

## Upotreba ionskih izmjenjivača za demineralizaciju slatke sirutke (Used Ion Exchange Resins for the Demineralization of Sweet Whey)

Mr. Ljubica TRATNIK, dr. Ivan MIJATOVIĆ, dr. Ljerka KRŠEV, mr. Zora ŠLJIVARIĆ, Prehrambeni-biotehnološki fakultet, Zagreb

Izvorni znanstveni rad — Original Scientific Paper UDK: 637.344

Prispjelo: 15. 12. 1987.

### Sažetak

U ovom radu laboratorijskim je pokusima istražena demineralizacija sirutke ionskim izmjenjivačima uz specifično opterećenje procesa 5, 10 i 20 m<sup>3</sup>/h/m<sup>3</sup>. Proces kationske i anionske izmjene pratio se kretanjem pH vrijednosti, električne vodljivosti, te količine kalcija i suhe tvari sirutke. Ionskom izmjenom postignut je visoki stupanj demineralizacije ( $\bar{x} = 94\%$ ) i dekalifikacije sirutke ( $\bar{x} = 96\%$ ). Gubitak suhe tvari sirutke iznosio je prosječno 12,4% a gubitak proteina prosječno 22%.

Procesom je iz sirutke uklonjeno i oko 80% mlječne kiseline.

### Summary

In this paper, in laboratory scale experiments, to demineralize whey with ion exchange resins and with service flow rate of process 5, 10 and 20 m<sup>3</sup>/h/m<sup>3</sup>, were investigated.

Anion exchange and cation exchange processes were followed by determination of pH value, electrical conductivity and quantity of calcium and total solid of whey. With ion exchange of whey were obtained high demineralization level ( $\bar{x} = 94\%$ ) and also high decalcification level ( $\bar{x} = 96\%$ ). Losses of total solid were approximately 12.4% and protein losses were approximately 22%.

In this process also decreased about 80% lactic acid from whey.

### Uvod

Demineralizacija sirutke danas je neophodan proces koji omogućuje širu upotrebu proizvoda sirutke. Primjena ionskih izmjenjivača za uklanjanje mirisa i tipično slano-trpke arome sirutke spominje se još 1949. godine (Meade i Clary, 1949).

Osim brojnih prednosti upotrebe ionskih izmjenjivača za tretman sirutke, postoje i ozbiljni nedostaci, tako da se proces i danas intenzivno istražuje, kako za proizvodnju demineralizirane sirutke (90—99% — ovisno o kvaliteti svježe sirutke) (Jönsson, 1984.; Mijatović i sur., 1986 i 1987.; Potgieter i sur., 1987.) tako i kao predtretman ili tretman za proizvodnju raznih proizvoda sirutke: mlječne kiseline, laktalbumina, etil alkohola, laktoze, laktoznog sirupa, laktitola, te koncentrata proteina sirutke i njihovih hidrolizata (Surazynski i sur., 1969; Marshall, 1976; Kosikowski, 1979; Parris i sur., 1979; Craig, 1979; Modler, 1985; Pritzwald, 1986).

Prednosti procesa demineralizacije sirutke ionskim izmjenjivačima nad elektrodijalizom (Houldsworth, 1980) su: jednostavan proces s većim prinosom suhe tvari, niža cijena, osobito za veći stupanj demineralizacije, kraće trajanje procesa, a koncentracija i klarifikacija sirutke nije neophodna. Proces se obavlja na nižim temperaturama, što ograničava aktivnost bakterija, a smole ionskih izmjenjivača su ujedno i bakterijski filteri, tako da se broj bakterija može reducirati 30—50% (Jönsson, 1984). Pri uklanjanju iona iz sirutke (prirodno prisutni i dodani u procesu proizvodnje sira, kao kloridi i nitrati) prednost imaju multivalentni i veliki ioni, tako da selektivnost  $\text{NO}_3^-$  prije  $\text{Cl}^-$ , znači da se uklanjanjem 90%  $\text{Cl}^-$  iona,  $\text{NO}_3^-$  ioni uklone oko 99% (Jönsson i Olsson, 1981; Jönsson, 1984), što je veoma važno za upotrebu takve sirutke u proizvodnji hrane za dojenčad.

Međutim, glavni nedostatak procesa je veliko variranje pH vrijednosti sirutke za vrijeme procesa, što dovodi do agregacije proteina sirutke, koji zastaju na smoli ionskih izmjenjivača (Debeke, 1972; Delaney, 1976). Proteini sirutke imaju za vrijeme tretmana sirutke uglavnom čisti negativni naboj, što znači da će proteinski gubitak biti veći na smoli anionskog izmjenjivača a može iznositi i do 27% (Potgieter i sur., 1987). Pri tome je znatniji gubitak neproteinskog dušika (NPN), čak do 55% (Marshall, 1976), tako da gubitak čistih proteina može biti znatno manji, i to 5—10% (Delaney, 1976).

Potgieter i sur. (1987) su u svojim pokusima dokazali da je od ukupnih proteina sirutke najveći gubitak  $\alpha$ -laktalbumina.

Nedostatak procesa je i veliki potrošak kemikalija za regeneraciju smola, i velika količina efluenta (Houldsworth, 1980).

Spomenuti nedostaci klasičnog procesa uklonjeni su u novom, tzv. »SMR« procesu ionske izmjene, usavršenom u centralnom laboratoriju Švedske u Malmou. Novi proces pruža mogućnost obnavljanja regeneranta ( $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ), a variranja pH sirutke pri procesu su veoma mala (6,5—8,2), tako da su gubici proteina sirutke minimalni (Jönsson, 1984).

I na kraju, važno je spomenuti da je ionska izmjena jedina industrijska metoda kompetentna za revalorizaciju kisele sirutke (Herve, 1976; Helbig i sur. 1978), a isto tako i jedina moguća metoda ukoliko se zahtjeva visoki stupanj demineralizacije sirutke (Houldsworth, 1980).

### Materijal i metode rada

Za pokuse demineralizacije upotrijebljena je slatka obrana sirutka, separirana na 0,01—0,05% mlječne masti, pasterizirana, te ohlađena.

Sirutka je demineralizirana kombinacijom jako kiselog kationskog izmjenjivača KASTEL-C 300 i slabo bazičnog anionskog izmjenjivača LEWATIT-MP 64 (pokus 1—6) ili KASTEL-A 101 (pokus 7—12).

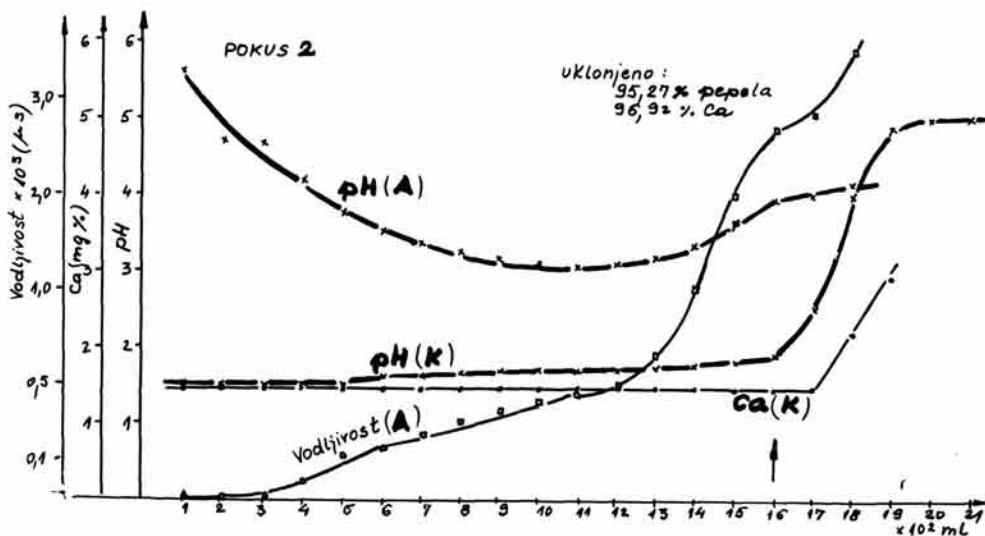
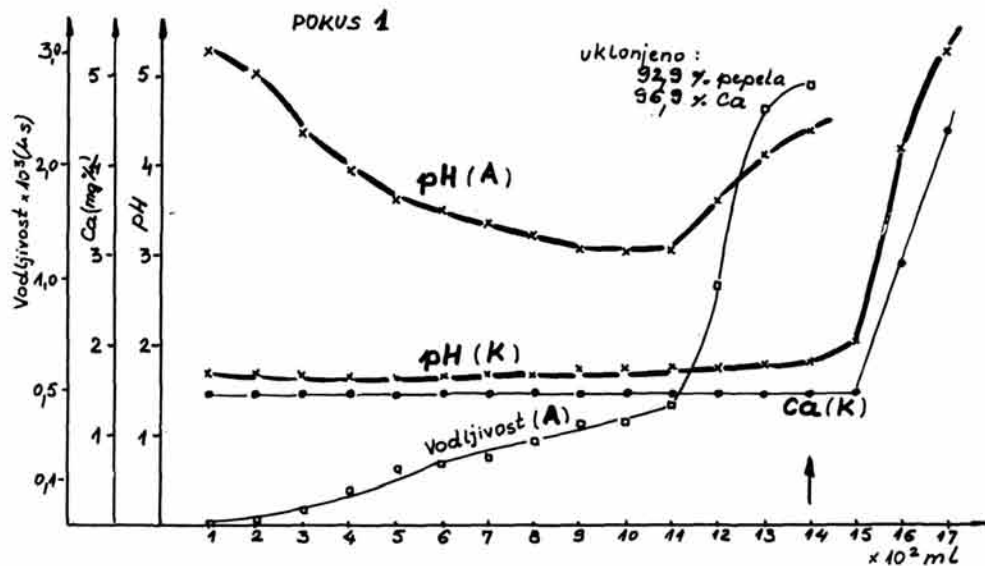
Laboratorijska istraživanja obavljena su na staklenim kolonama promjera 2 cm, visine 50 cm, s nučom B-1 na dnu kolone, napunjenim s po 80 cm<sup>3</sup> mase ionskog izmjenjivača.

Kationski izmjenjivač regeneriran je sa 7% HCl, a anionski izmjenjivač sa 4% NaOH.

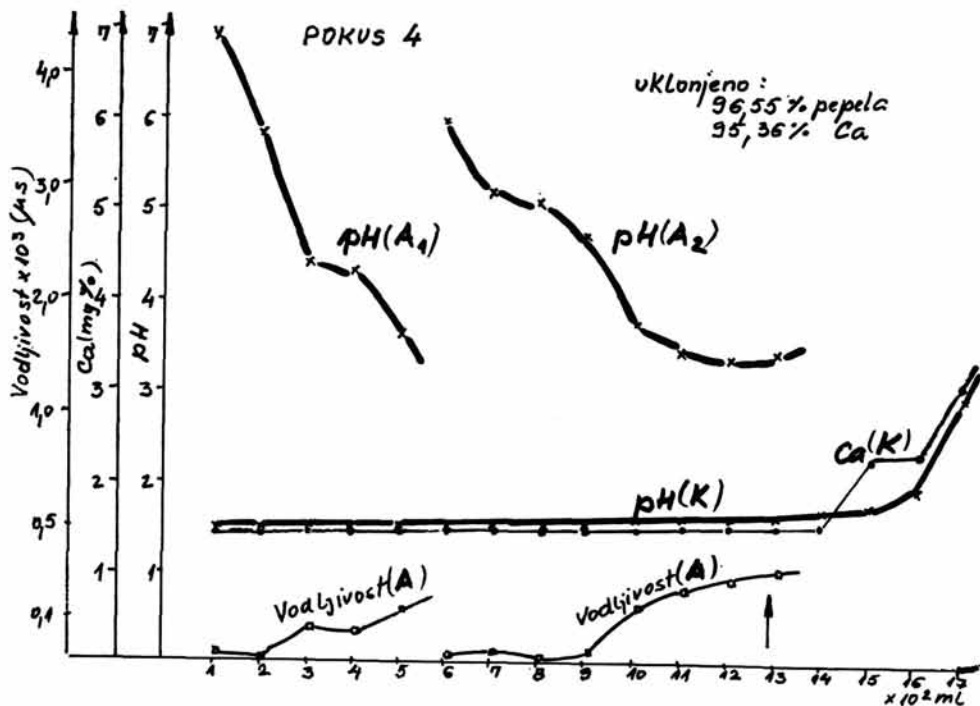
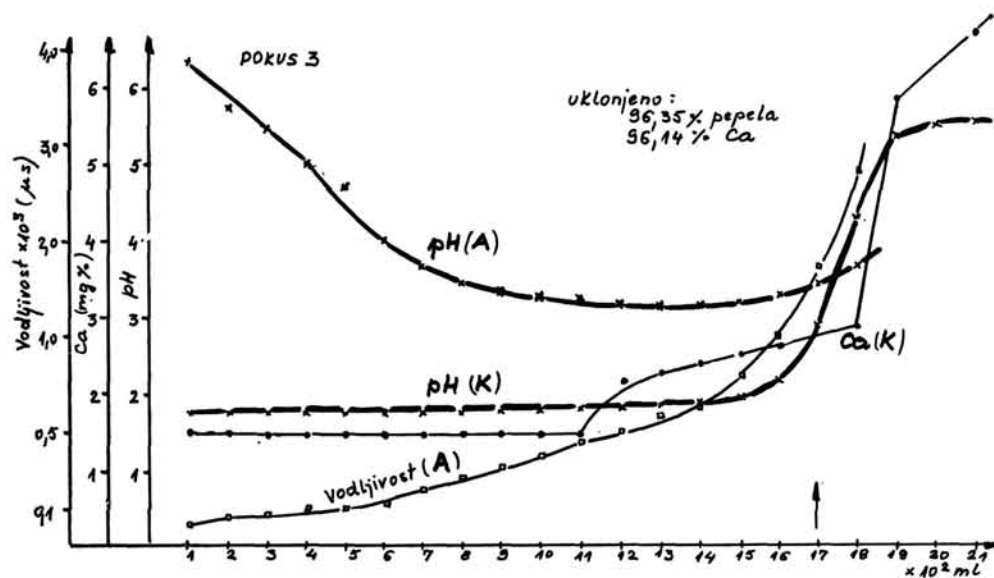
## Ionska izmjena sirutke

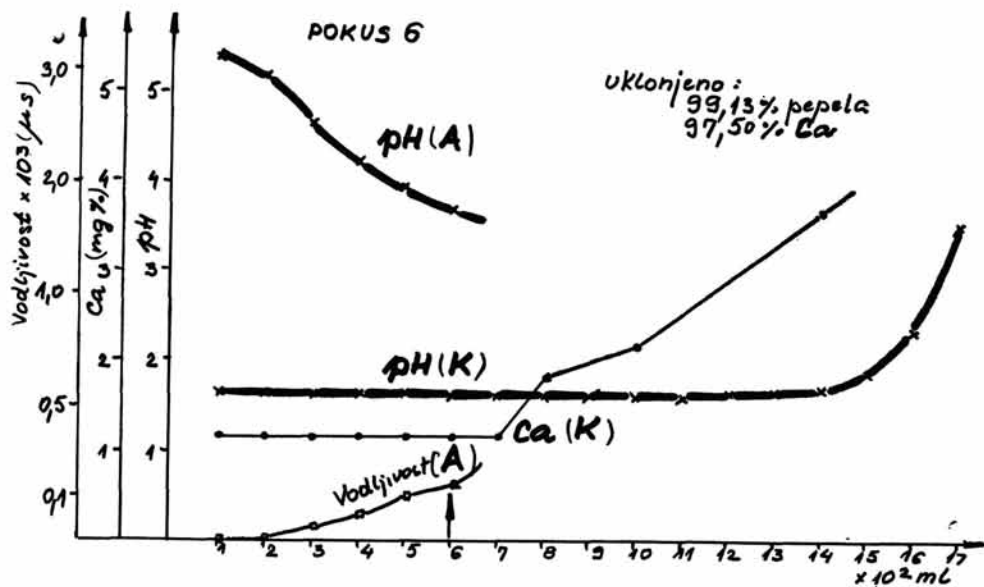
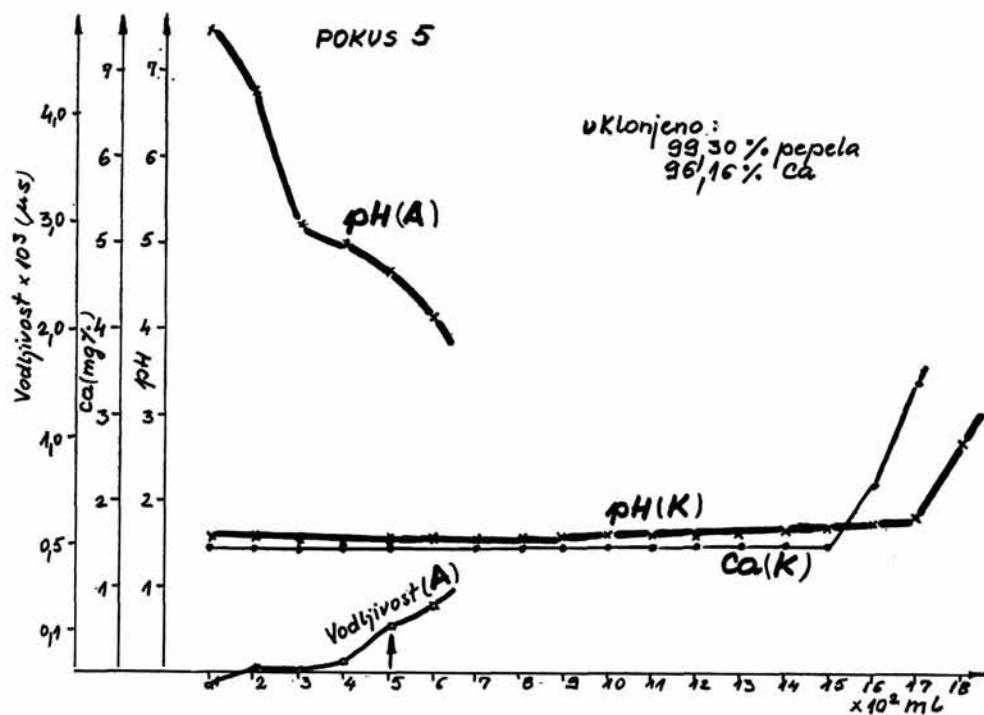
Pokusi demineralizacije sirutke obavljani su propuštanjem sirutke kroz kolone s ionskim izmjenjivačima uz specifično opterećenje 5, 10 i 20 m<sup>3</sup>/h/m<sup>3</sup>.

Kationska izmjena praćena je mjerenjem pH vrijednosti i električne vodljivosti, te određivanjem količine kalcija i suhe tvari nakon svakih 100 ml propuštene sirutke.



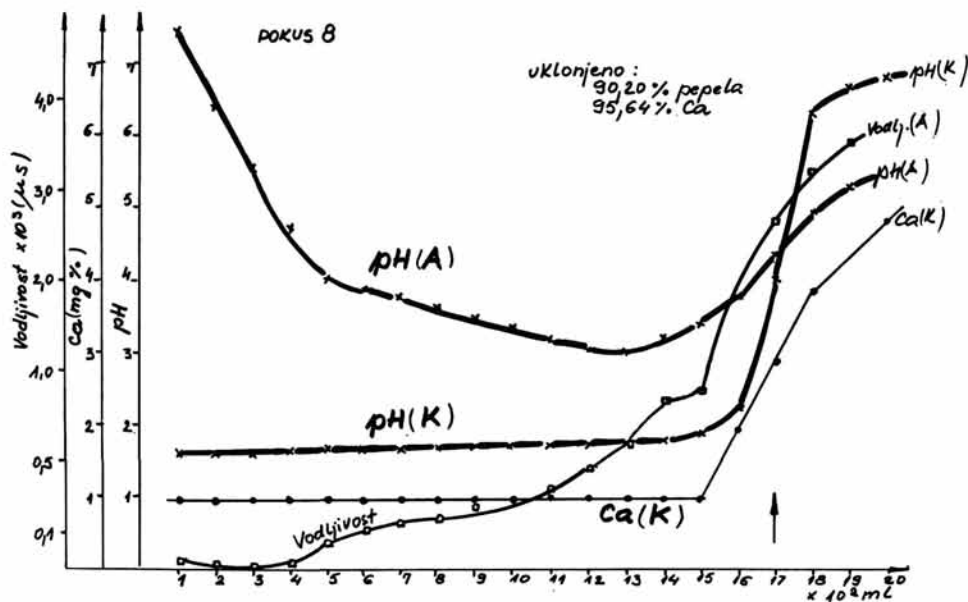
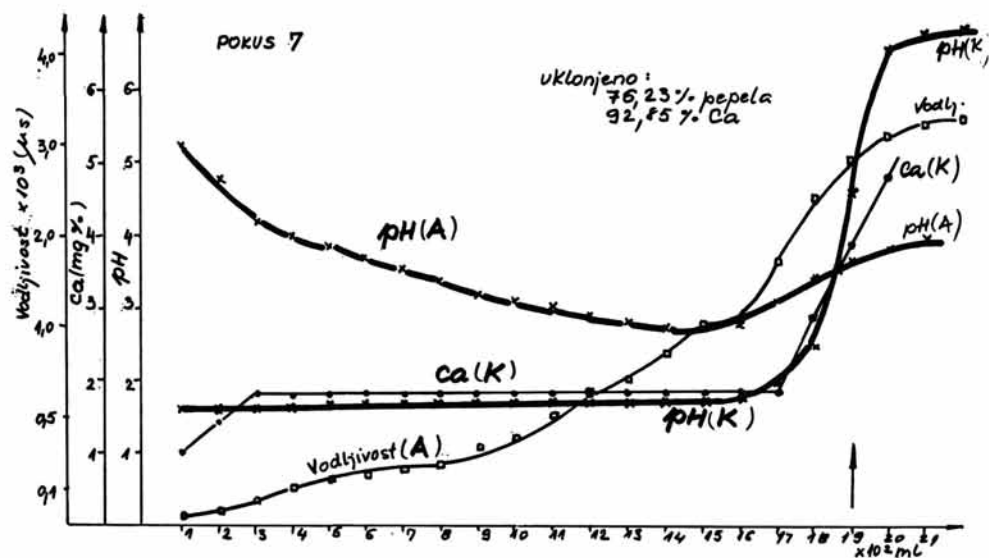
Nagljivi porast pH vrijednosti i količine kalcija, te smanjenje električne vodljivosti propuštene sirutke znak su iscrpljenja kationskog izmjenjivača

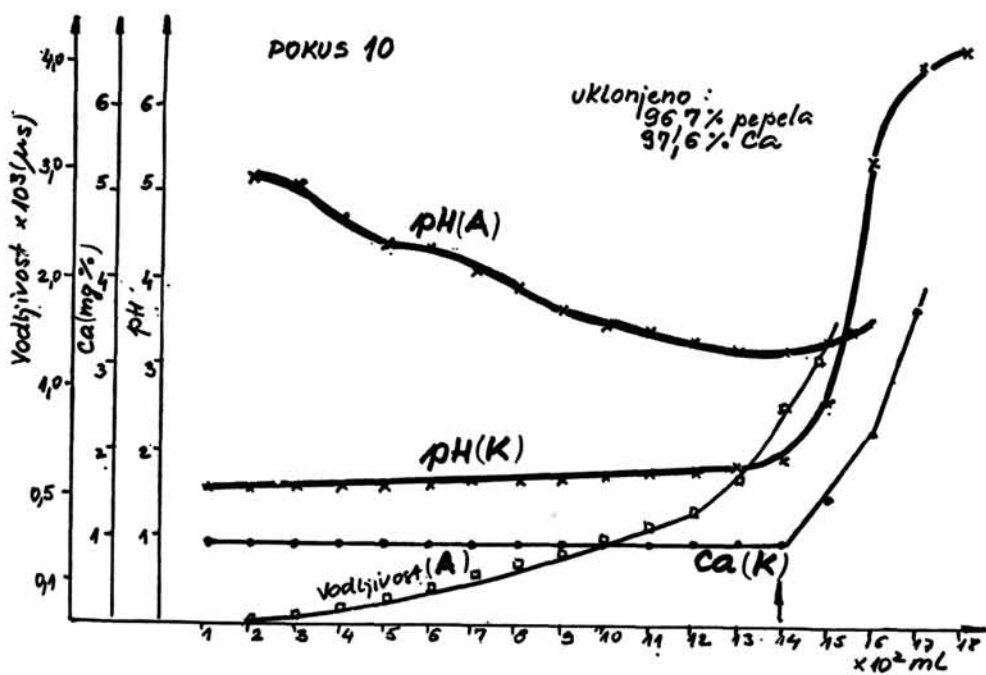
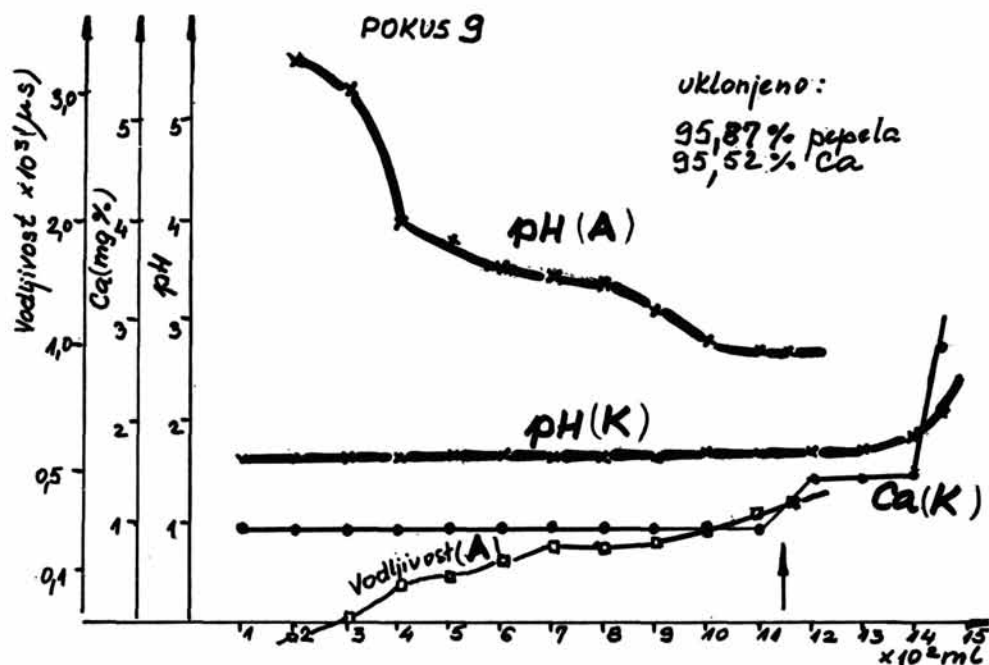


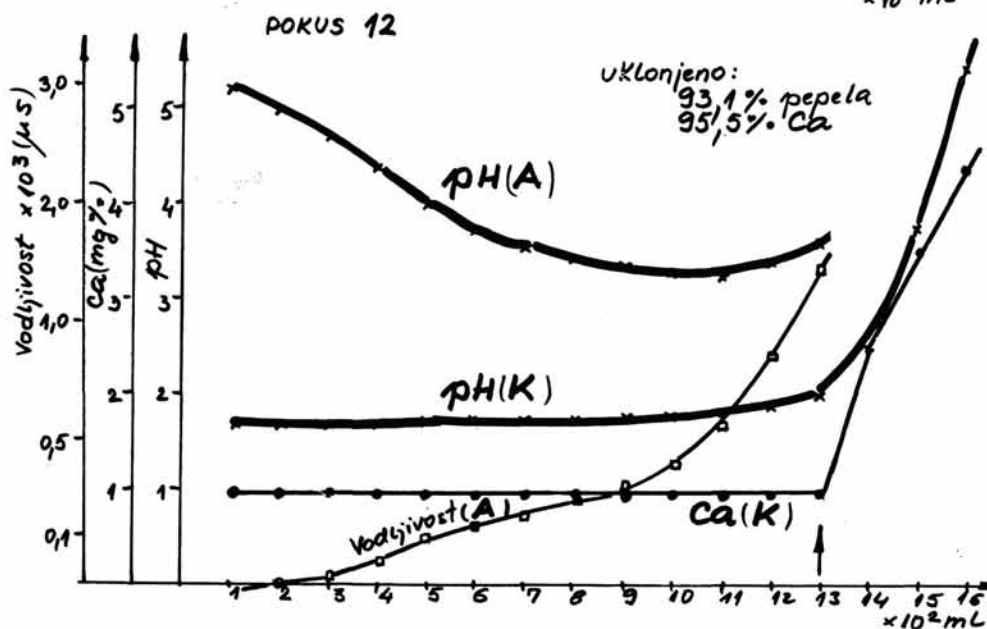
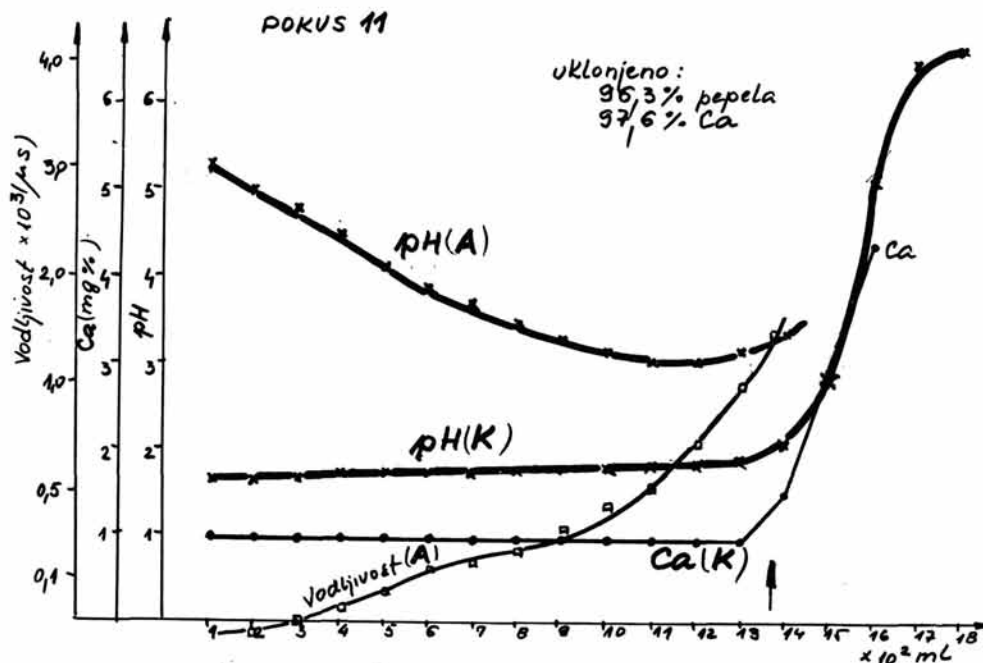


(K o r a č, 1985). Tada je ta količina kationski izmijenjene sirutke propuštena kroz kolonu s anionskim izmjenjivačima, uz praćenje pH vrijednosti, električne vodljivosti, te količine suhe tvari na svakih 100 ml propuštene sirutke.

U nativnoj i demineraliziranoj sirutki određena je količina suhe tvari, proteina, laktoze, pepela, kalcija i mlječne kiseline.







Dijagrami 1—12. Kretanje vrijednosti pH, električne vodljivosti i količine kalcija tijekom kationske (K) i anionske (A) izmjene sirutke  
Fig. 1—12. Variation pH value, Electrical Conductivity and Quantity of Calcium During Cationic (K) and Anionic (A) Exchange of Whey



### Metode istraživanja

- Suha tvar — sušenjem na 105 °C do konstantne težine; kretanje suhe tvari pri kationskoj i anionskoj izmjeni sirutke praćeno je refraktometrijski
- Laktoza — Schoorl — Luffova metoda
- Proteini — formol titracija, upotrebom faktora za određivanje proteina sirutke  $F = 0,2425$  (Peeples i Heath, 1979)
- Pepeo — spaljivanje na 550 °C do konstantne težine
- Kiselost — titracija po Soxhlet-Henkelovoj metodi, a ‰ mliječne kiseline ( $^{\circ}\text{SH} \times 0,0225$ )
- pH vrijednost — digitalni pH-metar Knick, tip 646
- Kalcij — kompleksometrijski uz indikator kalcein
- Električna vodljivost — mjerenjem električnog otpora konduktometrom Iskra MA 5960, te izračunata vodljivost ( $\mu\text{s}$ ) (Korać, 1985).

### Rezultati rada i rasprava

Rezultate praćenja kationske i anionske izmjene sirutke prikazuju dijagrami 1—12, a rezultate analiza nativne i demineralizirane sirutke prikazuje tablica 1.

Iz dijagrama 1—12 vidi se da propuštanjem sirutke kroz kationski izmjenjivač nakon 1500—1700 ml dolazi do znatnijeg porasta pH vrijednosti i količine kalcija propuštene sirutke. Došlo je i do znatnijeg pada električne vodljivosti propuštene sirutke.

Tijekom kationske izmjene električna vodljivost sirutke kreće se oko 5000  $\mu\text{s}$ , a kada pH sirutke znatnije poraste, električna vodljivost sirutke znatnije pada, i to na vrijednosti oko 3000  $\mu\text{s}$ .

Kapacitet anionskog izmjenjivača obično je manji od kapaciteta kationskog izmjenjivača (Potgieter i sur., 1987) pa je stoga nakon propuštanja kationski izmijenjene sirutke kroz anionski izmjenjivač u nekim pokusima uzeta različita količina propuštene sirutke kao skupni uzorak za analizu demineralizirane sirutke (D). Tim načinom se kroz pokuse nastojalo doći do nekih zaključaka.

Analizom kakvoće demineralizirane sirutke (D) u pokusima (tablica 1) i izračunate količine uklonjenih mineralnih tvari i kalcija iz nativne sirutke (N) može se uočiti:

Ukoliko se količina kationski izmijenjene sirutke, kada se smatra da počinje iscrpljenje kationskog izmjenjivača (porast pH vrijednosti propuštene sirutke od 1,48—1,79 na vrijednosti 2—2,5), propusti kroz anionski izmjenjivač, ukloni se prosječno 95‰ mineralnih tvari i prosječno 96,7‰ kalcija iz sirutke (pokusi 1, 2, 3, 10, 11, 12).

Ako je propuštena kroz anionski izmjenjivač ona količina kationski izmijenjene sirutke, kada je porast pH iznosio 4, uklonjeno je 90‰ mineralnih tvari i 95‰ kalcija iz sirutke (pokus 8).

Kada je propuštena najveća količina sirutke kroz ionske izmjenjivače (pokus 7) i to količina kationski izmijenjene sirutke kada je porast pH vrijed-

nosti iznosio 6, smanjena je najmanja količina mineralnih tvari (76,2%) i najmanja količina kalcija (92,8%). To je sigurni znak proboja iona i znatnijeg iscrpljenja ionskih izmjenjivača.

Isto tako, kada je propuštena najmanja količina sirutke kroz ionske izmjenjivače (pokus 5 i 6), kada još nisu zabilježeni porast pH vrijednosti ni porast količine kalcija pri kationskoj izmjeni sirutke, uklonjena je najveća količina mineralnih tvari (oko 99%). To znači da sigurno nije počelo iscrpljenje kationskog ni anionskog izmjenjivača, što se u praksi nikada ne čini.

Pri kationskoj izmjeni nije zabilježen znatniji pad suhe tvari sirutke, nego tek pri anionskoj izmjeni. Te vrijednosti suhe tvari su, zbog refraktometrijskog određivanja, samo orijentacione i nisu unesene u dijagrame.

Iz rezultata analiza (tablica 1) ne vidi se bitna razlika u kakvoći demineralizirane sirutke, kada je kombiniran kationski izmjenjivač s različitim anionskim izmjenjivačem.

Ne vidi se ni bitna razlika kakvoće pri propuštanju sirutke kroz kolone ionskih izmjenjivača uz različita specifična opterećenja. To osobito dokazuje pokus 2 (sp. opterećenje = 5) i pokus 3 (sp. opterećenje = 20), gdje je procesom demineralizacije uz veće specifično opterećenje uklonjeno čak više mineralnih tvari, a proces je znatno kraće trajao.

Iz rezultata analiza (osim ekstremnih pokusa 5, 6 i 7 iz tablice 1) izračunate su prosječne količine suhe tvari i prosječne količine glavnih komponenta native i demineralizirane sirutke na suhu tvar i prikazane su dijagramom 13. Prema tim vrijednostima procesom demineralizacije smanjeno je prosječno 12,4% od ukupne količine suhe tvari sirutke, 2,2% od količine proteina, 94% od količine mineralnih tvari (kao pepeo), 96% od količine kalcija i 80% od količine mliječne kiseline u sirutki.

U odnosu na podatke iz literature (A p p l e x i o n, 1975; H e r v e, 1974; H e l b i g i s u r., 1978; J ö n n s o n i O l s s o n, 1981; J ö n n s o n, 1984; P o t g i e t e r i s u r., 1987) postignuta je slična kakvoća demineralizirane sirutke.

Dobivena demineralizirana sirutka je prozirno bijele boje, što je znak gubitka riboflavina sirutke, a to je uobičajena pojava pri tretmanu sirutke ionskim izmjenjivačima (H e l b i g i s u r., 1978).

### Zaključak

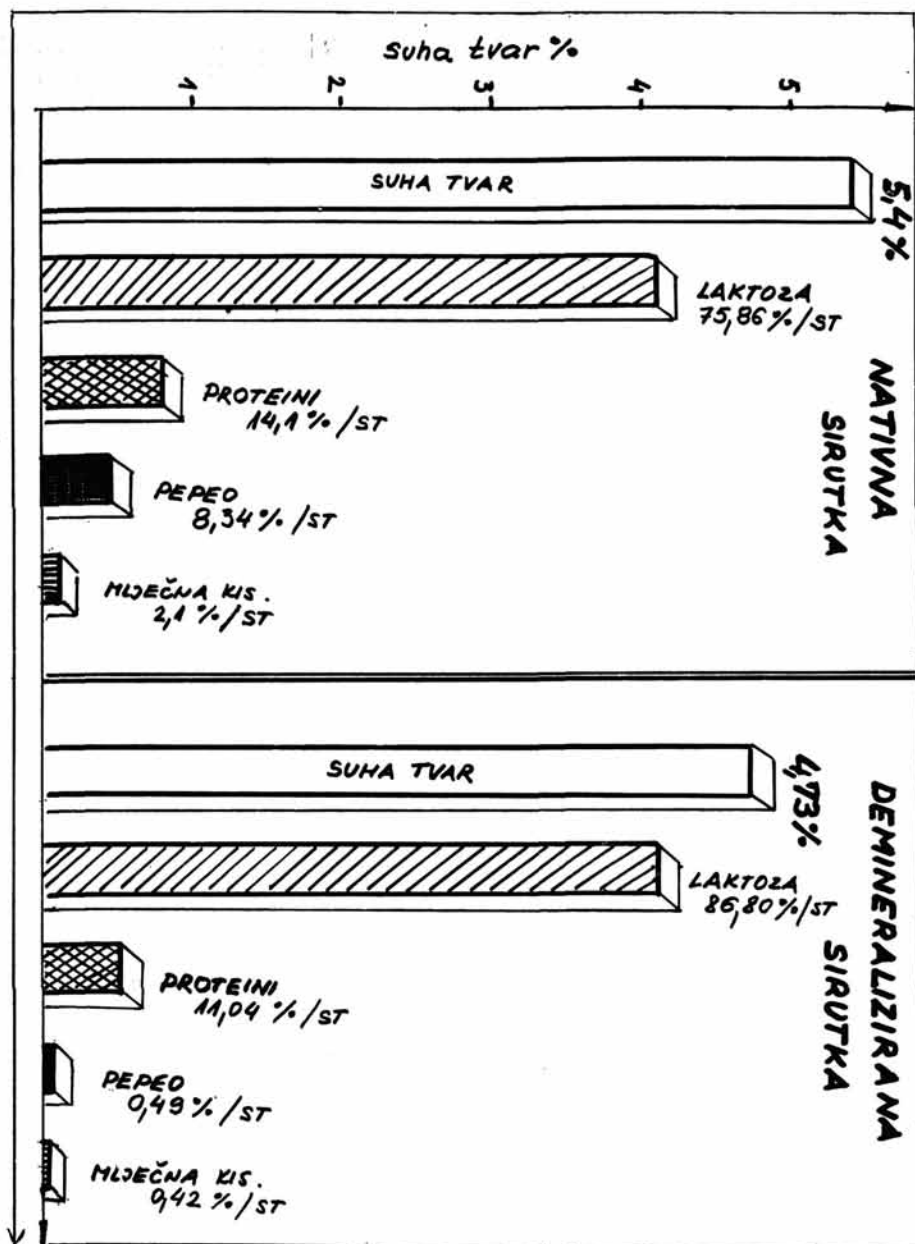
Ionskom izmjenom slatke sirutke postignuti su visoki stupanj demineralizacije (do 96,7%) i dekalifikacija sirutke (do 97,6%).

Gubitak suhe tvari sirutke značajniji je na anionskim izmjenjivačima, iako je prosječni gubitak suhe tvari zadovoljavajući (svega 12,4%). Jedino je opažen veći gubitak proteina sirutke (prosječno 22%), što je uobičajena pojava klasičnog procesa ionske izmjene sirutke.

Nije uočena bitna razlika kakvoće demineralizirane sirutke u odnosu na upotrijebljene različite anionske izmjenjivače, ni u odnosu na proces vršen uz različito specifično opterećenje. Preporuča se vršiti proces uz specifično opterećenje od 10—20 m<sup>3</sup>/h/m<sup>3</sup>.

Tablica 1.

Ionski izmjenjivači (ion exchange resins)	KASTEL-C 300 (H <sup>+</sup> )						KASTEL-C 300 (H <sup>+</sup> )					
	LEWATIT-MP, 64 (OH <sup>-</sup> )						LEWATIT-MP 64 (OH <sup>-</sup> )					
Pokusi (Experiments)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Sirutka (Milk)	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N
Spec. opt. (Flow rate) m <sup>3</sup> /h/m <sup>3</sup>	10	5	20	10	10	20	10	10	5	20	10	20
Temperatura (Temperature) (°C)	14	14	20	22	14	15	11	15	10	10	14	16
Suba tvar (Total solid) %	5,16	5,16	4,98	5,39	5,24	4,95	5,73	5,55	5,55	5,76	5,76	5,04
Proteini (Proteins) %	0,70	0,70	0,82	0,88	0,77	0,75	0,82	0,70	0,83	0,72	0,72	0,70
Pepeo % (Ash)	0,46	0,46	0,30	0,46	0,43	0,46	0,46	0,48	0,47	0,46	0,46	0,46
Kalcij (Calcium) (mg%)	47,73	47,43	41,99	47,73	38,31	47,15	40,46	44,31	43,35	40,46	40,46	42,97
Laktosa (Lactose) %	3,99	3,89	3,85	3,90	3,91	3,74	4,52	4,25	4,10	4,47	4,47	3,72
Mliječna kis. (Milk acid) %	0,14	-	0,14	0,11	0,09	0,10	0,09	0,10	0,10	0,09	0,09	0,115
Kiselost (Acidity) (pH)	5,15	4,94	5,20	6,22	6,34	5,65	6,77	6,70	6,44	6,72	6,72	6,32
Kiselost (Acidity) (°SH)	6,15	-	6,04	4,89	4,20	7,34	4,08	4,49	4,55	4,20	4,2	5,10
Vodljivost (Conductivity) (us)	2474	2474	2353	2243	2462	2623	2594	2296	2927	3200	3200	3287
	-	-	-	29,45	77,42	34,30	992	427	320	267	316	436



Dijagram 13. Prosječna količina suhe tvari (%) i glavnih komponenata (°/o/s. tv.) u nativnoj i demineraliziranoj sirutki

Fig. 13. Average Quantity of Total Solid (°/o) and Mainly Components (°/o/T.S.) in Native and Demineralized Whey

Tablica 1. (str. 265): Rezultati analiza nativne (N) i demineralizirane (D) sirutke

Table 1. Results of Analyses of Native (N) and Demineralized (D) Whey

## Literatura

- APPLEXION: »Recherches et applications industrielles d'échangeurs d'ions« Paris, 1975.
- CRAIG, T. W. (1978): »Dairy Derived Food Ingredients — Functional and Nutritional Considerations«, *Y. of Dairy Sci.* **62** (10), 1695—1702.
- DEBEKE, R. (1972): »Assesment of Certain Ion-Exchange Resins for the Demineralization of Cheese Whey«, *Netherland's Milk and Dairy Journal*, **26**, 155—167.
- DELANEY, R. (1976): »Demineralization of Whey«, *The Australian Journal of Dairy Techn.* **31**, 12—17.
- HERVE, D. (1974): »Whey Treatment by Ion-Exchange Resins«, *Process Biochemistry* (3—4), 16—17.
- HELBIG, N. B., CHAN, S. Y., NAKAI, S. and RICHARDS, S. F. (1978): »An Anion Exchange Resin Treatment for Improving Taste of Cottage Cheese Whey«, *J. of Food Science*, **43**, 1714—1719.
- HOULDSWORTH, D. W. (1980): »Demineralization of Whey by Means of Ion Exchange and Electrodialysis«, *J. of the Soc. of Dairy Techn.*, **33** (2) 45—51.
- JÖNSSON, A. and OLSSON, L. E. (1981): »The SMR-process a New Exchange Process to Demineralize Cheese Whey«, *Milchwissenschaft*, **36** (8), 482—485.
- JÖNSSON, H. (1984): »Demineralization of Cheese Whey the SMR Process«, *Scandinavian J. of Dairy techn. and Know-How*, (1), august, 96—101.
- KORAČ, T.: »Tehnologija vode za potrebe industrije«. Udruženje za tehnologiju vode, Beograd, 1985., 227 i 369.
- KOSIKOWSKI, F. W. (1979): »Whey Utilization and Whey Product«. *J. of Dairy Sci.* **62** (7), 1149—1160.
- MARSHALL, K. R. (1976): »The Use of Cation Exchange in the Production of Traditional Lactalbumin from Cheddar Cheese Whey«, *N. 2. J. of Dairy Sci. and Techn.* (11) 69—70.
- MEADE, R. E. and CLARY, P. D. (1949): »Method of Making Novel Product from Whey«, U. S. Patent. 2, 465, 906.
- MIJATOVIĆ, I., KONDOR, Z. i PERAKOVIĆ, K. (1987): »Demineralizacija sirutke ionskim izmjenjivačima« XXV Seminar za mljekarsku industriju, Lovran
- MIJATOVIĆ, I., KONDOR, Z. i PERAKOVIĆ, K. (1986): »Demineralizacija sirutke ionskim izmjenjivačima« XXIV Seminar za mljekarsku industriju, Opatija.
- MODLER, H. W. (1985): »Modification of Lactose and Product Containing Whey Proteins«, *J. of Dairy Sci.*, **68** (9), 2206—2213.
- PARRIS, F. W., SHARPES, P. M., HOAGLAND, P. D., WOYCHIK, J. H.: (1979): »Demineralization of Cheddar Whey Ultrafiltrate with Thermally Regenerable Ion-Exchange Resin«, *J. of Food Science*, **44** (1—2), 555—557.
- POTGIETER, A. P., MOSTERT, J. F. and DOWNES, E. H. (1987): »Demineralization of Cheese Whey Using an Amonium Bicarbonate Process«. *N. 2 J. of Dairy Sci. and Techn.* **22** ("), 111—121.
- PRITZWALD-STEIGMANN, B. F. (1986): »Lactose and Some of Its Derivates« *J. of the Soc. of D. Techn.* **39** (3) 91—97.
- PEEPLES, M. L. and HEATH, G. L.: »Use of Protein-Formal Titration Relationships for Estimating Ratios of Skimmilk and Whey Solids in Frozen Dairy Desserts« *J. o Food Sci.*, **44** (1—2).
- RYDER, D. N. (1980): »Economic Consideration of Whey Processing«. *J. of the Soc. of Dairy Techn.* **33** (2), 73—77.
- SURAZYSKI, A., POZNANSKI, S., BUDSLAWSKI, J. and POLKOWSKA, A. (1969): »Direct Production of Lactic Acid from Whey Using Ion-Exchange Process«, *Milchwissenschaft*, **24** (6), 352—354.