

6. Jarvisova A. A., Broen J. R., Arnott D. R.
Seasonal Variations of Strontium 90 and Calcium Levels in Jersey and Holstein - frisien Milk.
J. D. S. 45 (4) 522 — 26, 1962.
7. Smith A. C., Benson R. H., Cowman W. A.
Some Interrelationships between Fat, Protein and SNF Content of Milk
DSA Vol 28, 2564, 1966.
8. Probst A.
Fettgehaltes und Eiweissbezahlung
Molk. u. Käs. Ztg. 13, 428 — 432, 14, 467 — 468, 1964.
9. Vogt K. F., Schropp W.
Tägliche Schwankungen des Eiweiss- und Fettgehaltes der Milch zweier Herden (Fleckvieh und Braunvieh) und deren Einfluss auf die Aussagekraft von Stichproben
I. D. C. A : 2, 249 — 252, 1966.
10. Mudra A.
Statistische Methoden für Landwirtschaftliche Versuche 1958.
11. Montemurro O., Salerno A., Cianci D.
Effect o year, season and month of lactation on fat and protein content of cow's milk
DSA Vol 28, 5, 1966.
12. Renner E.
Der Eiweissgehalt der Milch in Abhängigkeit von Genetischen und Umweltfaktoren.
Molk. u. Käs. Ztg. 6, 195 — 200, 1968.

Dr Franjo Mihelić, Zagreb

Tehnološki fakultet

VITAMINI U MLJEKU I MLJEČNIM PROIZVODIMA *

Mlijeko i mlječni proizvodi su ne samo nosioci osnovnih hranjivih tvari, bjelančevina, ugljikohidrata i masti — već oni sadrže, uz ostalo i niz esencijalnih tvari, među kojima vitamini zauzimaju vidno mjesto (tab. 1 i 2).

Količina vitamina u mlijeku

Tablica 1

Vitamini	Srednja vrijednost mlijeka s 3% masti u 100 g
tiamin	45 µg
riboflavin	150 µg
nikotinska kiselina	100 µg
pantotenska	350 µg
piridoksin	25 µg
biotin	1,5 µg
vitamin B ₁₂	0,3 µg
vitamin A	20 µg
askorbinska kiselina	2 mg
vitamin A, aktiv.	150 i. j.
vitamin D, aktiv.	2 i. j.

(Prema Causeret-u i Mocquot-u, 1964 [2])

Djelovanje kisika, svjetla, topline i ionizirajućeg zraka na vitamine

1. Osjetljivost prema kisiku

Vitamini su vrlo osjetljivi prema kisiku, a naročito askorbinska kiselina. Ta se kiselina oksidira u dehidroaskorbinsku kiselinu, koja je od nje nestabilnija. Mnogi enzimi, kao što su oksidaza i fenolaza, kataliziraju oksidaciju askorbinske kiseline. U kiselom mediju ona je stabilnija nego u slabo kiselom i lužnatom. Tragovi bakra i željeza ubrzavaju oksidaciju askorbinske kiseline, a slično, ali u manjoj mjeri, djeluje i riboflavin.

*) Prema referatu sa VII Seminara za mljekarsku industriju 13—14. 2. 1969., Tehnološki fakultet, Zagreb.

Količina vitamina u mlječnim proizvodima

Tablica 2

Mlječni proizvod	Vitaminski — srednja vrijednost u 100 g				
	A µg	B ₁ mg	B ₂ mg	Nikotinska kiselina mg	C mg
mlačenica	12	0,03	0,15	0,1	0,6
evaporirano mlijeko	90	0,10	0,35	0,2	1,4
kondenzirano mlijeko s 10% masti	90	0,05	0,35	0,1	1,1
kondenzirano mlijeko bez masti		0,10	0,40		
mlijeko u prahu	290	0,25	1,25	0,7	2,2
mlijeko u prahu bez masti	12	0,35	220	—	2,0
jogurt	45 a, 30 b	0,05	0,25	0,2	2,0
maslac	94oa, 45b	0,01	0,02		
tvrdi sir sa 45% masti u s. tv.	420	0,05	0,25	0,1	
tvrdi sir s 30% masti u s. tv.	270	0,02	0,60	0,2	+
camember sa 45% masti u s. tv.	690	0,05	0,45	1,5	+
topljeni sir, punomasni	150	+	0,50	0,2	
kravlji sir posni	14	0,05	0,30	0,1	1,0

a) = vrijednost za razdoblje svibanj — studeni;

b) = vrijednost za razdoblje prosinac — travanj; i

+ = u tragovima.

(Prema Wirths-u, 1966 (3)/

Ove bioaktivne tvari nisu, međutim, neograničeno dugo održive u toj sredini. Vitamini su, naime, podložni štetnom djelovanju kisika, svjetla, topline, kovina u tragovima itd.

U tablici 3 prikazana je osjetljivost pojedinih vitamina prema različitim faktorima okolice (1, 2).

Osjetljivost vitamina prema djelovanju različitih faktora

Tablica 3

Vitaminski	pH 7,0	pH < 7,0	pH > 7,0	kisik	svjetlo	toplina	gubici pri toplinskoj obradi u %
	a) topljivi u masti						
vitaminski A skupine	P	N	P	N	N	N	0—40
provitaminski A	P	N	P	N	N	N	0—30
kalciferoli	P		N	N	N	N	0—40
K skupine	P	N	N	P	N	P	0—5
tokoferoli	P	P	N	N	N	N	0—55
b) topljivi u vodi							
tiamin	N	P	N	N	P	N	0—80
riboflavin	P	P	N	P	N	N	0—75
nikotinska kiselina	P	P	P	P	P	P	0—75
piridoksin skupina	P	P	P	P	N	N	0—40
pantotenska kiselina	P	N	N	P	P	N	0—50

folna kiselina	N	N	P	N	N	N	0—100
biotin	P	P	P	P	P	N	0—60
holin	P	P	P	N	P	P	0—5
B ₁₂	P	P	P	N	N	P	0—10
inozit	P	P	P	P	P	N	0—95
p-amino-benzojeva kiselina	P	P	P	N	P	P	0—5
L-askorbinska kiselina	N	P	N	N	N	N	0—100

P = postojan; N = nepostojan

Na vitamin A, bilo da se nalazi u čistom stanju ili u supstratu, djeluje svjetlo odnosno kisik već pri sobnoj temperaturi. Međutim, zapažena je interesantna pojava da oksidacija vitamina A u supstratu vrlo varira i zavisi o sredini i prisutnosti antioksidativnih tvari (alfa tokoferol, lecitin, hidrokinon).

Beta karotin je osjetljiv kao i vitamin A, brzo gubi boju i aktivnost pri sobnoj temperaturi kada je izložen djelovanju kisika.

Vitamin E je vrlo osjetljiv pa ga kisik i peroksidi razaraju.

2. Osjetljivost prema svjetlu

Na svjetlo je vrlo osjetljiv riboflavin tako da izložen direktnom sunčanom svjetlu brzo izgubi vitaminsko djelovanje već pri sobnoj temperaturi. Kao produkti raspadanja nastaju lumikron (u kiselom ili neutralnom mediju) i lumiflavin (u lužnatom mediju).

Askorbinska kiselina je osjetljiva na svjetlo, naročito na ultravioletni dio, a fotoliza je ubrzana prisutnošću bakra, željeza i u lužnatom mediju.

Piridoksin — sva tri oblika — je osjetljiv na ultravioletno i vidljivo svjetlo, a naročito ako se nalazi u lužnatom mediju.

Vidljivo i ultravioletno svjetlo razara i vitamin A. Ono uništava vitaminsko svojstvo i beta karotina kad se nalazi u otopini kloroforma, dok u mastima pokazuje različita svojstva tj. u nekim mastima se razara, a u drugima je stabilniji. Procesi autooksidacije razaraju vitamin A i karotin.

3. Osjetljivost prema toplini

Tiamin je vrlo termosenzitivnan. Toplina cijepa molekulu na piramidinski i tiazolski ostatak, čime se gubi vitaminsko svojstvo za čovjeka i više životinje (neki mikroorganizmi mogu opet sjediniti obje molekule). I pH medij je od važnosti: pH 5—6 utječe na stabilnost tiamina tako da je stabilan pri 0°C nekoliko mjeseci. Naprotiv, u slabo kiselom, odnosno lužnatom mediju,

Utjecaj ionizirajućeg zračenja na vitamine

4. Osjetljivost prema ionizirajućem zračenju

Djelovanje ionizirajućeg zračenja na pojedine vitamine prikazano je u Tablica 4

Vitamini	Ionizirajuće zrake
a) topljivi u vodi	
askorbinska kiselina	++
tiamin	++
riboflavin	0
nikotinska kiselina	0 ili +
pantotenska kiselina	?
piridoksin	+
biotin	?
folna kiselina	?
kobalamin	++

b) topljivi u masti

vitamin A	++
beta karotin	++
vitamin D	O
vitamin E	++
vitamin K	+ ili ++

O = malo osjetljiv; + = osjetljiv; ++ = vrlo osjetljiv.

/Prema Causeret-u i Mocquot-u, 1964. (2)/

vitamin B₁ je mnogo manje stabilan. Pri pH 9 u vreloj otopini nestaje nakon 15—20 minuta. Na termosenzitivnost utječe i prisutnost bakra i borata, dok mu acetati, fosfati i pojedine amino kiseline smanjuju osjetljivost.

Toplina također ubrzava oksidaciju askorbinske kiseline i vitamina A, D, E te fotolizu riboflavina, piridoksina i vitamina A.

Od momenta izmuzivanja pa do upotrebe, bilo neposredno za potrošnju ili za preradu u različite proizvode, mlijeko je podvrgnuto nizu tehnoloških operacija pri kojima nastaju promjene u količini prisutnih vitamina. Utjecaj pojedinih postupaka toplinske obrade na vitaminsku vrijednost kravljeg mlijeka prikazan je u tab. 5.

Djelovanje različitih postupaka toplinske obrade mlijeka na prisutne vitamine

Tablica 5

Toplinska obrada	Retencija vitamina u %								
	B ₁	B ₂	PP	Piridoksin	Biotin	B ₁₂	Askorbinska kiselina	Vitamin A	Aktivni D
pasterizacija niska	90	100	100	100	100	90 ?	80	100	100
pasterizacija visoka	90	100	100	100	100	90	90	100	100
sterilizacija u bocama	65	100	100		100	10	50	100	100
evaporacija	60	100	?		90	10	40	100	100
sušenje na valjku	85	100	?	100	90	70	100	100	100
sušenje raspršivanjem	90	100	?	100	90	80	80	100	100

/Prema Causeret-u i Mocquot-u, 1964. (2)/

Toplinska obrada mlijeka i zakonski propisi

Prema Pravilniku o kvaliteti mlijeka itd. (u daljnjem tekstu PKM) (4) kravlje mlijeko koje je obrađeno zagrijavanjem, stavlja se u promet kao pasterizirano mlijeko, pasterizirano obrano mlijeko, sterilizirano mlijeko ili kuhano mlijeko (čl. 14).

Pasterizacijom u smislu PKM smatra se kravlje mlijeko koje je najkasnije 24 sata nakon mužnje odnosno 48 sati — ako je ohlađeno na temperaturi od 5 do 0°C — pročišćeno filtriranjem ili centrifugiranjem, zatim grijano određeno vrijeme na temperaturi do 100°C i neposredno nakon toga ohlađeno

najviše do 10°C. Kravlje mlijeko može se pasteurizirati po jednom od ovih postupaka:

1. grijanjem mlijeka na temperaturi od 63 do 65°C u vremenu od 30 minuta (trajna i niska pasteurizacija);

2. grijanjem mlijeka na temperaturi od 71 do 74°C u vremenu od 40 sekunda odnosno na temperaturi od 74 do 76°C u vremenu od 15 sekunda (kratkotrajna pasteurizacija); i

3. grijanjem mlijeka na temperaturi od 85°C u vremenu od 1 minute (visoka pasteurizacija).

Pasteurizacija se može vršiti samo u pasteurima koji osiguravaju određenu temperaturu, vrijeme grijanja i kontrolu postupka (čl. 15).

Pasteuriziranim obranim mlijekom u smislu PKM smatra se kravlje mlijeko kojem je prije pasteurizacije, na način iz čl. 15 PKM, oduzeta mlječna mast (čl. 16).

Steriliziranim mlijekom u smislu PKM smatra se kravlje mlijeko koje je najkasnije 12 sati nakon mužnje grijano prema odgovarajućem postupku u hermetički zatvorenim posudama na temperaturi višoj od 100°C (čl. 17).

Kuhanim mlijekom u smislu PKM smatra se kravlje mlijeko koje je vrelo najmanje 3 minute i za to vrijeme neprekidno miješano (čl. 18).

Svi ovi toplinski postupci obrade mlijeka utječu na promjenu količine pojedinih vitamina u pasteuriziranom, steriliziranom ili kuhanom mlijeku. Slično vrijedi i za mlječne proizvode koji se dobivaju iz grijanog mlijeka.

Interesantni su rezultati o količini vitamina u fermentiranom mlijeku dobivenom djelovanjem mješovite kulture bakterija mlječne kiseline *Lactobacillus acidophilus* i *Streptococcus lactis* var. *taette* (5). Količina vitamina određena je u sirovom mlijeku; nakon pasteurizacije i cijepjenja; nakon pripreme; i nakon čuvanja (u hladioniku poslije 24 i 48 sati, odnosno 4—5 dana). Pri tome je utvrđeno ovo:

1. gubitak vitamina nakon pasteurizacije mlijeka iznosio je 5—30%; jedino je količina nikotinske i pantotenske kiseline ostala ista kao i u sirovom mlijeku;

2. u svježe fermentiranom mlijeku utvrđena je sinteza folne kiseline i smanjenje vitamina B₁₂; i

3. u toku čuvanja:

a) sinteza folne kiseline se nastavlja,

b) količina vitamina B₂, PP i pantotenske kiseline ostaje praktički nepromijenjena 4—5 dana, i

c) količine vitamina B₁₂ smanjuje se za 50—60%.

Prosječna količina vitamina u litri fermentiranog mlijeka bila je 48 sati nakon njegove pripreme ova:

Mlijeko	B ₂	B ₆	B ₁₂	PP	Pantotenska kiselina	Folna kiselina
	mg	mg	mg	mg	mg	mg
prije fermentacije	1,65	486	4,42	1,10	2,00	4,35
poslije fermentacije	1,40	470	1,84	1,15	1,95	58,00

Za vitamine B kompleksa treba spomenuti da u siru, u toku zrenja, mikroflora utječe na sintezu vitamina.

Prema tome nadoknaditi gubitke odnosno poboljšati biološku vrijednost mlijeka može se dodatkom nekih vitamina (6). To se može postići dodatkom čistih vitamina odnosno dopušteno je u nekim zemljama mlijeko zračiti ultravioletnim zrakama tako da se postigne 200—600 i.j. vitamina D₃ po litri zračenog mlijeka (SR Njemačka) (7).

Kontrola količine vitamina

Da proizvodi budu biološki punovrijedni potrebno je voditi stalnu kontrolu količine vitamina. U tu svrhu primjenjuju se različite metode:

1. biološki postupci na laboratorijskim životinjama (miševi, štakori, pilići i dr.) daju egzaktno podatke o količini vitamina. No, zbog kompliciranosti izvedbe i skupoće oni se primjenjuju za određivanje novootkrivenog vitamina i za određivanje vitamina D;

2. mikrobiološke metode uzimaju kao test organizme pojedine vrste mikroba, npr. *Lactobacillus* i dr.;

3. fizikalno-kemijske metode najviše se upotrebljavaju u kontroli količine i naučnih ispitivanja vitamina.

Za određivanje vitamina A može se upotrijebiti kolorimetrijski postupak po Carr-Priceu mjerenjem intenziteta plave boje nastale u reakciji s anti-montrikloridom pri 610—620 nm i spektrofotometrijski postupak mjerenjem apsorpcije svjetla u ultravioletnom području kod 325—328 nm.

Provitamini A, tj. vitamin A aktivni karotinoidi izoliraju se ekstrakcijom s etanolom i benzinom i nakon kromatografiranja odredi se intenzitet žute boje u spektrofotometru pri 450 nm.

Tokoferoli se određuju tako da se stanovita količina tvari osapunjuje s etanolnom kalijevom lužinom uz dodatak pirogalola i nakon toga ekstrahira eterom. Eterni ekstrakt se ispere vodom, osuši bezvodnim natrijevim sulfatom i ispari do suha u atmosferi ugljičnog dioksida. Ostatak se otopi u benzinu i kromatografira na sekundarnom magnezijevom fosfatu. Eluat se dalje obrađuje i dovede u reakciju s feri kloridom i alfa-alfa dipiridilom. Intenzitet stvorene boje mjeri se u spektrofotometru pri 520 nm.

Za određivanje vitamina B₁ primjenjuje se tiokrom metoda kod koje se određuje oksidacioni produkt tiamina, tzv. tiokrom koji u ultravioletnom svjetlu fluorescira intenzivno plavom bojom. Potrebna količina uzorka hidrolizira s fermentom klarazom kod pH 4—4,5 a oslobođeni tiamin s kalijevim fericijanidom prevede u tiokrom koji se ekstrahira s izobutanolom te izmjeri fluorescencija.

Riboflavin može se odrediti tako da se zračenjem u lužnatom mediju prevede u lumiflavin, a u kiselom mediju nastaje lumikrom te izmjeri njegov intenzitet.

Vitamin PP određuje se tako, da se u uzorku izvede kiselinska ekstrakcija pri 110°C, zatim se provede enzimna hidroliza, oksidacija i pročišćavanje s pomoću adsorbensa, pa se nakon lužnate hidrolize određuje nikotinska kiselina sa cianbromidom i prokainom.

L i t e r a t u r a :

1. J. Franger, *Nahrung* **9**, 614 (1965.).
2. J. Causeret & G. Mocquot, *Ann. nutr. alim.* **18 C** 267 (1964.).
3. W. Wirths: *Kleine Nährwerttabelle*, DGE, 14 izd. 1966.
4. Pravilnik o kvaliteti mlijeka i proizvoda od mlijeka, sirila i mljekarskih kultura, sladoleda i praška za sladoled, jaja i proizvoda od jaja. Sl. list SFRJ 20 br. 15 289 (1964.).
5. R. Karlin & M. Carraz, *VIe symposium les substances étrangères dans les aliments (separat)* 1961.
6. F. Mihelić, *Mljekarstvo*, **13**, 103 (1963.).
7. Cit. prema *Lebensmittelchemie u. Gerichtliche Chemie*, **21**, 274 (1967.).

Upozorenje! Iz tehničkih razloga u ovom broju nisu uvrštene rubrike »Vijesti« i »Iz dom. i str. štampe«.