorivo i ambalažu do tvornice kao i izgraditi naselje, nego dopre-

miti potrebnu količinu vode vagoni ili kamionski do tvornice Razlog tome jest odnos između jedinice gotovog proizvoda i potrošene vode. Taj odnos je zapravo najmanji u mljekarskoj industriji gdje se kreće oko 5, tj. na 1 l konzumnog mlijeka troši se 5 l vode. Već u konzervnoj industriji iznosi 40, a kod željezara, rafinerija, celuloze penje se sve do 200. Ako napravimo kratak tehnološki obračun za mljekaru osrednjeg kapaciteta od 100 000 l dnevne proizvodnje, vidjet ćemo da je dnevno potrebno najmanje 500 000 l vode tj. 50 vagona vode odgovarajuće kvalitete treba dopremiti u tvornicu. Vidi se da je to posve nemoguće praktički izvesti. Ta situacija se specijalno pogoršava u našim uvjetima rada, gdje je pojam ekonomiziranja vodom posve nepoznat. A voda košta, ne zaboravimo!

Pronalazak ionskih izmjenjivača došao je kao i mnogi drugi pronalasci slučajno. God. 1850. engleski inženjeri Way i Thompson objavili su rad o ionskoj izmjeni kod prirodnih zeolita (alumosilikati hidrotermalnog porijekla). Početak rada bio je ispitivanje vezanja i odstranjivanja amonijaka kao gnojiva u zemlji. Ispirujući vodom zemlju natopljenu amonijevim sulfatom, tada jedinim umjetnim dušičnim gnojivom, utvrdili su da se je umjesto amonijevog sulfata pojavio kalcijev sulfat. Tada je nenadano ustanovljeno, da se je amonij vezao na zemlju, a pojavio kalcij iz zemlje. Daljnjim pokusima ispitan je afinitet vezanja kationa. Postoji određeni redoslijed izmjene po kojem se kationi izmjenjuju:



Tu izmjenu nazvali su ionskom izmjenom i definirali je kao povratnu izmjenu iona između krute tvari i otopine.

Nakon toga čitav niz naučenjaka počeo je ispitivati ionsku izmjenu. Tek 1906. došlo je do pojave prvih sintetičkih zeolita nazvanih »permutit«. Međutim permutiti imaju neka loša svojstva kao npr. mala količinska sposobnost izmjene (kapacitet), osjetljivi su prema ugljičnoj kiselini i mehaničkim nečistoćama, otpuštali su djelomično kremičnu kiselinu itd.

Daljnje otkriće na polju ionske izmjene došlo je, kada se je pronašlo da ugljeni mogu biti ionski izmjenjivači. Ugljen sadrži huminskih materija koje su kisele i imaju karboksilne ($-\text{COOH}$) kisele i fenolne ($-\text{OH}$) grupe. Prirodni ugljeni imaju mali kapacitet, pa se je to svojstvo, važno za rad u pogonu, povećalo sulfuriranjem ugljena i uvođenjem jako kiselih sulfo grupa ($-\text{SO}_3\text{H}$) u strukturu ugljena. Taj proizvod pojavio se na tržištu tridesetih godina pod raznim imenima kao: Zeokarb, Dusarit itd.

Svojstva sulfuriranog ugljena su povećani kapacitet, otpornost na kiseline i temperaturu, ne otpušta kremenu kiselinu i neosjetljivi su na ugljičnu kiselinu.

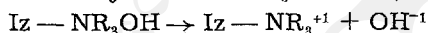
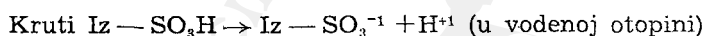
Ogromni korak u razvoju primjene ionskih izmjenjivača bio je pronalazak svojstva ionske izmjene kod smrvljene gramofonske ploče. Tadašnje gramofonske ploče bile su proizvod dobiven kondenzacijom fenola s formaldehidom. Tako su god. 1935. opet engleski naučenjaci Adams i Holmes patentirali postupak proizvodnje ionskih izmjenjivača na bazi kondenzacije fenola i formaldehida. Proizvod se pojavio uskoro na tržištu pod imenom »Wolfatit«.

Istraživanje se nastavilo, i sve bolji produkti dolaze na tržište, naročito poslije Drugog svjetskog rata, s odličnim svojstvima.

Prema definiciji **ionski izmjenjivači su krute netopive materije koje mogu vezati ione iz otopine, a otpuštati ekvivalentnu količinu vlastitih iona.** Ionski izmjenjivači građeni su iz osnovnog kostura na kojega su kemijskom vezom

vezane aktivne grupe, koje usmjeruju vrstu izmjene. Zato se izmjene vrše na tačno određenim mjestima. Aktivne grupe u vodenoj otopini elektrolita disociiraju. Ako je grupa kisela, kostur je nabijen negativnim nabojem, a ako je bazična nabijen je pozitivnim nabojem. Ovaj naboj se poništava ionom protivnog naboja tzv. »protuionom« pošto vodena otopina elektrolita mora biti električki neutralna. Protuioni su na aktivne grupe vezani valentnim silama, mogu se ograničeno kretati unutar kostura, jer su pokretljiviji, a mogu se lako izmjeniti protuionom istoga naboja iz otopine bez promjene strukture osnovnog kostura izmjenjivača.

Shematski bi to izgledalo ovako:



Iz = kostur izmjenjivača

SO₃H = aktivna sulfo grupa

NR₃OH = aktivna bazična grupa

R = organski radikal

Protuioni su dakle sastavni dio izmjenjivača ili ioni iz otopine elektrolita.

Sama izmjena se vrši uvijek između iona istoga naboja i to povratno na slijedeći način:



Praktična vrijednost povratnosti reakcije i pokretljivosti protuiona jest mogućnost regeneracije zasićenog ionskog izmjenjivača.

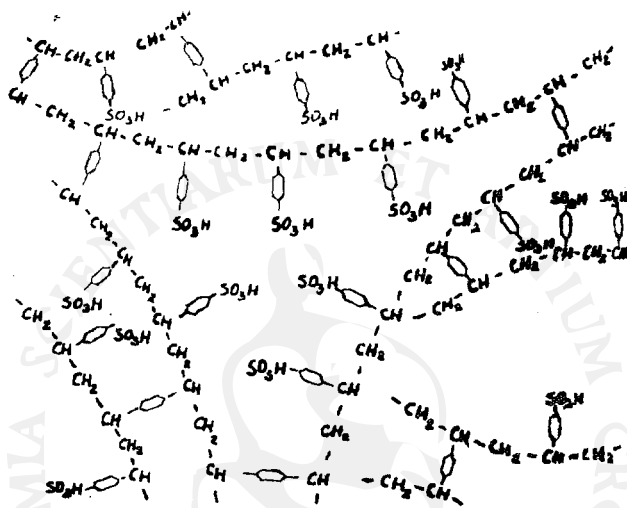
Ionski izmjenjivač u radu možemo si predstaviti kao namočenu spužvu u čijim porama kruže protuioni.

Da vidimo kakvi su moderni ionski izmjenjivači. Možemo odmah reći da se danas služimo isključivo ionskim izmjenjivačima na bazi sintetskih masa. Sinteza izmjenjivača ide na dva načina:

1. kondenzati koji se dobivaju iz fenola i formaldehida. Kondenzacione mase su nepravilnog oblika promjera 0,3—1,5 mm, imaju manji kapacitet izmjene, manju površinu, teže propuštaju vodu, manje su mehanički otporne;

2. polimerizati na bazi stirena, akrila i sl. uz dodatak divinil benzena. Polimerizirane mase su kuglastog oblika promjera 0,3—2 mm, imaju veliki kapacitet, veliku površinu, lako propuštaju vodu, otpornije su mehanički.

Kao primjer sinteze izmjenjivača uzet ćemo jednu polimerizacionu masu. Polimerizacijom stirena dobivaju se visoko molekularni stirenski lanci koji se daljnjom ugradnjom divinil benzena međusobno vežu u velike molekule mrežaste strukture. Međutim takav osnovni kostur je hidrofoban, ne topi se u vodi i ne bubri. Zatim se takav proizvod sulfurira i uvode se hidrofilne sulfogrupe čije je svojstvo da povećaju topivost u vodi. Pošto ionski izmjenjivač mora biti netopiv u vodi, to se mora stepen umreženja dodatkom divinil benzena tako izvesti, da proizvod nije topiv u vodi, a primanjem hidratiziranih iona iz vode može bubriti. Suha, svježa masa kod prvog bubrenja u vodi zauzima obično dvostruki volumen. Pritisci koji kod takvog bubrenja nastaju iznose do 1000 atmosfera. Shematska skica strukturne građe jednog ionskog izmjenjivača na bazi polistirena izgleda ovako:

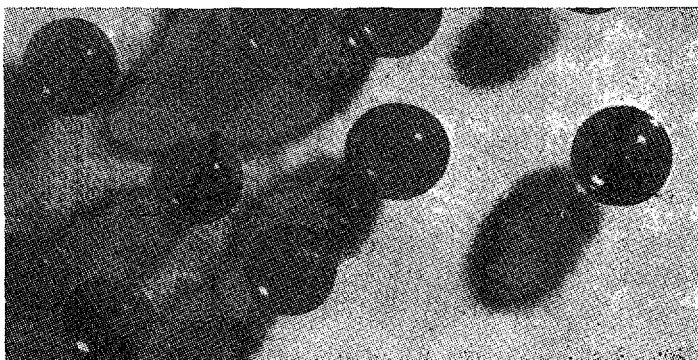


Sl. 1

Hidrofilne grupe zovu se aktivne grupe jer se one u vodi disociiraju i daju aktivni protuion koji vrši i dirigira vrstu izmjene. Prema tome imamo slijedeće aktivne grupe:

1. Kationski izmjenjivači imaju obično karboksilnu ($-\text{COOH}$) grupu i sulfo ($-\text{SO}_3\text{H}$) grupu
2. Anionski izmjenjivači imaju obično amino ($-\text{NH}_2$), imino ($-\text{NH}$) i kvarternu amonijsku ($-\text{NR}_3\text{OH}$) grupu.

Vanjski izgled ionskog izmjenjivača na bazi polimerizata izgleda ovako:



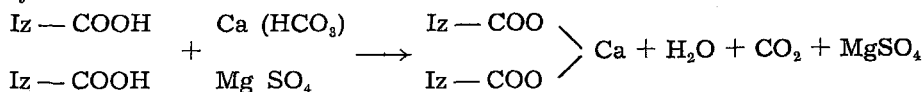
Sl. 2

Mehanizam izmjene kod ionskih izmjenjivača

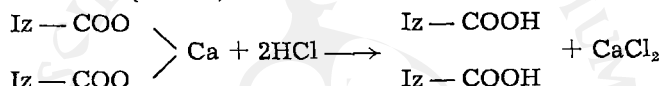
Kationska izmjena može se s obzirom na aktivnu grupu i vrste protuiona vršiti kao slabo kisela i jako kisela izmjena, te kao neutralna izmjena.

Slabo kiselu izmjenu uvjetuje slabo disociirana karboksilna grupa, koja zbog toga cijepa samo soli slabih kiselina, dok soli jakih mineralnih kiselina, kao kloridi, sulfati i nitrati prolaze nepromijenjeni kroz ionski izmjenjivač.

Primjer:



Voda sadrži u sebi soli jakih mineralnih kiselina i slabo je kisela od ugljične kiseline. Želimo li neutralnu vodu moramo odstraniti ugljičnu kiselinu. Nakon zasićenja s protuionima iz otopine izmjenjivač se mora regenerirati. Kod slabo kiselog izmjenjivača regeneracija se vrši s teoretskom količinom solne kiseline (1—4⁰/o)



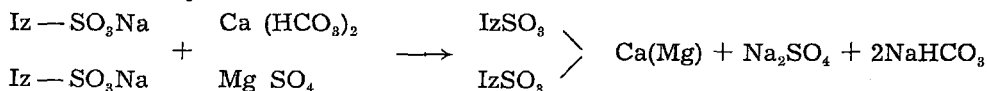
Pošto se ovdje cijepaju soli ugljične kiseline tj. karbonatna tvrdoća vode, taj proces se zove još i dekarbonizacija.

Potpuno dekarbonizirana voda upotrebljava se za dobivanje čistog prozirnog leda, a u prehrambenoj industriji za pranje, naročito vruće pranje ambalaže, strojeva, aparatura, zatim u pivarstvu, konzervnoj industriji, industriji napitaka (coca-cola, oranžada), kao rashladna voda i sl.

Takva voda upotrebljava se tamo gdje teško topivi bikarbonati mogu svojim taloženjem izazvati bilo začepjenja postrojenja, bilo izgled i okus proizvoda. Dekarbonizirana voda može se isto tako dalje mekšati ili demineralizirati s ionskim izmjenjivačima.

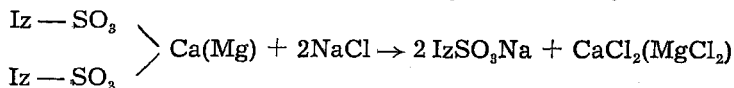
Kationska izmjena s jako kiselim izmjenjivačem vrši se obzirom na protuion aktivne grupe kao neutralna ili jako kisela izmjena. Nosilac jako kisele izmjene je obično aktivna sulfo grupa. Ona cijepa soli svih kiselina jer je posve disociirana.

Neutralna izmjena:



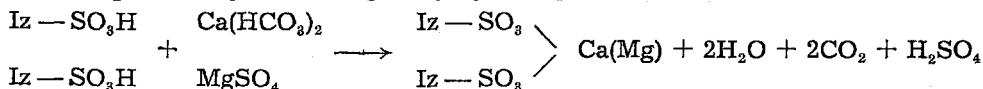
Kao što vidimo iz gornje jednadžbe **aktivni protion jest natrij, a voda dobivena neutralnom izmjenom je neutralna s ekvivalentnom količinom natrijevih soli umjesto kalcijevih i magnezijevih.** Upotrebljava se kao napojna za kotlove do 30 atp, zatim u industriji kao rashladna voda, za naljeve u konzervnoj industriji povrća, za voćne sokove, pranje ulja, pranje maslaca, iskuhavanje masti itd.

Regeneracija se provodi sa 5—10⁰/o otopinom kuhinjske soli:



Jako kisela izmjena:

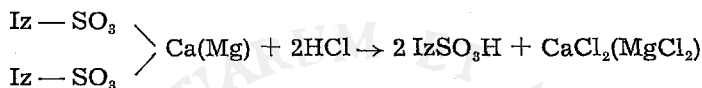
Aktivni protuion jako kiselog izmjenjivača jest vodikov ion.



Rezultat jest potpuno mekana voda bez ikakve tvrdoće, ali s jako kiselim reakcijom od prisutnih mineralnih kiselina. Takova voda ima pH < 4.

Jako kisela voda ne upotrebljava se samostalno, nego se vodi dalje u anionske izmjenjivače gdje se odstranjuju preostali anioni.

Regenerira se sa 5—15% otopinom solne kiseline

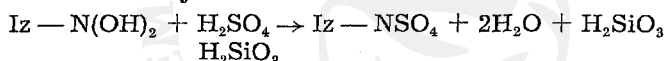


Kod kisele izmjene cijelo postrojenje mora biti zaštićeno od korozije gumiranjem ili plasticiranjem.

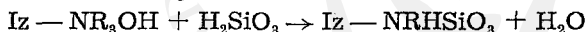
Anionska izmjena

Obzirom na bazičnost aktivnih grupa i anionska izmjena može se vršiti u dva pravca. Slabo bazične amino i imino grupe mijenjaju samo anione jakih mineralnih kiselina, dok jako bazična kvarterna amonijska grupa mijenja i anione slabih kiselina kao ugljične i kremične kiseline.

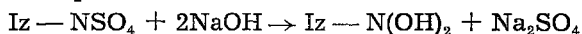
Slabo bazična izmjena:



Jako bazična izmjena:



Voda koju smo dobili nakon jako kisele izmjene provođenjem kroz anionski izmjenjivač zove se demineralizirana ili deionizirana voda, jer ne sadrži nikakve ione, a prisutnu ugljičnu kiselinu prije ulaza u anionski izmjenjivač otplinemo, da ne opterećujemo izmjenjivač. Nakon zasićenja anionski izmjenjivač se obično regenerira sa 2—4% natrijevom lužinom pošto je aktivni anionski protuion hidroksilni ion.



Demineralizirana voda se upotrebljava danas umjesto znatno skuplje i po kvaliteti lošije destilirane vode.

Kemijska industrija, industrija lijekova, industr. jakih alkoholnih pića ne mogu se zamisliti danas bez upotrebe demineralizirane vode. Nadalje služi takva voda kao napojna voda za pogon parnih kotlova najvišeg radnog pritiska. U kemijskom laboratoriju se upotrebljava kao analitički čista voda, a u prehrambenoj industriji za pranje finog maslaca, ispiranje ambalaže i sl.

Osim u tehnologiji vode, ionski izmjenjivači služe danas u prehrambenoj industriji izravno u tehnološkom procesu. Kod prerade kiselog vina i jako kiselih voćnih sokova odstranjuje se suvišna kiselina pomoću ionskih izmjenjivača. U industriji margarina i ulja odstranjuju se tragovi teških metala (nikalj, željezo, bakar).

U mljekarskoj industriji imaju ionski izmjenjivači dosta široku primjenu. Mljekarska industrija troši velike količine razne tehnološke vode, pa se moramo za dobivanje kvalitetno odgovarajuće vode poslužiti ionskim izmjenjivačima kao što smo prije opisali. No međutim osim te upotrebe ionski izmjenjivači služe u mljekarstvu i u druge svrhe. Kod dobivanja mlječnog praška odstranjuju se čak tragovi nepoželjnih teških metala (željezo, bakar) čija prisutnost u većim količinama u mlječnom prašku dovodi do nepoželjnih promjena, jer katalitički ubrzavaju oksidacijske procese. Kod svježeg mlijeka koji ima suvišak kiseline, odstranjuje se taj suvišak s anionskim izmjenjivačima. Za odstranjivanje suvišne količine kalcija iz mlijeka, za pripremu dječjeg mlijeka, kondenziranog mlijeka i sl. služimo se neutralnom ionskom izmjenom.

Ovim prikazom upoznali smo se s djelovanjem i primjenom ionskih izmjenjivača. Vidimo da su oni vrlo korisni, jer nam služe na razne načine za postizavanje bolje kvalitete naših proizvoda. Moramo na koncu navesti da, iako ionske izmjenjivače poznajemo već stotinjak godina, da je njihova primjena počela tek poslije rata i da su zapravo na početku svoga tehnološkog puta.

Literatura

1. Z. Kovač: Kemijska kvaliteta vode u proizvodnji maslaca; Mljekarstvo, Zagreb, 1967/10
2. V. Korač: Tehnologija vode, Zagreb, 1962.
3. R. Griesbach: Austausch-Adsorbentien in der Lebensmittelindustrie, Leipzig, 1949.
4. Mohr-Koenen: Die Butter, Hildesheim, 1958.

Iz domaće i strane štampe

Utjecaj sadržine suhe tvari silaže na sadržinu mlijeka (No 65/68) — Istraživanje ovog problema dobiva veće značenje s obzirom na težnju da se za siliranje upotrebi uvenula trava. Iz prijašnjih publikacija može se razabrati da se povećanjem sadržine suhe tvari u silaži od cca 30—50% vidno smanjuje mlječna mast. Ima i radnja koje dokazuju obratno, da se kod ishrane silažom od uvenule trave povećava mlječna mast.

Renner je ponovno to preispitao u habilitacionoj radnji na Tehničkoj visokoj školi u Münchenu. Po rezultatima njegovih pokusa povećanjem stupnja uvenulosti trava za siliranje od 19,9 do više od 36% prosječno se povećala mlječna mast u mlijeku za 0,05%, a bjelančevina za 0,08%, dok se karotin smanjio od 15,8 na 12,1 gamma % i jodov broj od 33,0 na 31,8.

Ovi pokusi pokazuju i korelaciju kod primanja suhe tvari u obliku silaže. Kad u silaži krava primi suhe tvari u količini od 2,4—7,5 kg na dan povećava se mlječna mast prosječno za 0,1%, bjelančevina za 0,03%, karotin od 13,3 na 16,2 gamma %, a jodov broj od 31,9 na 32,8.

Sadržina masti i bjelančevina mlijeka povećava se ne zbog sadržine silaže, nego zbog povećane suhe tvari u silaži, koja potječe od uvenule trave.

Naprijed navedene brojke u odnosu na utjecaj stupnja uvenulosti na sadržinu masti, bjelančevine, karotina i jodovog broja u mlijeku, ako se konstantno daje suha tvar u obliku silaže, pokazuju da se mast smanjuje čak za 0,02%, a bjelančevina se povećava za 0,09%. Ipak kad je u silaži više od 36% suhe tvari smanjuju se: karotin od 16,0 na 9,6 gamma %, a jodov broj od 34,1 na 30,9.

Umjetno mlijeko (No 67/68) — U SAD se povećava upotreba umjetnog mlijeka tzv. »filled milk«. Radi se o tzv. mlijeku kojemu je umjesto mlječne masti dodana jeftinija biljna mast, uglavnom kokosovo ulje, a ekstrakt od soje je izvor bjelančevine. U pojedinim gradovima SAD troši se takvog mlijeka već do 30%.

Zasjedanje švicarske akademije medicinskih znanosti (No 64/68). Na zasjedanju švicarske akademije medicinskih znanosti održani su 29. juna o. g. referati o fiziologiji stanica, koji su interesantni i za mljekarske stručnjake.

Prof. H. J. P. Ryser (univ. Boston) je na osnovu rezultata višegodišnjih i opsežnih istraživanja dokazao da ne samo male molekule tvari, već i velike molekule proteina prolaze kroz staničnu membranu, u stanici se probave i tamo izazivaju stanovite biološke reakcije. U vezi s time postavlja se pitanje, da li je zastarjelo shvaćanje, da biljno korjenje prima hraniva iz tla samo u mineraliziranom stanju. Moglo bi se vrlo dobro zamisliti da tvari s velikom molekulom kao proteini, aromatske tvari, antibiotici i dr. prelaze u stanice i daju biljci prema tlu i načinu gnojenja specifična svojstva; možda čak utječu i na kvalitetu mlijeka.

Prof. dr med. vet. H. Fey (univ. Bern) govorio je o resorpciji gamma-globulina (imune tvari) davanjem kolostruma. Objasnio je da je nakon poroda (na 6—16 sati) ograničena resorpcija gamma-globulina zbog toga što se tada nalazi jedan receptor i probavni enzim pepsin počinje djelovati.

(Schw. Milchzeitung)

Upozorenje!

Iz tehničkih razloga u ovom broju nije uvrštena rubrika »Vijesti«, pa molimo čitaoce da to uvažavaju.