

Z. Kovač — A. Petričić — Z. Šljivarić, Zagreb

Tehnološki fakultet

M. Filipan, Zagreb

Tvornica »Kraš«

SMANJENJE KOLIČINE KALCIJA U MLIJEKU NEUTRALNOM IONSKOM IZMJENOM

Mlijeko spada među takve životne namirnice u kojima su u vrlo usklađenim proporcijama zastupani pojedini hranjivi sastojci: mast, bjelančevine, ugljiko-hidrati, mineralne tvari, vitamini. Svojim harmoničnim sastavom ono može podmiriti gotovo sve hranidbene i biološke potrebe mladog organizma — potomaka.

Posebnu vrijednost mlijeka predstavlja njegova mineralna komponenta. Mineralne tvari su sastojci čija je količina u mlijeku dosta konstantna. Postoji znatna razlika u količini mineralnih tvari u mlijeku kod različitih sisavaca. (Tabela 1)

Tabela 1

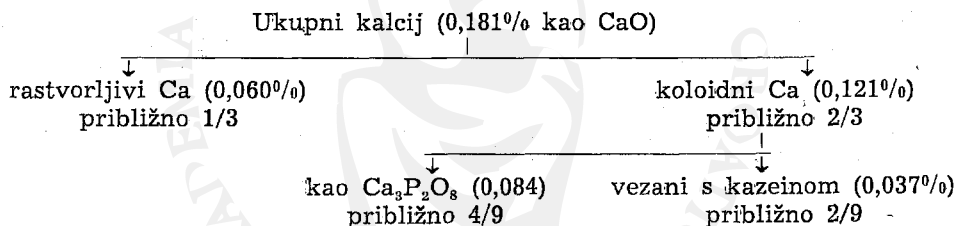
SASTAV HUMANOG (ŽENINOG) I KRAVLJEG MLIJEKA U ‰

	humano	kravlje
mast	3,6	3,75
proteini (ukupno)	1,2	3,4
kazeini	0,8	3,0
albumini	0,4	0,4
laktoza	6,5	4,8
minerali (ukupno)	0,2	0,7
kalcij	0,036	0,12
natrij	0,02	0,04
kalij	0,05	0,14
fosfor	0,018	0,095
kloridi	0,04	0,08
limunska kiselina	0,1	0,2
elementi u tragovima		
željezo	0,12 mg	0,08 mg
bakar	0,06 mg	0,016 mg
mangan		5 γ
jod	4,5 γ	5 γ

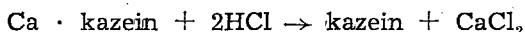
[Prema Davis-u (1)]

Nas je u našem radu posebno zanimao kalcij u mlijeku. Poznato je da je kalcij važan za osifikaciju, kod koagulacije krvi, za održavanje normalne propusnosti kapilara, normalne neuro-muskularne podražljivosti i dr. (2)

Veoma je teško dati tačnu sliku stanja u kojem se mineralni sastojci nalaze u mlijeku zbog toga jer su neki spojevi u ionskom, neki u molekularnom, a neki u koloidnom stanju. Veći dio mineralnih sastojaka mlijeka nalaze se kao topivi spojevi fosforne, sumporne, solne i limunske kiseline. Kalcij i magnezij, koji nas najviše interesiraju, dolaze djelomično kao prave otopine, a djelomično kao koloidne. Van Slyke i Bosworth (3) su ustanovili da se odnos rastvorljivog kalcija i fosfora prema ukupnom kalciju i fosforu mijenja kod raznih krava, pokazujući individualne razlike, te da na taj odnos u izvjesnoj mjeri utječe stadij laktacije. Ling (4) je ispitao raspodjelu kalcija u mlijeku i dobio slijedeće rezultate:



Interesantno je da mlijeko sadrži više kalcija nego npr. zasićena voda vapnenica (0,12% CaO). Mlijeko možemo smatrati presićenom otopinom kalcijevih soli. Jedan dio kalcija vezan je na bjelančevinu kazein i javlja se kao koloid. Spoj kalcija i kazeina cijepa se djelovanjem mliječne kiseline ali i djelovanjem razrijeđenih mineralnih kiselina. Kazein se izlučuje kao grudicaasti koagulum:



Da je kazein doista u mlijeku vezan na kalcij vidimo po tome što je pH svježeg mlijeka 6,6, a izoelektrična tačka bjelančevina kazeina leži kod $\text{pH} = 4,6$. To znači da se kazein ne nalazi u mlijeku u slobodnom obliku već da mora biti vezan na neki bazični radikal. Poznavajući mineralne sastojke mlijeka znamo da taj radikal može biti jedino kalcij. (5)

Međutim, u nekim slučajevima je potrebno mlijeko s manjom količinom minerala, a posebno kalcija. Najčešći je slučaj da se za prehranu dojenčadi, kad je majka deficitarna mlijekom, mora mjesto humanog koristiti kravlje mlijeko. Tada se kravlje mlijeko »humanizira« smanjenjem količine kalcija, razblaživanjem mlijeka vodom i dodatkom šećera.

Smanjenje količine kalcija potrebno je i kod prehrane mlijekom određenih kategorija potrošača, npr. starijih osoba, bolesnika s tendencijom aterosklerozi, kod kojih je poželjan smanjen unos kalcija u organizam.

U novije vrijeme ispituje se dekalifikacija mlijeka i sa stanovišta prehrane u slučaju ratnih sukoba. Utvrđena je radioaktivna kontaminacija kalcija u mlijeku, te potreba njegova uklanjanja iz mlijeka i eventualna zamjena nekontaminiranim (čistim) kalcijem. (6)

Smanjenje kalcija u mlijeku interesantno je i za dobivanje kondenziranog mlijeka. Smanjenje količine kalcija od 20% dopušta ugušćenje mlijeka umjesto 2,5 puta na 4 puta. (7)

Iz ovih razloga provedena su ispitivanja uklanjanja kalcija iz mlijeka. Ispitana je mogućnost primjene brzih i tačnih metoda: a) određivanje količine kalcija u mlijeku, b) dekalifikacija mlijeka u različitom postotku.

EKSPERIMENTALNI DIO

Supstrat za dekalifikaciju bio je pasterizirano mlijeko iz Zagrebačke mljekare. Uzorci pasteriziranog mlijeka uzimani su iz maloprodaje u bocama od 1 litre.

Eksperimentalni dio rada odvijao se u dva smjera. Prvo je trebalo naći brzu i tačnu metodu određivanja kalcija u pasteriziranom mlijeku, a zatim proračunati i postaviti potrebnu aparaturu za laboratorijski osamsatni rad.

Odlučili smo da dekalifikaciju mlijeka vršimo s ionskim izmjenjivačima (8) u ionskom filtru od stakla. Laboratorijski ionski filter predstavlja slika. To je staklena cijev visine 54 mm i 38 mm \varnothing . Donji kraj cijevi sužen je u cjevčicu 8 mm \varnothing na koju se nastavlja gumeni cijev sa štipaljkom za regulaciju brzine proticanja. Na dno cijevi dolazi sloj staklene vune, te kremenog pijeska od 2,5 mm \varnothing , visine sloja 25 mm. Cijev je ispunjena demineraliziranim vodom u kojoj se nalazi 200 ml nabubrene ionske mase. To je kationski izmjenjivač tvrtke »Bayer« marke Lewatit S-100, neutralno aktiviran na Na-ionima. Sama dekalifikacija mlijeka odvijala se na slijedeći način: pasterizirano mlijeko Zagrebačke mljekare u bocama od 1 litre homogenizirano je u posudi od 5 l. Iz ionskog filtera je otpuštena voda do same površine ionskog izmjenjivača, a nakon toga je doliveno mlijeko gotovo do vrha filtra. Najprije puštanjem istjeramo vodu i time praktički potrošimo cca 300 ml mlijeka. Zatim je specifičnim opterećenjem 5 propušteno mlijeko da teče kroz ionsku masu. (Specifično opterećenje ionskog izmjenjivača jest količina tekućine u litrama koja protječe kroz 1 litru izmjenjivača u 1 satu). Nakon svakih 100 ml uziman je uzorak za analizu. Obično je propušteno 4 l mlijeka kroz ionski filter u jednom pokusu dekalifikacije. Nakon toga uslijedila je regeneracija ionske mase.

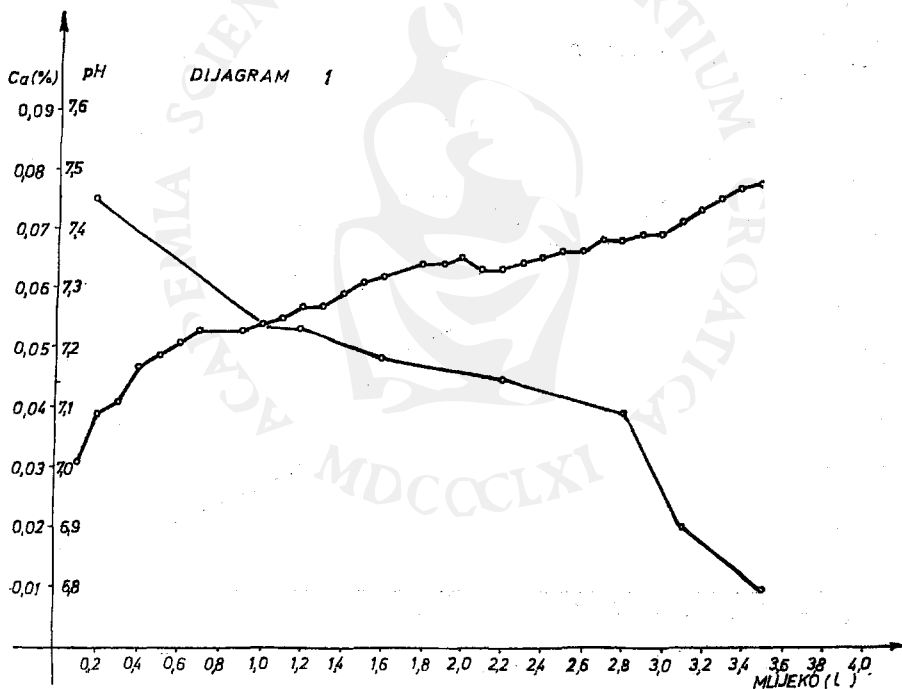
Regeneracija se vrši u tri faze. Prvo se vodom oprezno protustrujno razrahlja ionska masa koja se istodobno ispere i od zaostalog mlijeka. Zatim se s 500 ml 10% otopine natrijevog klorida regenerira ionska masa. Po regeneraciji se suvišak soli ispere demineraliziranim vodom do nestanka reakcije na kloride. Time je ionska masa opet sposobna za dekalifikaciju mlijeka.

Kontrola je vršena na količinu kalcija u mlijeku i na pH. Kalcij u mlijeku, kako pasteriziranom, tako i dekalificiranom, određivao se titracijom s kompleksonom III uz indikator Calcein (9) prema slijedećem propisu:

U 100 ml otopine (90 ml vode + 10 ml mlijeka) doda se 3 ml 5 N KOH i vrlo malo calcein-indikatorske smjese. (1 g calceina + 100 g KNO₃). Titrira se sa 0,05 M otopinom kompleksona III do slabe ružičaste opalescencije. Boja mlijeka s calceinom prije titracije opalizira zelenkasto.

Određivanje pH vršilo se na pH-metru marke »Radiometer« Kopenhagen.

DISKUSIJA O REZULTATIMA

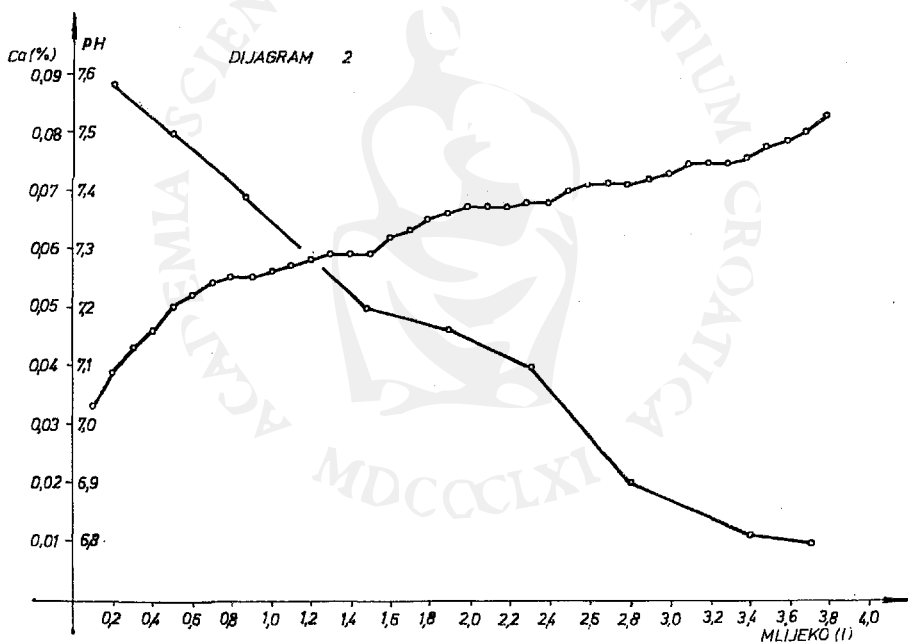


Preko inoskog filtra propušteno je 4000 ml konzumnog pasteriziranog mlijeka s početnom sadržinom Ca 0,116% i pH 6,82. Prvih 100 ml pokazuje sniženje Ca na 0,0314% i pH 7,45. Tokom dekalifikacije sadržina Ca se povećavala sve do 0,0776% a pH je snižen na 6,80 kad je dekalifikacija prekinuta. Prosječna zaostala količina Ca u 4000 ml mlijeka iznosila je 0,0805%, znači da je odstranjeno 0,0555% Ca. Nakon toga je ionska masa regenerirana s 500 ml 10% otopine NaCl i isprana demineraliziranom vodom.

Pasterizirano mlijeko Zagrebačke mljekare pokazuje vrijednosti za kalcij i pH koje su dane u literaturnim navodima. Samo odstranjivanje kalcija iz mlijeka ne teče kvantitativno kao kod vode. Postotak zaostalog kalcija postepeno se povećava (vidi dijagrame). Razlog tome je u karakteru mlijeka i kalcija koji se nalazi u mlijeku.

Mlijeko nije molekularna otopina raznih soli kao voda, nego koloidna otopina masti, raznih dušičnih spojeva (kazein) uz koje se nalaze teško i lako u vodi topljive soli. Prema tome postotak odstranjivanja kalcija ionskim izmjenjivačima zadovoljava naročito za svrhu upotrebe dekalificiranog mlijeka. Interesantno je napomenuti, da pH dekalificiranog mlijeka naglo poraste, a zatim pada prema normalnoj vrijednosti za pH pasteriziranog mlijeka na 6,7. Porast je vezan na izmjenu kalcija s natrijem i kalijem (10) kod čega

nastaju NaHCO_3 i KHCO_3 koji uvjetuju porast pH. Daljnjom izmjenom kalcija pH se polako snižavao jer se postotak zaostalog kalcija povećavao, a količina natrija smanjivala. Ukupno opterećenje ionskog filtra iznosilo je 4000—5000 ml pasteriziranog mlijeka. Dekalcifikacija se vršila do prosječno 0,0777% zaostalog kalcija u mlijeku, što na prosječnu količinu od 0,116% kalcija iznosi 66%. Nakon toga je uslijedila regeneracija s NaCl. Zanimljivo je napomenuti, da je nakon svake regeneracije zaostala sve veća količina kalcija u dekalci-



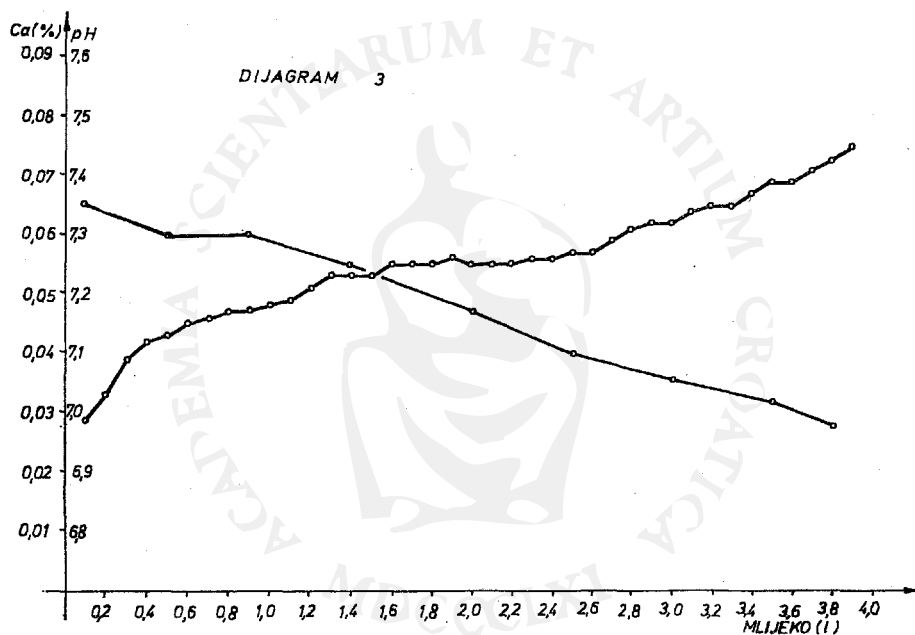
Preko ionskog filtra propušteno je 4000 ml konzumnog pasteriziranog mlijeka s početnom sadržinom Ca 0,116% i pH 6,62. Prvih 100 ml pokazuje sniženje Ca na 0,0334% i pH 7,58. Tokom dekalifikacije sadržina Ca se povećavala sve do 0,0826% a pH je snižen na 6,80 kad je dekalifikacija prekinuta. Prosječna zaostala količina Ca u 4000 ml mlijeka iznosila je 0,0636%, znači da je odstranjeno 0,0524% Ca. Nakon toga je ionska masa regenerirana s 500 ml 10% otopine NaCl i isprana demineraliziranom vodom.

ficiranom mlijeku i, kao što se vidi iz dijagrama, prosječni postotak kod završene dekalifikacije sve je veći. Ti dobiveni rezultati odgovaraju literaturnim navodima (11). Primijećeno je da preveliki postotak dekalifikacije proizvodi separaciju u mlijeku. Dolazi do razdvajanja u dva sloja. Gornji sloj je mlječno bijeli, a donji mutan, sličan sirutki. I to odgovara literaturi (12). Metoda određivanja kalcija u mlijeku uz indikator Calcein dovoljno je tačna i brza da zadovolji laboratorijske i industrijske pokuse dekalifikacije.

Zaključak

Neutralna ionska izmjena odgovara za dekalifikaciju mlijeka, jer se postiže dovoljno brzo zadovoljavajuće smanjenje kalcija. Isto tako raznim specifičnim opterećenjima moguće je dobiti i razne vrijednosti za smanjenje kalcija. Dekalcificirano mlijeko može korisno poslužiti za svrhe koje smo prije

naveli. Nismo posve sigurni jedino u svrsishodnost dekalifikacije mlijeka kod dekontaminacije, jer nam nije bila dostupna literatura o toj materiji. Kontrolu dekalifikacije moguće je vršiti uz navedene uvjete brzo i tačno.

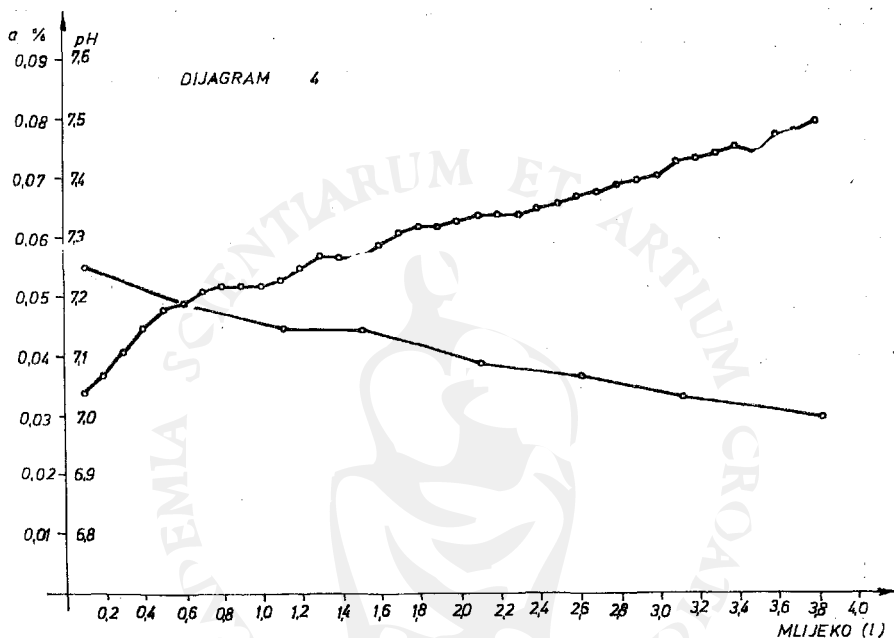


Preko ionskog filtra propušteno je 4000 ml konzumnog pasteriziranog mlijeka s početnom sadržinom Ca 0,116% i pH 6,62. Prvih 100 ml pokazuje sniženje Ca na 0,0285% i pH 7,35. Tokom dekalifikacije sadržina Ca se povećavala sve do 0,0747% a pH je snižen na 6,98 kad je dekalifikacija prekinuta. Prosječna zaostala količina Ca u 4000 ml mlijeka iznosila je 0,0552%, znači da je odstranjeno 0,0608% Ca. Nakon toga je ionska masa regenerirana s 500 ml 10% otopine NaCl i isprana demineraliziranom vodom.

S a ž e t a k

Vršeni su pokusi dekalifikacije mlijeka neutralnom ionskom izmjenom. Mlijeko sa smanjenom količinom kalcija može se upotrijebiti kao humano mlijeko, za dobivanje kondenziranog mlijeka i kao dijetetski preparat kod ateroskleroze. Nadalje se može postupak primijeniti kod dekontaminacije mlijeka kontaminiranog radioaktivnim izotopima kalcija i stroncija. Kao supstrat upotrebljeno je konzumno pasterizirano mlijeko Zagrebačke mljekare izuzimano iz dnevne redovne proizvodnje i prodaje. Mlijeko pokazuje vrijednosti za kalcij i pH navedene u literaturi. Kao ionska masa upotrebljen je jako kiseli kationski izmjenjivač »Bayer« Lewatit S-100, neutralno aktiviran s Na-ionima.

Kontrola sadržine kalcija vršena je kompleksonom III uz indikator Calcein, a pH je kontroliran s pH-metrom »Radiometer« Kopenhagen. Tok pokusa i dekalifikacija može se pratiti za vrijednosti kalcija i pH iz dijagrama. Smatramo da je pokus dekalifikacije uspješno izveden i da je dekalifikacija moguća u prije navedene svrhe.



Preko ionskog filtra propušteno je 4000 ml konzumnog pastereziranog mlijeka s početnom sadržinom Ca 0,116‰ i pH 6,62. Prvih 100 ml pokazuje sniženje Ca na 0,0340‰ i pH 7,25. Tokom dekalifikacije sadržina Ca se povećavala sve do 0,0796‰ a pH je snižen na 7,00 kad je dekalifikacija prekinuta. Prosječna zaostala količina Ca u 4000 ml mlijeka iznosila je 0,0611‰, znači da je odstranjeno 0,0549‰ Ca. Nakon toga je ionska masa regenerirana s 500 ml 10‰ otopine NaCl i isprana demineraliziranom vodom.

Résumé

Les expériences de la décalcification du lait ont été faites par la substitution ionique neutralisée. Le lait avec la quantité réduite de calcium peut être utilisé comme lait humain, ainsi que pour l'obtention du lait condensé et comme médicament diététique pour l'artériosclérose. Ce procédé peut être de même appliqué pour la décontamination du lait contaminé par les isotopes radioactifs de calcium et de strontium. Comme substrat est utilisé le lait de consommation pasteurisé de la Laiterie de Zagreb faisant partie de la production et de la vente quotidiennes. Le lait montre des valeurs pour le calcium et le pH citées dans la littérature. Comme masse ionique est utilisé échangeur de cations »Bayer« Lewatit S-100 régénéré par chlorure de sodium. Le contrôle du contenu du calcium est exécuté par le complexon III avec l'indicateur Calcein, et le pH est contrôlé avec le pH-mètre »Radiometer« Copenhague. Le processus de l'expérience et de la décalcification peut être suivi pour les valeurs du calcium et du pH sur les diagrammes. Nous considérons que l'expérience de la décalcification est effectuée avec succès et que la décalcification est possible dans les buts cités ci-dessus.