

KALTSIUMI JA FOSFORI MÄÄRAMISEST JUUSTUDES

A. K o n s i n

TRÜ kaubatundmise ja kaubanduse organiseerimise
kateeder

Sissejuhatus

Piimal ja piimasaadustel on keakne koht inimese toiduratsioonis. Üheks hinnatumaks piimaproduktiks on juust nii toiteväärtuse kui ka heade maitseomaduste ja kauaaegse säilivuse tõttu.

Juustus on kontsentreerunud piima põhilised koostisosad. Ta sisaldab kergesti omastatavaid ja täisväärtuslikke valke (15-30 %), rasvu (25-32 %), vitamiine (A,B,D) ja mineraalaineid /13/.

Mineraalainetest sisaldab juust kõige rikkalikumalt kaltsiumi ja fosfori sooli. Kaltsiumi ja fosfori tähtsust inimorganismile iseloomustab juba üksnes see fakt, et kaltsiumfosfaat moodustab luukoe tuhaast 85 %. Kaltsiumi- ja fosforiühendeid leidub lihaskoes ning veres. Kaltsiumi vajab organism ka südame ja lihaste normaalse talitluse tagamiseks. Fosforiühendeid leidub võrdlemisi palju veel rakkudes, kaasa arvatud ka närvikoe rakud, ja koevedelikes. Mõningad lahustunud fosforiühendid - naatrium- ja kaaliumfosfaadid - aitavad puhverlahustena säilitada vere ja koevedelike reaktsiooni konstantsena. Fosforiühendid võtavad osa ka lihaste kontraktsiooni kemismis ja osalevad paljudes biokeemilistes protsessides, nagu süsivesikute, rasvade ning valkude ainevahetus.

Täiskasvanud inimese kaltsiumitarvet hinnatakse 0,8 grammile ja fosforitarvet 1,6 grammile päevas. Lastel, sõl-

tavaltselt, on füsioloogiliseks normiks 1,0 - 1,5 g kaltsiumi ja 1,5 - 2,5 g fosforit päevas /5/.

Kaltsiumi sooladel on oluline koht juustude valmistamisprotsessis. Mainitud soolad, mõjustades piima kalgendumist laapfermendi toimel, soodustavad tihedama kalgendi teket ja vadaku kiiremat eraldumist.

Juustu kaltsiumisisaldus on üheks juustu konsistentsi ja kvaliteeti mõjustavaks teguriks ning sõltub peale lähtepiima kaltsiumisisalduse veel käärimisprotsessi arengust ja kalgendumise kestusest. Laapfermendiga kalgendamisel muundub piima kaseiinkompleksi kaltsiumi ja fosforiga seotud lahustumatuks parakaseiiniks. Piimhappelise käärimisprotsessi kulgemisel suureneb vesinikioonide kontsentratsioon, põhjustades kompleksi lahustumist ning kaltsiumi lahustumist seda suuremal määral, mida kauem toimub kalgendumine /2/.

Juustu kaltsiumi- ja fosforisisaldust, sõltuvalt piimhappelise käärimisprotsessi arengust, iseloomustavad andmed tabelis 1 /2/.

T a b e l 1

Juustu kaltsiumi- ja fosforisisaldus
piimhappelises käärimisprotsessis

Piimhappelise käärimisprotsessi areng	Maksimaalne pH	Juustus %-des	
		kaltsiumi	fosforit
Mõõdukas	5,10	0,70	0,495
Tugev	4,59	0,16	0,266

Kuigi juustu kaltsiumisisaldus on otseselt seotud juustu kvaliteediga ja sõltub nii lähtepiima koostisest kui ka tehnoloogilisest režiimist, ei määrata seda näitajat juustutööstuses. Põhjuseks on kaltsiumi määramise klassikaliste meetodite suur ajakulu.

Käesolevas töös huvituti kaltsiumisisalduse määramise võimalusest juustus kompleksomeetrilisel meetodil. Kirjanduse andmeil on kasutatud kompleksomeetrilist tiitrimist kaltsiumi määramiseks piimaproduktides pärast fosforiooni eemaldamist kationiidi abil /6, 14 jt./.

Lihtsat ja kiiret kompleksomeetrist kaltsiumi määramist aeglustab aga tunduvalt fosfaatiooni eemaldamine. Piimas leiduva kaltsiumi kompleksomeetriseliseks määramiseks on rea autorite poolt soovitatud meetodeid ka fosfaatiooni juuresolekul. Neist on antud ülevaade varasemas töös /3/. Pälvis tähelepanu A.J. Dudenkovi /8/ poolt piima kaltsiumisisalduse määramiseks esitatud meetodika, mille rakendamise võimalust uuriti antud töös juustu kaltsiumisisalduse määramiseks fosfaatiooni juuresolekul.

Metoodika

A.J. Dudenkovi poolt 1960. a. esitatud kaltsiumi kompleksomeetriselise määramise meetodikat kohandati kaltsiumi määramiseks juustudes. Analüüsitavad juustuproovid tuhastati eelnevalt. Kuivtuhastamisel saadud tuhk lahustati soolhappes ja viidi kindla ruumalani. Osa tuhastatud proovi lahust lahjendati bidestilleeritud veega, leelistati naatriumhüdrosiidiga ja lisati liias triloon B-lahust. Indikaatorina kasutati mureksiidi ja naatriumkloriidi segu. Saadud violetse värvusega lahusele lisati kaltsiumkloriidi lahust püsiva roosaka värvuse ilmumiseni. Seejärel tilgiti triloon B-lahusega, kuni tekkis märgatava sinise varjundiga violetne lahus. Määramiseks kulunud triloon B-lahuse ruumala kaudu arvutati kaltsiumisisaldus.

Fosfor määrati pärast juustuproovide kuivtuhastamist alla 500° C temperatuuril vältimaks fosforühendite kadu kuumutamisel. Määramine toimus kolorimeetriselisel meetodil /10/. Reaktsioonil tekkinnud sinise lahuse optiline tihedus mõõdeti fotoelektrikolorimeetriga ФСКН-57. Kasutati punast valgusfiltrit ja küvette, mille läbimõõt 50 mm.

Juustu kuivainesisaldus määrati arbitraazimeetodil /7/.

Analüüsi tulemused

Kaltsiumi kompleksomeetrilisel määramisel A.J. Dudenkovi meetoodika järgi ilmesid mõningad raskused ekvivalentuspunkti fikseerimisel, kuna värvuse üleminek roosalt sinakasvioletseks ei olnud terav. Suurendades triloon B-lahuse liiga ja vähendades kaltsiumkloriidi lahuse lisamise kiirust, õnnestus värvuse üleminekut muuta teravaks ekvivalentuspunktis.

Tuhastatud proovide leelistamisel võis täheldada nõrga hägu tekkimist, mis viitab kaltsiumfosfaadi moodustumisele. Viimane lahustub aga triloon B-lahuse liias, kuna kaltsiumioonid seotakse püsivasse kompleksühendisse. Kasutades analüüsil tugevasti lahjendatud uuritava aine lahust, triloon B liiga ja tagasitiitrimist, on võimalik vältida fosfaatiooni segavat mõju.

Juustu kaltsiumisisalduse määramiseks kohandatud kompleksomeetrilist meetodit võrreldi permanganomeetrilise meetodiga. Katsed teostati kahes seerias, kummaiki erineva juustu 10 tuhastatud paralleelproovi. Ühe katseseeria kompleksomeetrilisel ja permanganomeetrilisel tiitrimisel saadud kaltsiumisisalduste andmed töödeldi variatsioonstatistilisel meetodil. Tulemused on esitatud tabelis 2.

T a b e l 2

Erinevatel meetoditel saadud
kaltsiumisisalduste võrdlus

Analüüsimeetod	Analüüsida arv	$\bar{x} \pm s_{\bar{x}}$	s	v %
Kompleksomeetriline	10	$901 \pm 1,5$	4,7	0,52
Permanganomeetriline	10	$898 \pm 0,7$	2,1	0,23

Tabeli 2 andmetest nähtub, et kompleksomeetriliselt määratud kaltsiumisisalduste keskmine ruuthälve (s) on 4,7 mg, aritmeetiline keskmine viga (s_x) 1,5 mg ja variatsioonikoefitsient (v) 0,52 %. Permanganomeetrilisel kaltsiumi määramisel on samad näitajad 2,1 mg, 1,5 mg ja 0,23 %. Uuritaval ja standardmeetodil saadud kaltsiumisisalduste variatsioonikoefitsiendid on samas suurusjärgus. Mõlemad meetodid on täpsuselt samaväärsed, kuid kiiruselt ületab kompleksomeetriline meetod permanganomeetrilise tunduvalt.

Kirjeldatud kompleksomeetrilist meetodit kasutades määrati kaltsiumisisaldus mõningates juustudes. Viimastes tehti kindlaks ka fosfori- ja kuivainesisaldus. Analüüsitud juustude kaltsiumi- ja fosforisisaldus (kolme paralleelproovi keskmine) ning kuivainesisaldus (kahe paralleelproovi keskmine) on esitatud tabelis 3. Samas on toodud ka uuritavate elementide suhe ja nende sisaldus kuivaines.

Tabelist 3 nähtub, et analüüsitud juustudest on kõrgeima kaltsiumisisaldusega - 1025 mg % - šveitsi juust. Rohkesti kaltsiumi leiti ka tartu (960 mg %) ja hollandi kandilises juustus (900 mg %). Madalaima kaltsiumisisaldusega - 402 mg % - paistab silma rokfoori juust. Ülejäänud juustude kaltsiumisisaldus on 633-858 mg % piirides.

Fosforisisaldus muutub põhiliselt samuti nagu kaltsiumil, ainult väiksemas amplituudis. Kõrgeima fosforisisaldusega - 632 mg % - on šveitsi juust. Sellele lähedase fosforisisaldusega (624 mg %) on hollandi kandiline. Madalaima fosforisisaldus leiti rokfoori juustus - 370 mg %. Ülejäänud juustude fosforisisaldus on 456-585 mg % piirides.

Kõrget kaltsiumi- ja fosforisisaldust kuivaines võib täheldada tartu juustus. Vastavad näitajad on 1915 ja 1139 mg %. Üle kolme korra vähem kaltsiumi ja umbes kaks korda vähem fosforit on rokfoori juustu kuivaines (605 ja 557 mg %). Ka kaltsiumi ja fosfori suhe on analüüsitud juustudest kõrgeim - 1,68 - tartu juustus. Šveitsi juustu vastav näitaja - 1,62 - on eeltoodule lähedane. Teiste kõvade laabijuustude kaltsiumi ja fosfori suhe on

1,29 - 1,51 piirides. Rokfoori juustu vastav suhtarv on 1,09.

Pehmete juustude esindaja, roktoori juustu, kaltsiumi- ja fosforisisaldust mõjutavaks oluliseks faktoriks on tehnoloogia omapära. Pehmete juustude valmistamise erinevused, võrreldes kõvade laabijuustudega, seisnevad põhiliselt järgnevas: 1) kasutatakse kõrge valmimisastmega (22 - 25^oTh) juustupiima; 2) laapumisprotsess kulgeb kauem; 3) suurema piimhappesisalduse tõttu on juustumassi maksimaalne aktiivne happelisus tunduvalt kõrgem (pH = 4,0) kui kõvadel juustudel /4/. Kõrgem vesinikioonide kontsentratsioon soodustab kaltsiumi ja fosfori soolade lahustuvust ning nende üleminekut vadakusse, vähendades seega mainitud elementide kontsentratsiooni.

Kirjanduse andmeid kolme määratud komponendi sisalduse kohta on esitatud võrdluseks tabelis 4. Viimase koostamisel kasutati toiduainete keemilise koostise tabeleid /13/ ja eesti, tartu ning pärnu juustu standardeid /1,9/. Suuremaid erinevusi täheldati kaltsiumi- ja fosforisisalduses rokfoori ning läti juustu puhul. Teistes juustudes oli erinevus väiksem. Kuivainesisalduses on kõikumised mõne protsendi piires.

Tabel 3

Juustude kaltsiumi-, fosfori- ja kuivainesisaldus

Toidu- kompo- nent		Kõvad laabijuustud								Pehmed laabi- juus- tud	
		kõrge jä- relsoojen- dusega press- juustud	madala järelsoojendusega pressjuustud						isepres- sivad juustud		bioprepa- raatidega valmista- tud juus- tud
			šveitsi	tartu	hollandi kandiline	pärnu	uglitši	hollandi hamargune			
Ca mg %	juus- tus	1025	960	900	802	760	688	633	858	402	
	kui- vaine	1594	1915	1440	1453	1263	1150	1107	1391	605	
P mg %	juus- tus	632	571	624	585	563	456	492	577	370	
	kui- vaine	983	1139	998	1060	935	761	860	936	557	
Ca:P	juus- tus	1,62	1,68	1,44	1,37	1,35	1,51	1,29	1,50	1,09	
	Kuivaine %	64,31	50,14	62,55	55,19	60,21	59,90	57,19	61,68	66,47	

Tabel 4

Juustude kaltsiumi-, fosfori- ja kuivainesisaldus
kirjanduse andmeil¹

Toidu- komponent	Juust	šveitsi	tartu	hollandi kandiline	pärnu	uglitši	hollandi ümargune	läti	eesti	rokfoori
Ca mg %		1064				863	760	777		639
P mg %		594				516	424	597		405
Kuivaine %		63,6	51,0	60,5	50,0	58,4	61,2	58,2	56,0	57,6

¹ Tabeli koostamiseks kasutatud allikmaterjalid on esitatud tekstis.

Järeldused

1. Vaatamata kõrgele fosforisisaldusele on võimalik juustu kaltsiumisisalduse määramisel kasutada kompleksomeetrilist meetodit fosfaatiooni juuresolekul.
2. Kompleksomeetrilisel ja permanganomeetrilisel meetodil leitud kaltsiumisisalduste variatsioonstatistiline töötlus tõestas uuritava meetodi täpsust. Uuritaval ja standardmeetodil saadud näitajate variatsioonikoefitsiendid olid samas suurusjärgus.
3. Lihtsat ja kiiret kompleksomeetrilist meetodit võib soovitada laboratooriumidele kaltsiumisisalduse määramiseks juustudes.
4. Kõvadest laabijuustudest on suurema kaltsiumi- ja fosforisisaldusega šveitsi ja tartu juust, millistes ka Ca : P suhe on kõrge. Analüüsitud elementide madalat sisaldust täheldati rokfoori juustus tingituna tehnoloogilise režiimi eripärast. Rokfoori juustus on ka Ca : P suhe väike.

Касutatud kirjandus

1. Eesti MSV Vabariiklik standard 212-74.
2. Kazanski, M.M. jt. Piima ja piimatoodete tehnoloogia. Tln., 1965.
3. Kõnsin, A. Piima kaltsiumi- ja magneesiumisisalduse määramise meetodikast. Tartu, 1965 (käsi kiri).
4. Olkonen, A. jt. Piimanduse käsiraamat. Tln., 1971.
5. Rannak, E. Toiduainete keemilise koostise ja toiteväärtuse tabelid. Tln., 1973.
6. Бабачев Г.Н., Кольковский Н.Г. Комплексометрические методы определения Са, Р в пищевых продуктах и готовой пище. - "Вопросы питания", 1960, № 4.
7. Брюн Н.П. и др. Технохимический контроль в молочной промышленности. М., 1962.
8. Дуденков А.Я. Определение содержания в молоке кальция и магния методом комплексометрического титрования. - Труды Украинского научно-исследовательского института мясной и молочной промышленности. Т. I. Киев, 1960.
9. Государственный стандарт СССР 13057-67.
10. Кулагина Н.Н. Колориметрический метод определения количества фосфора в молоке. - "Молочная промышленность", 1954, № 6.
11. Лобанова И.И. Химический состав и качество сыра в зависимости от температуры второго нагревания. - "Молочная промышленность", 1968, № 12.
12. Лобанова И.И. Содержание в сыре молочной кислоты и ее влияние на химический состав продукта. - "Молочная промышленность", 1969, № 2.
13. Таблицы химического состава и питательной ценности пищевых продуктов. Под ред. Ф.Э.Будагина, М., 1961.

14. Фомиченко Э.И., Гельнова З.М. Содержание фосфора, кальция, магния и железа в твороге. - "Вопросы питания", 1964, № 3.
15. Кларк А. Производство сыра с ускоренным созреванием в Эстонской ССР. Тарту, 1968.

ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ КАЛЬЦИЯ И ФОСФОРА В СЫРАХ

А. К о н с и н

Р е з ю м е

В работе исследовано применение комплексометрического метода для определения содержания кальция в сырах в присутствии фосфата. Для сравнения использовано перманганометрический метод. Результаты анализа обработаны статистически. Полученные коэффициенты вариации оказались в близких пределах (0,52 и 0,23).

Содержание кальция определено комплексометрическим методом в некоторых натуральных сырах. Из рассмотренных сыров наивысшим содержанием кальция (1025 мг%) обладает швейцарский сыр. Довольно много кальция найдено в тартуском (960 мг%) и голландском брусковом (900 мг%) сырах. Самое низкое содержание кальция (402 мг%) определено в рокфорском сыре. В остальных сырах содержание кальция колебалось в пределах от 633 мг% до 858 мг%.

Содержание фосфора меняется в основном аналогично кальцию, но только в меньшей степени. Больше других содержит фосфора (632 мг%) швейцарский сыр. Приблизительно такое же количество фосфора (624 мг%) имеет голландский брусковый сыр. Наименьшее содержание фосфора — 370 мг% у рокфорского сыра. Содержание фосфора в остальных сырах колеблется в пределах 456 — 585 мг%.

В сырах определено и содержание сухого вещества и отношение Са : Р.