

— smanjenje kontaktne infekcije na minimum (folije, zrak u prostorijama, osoblje i dr.).

Osim navedenih tehnoloških mjera za sprečavanje razvoja klostridija primijenjuje se u posljednje vrijeme nisin ili mlječno-kiselinski mikroorganizmi koji tvore nisin.

Ovi se mikroorganizmi ili koncentrat nisina mogu primijeniti kod proizvodnje originalnih sireva, a također i prigodom topljenja sira. U inozemstvu se ovaj postupak sprečavanja kasnog nadimanja sira već više godina primijenjuje s uspjehom.

Osim bakterija — uzročnika nadimanja — najveće poteškoće izazivaju plijesni.

One ulaze u sir kontaktnim putem bilo za vrijeme topljenja ili pakovanja ili skladištenja, naročito ako su uslovi skladištenja (vlaga i temperatura) povoljni za razvoj plijesni.

*Inž. Veljko Jović, Zagreb*  
Tehnološki fakultet

## **Teški metali u mlijeku i mlječnim proizvodima\***

U gotovo svim živežnim namirnicama, pa tako i mlijeku i mlječnim proizvodima nalaze se u sklopu mineralnih sastojaka, teški metali i to u veoma malim količinama, u tragovima. Obično se nalaze u formi soli od kojih su neke topljive, a neke netopljive u vodi dok neke dolaze u kombinaciji s proteinima.

Male količine teških metala, uglavnom ispod 1 mg/kg, koje prirodno dolaze u živežnim namirnicama veoma su vrijedni i neophodno potrebni sastojci za normalan rast i razvoj organizma koji ih putem hrane i dobiva. Međutim, svako prekomjerno povećanje njihove količine dovodi do negativnog efekta kako zbog mogućnosti otrovanja s hranom tako i zbog negativnog utjecaja na sastav i kvalitetu živežne namirnice.

U teške metale, kao što je poznato, ubrajamo one metale čija je specifična težina preko 5,0, a imade ih priličan broj. Govoreći o teškim metalima, s praktičnog stanovišta, gotovo uvijek mislimo na one koji svojom prisutnošću u hrani odnosno u organizmu izazivaju nepoželjne posljedice, a to su uglavnom olovo, bakar, cink i željezo. Njihova je upotreba vrlo raširena u praksi i to u prehrambenoj industriji, gdje preko postrojenja i raznog posuda prehrambeni proizvodi dolaze u bliži kontakt sa spomenutim metalima te na svom putu do finalnog proizvoda postoji mogućnost da ih nađemo u gotovom proizvodu u povećanoj količini.

### *Djelovanje teških metala na organizam — otrovnost*

Ovdje neće biti govora o olovu, iako po otrovnosti zauzima prvo mjesto među teškim metalima. Pokusima je naime dokazano i utvrđeno da mlijeko, odnosno proteini mlijeka vežu olovo i tako sprečavaju njegovu resorpciju u organizmu, pa se zbog toga ono uzima kao protuotrov kod akutnih i kroničnih trovanja olovom.

\*) Skraćeni izvod iz predavanja na I Seminaru za mljek. ind. Seminar je organizirao Prehrambeno-tehnološki institut Tehnološkog fakulteta u Zagrebu od 11—14. II 1963.

Iako su kemijska trovanja hranom relativno rjeđa ipak su u onim slučajevima trovanja hranom koja je bila zagađena teškim metalima uočeni manje ili više zajednički simptomi, a ti se u principu kod akutnih otrovanja ispoljavaju odmah po dolasku hrane u organizam. Metalan okus u ustima, povraćanje, mučnina i bolovi prvi su simptomi koji se javljaju kod otrovanog u roku od 2 minute do 2 sata. Jačina tih simptoma zavisna je i razmjerna s količinom i otrovnošću metala, a isto tako i s otpornošću odnosno preosjetljivošću pojedinaca.

Veće količine zatrovane hrane odmah dovode do naglog povraćanja koje je za organizam vrlo korisno, jer se na taj način on oslobađa primljenog otrova još prije nego li je došlo do resorpcije.

Svakodnevnim ili češćim uzimanjem manjih (ali škodljivih) količina teških metala putem hrane, mogu neki od njih uzrokovati kronična oboljenja koja se manifestiraju ovim simptomima: metalno-stezajući okus u ustima, pomanjkanje apetita, bolovi, grčevi, napadaji povraćanja i proljeva i sl. Takva vrst trovanja svršava često i teškim posljedicama.

Danas je zagađenost hrane s teškim metalima u količinama štetnim po organizam, u zemljama s visoko razvijenom industrijom, svedena na minimum i to zahvaljujući s jedne strane modernom kemijsko-tehnološkom i biotehnološkom unapređenju proizvodnje i prerade živežnih namirnica, te upotrebom suvremene opreme i vođenjem suvremenih tehnoloških procesa. S druge strane ta je opasnost smanjena pravovremenim uočavanjem štetnog djelovanja povećanih količina teških metala u hrani i otkrivanjem izvora preko kojih ti metali dolaze u hranu.

#### *Djelovanje teških metala na sastav i kvalitetu mlijeka i mlječnih proizvoda*

Kao što je navedeno Cu, Fe i Zn dolaze normalno u tragovima u mlijeku i mlječnim proizvodima i to:

##### *Bakar*

Normalna količina bakra u kravljem mlijeku varira od 0,5 do 0,85 ppm<sup>1)</sup> (prema nekim autorima do 0,3 ppm), a u maslacu i sirevima oko 0,6 ppm. Kiselost i topline, ako su mlijeko ili proizvodi u kontaktu s bakrom, pogoduju njegovom otapanju.

##### *Željezo*

Normalna sadržina željeza u mlijeku varira od 0,2 do 0,5 ppm, a nađene veće vrijednosti najvjerojatnije potječu od dužeg kontakta s posuđem, jer je poznato da mlijeko može otopiti znatne količine željeza. Sirevi već prema vrsti sadržavaju od 0,3 pa i do 1 ppm, a maslac oko 0,2 ppm.

##### *Cink*

Kravlje mlijeko sadržava normalno 3—5 ppm cinka. Duljim stajanjem u kontaktu s pocinčanim posuđem količina cinka u mlijeku rapidno raste, čemu pogoduje i povećanje kiselosti mlijeka. Tako je eksperimentima utvrđeno otapanje cinka u različitim tekućinama koje su se određeno vrijeme nalazile u pocinčanim posudama.

|                  | Količina cinka nakon |          |
|------------------|----------------------|----------|
|                  | 17 sati              | 41 sat   |
| mlijeko          | 438 ppm              | 1054 ppm |
| pitka voda       | 5 "                  | 21 "     |
| destilirana voda | 9 "                  | 27 "     |

<sup>1)</sup> ppm = (part per milion) dio na milijun

Kao što je iz podataka o normalnim vrijednostima za te metale u mlijeku i mlječnim proizvodima vidljivo, radi se u stvari o veoma malim količinama, ali i relativno malo povećanje može imati negativan efekat na sastav i kvalitetu. Nesumnjivo je utvrđeno da tragovi metala katalitički djeluju na autooksidaciju masti odnosno njihovih komponenta.

Interesantno je napomenuti da je eksperimentima utvrđeno da smjesa metala djeluje u tom pogledu puno jače nego što bi se to očekivalo zbrajanjem pojedinačne aktivnosti.

Zbog mlječne masti koja sadržava nezasićene masne kiseline, mlijeko i mlječni proizvodi naročito su podložni autooksidaciji, što se negativno odražava na sastav i kvalitetu.

Tako na primjer već 1,5 ppm Cu daje mlijeku neprijatan, trpak okus, a osim toga destruktivno djeluje na vitamin C. Povećane količine Fe imaju također isti učinak. Pored toga tragovi Cu ubrzavaju razaranje vitamina A. Nadalje, 5 ppm Cu, odnosno 20 ppm Fe u mlječnom prahu smanjuju njegovu stabilnost, naročito kod praha punomasnog mlijeka. Premda se taj prah čuva u skoro hermetički zatvorenim posudama izrađenim od nemetala, zbog prisutva Cu i Fe (naročito Cu) dolazi do oksidativne promjene u nezasićenim masnim kiselinama, te mlijeko dobiva miris po loju.

Kod kondenziranog mlijeka 6 ppm Fe dovodi do stvaranja nepoželjne sive boje, dok Cu u količini od 2 ppm daje mlijeku lojast okus.

Maslac je zbog relativno veće sadržine nezasićenih masnih kiselina naročito osjetljiv na tragove Cu i Fe. Tako na primjer dodatak od 1 ppm Cu maslacu čuvanom na temp. od 15°C prouzrokuje miris na ribu za 60 sati, a na loj za 100 sati, dok je za tjedan dana uzorak potpuno pokvaren. Dodatak od 2 ppm Cu maslacu pod istim uvjetima uzrokuje miris na ribu već za 48 sati, a na loj za 72 sata.

Kao što se vidi iz iznesenih primjera, najizrazitiji je utjecaj bakra, a zatim željeza.

#### *Metode analize teških metala*

Modernoj analitičkoj kemiji danas stoji na raspolaganju niz metoda pomoću kojih se mogu izvršiti kvantitativne analize teških metala iako su u uzorku zastupani u minimalnoj količini. Ovisno o količini i materijalu u kojem se teški metali nalaze oni se određuju:

- gravimetrijski
- titrimetrijski
- potenciometrijski
- mikrobiološki
- kolorimetrijski
- kromatografski
- polarografski
- i drugim metodama.

Radi svoje osjetljivosti, specifičnosti, tačnosti i relativno lake i brze izvedbe, danas su najviše uobičajene kolorimetrijske metode.

#### *Specifičnosti određivanja i mogućnosti pogrešaka*

S obzirom da se radi o biomaterijalu gdje se teški metali nalaze u tragovima, problem i osobitost analize je u tome, što treba u prisutnosti relativno ogromnih količina drugih sastojaka u uzorku odrediti veoma malu količinu

metala. Praktički analiza počinje kao makro s količinama uzorka većim od 1 grama, dok završetak analize spada u mikroanalizu jer se radi o određivanju količine počevši od mg i to s tačnošću od + 5 — 10%.

S obzirom da se radi o količini metala u tragovima, izvori i mogućnosti grešaka tokom samog rada su česti, bilo da se radi o gubitku ili unašanju dotičnog metala. Poznato je da gotovo sav laboratorijski pribor, izuzev kvarnog i platinskog, pruža mogućnosti unašanja tih metala jer se oni tu uvijek nalaze, pa makar i u tragovima. Destilirana voda i sve kemikalije, iako su čistoće p.a., mogu uzrokovati povećanje količine metala. Radi toga je vodu potrebno uvijek redestilirati a sve kemikalije specijalno pročistiti bilo prekrizacijom, ekstrakcijom ili destilacijom vodeći pri tome računa da se tim postupcima nastoji ukloniti u prvom redu onaj metal koji se određuje. Naročito treba izbjegavati upotrebu metalnog pribora.

Gubitak obično može nastati ili vezanjem metala u čvrstu formu, ako se radi s porculanom ili staklom, ili stvaranjem hlapivih spojeva koji tokom razaranja biomaterijala uz povišenu ili prekoračenu dozvoljenu temperaturu mogu ishlapati. Apsolutno eliminiranje izvora ovih pogrešaka i pored svih navedenih mjera u praksi nije moguće.

Da bi se gubici ili unašenje praktički eliminirali služimo se paralelno i pod istim okolnostima izvođenjem »slijepog pokusa« (bez uzorka) u kojem ćemo na kraju naći i moći izmjeriti tragove metala koje sa sobom nose kemikalije, pribor i sami uvjeti rada. Dobivena vrijednost za »slijepi pokus« odbija se od vrijednosti dobivene za analizirani uzorak i na taj se način spomenute pogreške praktički kvantitativno eliminiraju.

#### Literatura:

1. Elliot B. Dewbery, Food Poisoning, London 1959.
2. B. Rogina, Tehnologija mlijeka i mesa, Zagreb 1960.
3. B. Vajić, Mlijeko i mlječni proizvodi — poznavanje, Zagreb. 1957.
4. B. Vajić, Mlijeko i mlječni proizvodi — analitika, Zagreb 1957.

*Dr Ivica Vujičić, Novi Sad*

Poljoprivredni fakultet

## Izučavanja u oblasti soljenja sireva

Soljenje sireva predstavlja veoma važnu tehnološku operaciju te mu je obraćana posebna pažnja u svim mlekerskim monografijama i posebnim studijama. Mada su početkom ovoga veka (1903) dati izvesni posebni podaci o soljenju sireva, Van Slyke i Hart (1) za čedar, (1905) O. Jensen (2) za ementaler, (1904) Gorini (3), tek od 1926. godine pojavljuje se veći broj radova, pa se može reći, da od tada počinju obimnija i podrobnija istraživanja iz ove oblasti sirarstva. S obzirom na mnogobrojnost i raznorodnost problema soljenja, danas postoji priličan broj radova iz ove oblasti. Izučavanja soljenja vršena su u raznim ciljevima na raznorodnim sirevima, ali sva ta ispitivanja po svojoj osnovi tematike mogu da se podele u tri grupe:

- a) izučavanje soljenja sireva s ekonomskog i organizacionog gledišta u cilju racionalizacije rada i mehanizacije operacija;
- b) izučavanje delovanja kuhinjske soli, načina i vremena soljenja na biohemiske procese u siru i mikrofloru sira, njegove osobine i kvalitet;