

# Problemer med calciumsalte i valle kan løses

Udvinning af laktose og proteiner fra valle giver udfældning af calciumsalte med forskellige problemer. Forskningsprojekt viser, at mineralerne kan gøres opløselige og udnyttes kommercielt til produkter mod knogleskørhed, ligesom rensning af procesudstyr bliver lettere.



**André C. Garcia, ph.d., Martina Vavrusova, ph.d., Hong Cheng, ph.d. og Leif H. Skibsted, professor.**  
Institut for Fødevarervidenskab, Københavns Universitet

Den tungtopløselige mineralfraktion fra inddampning af valle kan opløses i nærvær af citrat. Citrat kan spontant danne stærkt overmættede opløsninger af calciumsaltene. Herved kan et restprodukt fra produktion af laktose og valleproteiner anvendes i nye højværdiprodukter til forebyggelse af knogleskørhed. Saccharat og gluconat gør overmætningen mere robust. Det samme overmætningsfænomen kan udnyttes til skånsom rensning af procesanlæg for mineraludfældninger opstået under forarbejdning og inddampning af valle.

## Udfældning af calciumsalte

Vandige opløsninger af calcium, fosfat og citrat ligner valle efter, at val-

leproteiner og laktose er udfældet. For sure betingelser, hvor calciumphosphat er opløseligt, men hvor calciumcitrat er tungtopløseligt, blev det vist, at calciumcitrat danner overmættede opløsninger uden opvarmning og først udfældes efter en nølefasen på mange timer eller måske dage. For neutrale opløsninger, hvor calciumphosphat er tungtopløseligt, sker udfældningen af calciumphosphat derimod øjeblikkeligt selv i nærvær af citrat. Figur 1 viser, hvordan en opløsning af calcium, fosfat og citrat straks bliver uklar ved neutral pH, hvor calciumphosphat udfældes. Når pH sænkes med syre, opløses calciumphosphat, og opløsningen forbliver klar, da calciumcitrat nu danner en stærkt overmættet opløsning. Denne markante forskel i

hastigheden for udfældningen af calcium som fosfat eller som citrat fra en permeatmodel er udnyttet strategisk til to formål i projektet.

## Miljøvenlig rensning

Udfældning af calciummineraler under forarbejdning af valle er et problem, da disse belægninger på varmeplader og i rør nedsætter effektiviteten af udstyret og øger energiforbruget. Belægningerne er calciumcitrat forurenede med fosfat. Disse belægninger kan opløses af citronsyre, og rensevæsken overmættes spontant med calciumcitrat. Kun langsomt udfældes calciumcitrat tetrahydrat. Calciumcitrat tetrahydrats opløselighed falder med stigende temperatur. Dette produkt udvundet af belægninger fra procesanlæg har en renhed, der gør det anvendeligt til tekniske formål.

## Uopløseligt eller biotilgængeligt?

Inddampningsresten fra valle, hvor proteiner og laktose er udvundet, består af det ikke-krystallinske ACP, amorft calciumphosphat, der er tungtopløseligt. Biotilgængeligheden af calcium og fosfat fra dette "mælkemineral" er dårlig. ACP kan dog opløses i vandig citrat. Ved denne proces dannes spontant

### Projektbeskrivelse

Calcium i valleprocesser. Teknologi og produkter.

*Projektleder:* Professor Leif H. Skibsted

*Projektdeltagere:* André C. Garcia, ph.d.-studerende. Martina Vavrusova, postdoc

Hong Cheng, postdoc.

*Projektperiode:* 1. 1. 2014 til 30.6. 2018

*Samarbejdspartner:* Arla Foods Ingredients, Nr. Vium

*Medfinansiering:* Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), Brasilien

Mejeribrugets Forskningsfond

opløsninger overmættede i calciumcitrat. Det forventes, at dette fænomen kan udnyttes til at skabe produkter med høj calcium-biotilgængelighed. For at bringe denne "spontane overmætning" i praktisk anvendelse i nye funktionelle fødevarer forestår dog et videre udviklingsarbejde. Et nyt MFF-projekt, "Supercalcium", er påbegyndt i februar 2018 (tidligere præsenteret i Mælkeritidende).

### Spontan overmætning

Tungtopløselige calciumsalte af hydroxycarboxylsyrer danner spontant overmættede opløsninger, når de opløses i vand i nærvær af natriumsalte af andre hydroxycarboxylsyrer. Dette fænomen, der virker mest overraskende for opløsning af calciumcitrat i overskud af citrat, er baggrunden for den miljøvenlige rensningsmetode. Graden af overmætning er bestemt for laktat, gluconat og citrat. Overmætningen af calciumcitrat i overskud af citrat forklarer, hvorfor calciumcitrat fremmer heling af knoglebrud, og hvorfor calciumcitrat har højere biotilgængelighed af calcium end calciumcarbonat.

### Gluconats magi

Gluconsyre, som kendes som DGL, delta-gluconolacton, fra osteproduktion, opløser ligesom citrat også ACP. De overmættede opløsninger af cal-



ciumgluconat er langt mere robuste end overmættede opløsninger af calciumcitrat. Udfældningen forsinkes og mineralfraktionen fra valle opløst i DGL og gluconat har en lang nølefas. Overmættede opløsninger af calciumgluconat kan tilsyneladende forblive overmættede i mange måneder uden udfældning. Saccharat, der ligesom gluconat er et oxidationsprodukt af glucose, forlænger denne nølefas forud for udfældning. I det opfølgende MFF-projekt vil kombinationer af citrat, DGL og saccharat blive undersøgt for deres evne til at gøre overmætning af ACP robust og holdbar.

### Praktisk anvendelse

Knogleskørhed er epidemisk i Nord-europa trods et højt indtag af calcium

i kosten. Den nye viden om opløseligheden af mælke mineraler fra valle kan danne baggrund for udvikling af nye produkter med høj biotilgængelighed af calcium til forebyggelse af knogleskørhed. Den samme viden kan finde anvendelse til udvikling af miljøvenlige metoder til rensning af procesudstyr til valleforarbejdning for udfældninger og belægninger af mineraler. ■

### Resumé

Citrat kan opløse calciumphosphater, der er hovedbestandelen af den uopløselige mineralfraktion fra valleforarbejdning. Mælke mineralerne danner i nærvær af citrat overmættede opløsninger, hvis robusthed og holdbarhed kan øges ved at kombinere citrat med gluconat og saccharat, der er oxidationsprodukter af glucose. Calciumphosphater fra inddampning af valle kan derfor gøres mere biotilgængelige. Overmætningsfænomenet kan ligeledes udvikles til en miljøvenlig metode baseret på citronsyre til rensning af inddampningsanlæg.

Figur 1. ① Blanding af opløsninger af de tre salte for at efterligne valle giver udfældning af ACP. ② Tilsætning af syre mindsker pH, og ACP opløses. Opløsningen er nu overmættet med calciumcitrat. ③ Først efter næsten 10 timer udfælder calciumcitrat.

