

Ultrafiltracija rekonstituirane demineralizirane sirutke

Dr. Ljubica TRATNIK i prof. dr. Ljerka KRŠEV,
Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Zagreb

Izvorni znanstveni rad — Original Scientific Paper
Prispjelo: 15. 11. 1991.

UDK:637.344

Sažetak

U ovome radu proučavana je djelotvornost procesa ultrafiltracije (UF) rekonstituirane sirutke, demineralizirane ionskim izmjenjivačima (I.I.) ili elektrodijalizom (E. D.).

Rekonstituirana demineralizirana sirutka ugušćena je ultrafiltracijom oko 10 i 20 puta od početnog volumena. Tijekom ultrafiltracije demineralizirane sirutke praćene su promjene temperature, kiselosti ($^{\circ}$ SH i pH), protoka permeata ($l/m^2 \cdot xh$) kao i njihov utjecaj na faktore koncentracije proteina, laktoze i pepela (također kalcija).

Ultrafiltracijom rekonstituirane (I. I.) demineralizirane sirutke kao i (E. D.) demineralizirane sirutke proizvedeni su koncentrat proteina sirutke (UF-KPS, i UF-KPS₂) sličnog sastava.

Riječi natuknice: Ultrafiltracija demineralizirane sirutke, Demineralizacija ionskim izmjenjivačima (I. I.), Demineralizacija elektrodijalizom (E. D.).

Uvod

Ultrafiltracija (UF) sirutke omogućuje pripremu koncentrata proteina sirutke (KPS) s različitom količinom proteina, laktoze i mineralnih tvari (De Boer i sur., 1977; Glover, 1985; De Rham i Chanton, 1986; De Wit i sur., 1986; Gupta i Reuter, 1987; Tratnik i Kršev, 1991).

Međutim, sirutka sadrži veću količinu mineralnih tvari koja može biti uzrok nutritivnih ili tehnoloških problema pri procesu prerade (Mathur i Chahani, 1979).

Veća količina mineralnih tvari ograničava upotrebu sirutke ili KPS za mnoge prehrambene proizvode zbog slanog i trpkog okusa (Kosikowski, 1979). Posebno se mora obratiti pozornost pri upotrebi za hranu za dojenčad ili djetetsku hranu (Packard, 1982; Meduzov i sur., 1982) jer veća količina mineralnih tvari opterećuje bubrege i može izazvati poremećaje u organizmu dojenčadi, starijih ili bolesnih osoba.

U cilju pripreme KPS s manjom količinom mineralnih tvari proces UF se može kombinirati s dijafiltracijom ili s metodama demineralizacije.

Demineralizacija se također često koristi kao prethodna obrada sirutke, prije ultrafiltracije, zbog poboljšanja protoka permeata i veće djelotvornosti procesa ultrafiltracije (Hiddink i sur., 1981; Murr i Banks, 1985).

Svrha ovoga rada je proučiti ultrafiltraciju rekonstituirane demineralizirane sirutke u prahu, demineralizirane ionskim izmjenjivačima (I. I.) ili elektrodijalizom (E. D.).

Materijal i metode rada

Materijal

Za pokuse UF upotrijebljena je sirutka u prahu, demineralizirane ionskim izmjenjivačima (I.I.) iz pokusne proizvodnje RO »Zdenka« Veliki Zdenci, kao i sirutka u prahu, demineralizirana elektrodijalizom (E. D.) iz PPK, Mljekara »Odžačanka«, Odžaci.

Za rekonstituciju demineralizirane sirutke u prahu korištena je demineralizirana voda, temperature oko 40° C. Nakon pripreme otopine (5,5% suhe tvari), rekonstituirana demineralizirana sirutka je profiltrirana kroz mlinsku svilu i pri tome ohlađena do oko 30° C.

Metode rada

Ultrafiltracija je provedena na pilot uređaju DDS-20-1,8 Lab., membrana tipa GR 61 PP, površine 1,15 m², uz ulazni pritisak oko 5 bar i izlazni oko 3 bar, u uvjetima sobne temperature.

Rekonstituirana demineralizirana sirutka (DS) je ultrafiltrirana do oko 1/10 i 1/20 od početnog volumena (40 l), a postignuti KPS označeni su kao UF-KPS₁ i UF-KPS₂.

Tijekom procesa ultrafiltracije rekonstituirane demineralizirane sirutke praćene su promjene temperature (°C), titracijske kiselosti (°SH) i pH vrijednosti kao i promjene protoka permeata (1/m² xh). Analize sirutke (D. S.) i postignutih KPS, tijekom ultrafiltracije, provedene su standardnim analitičkim metodama.

Metode analize

Suha tvar određena je metodom sušenja pri 105° C do konstantne mase; proteini Kieldahl metodom; zatim laktoza Schoorl-Luffovom metodom; mast metodom Gerber; pepeo metodom žarenja pri 550° C do konstantne mase; titracijska kiselost (°SH) određena je metodom Soxhlet-Henkel; a pH-vrijednost izmjerena digitalnim pH-metrom (»Knick«, tip 646).

Kalcij je određen kompleksometrijskom metodom uz indikator kalcein.

Faktor koncentracije (Fc) pojedinih komponenata sirutke, tijekom UF, određen je računski.

$$Fc (\text{komponente}) = \frac{\text{Količina komponente u suhoj tvari KPS (\%)}}{\text{Količina komponente u suhoj tvari sirutke (\%)}}$$

Izračunati su faktori koncentracije proteina (Fcp), laktoze (Fcl), pepela (Fca), te kalcija (FcCa).

Rezultati rada i rasprava

Tijekom procesa ultrafiltracije demineralizirane sirutke (DS) demineralizirane ionskim izmjenjivačima (I. I.), u pokusima 1, 2 i 3, ili elektrodijalizom (E. D.), u pokusima 4, 5 i 6, praćene su promjene temperature (°C) i titracijske kiselosti (°SH), prikazane u Tablici 1.

Promjene pH vrijednosti prikazane su na Slici 1, a promjene protoka permeata (1/m³ xh) na Slici 2.

Tablica 1. Promjene temperature (°C) i titracijske kiselosti (°SH) tijekom ultrafiltracije demineralizirane sirutke, ionskim izmjenjivačima (I.I.) i elektrodijalizom (E.D.)

Table 1. Changes in temperature (°C) and titratable acidity (°SH) during ultrafiltration of demineralized whey by ion exchange (I.E.) and electro dialysis (E.D.)

Uzorak Sample	Pokusi / Experiments						
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	
	(I.I./I.E.)			(E.D./E.D.)			
DS DW	31	34	32	35	33	34	
Temperatura Temperature (°C)	UF-KPS ₁ UF-WPC ₁	23	27	25	24,5	24	24,5
	UF-KPS ₂ UF-WPC ₂	22,5	25	23	24,5	23	25
Titracijska kiselost Titratable acidity (°SH)	DS DW	0,40	0,42	0,50	2,80	2,78	3,18
	UF-KPS ₁ UF-WPC ₁	2,10	3,33	3,83	10,78	9,26	10,59
	UF-KPS ₂ UF-WPC ₂	3,11	6,66	7,16	15,45	14,26	16,33

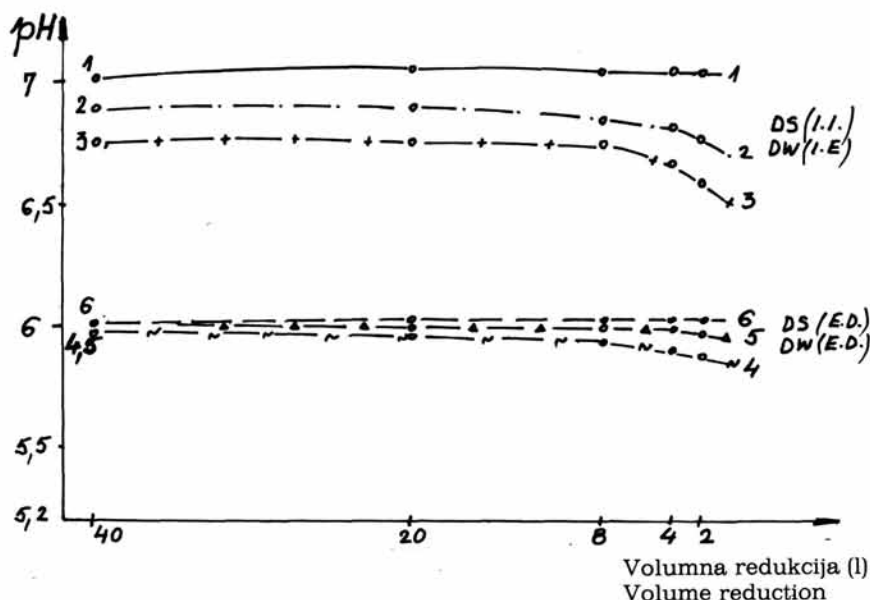
Tijekom UF temperatura sirutke je opadala gotovo do temperature okoline pri kojoj se proces odvijao.

Titracijska kiselost (I. I.) demineralizirane sirutke znatno je niža (Tablica 1), a pH vrijednost viša (Slika 1), u usporedbi s (E. D.) demineraliziranom sirutkom, jer ionskom izmjenom sirutke dolazi i do deacidifikacije (Herve, 1974).

Tijekom procesa UF u svim pokusima (1–6) raste titracijska kiselost demineralizirane sirutke, što ovisi o početnoj kiselosti, temperaturi, stupnju koncentriranja sirutke (porastu suhe tvari) te o trajanju procesa.

Međutim, promjene pH vrijednosti demineralizirane sirutke tijekom ultrafiltracije bile su minimalne (Slika 1), vjerojatno zbog puferskih svojstava proteina sirutke. Permeabilnost membrana za UF (protok permeata) ovisi o sastavu i svojstvima sirutke, o »koncentracijskoj polarizaciji« (porast zadržanih tvari), te o utjecajima koji mogu dovesti do destabilizacije i precipitacije proteina i mineralnih tvari, odnosno do začepjenja membrana (Brule i sur., 1978; Maubois, 1980; Hiddink i sur., 1981; Gupta i Reuter, 1987). Početni protok permeata za istovrsnih pokusa ultrafiltracije (I. I.) ili (E. D.) demineralizirane sirutke također dosta varira (Slika 2), što može biti i utjecaj različite djelotvornosti pranja membrana.

Ipak su početni protoci permeata u pokusu ultrafiltracije (I. I.) demineralizirane sirutke bili znatno veći, vjerojatno zbog znatno manje količine mineralnih tvari (Tablica 2) osobito zbog manje količine kalcija (Tablica 3), u usporedbi s (E. D.) demineraliziranom sirutkom. Vjerojatno i manja količina proteina (Tablica 2) (I. I.) demineralizirane sirutke, nego (E. D.) demineralizirane sirutke, također utječe na veći početni protok permeata, jer se nagomilavanje tvari na membrani događa istovremeno s početkom procesa UF (Howel i sur., 1984). Međutim, u kasnijoj fazi ultrafiltracije, osobito za većih ugušćenja (I. I.) demineralizirane sirutke, pad protoka je bio znatno brži nego (E. D.) demineralizirane sirutke. Više (I. I.) demineralizirana sirutka koja je i više dekal-



Slika 1. Promjena pH vrijednosti tijekom ultrafiltracije demineralizirane sirutke

Fig. 1. Change of pH value during the ultrafiltration of demineralized whey

DS (I. I.) — ionskim izmjenjivačima demineralizirana sirutka

DW (I. E.) — demineralized whey by ion exchange

DS (E. D.) — elektrodijalizom demineralizirana sirutka

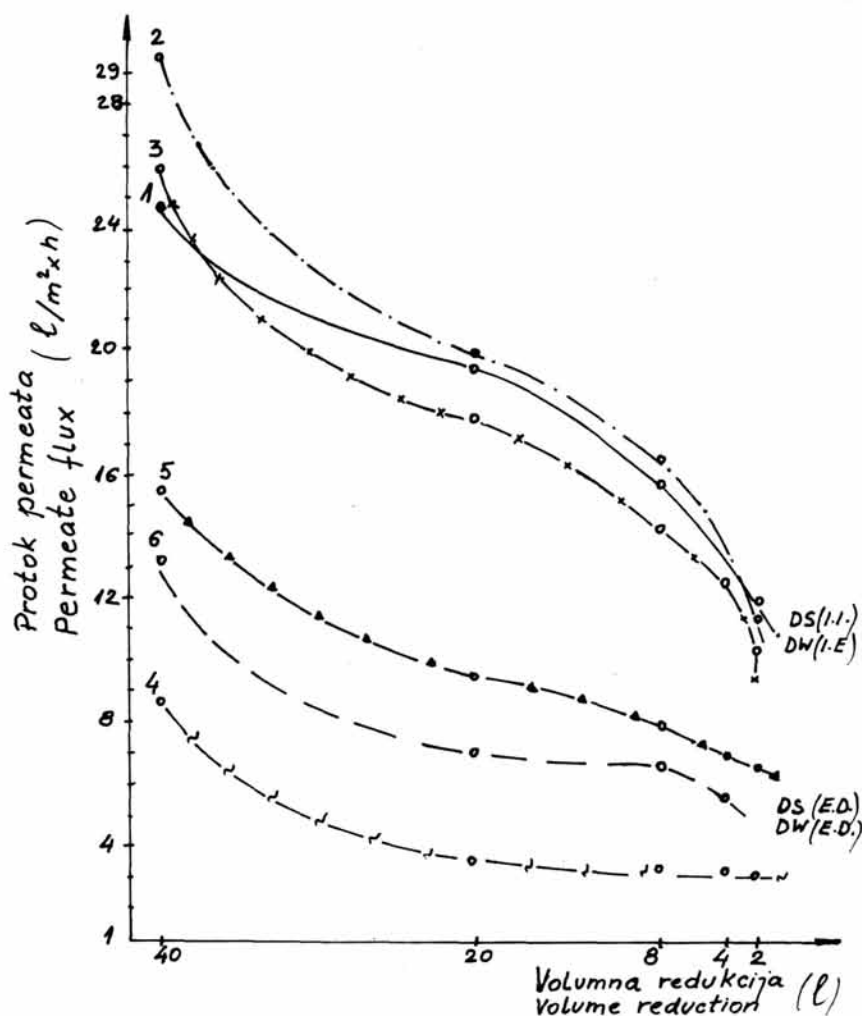
DW (E. D.) — demineralized whey by electrodialysis

cificirana, zbog znatno smanjene ionske jakosti, smanjuje se disperzija proteina koji teže agregaciji, što dovodi do začepljenja membrana. Tada protok opada linearno s porastom količine proteina, jer se stvara deblji i kompaktniji sloj depozita na membrani (Hiddink i sur., 1981).

Vjerojatno i više pH vrijednosti (I. I.) demineralizirane sirutke osobito u pokusu 1, utječu na brži pad protoka u kasnijoj fazi ultrafiltracije, jer se uz više pH vrijednosti smanjuje topivost proteina i kalcija (Delaveu i Jelen, 1979). Zbog toga se i viskozitet sirutke povećava znatnije nego tijekom ultrafiltracije (E. D.) demineralizirane sirutke. Najbolji pokazatelji djelotvornosti procesa ultrafiltracije su faktori koncentracije pojedinih komponenta sirutke prikazani u Tablici 4.

Iz Tablice 4 vidljivo je da su faktori koncentracije proteina (Fcp) i pepela (Fca) veći tijekom ultrafiltracije (I. I.) demineralizirane sirutke, jer je zbog već spomenutih utjecaja (manja količina pepela — Ca također — više pH vrijednosti, manja ionska jakost i dr.) došlo do većeg zadržavanja proteina i mineralnih tvari, nego tijekom ultrafiltracije (E. D.) demineralizirane sirutke.

Faktor koncentracije pepela (Fcp) bio je veći ultrafiltracijom (I. I.) demineralizirane sirutke vjerojatno i zbog činjenice da se manja količina mineralnih tvari bolje veže na proteine (Hiddink i sur., 1978. i 1981; Glover, 1985). To potvrđuje i najveći Fca, također najveći FcCa, tijekom UF u pokusu 3 (Tablica 4), jer (I. I.) demineralizirana sirutka sadržala je tada najmanju količinu mineralnih tvari (Tablica 2) kao i najmanju količinu kalcija (Tablica 3).



Slika 2. Promjena protoka permeata tijekom ultrafiltracije demineralizirane sirutke

Fig. 2. Change of permeate flux during the ultrafiltration of demineralized whey

DS (I. I.) — ionskim izmjenjivačima demineralizirana sirutka

DW (I. E.) — demineralized whey by ion exchange

DS (E. D.) — elektrodijalizom demineralizirana sirutka

DW (E. D.) — demineralized whey by electrodialysis

Uz veća ugušćenja (I. I.) demineralizirane sirutke daljnji porast Fca (kod UF-KPS₂) je manji (Tablica 4), jer veze proteina i mineralnih tvari postaju labilnije (Hiddink i sur., 1981). Vjerojatno se zbog toga Fca većih ugušćenja (E. D.) demineralizirane sirutke čak malo smanjuje (pokusi 4—6), što može biti također utjecaj niže pH vrijednosti sirutke tijekom UF tih pokusa, jer je topivost mineralnih tvari, osobito kalcija, uz niže pH vrijednosti veća (Jelen, 1979), pa je veća i njihova permeabilnost kroz membranu (Hiddink i sur., 1981).

Tablica 2. Promjene sastava demineralizirane sirutke tijekom ultrafiltracije
Table 2. Composition changes of demineralized whey during ultrafiltration

Komponenta Component	Uzorak Sample	Pokusi / Experiments					
		1.	2. (I.I./I.E.)	3.	4.	5. (E.D./E.D.)	6.
Suha tvar Total solid	DS DW	5,34	5,40	5,32	5,33	5,35	5,19
	UF-KPS ₁ UF-WPC ₁	9,32	11,15	11,47	15,13	13,10	11,57
	UF-KPS ₂ UF-WPC ₂	12,55	15,42	15,85	17,38	16,71	16,65
Proteini/S.T. Proteins/T.S.	DS DW	9,93	10,00	10,50	14,07	14,77	14,84
	UF-KPS ₁ UF-WPC ₁	36,69	34,26	33,12	37,80	38,02	41,14
	UF-KPS ₂ UF-WPC ₂	45,10	45,91	44,23	43,44	44,64	50,21
Laktoza/S.T. Lactose/T.S.	DS DW	88,58	87,96	88,10	81,05	81,86	81,31
	UF-KPS ₁ UF-WPC ₁	56,97	57,85	57,80	55,90	55,74	51,08
	UF-KPS ₂ UF-WPC ₂	44,62	43,58	42,96	48,91	47,64	40,91
Pepeo/S.T. Ash/T.S.	DS DW	0,84	0,74	0,56	2,06	1,77	2,12
	UF-KPS ₁ UF-WPC ₁	1,39	1,25	1,13	1,98	1,98	1,99
	UF-KPS ₂ UF-WPC ₂	1,67	1,43	1,45	1,90	1,85	2,10

Tablica 3. Promjena količine kalcija/S.T. (%) tijekom ultrafiltracije demineralizirane sirutke
Table 3. Quantity change of calcium/T.S. (%) during ultrafiltration of demineralized whey

Uzorak Sample	Pokusi / Experiments					
	1.	2. (I.I./I.E.)	3.	4.	5. (E.D./E.D.)	6.
DS DW	0,27	0,13	0,11	0,78	0,47	0,42
UF-KPS ₁ UF-WPC ₁	0,30	0,35	0,33	0,47	0,48	0,52
UF-KPS ₂ UF-WPC ₂	0,52	0,40	0,39	0,46	0,52	0,50

Tablica 4. Faktor koncentracije proteina (Fcp), Laktoze (Fcl), pepela (Fca) i kalcija (FcCa) tijekom ultrafiltracije demineralizirane sirutke
Table 4. Concentration factor of proteins (Fcp), lactose (Fcl), ash (Fca) and calcium (FcCa) during the ultrafiltration of demineralized whey

Fc	Uzorak Sample	Pokusi / Experiments					
		1.	2. (I.I./I.E.)	3.	4.	5. (E.D./E.D.)	6.
Fcp	UF-KPS ₁	3,70	3,43	3,14	2,69	2,57	2,81
	UF-WPC ₁						
	UF-KPS ₂	4,54	4,59	4,20	3,09	3,02	3,43
	UF-WPC ₂						
Fcl	UF-KPS ₁	0,64	0,63	0,58	0,69	0,68	0,63
	UF-WPC ₁						
	UF-KPS ₂	0,50	0,52	0,49	0,60	0,58	0,50
	UF-WPC ₂						
Fca	UF-KPS ₁	1,65	1,69	2,02	0,96	1,08	0,94
	UF-WPC ₁						
	UF-KPS ₂	1,99	1,93	2,59	0,92	1,05	0,99
	UF-WPC ₂						
FcCa	UF-KPS ₁	1,11	2,69	3,00	1,24	1,02	1,24
	UF-WPC ₁						
	UF-KPS ₂	1,93	3,08	3,54	1,21	1,11	1,19
	UF-WPC ₂						

Pretpostavka potvrđuje i smanjenje faktora koncentracije kalcija (FcCa) i UF-KPS₂ u pokusu ultrafiltracije (E. D.) demineralizirane sirutke. Faktor koncentracije laktoze (Fcl) bio je podjednak pri ultrafiltraciji (I. I.) demineralizirane sirutke kao i (E. D.) demineralizirane sirutke jer su utjecaji brojnih faktora na zadržavanje laktoze, tijekom ultrafiltracije, najmanji (Hiddink i sur., 1981). Jedino u uvjetima procesa koji dovode do začepljenja membrana (veće temperature i niže pH vrijednosti), kao u pokusu 4 s (E. D.) demineraliziranom sirutkom, povećava se i zadržavanje laktoze (Tablica 4).

To dokazuje i najniži protok permeata zabilježen tijekom ultrafiltracije (E. D.) demineralizirane sirutke u pokusu 4.

Ultrafiltracijom (I. I.) demineralizirane sirutke kao i ultrafiltracijom (E. D.) demineralizirane sirutke postignuti su koncentracije proteina sirutke (UF-KPS₁ i UF-KPS₂ sličnog sastava (Tablica 2). To se događa zbog toga jer se manja količina pepela i nešto veća količina laktoze (I. I.) demineralizirane sirutke, u usporedbi s (E. D.) demineraliziranom sirutkom nadoknađuje tijekom UF s većim Fcp i FcCa kao i nešto većim Fcl. Jedino je količina pepela UF-KPS kod (I. I.) demineralizirane sirutke nešto manja, jer je količina pepela te sirutke, prije ultrafiltracije, znatno manja nego (E. D.) demineralizirane sirutke.

Zaključci

- Rekonstituirana (I. I.) demineralizirana sirutka sadrži manju količinu proteina, znatno manju količinu pepela i nešto veću količinu laktoze, te višu pH vrijednost, u usporedbi s rekonstituiranom (E. D.) demineraliziranom sirutkom.
- Ultrafiltracijom, obje vrste demineralizirane sirutke, dolazi do znatnijeg porasta titracijske kiselosti, dok su promjene pH vrijednosti, tijekom ultrafiltracije, neznatne.

- Početni protok permeata ultrafiltracijom rekonstituirane (I. I.) demineralizirane sirutke bio je veći nego početni protok, ultrafiltracijom rekonstituirane (E. D.) demineralizirane sirutke. Međutim, pad protoka tijekom ultrafiltracije (I. I.) demineralizirane sirutke bio je znatno brži, osobito većih ugušćenja.
- Faktor koncentracije proteina i faktor koncentracije pepela bio je veći pri ultrafiltraciji (I. I.) demineralizirane sirutke, nego pri ultrafiltraciji (E. D.) demineralizirane sirutke, dok je faktor koncentracije laktoze bio podjednak.
- Ultrafiltracijom (I. I.) demineralizirane sirutke i ultrafiltracijom (E. D.) demineralizirane sirutke proizvedeni su koncentracijski proteina sirutke sličnog sastava.

ULTRAFILTRATION OF RECONSTITUTED DEMINERALIZED WHEY

Summary

The efficiency of ultrafiltration (UF) process of reconstituted whey, demineralized by ion exchange (I. E.) or electro dialysis was studied.

Reconstituted demineralized whey was concentrated using ultrafiltration about 10 and 20 fold of its initial volume. During ultrafiltration of demineralized whey changes of temperature, acidity ($^{\circ}$ SH and pH) and permeate flux ($1/m^2 \text{ xh}$) were followed and the influence of them on concentration factors of proteins, lactose and ash (as well as calcium), were investigated.

Composition of whey protein concentrates (UF-WPC₁ and UF-WPC₂) achieved by ultrafiltration of reconstituted (I. E.) or (E. D.) demineralized whey (I. E.) or (E. D.) was very similar.

Additional index words: Ultrafiltration or reconstituted demineralized whey, Demineralization using ion exchange (I. E.), Demineralization using electro dialysis (D. E.)

Literatura

- De BOER, R., De WIT, J. N. i HIDDINK, J. (1977): *J. Soc. Dairy Technol.* **30** (2) 112—120.
- BRULE, G., REAL del SOL, FAUQUANTY, E. (1978): *J. Dairy Sci.* **61**, 1225—1228.
- DELAVEU, J. i JELEN, P. (1979): *J. Dairy Sci.* **62** (9) 1455—1457.
- GLOVER, F. A. (1985): Ultrafiltration and Reverse Osmosis for the Dairy Industry, Technical Bulletin 5, Reading, England.
- GUPTA, V. K. i REUTER, H. (1987): *Kieler Milchw. Forsch. Ber.* **39** (1), 39—50.
- HERVE, D. (1974): *Process Biochem.* **9** (3—4) 16—18.
- HIDDINK, J., De BOER, R. i ROMIJN, D. J. (1978): *Neth. Milk Dairy J.* **32**, 80.
- HIDDINK, J., De BOER, R. i NOOY, P. F. C. (1981): *Milchwissenschaft*, **36** (11) 657—663.
- HOWEL, J. A., VELICANGIL, O., Le M. S. i HERRERA-ZEPPELIN, R. L. (1984): *Membrane Processess*. North Western Branch Papers, No. 4 Institute of Chemical Engineers, London.
- JELEN, P. (1979): *J. Dairy Sci.* **62** (8) 1343—1351.
- KOSIKOWSKI, F. W. (1979): *J. Dairy Sci.* **62** (7) 1149—1160.
- MAUBOIS, J. L. (1980): *J. Soc. Dairy Technol.* **33** (2) 55—62.
- MEDUZOV, B. C., BIRIOKOVA, Z. A., IVANOVA, L. N. (1982): Proizvodstvo detskih moločnih produktov, Legkaja i piščevaja promišlenost, Moskva.
- MATHUR, B. N., SHAHANI, K. M. (1979): *J. Dairy Sci.* **62** (1) 99—105.
- MURR, D. D. i BANKS, J. H. (1985): *J. Soc. Dairy Technol.* **38** (4) 116—119.
- PACKARD, V. S. (1982): Human Milk and Infant Formula, ured. G. F. Stewart, B. S. Schweigert i J. Hawthorn, Academic Press, New York.
- De RHAM, O. i CHANTON, S. (1986): *J. Dairy Res.* **53**, 271—283.
- TRATNIK Lj. i KRŠEV Lj. (1991): *Milchwissenschaft* **46** (2), 91—94.
- De WIT, J. N., KLARENBECK G. i ADAMSE, M. (1986): *Neth. Milk Dairy J.* **40**, 41—56.