

Ultrafiltracija sirutke* (Ultrafiltration of Whey)

Mr. Ljubica TRATNIK, dr. Ljerka KRŠEV, doc., Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Zagreb

Stručni rad -- Professional Paper

UDK: 637.344

Prispjelo: 15. 4. 1986.

Sažetak

Upotreba ultrafiltracije za tretman sirutke raste u mljekarskoj industriji u svijetu, zahvaljujući napretku same membranske tehnologije i boljem poznavanju ponašanja komponenata sirutke.

Predtretman sirutke, bilo zagrijavanjem sa ili bez pH naravnivanja, bilo mijenjanjem ionske jakosti, bilo predfiltracijom, ima veliki utjecaj na permeacijski tok kroz membranu.

Predkoncentracija sirutke poboljšava također izvedbu ultrafiltracije.

Predtretman sirutke ne utječe samo na protok permeata, nego i na sastav i svojstva koncentrata bjelančevina sirutke.

Summary

Utilization of ultrafiltration for the treatment of whey is increasing in the world dairy industry, due to the progress made in membrane technology itself and a better knowledge of the behaviour of whey components. Pretreatment of whey either by heating accompanied or not with pH adjustment or by ionic streight regulation or by prefiltration has the greatest effect on permeation rate.

Preconcentration of whey also improves performances of ultrafiltration equipment.

The pre-treatment not only affects the permeate flux but also the composition and properties of the whey protein concentrate.

Ultrafiltracija sirutke je tlačni proces filtracije kroz polupropusnu membranu sa promjerom pora od $0,001 \mu\text{m}$ — $0,02 \mu\text{m}$ (Schaegis, 1984).

Ultrafiltracijom sirutke odvajaju se laktosa, mineralne tvari, neproteinski dušik, vitamini, slobodne aminokiseline i nešto mlječne kiseline (permeat), u svrhu dobivanja koncentrata bjelančevina sirutke (retentat) (Delaney i sur., 1974; Carić, 1985).

Zanimljivo je napomenuti (Carić, 1985) da su japanski autori u najnovijim istraživanjima ustanovili da elementi u tragovima iz sirutke (Fe, Zn, Mn i dijelom Cu) ostaju u koncentratu, što je vjerojatno posljedica veze tih iona sa makromolekularnim tvarima u sustavu.

* Referat održan na XXIV Seminaru za mljekarsku industriju, Opatija, 1986.

Međutim, u praksi se nikad ne postiže 100% zadržavanje bjelančevina ni 100% propuštanje navedenih tvari. Danas su u upotrebi membrane za ultrafiltraciju s teoretskim zadržavanjem bjelančevina više od 98% i manje od 10% zadržavanja lakoze. Na taj način može se dobiti koncentrat sa do 80% bjelančevina na suhu tvar, variranjem faktora koncentracije sirutke do 40 puta, ukoliko se koncentrat ne ispere vodom — dijafiltracija (Sourirajan, 1977).

Prema rezultatima u tablici 1, teoretske vrijednosti bjelančevina za 80, 90 i 95% volumne redukcije sirutke pri ultrafiltraciji, iznosile bi 36, 53 i 69% bjelančevina na suhu tvar; pokusne vrijednosti su bile 30, 42 i 55%.

Tablica 1. Tipičan sastav UF koncentrata bjelančevina sirutke

**Table 1. Typical Composition of Whey Protein Concentrates From Ultrafiltration
(Mc Donough i sur., 1974)**

Frakcije Fraction	% Uklonjene vode — Volumna redukcija % Water Removed — Volume Reduction			
	0	80	90	95
Suha tvar				
Total Solids	6,60	9,50	13,00	18,00
Laktoza				
Lactose	4,80	5,50	5,60	5,80
Bjelančevine				
Proteins	0,67	2,85	5,50	9,54
Pepeo				
Ash	0,74	0,79	0,77	0,75

Jedan od nedostataka procesa ultrafiltracije je što se, osim bjelančevina sirutke, koncentriraju masti i bakterije. Masni sadržaj može oštetiti funkcionalna svojstva bjelančevina, npr. svojstvo tučenja i pjenjenja (Mc Donough i sur., 1974; De Boer i sur., 1977; Ryder, 1980) što se može poboljšati centrifugiranjem koncentrata bjelančevina sirutke (Cooney i sur., 1973). Von Bockelmann i sur. (1975) pratili su porast bakterija ovisno o temperaturi i vremenu ultrafiltracije i utjecaj postupka na topivost bjelančevina sirutke.

Autori iznose da sirutka može biti tretirana za 20 sati kod 10 °C, bez promjena mikrobiološkog rasta ili fizikalnih promjena bjelančevina sirutke. Kod 20 °C postupak je ograničen na 10 sati, a kod 40 °C na 1 sat iz mikrobioloških razloga; topivost bjelančevina sirutke nešto opada, ukoliko se postupak produži na 40 °C.

Zbog mikrobiološke pokvarljivosti naročito slatke sirutke, potrebno je prije postupka ultrafiltracije pasterizirati sirutku. Međutim, zbog toplinski labilnih bjelančevina sirutke postoji ograničenje temperature i trajanja toplinskog postupka. Da bi se sirutka klarificirala i iz nje uklonile bakterije, Piot

i sur. (1984) su vršili pokuse mikrofiltracije sirutke sa polimernim membranama — Nucleopore i Rhone Poulenc, te mineralnim — Sfec membranama. Dobili su zadovoljavajuće rezultate što se tiče uklanjanja bakterija i masti (to prikazuje tablica 2), ali nije postignuta dovoljna permeabilnost bjelančevina sirutke (manje od 80%, a zahtjeva se više od 90%).

Tablica 2. Količina masti i bakterijskih stanica početne sirutke i mikrofiltrata**Table 2. Content of Fat and Bacterial Count of Native Whey and Microfiltrates**

(Piot i sur., 1984)

	Mast Fat (g/l)	Ukupne bakterije Total Count Bacteria No/ml	Koliformne bakterije Coliform Bacteria (No/ml)
Sirutka Whey	1,18	$20 \cdot 10^6$	1500
Mikrofiltrat Microfiltrates	0,50	230	< 1

Iako su gubici bjelančevina sirutke mali, mikrofiltracijom se postiže odvajanje ostataka globula masti, lipoproteina i sitnog gruša kazeina koji mogu stvoriti polarizacioni sloj u toku procesa ultrafiltracije. Tako je povećan protok za 30% u odnosu na netretiranu sirutku (Piot i sur., 1984).

Koncentrati bjelančevina sirutke dobiveni ultrafiltracijom imaju široku primjenu u prehrabrenoj industriji — mljekarskoj, pekarskoj, mesnoj, konditorskoj, industriji napitaka, te dječje i dijetetske hrane.

Najčešće se proizvode koncentrati bjelančevina sirutke (KSP) sa 35 — 37% bjelančevina na suhu tvar, kao zamjena za obrano mlijeko (Mc Donough i sur., 1971. i 1976; De Boer i sur., 1977; Goudedranche i sur., 1976; Kosikowski, 1979).

Sastav takvog raspršivanjem sušenog KSP dobivenog ultrafiltracijom (Mc Donough i sur., 1976) sličan je sastavu obranog mlijeka u prahu (OPM), što se vidi iz tablice 3. Jedino je mast u KSP odvojena.

Isti autori iznose da je koncentrat bjelančevina sirutke bogati izvor vitamina i aminokiselina. Već je dobro poznata činjenica da su biološka vrijednost (BV), odnos efikasnosti bjelančevina (PER) i neto iskoristivost bjelančevina (NPU) znatno veći za bjelančevine sirutke nego za kazein, (Forsum, 1979; Thomas i Reyes, 1980). Koncentrati bjelančevina sirutke dobiveni ultrafiltracijom najbolje su probavljivi od svih ostalih proizvoda sirutke (Porter, 1978).

Mnogi autori spominju da treba ispirati laktozu i mineralne tvari iz koncentrata, ukoliko se želi dobiti koncentrat bjelančevina sirutke sa 65% i više bjelančevina na suhu tvar. To se postiže dodatkom vode tijekom ultrafiltracije — dijafiltracija.

Dijafiltracija može početi kod različite koncentracije bjelančevina, i to između 3 — 14% bjelančevina u tekućem koncentratu sirutke. Međutim, De

Tablica 3. Sastav obranog mlijeka u prahu (OPM) i koncentrata sirutkinih bjelančevina (KSP) kiselci i slatke sirutke**Table 3. Composition of Non-Fat-Dry-Milk (NDM) and Whey Protein Concentrate (WPC) From Acid and Sweet Whey**

(Mc Donough i sur., 1986)

Sastojci (%) Component (%)	OPM NDM	KSP WPC	
		Kiseli Acid	Slatki Sweet
Laktoza Lactose	51,6	48,2	50,2
Bjelančevine Proteins	35,8	25,2	35,7
Mast Fat	0,7	1,0	1,0
Pepeo Ash	7,9	7,5	7,3
Titracionalna kiselost kao mlječna kiselina Titritable Acidity as Lactic Acid	1,0	6,1	1,8
Vлага Moisture	4,0	3,2	3,6

Danske Sukkerbabrikker (DDS) preporučuje da dijafiltracija počne kod oko 6,5% (Sourirajan, 1977), dok su Mc Donough i sur. (1971) i De Boer i sur. (1977) počeli dijafiltraciju kod 7—8% bjelančevina u tekućem koncentratu sa oko 20% suhe tvari. Tako se dobiva visoko proteinski koncentrat sirutke sa znatno manjim postotkom laktoze i mineralnih tvari, što proširuje primjenu KSP na mnoge proizvode za ljudsku upotrebu.

Prosječni sastav jednog raspršivanjem sušenog dijafiltriranog KSP je: 89% bjelančevina, 5% laktoze, 2,3% pepela, 1,7% masti i 2% vlagе (De Laney i sur., 1974).

Ultrafiltracija sirutke je složenija od ultrafiltracije mlijeka, prvenstveno zbog heterogenog sastava, nestabilnosti i mogućnosti reakcije elemenata sirutke sa membranom, što uzrokuje začepljenje membrane (Ostojić, 1983).

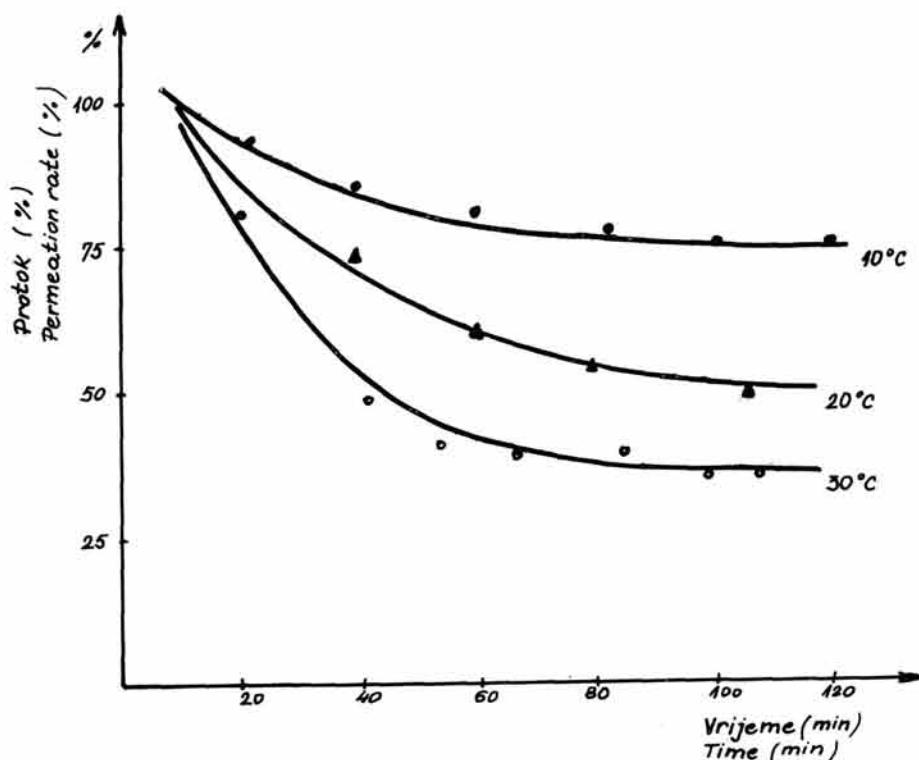
Pri ultrafiltraciji makromolekularnih otopina, permeacijski tok ovisi o svojstvima polarizacionog sloja (debljini, čvrstoći i prirodnom sastavu). Kod sirutke ta je dinamična membrana, nastala u toku ultrafiltracije, sastavljena od nagomilanih mikroorganizama, minornih kazeina, lipoproteinskog kompleksa, precipitata minerala i danaturiranih bjelančevina sirutke (uglavnom najviše toplinski senzibilnog gama-globulina), duž efektivne membrane (Mabois, 1980).

Brzina filtracije u funkciji radnih pritisaka pokazuje da je svakako važno uzeti u obzir utjecaj te adsorpcije na otpor membrane prema prolazu tekućine (Baklouti i sur., 1984).

Mnogi autori istraživali su učinak različitih predtretmana i tretmana ultrafiltracije sirutke, kako bi se poboljšao permeacijski tok kroz membranu — veće efikasnosti postupka.

Kod ultrafiltracije prijenos tvari kroz membranu ovisi o mnogim parametrima, svojstvima i prirodi membrane i otopine koja se tretira, te uvjetima postupka (Baklouti i sur., 1984).

Unutar pora membrane se za vrijeme ultrafiltracije sirutke, nalazi permeat koji je vrlo nestabilan, jer se na temperaturi višoj od 20°C javlja precipitacija kalcija koji začepljuje membrane i smanjuje permeacijski tok (slika 1).



Slika 1. Prikaz pada protoka u postocima

Figure 1. Showing Decrease of Permeation Rate in Percentage
(Maubois, 1980)

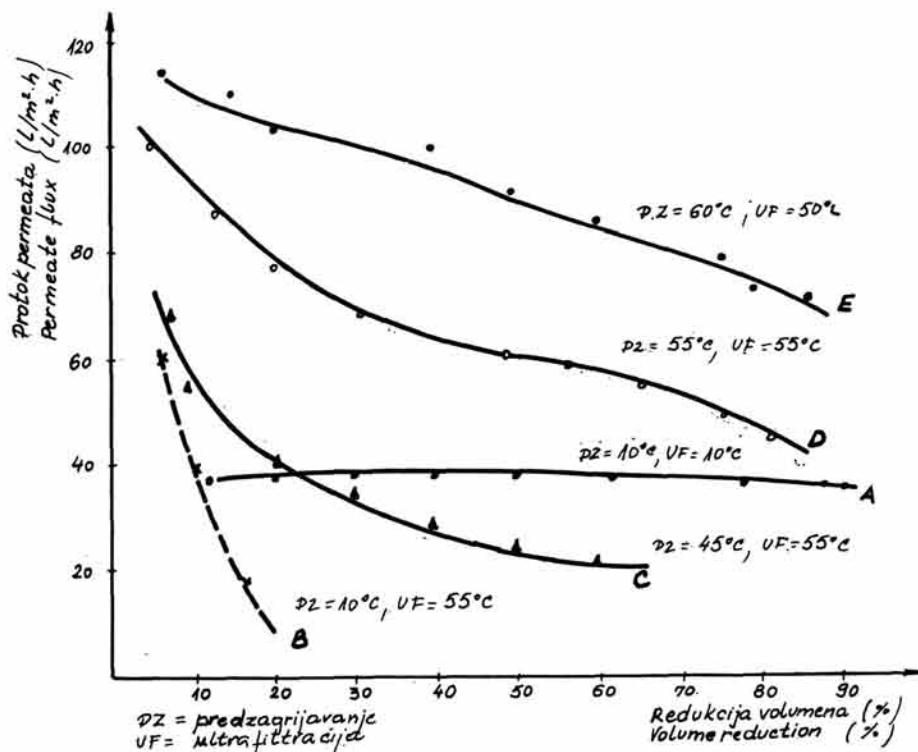
Precipitacija se ne javlja u sirutki zbog zaštitnog učinka bjelančevina sirutke u koncentraciji višoj od 0,7%, ali se javlja neposredno u porama membrane (kroz koje prolazi permeat — bez bjelančevina sirutke).

Svaki predtretman koji šteti topivosti fosfokalcijskih soli ili količini tih soli, poboljšat će permeacijski tok, kao npr. dodatak 0,2% Na-citrata ili djelomična demineralizacija sirutke (Maubois, 1980).

Najveći permeacijski tok bit će postignut ako se ukloni 40% topivog kalcija (Brule i sur., 1978).

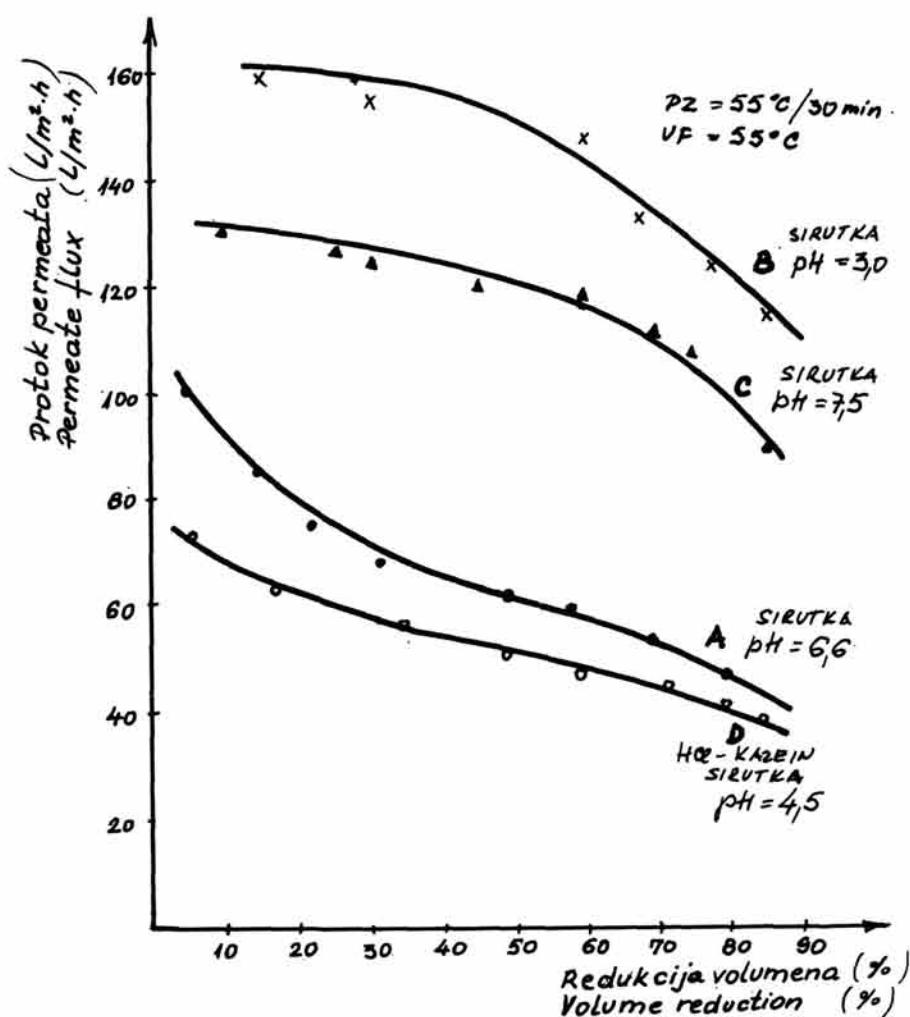
Permeacijski tok ovisi o *tipu sirutke* koja se ultrafiltrira. Pri ultrafiltraciji kisele sirutke uzrok začepljenja membrana su uglavnom bjelančevine, a pri ultrafiltraciji slatke sirutke uzrok je uglavnom Ca-fosfat (Hiddink i sur., 1981).

Isti autori iznose utjecaj predzagrijavanja na protok permeata sirutke ($1/m^2 \cdot h$) (slika 2) i utjecaj pH na protok permeata sirutke (slika 3) u funkciji redukcije volumena ultrafiltracijom.



Slika 2. Utjecaj predzagrijavanja na UF protok permeata (ST = 5,5%)
Figure 2. Effect of pre-Heating on the Ultrafiltration Permeate Flux of Whey
(TS = 5,5%)

(Hiddink i sur., 1981)



Slika 3. Utjecaj pH na UF protok permeata sirutke (ST = 5,5%)

Figure 3. Effect of pH on the Ultrafiltration Permeate Flux of Whey (TS = 5,5%)
 (Hiddink i sur., 1981)

Nastavak u broju 10/86.