

Fra vallem mineral til supercalcium

Mælke mineraler inddampet under valleforarbejdning har lav biotilgængelighed, men opløses i vandigt citrat. Spontan overmætning bliver holdbar ved kombination med gluconat og kan udnyttes til aktiv calciumberigelse.

Mange især ældre udnytter kostens calcium dårligt, og der er brug for nye produkter med høj biotilgængelighed af calcium. Det er oplagt at udnytte mineralfraktionen udvundet fra forarbejdning af valle til calciumberigelse. Et restprodukt fra osteoproduktion, tidligere ofte betragtet som besværligt affald, kan blive attraktivt til nye mineraltilskud og berigede fødevarer med et grønt og naturligt image.

Resumé

Formålet med Supercalcium-projektet var at udnytte et restprodukt fra ostefremstilling og forarbejdning af valle til fremstilling af nye typer snacks og drikke med høj tilgængelighed af calcium. Produkterne vil, alene baseret på mælk og frugt, kunne markedsføres med et naturligt og grønt image. Calciumsaltene i den tørrede mineralfraktion fra valle blev vist at bestå af calciumhydrogenphosphat og hydroxyapatit. Gluconolacton sammen med natriumgluconat kunne opløse denne ellers uopløselige mineralfraktion og danne opløsninger, der var stærkt overmættede med calciumsalte. Natriumhydrogencitrat havde samme evne, men de overmættede opløsninger udfældede calciumsaltene hurtigt. Isocitronsyre, som findes i brombær, gjorde de overmættede citratopløsninger mere robuste. Citronsyre kombineret med gluconat blev vist at forene effektiv opløsning og overmætning med høj beskyttelse mod udfældning.

Salte af hydroxycarboxylsyrer som citronsyre fra citron og isocitronsyre fra brombær er tidligere vist at kunne opløse tungtopløselige calciumphosphater under spontan dannelse af stærkt overmættede vandige opløsninger. Gluconolacton (DGL) og gluconat, som begge er naturlige oxidationsprodukter af glucose, har samme evne. Projektet Supercalcium har systematisk undersøgt fordelingen af komplekser mellem calcium og hydroxycarboxylater og phosphater i de spontant overmættede opløsninger af mineralfraktionen fra valle. Denne "ion-speciering" har taget udgangspunkt i vallem mineraler fra osteoproduktion for at give projektet et praktisk sigte. Specieringen af vallem mineralerne er blevet sammenlignet med overmættede opløsninger af calciumhydrogenphosphat med de samme hydroxycarboxylater. Denne speciering danner nu grundlag for en videre matematisk modellering af dette usædvanlige overmætningsfænomen for mælke mineraler.

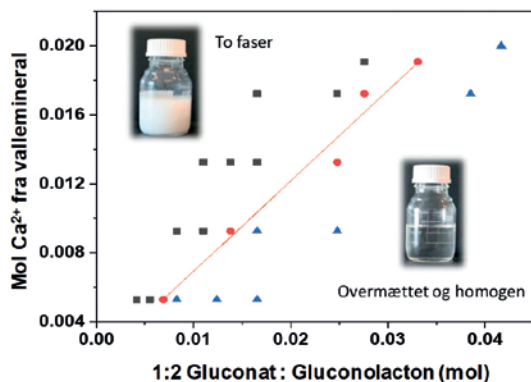
Citrat med forskellige effekter

Citrat er af speciel interesse, idet ny medicinsk forskning har vist, at effektiv mineralisering i knoglerne hænger sammen med højt niveau af citrat i legemsvæskerne. Knogleheling synes ligefrem at fremmes af calciumcitrat, som det er vist i dyreforsøg.

Hydrogencitrat var effektiv i forhold til at opløse de tørrede vallem mineraler til en faktor af 10 for overmætning. Disse overmættede opløsninger havde dog ringe robusthed, men begyndte udfældning af calciumcitrat tetrahydrat efter få timer. Salte af isocitronsyre, som findes i brombær, opløste vallem mineralerne mindre effektivt, hvorimod kombinationen af citrat og isocitrat gav både høj grad af



AF LEIF H. SKIBSTED, PROFESSOR EMERITUS, LILIA AHRNÉ, PROFESSOR, ANDRESSA DE ZAWADZKI, POSTDOC. Alle Institut for Fødevidenskab Københavns Universitet.



Rød linje viser kritisk kombination for spontan dannelse af overmættede opløsninger af vallemineraler i 100 mL vandig 1:2 gluconat:gluconolacton ved 25 °C.

Læs videre i de Zawadzki og Skibsted: Increasing calcium solubility from whey mineral residues by combining gluconate and delta-gluconolacton. International Dairy Journal 99, 2019, 104538.

overmætning og en længere nølefasen inden udfældningen fandt sted. Isocitrat binder calcium svagere end citrat, og tilsyneladende er en svagere binding af calcium afgørende for en længere nølefasen for udfældning.

Længere nølefasen med gluconat

Kombinationen af flere hydroxycarboxylater blev derfor undersøgt for synergistiske effekter, som kunne udnyttes i praktisk produktformulering. Gluconat opløste mineralfraktionen fra vallen mindre effektivt end citrat, men kunne forlænge nølefasen for udfældning af calciumcitrat ganske betragteligt, når citrat og gluconat begge var tilstede i de overmættede opløsninger. Forklaringen på denne overraskende effekt skyldes sandsynligvis den svagere binding af calcium til gluconat end til citrat.

En egentlig produktudvikling af kosttilskud og berigede fødevarer baseret på mælkecalcium kan med fordel udnytte den nye viden om citrats positive effekt på mineralisering i knogler. Et væsentligt resultat fra de fysisk-kemiske undersøgelser af de overmættede opløsninger af hydroxycarboxylat calciumsalte er kvantificeringen af den synergistiske effekt af gluconat og citrat. Citrat øger graden af overmætning, mens gluconat forhindrer udfældning af calciumcitrat fra de overmættede opløsninger. Overmættede opløsninger med det rette for-



Projektinfo

Titel: Supercalcium. Mineraler fra valle til målrettet ernæring.

Projektleder: Professor Leif H. Skibsted indtil 30.9.2019, herefter professor Lilia Ahnér, begge Institut for Fødevidenskab, Københavns Universitet.

Deltagere: Postdoc Andressa de Zawadzki, ph.d.-studerende Marcella O. Paganeli, Institut for Fødevidenskab, Københavns Universitet, konsulent Jacob Holm Nielsen og senior manager Colin Ray, Arla Foods Ingredients, Nr. Vium.

Projektperiode: 2018 – 2020

Hovedformål: Sikre grundlaget for at udnytte "mælkecalcium" fra valle til ernæringsrigtige produkter, hvor vallens tungtopløselige mineralfraktion bliver biotilgængelig gennem kombinationer af hydroxycarboxylater baseret på en fysisk-kemisk forståelse af hydroxycarboxylaters evne til uden opvarmning spontant at danne overmættede opløsninger. Denne viden skal danne grundlaget for udvikling af calcium-snacks og calcium-drikke gennem kombination af mejeriprodukter og frugter med højt indhold af citronsyre for at sikre høj biotilgængelighed af calcium og udnyttelse af restprodukter fra mejeriindustrien.

Finansiering: Mælkeafgiftsfonden, Innovationsfonden og projektdeltagerne.

MEJERIBRUGETS
FORSKNINGSFOND

hold mellem gluconat og citrat giver således en holdbarhed i måneder uden udfældning.

Vores vurdering er, at det nu er tid at modne denne opdagelse og udvikle egentlige supercalcium-produkter. ●