

KRISTALIZACIJA LAKTOZE I PROIZVODNJA LAKTOALBUMINA IZ DEMINERALIZIRANE SIRUTKE*

Dr. Ivan BALZER, Marjan RYBAK, dipl. inž., Prehrambeno-tehnološki
institut — Zagreb

Sažetak

Demineralizacija sirutke provedena je kationskim i anionskim ionskim izmjenji-vačima tipa Zerolit, a njezino uparavanje pod vakuumom (20 mm Ha) na temperatur 40—50°C. Kristalizacija laktoze iz koncentrirane demiralizirane sirutke (60—65% s. t.) i provođenja beta laktoze u nehigroskopnu alfa laktozu (kristalizira s jednom molekulom vode) izvršena je na temperaturi 30°C i potom na 15° i 5°C. Iz osam litara slatke sirutke kristalizacijom je dobiveno 290 g (3,7%) laktoze i 94 g (1,2%) demineralizirane i djelomično delaktozirane sirutke sa 65% laktoze i 30% proteina.

Uvod

Nema tome dugo kako je sirutka bila smatrana kao otpadni produkt, no danas je to mišljenje u potpunosti izmijenjeno. Posebno značenje i važnost sirutki daje se u USA gdje je 1971. godine formiran »Institut za sirutku« sa zadatkom da organizira industrijsku preradu te važne sirovine.

Produkti sirutke, laktoza, laktoalbumin i demineralizirana sirutka koriste se pretežno u prehrambenoj i farmaceutskoj industriji u pripravi niza proizvoda: kruha i slastica, dječje i dijetetske hrane, sladoleda i drugih smrznutih deserata, juha, soseva, pjena i nadjeva, napitaka, kao stočna hrana, u farmaceutskoj industriji u izradi pilula, kao vezivo za peletiranje i dr (Jelen 1979).

Količina prerađene sirutke u proizvode veće ekonomske vrijednosti, rast iz godine u godinu. Prema podacima FAO (Delaney 1979) od sveukupno proizvedene sirutke (1975 godine) prerađeno je 66% u Engleskoj, 99% u Holandiji i 56% u USA. Prema istim podacima količina proizvedene sirutke bila je u Jugoslaviji te godine 800.000 tona, no podataka o korištenju sirutke za neke druge proizvode, nema.

Prema jednoj ne sasvim preciznoj anketi koju smo proveli u 1980. godini, sveukupne potrebe jugoslavenske industrije na produktima iz sirutke iznose laktoza 700 tona/godina, demineralizirana sirutka 1000 tona/godina. Farmaceutska i prehrambena industrija, glavni potrošači produkata iz sirutke, ali mentalno su svoje potrebe nažalost isključivo iz uvoza, jer se prerada sirutke u zemlji navodno nije mogla rentirati.

Pretežni dio proizvodnih troškova u preradi sirutke odnosi se na toplinsku energiju i oni će biti limitirajući faktor u rentabilnosti poslovanja.

Sa stanovišta nacionalno-ekonomske, pa i stabilizacione politike, korištenje sirutke za produkte veće ekonomske vrijednosti, mora biti opravdano bez obzira na poteškoće koje se javljaju pri osvajanju novih proizvoda, pa i proizvoda iz sirutke.

Prerada sirutke u laktozu, demineraliziranu sirutku i laktoalbumine sastoji se iz niza u principu vrlo jednostavnih fizikalno-kemijskih operacija,

* Referat priređen za XIX Seminar za mljekarsku industriju, na Prehrambeno biotehnološkom fakultetu u Zagrebu, 5. i 6. II. 1981.

to su: demineralizacija pomoću ionskih izmjenjivača ili elektrodializom, kristalizacija laktoze kod definiranih temperaturnih uvjeta, centrifugiranje i uparavanje. Svi ti navedeni procesi ne bi trebali predstavljati veće tehnološke probleme.

Osušena sirutka ima relativno visok sadržaj mineralnih tvari (8—9%) ali se njihova koncentracija mijenja od uzorka do uzorka (Peterson i dr. 1979): P^o/o (0,93—1,39) prosjek 1,22, K^o/o (1,4—5,17) prosjek 3,22, Ca^o/o (0,39—0,95) prosjek 0,66, Mg^o/o (0,08—0,19) prosjek 0,15 i Na^o/o (0,40—2,77) prosjek 1,40. Da bi se mogla provesti kristalizacija laktoze i dobiti kvalitetni proteinski koncentrat sirutka se mora demineralizirati, jer mineralija, posebno kalcij i fosfati inhibiraju kristalizaciju laktoze i utječu na kvalitetu proteina.

Demineralizacija sirutke provodi se: elektrodializom, ionskim izmjenjivačima, reverznom osmozom, ultrafiltracijom i gelfiltracijom. Proces proizvodnje laktoalbumina reverznom osmozom i ultrafiltracijom koriste se vrlo mnogo, no samo prva dva postupka našla su tehnološku primjenu u proizvodnji laktoze i laktoalbumina.

Princip demineralizacije sirutke elektrodializom prikazan je na slici 1, a kolone s ionskim izmjenjivačima (kationske i anionske koje su bile korištene u našim istraživanjima) na slici 2.

Kemijski procesi koji se vrše na kolonama s ionskim izmjenjivačima jesu slijedeći:



Regeneracija se ionskih izmjenjivača (smola) provodi kiselinama odnosno lužinama.



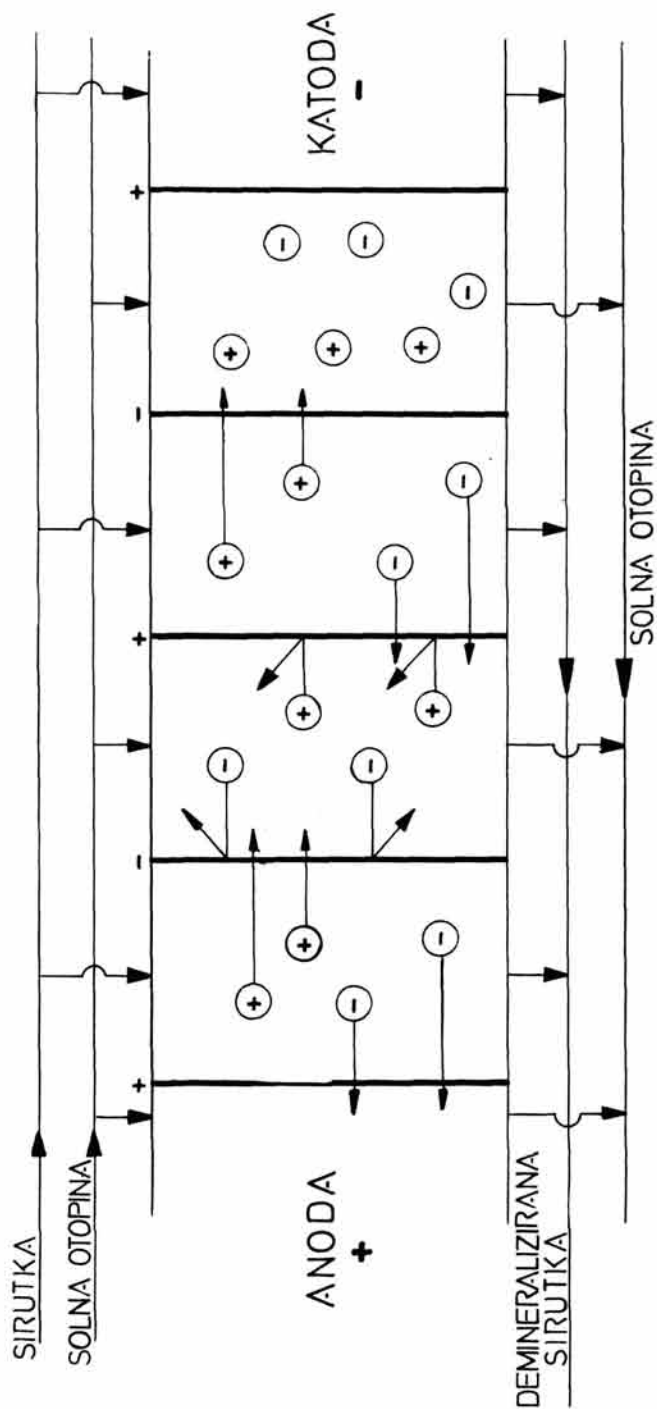
R = ionski izmjenjivač
 K⁺ = kation
 A⁻ = anion

Investicije za postrojenje za demineralizaciju ionskim izmjenjivačima niže su nego za bilo koje postrojenje, ali su zato pogonski troškovi, posebno troškovi regeneracije visoki. Takvo se postrojenje može proizvesti u zemlji relativno jeftino, ali su ionske smole, za demineralizaciju sirutke, inozemne provenijencije. Vodene otopine koje nastaju nakon regeneracije kolona moraju se prije upuštanja u vodene recipijente pročititi što predstavlja daljnja financijska opterećenja.

VLASTITA ISTRAŽIVANJA

Materijal i metodika rada

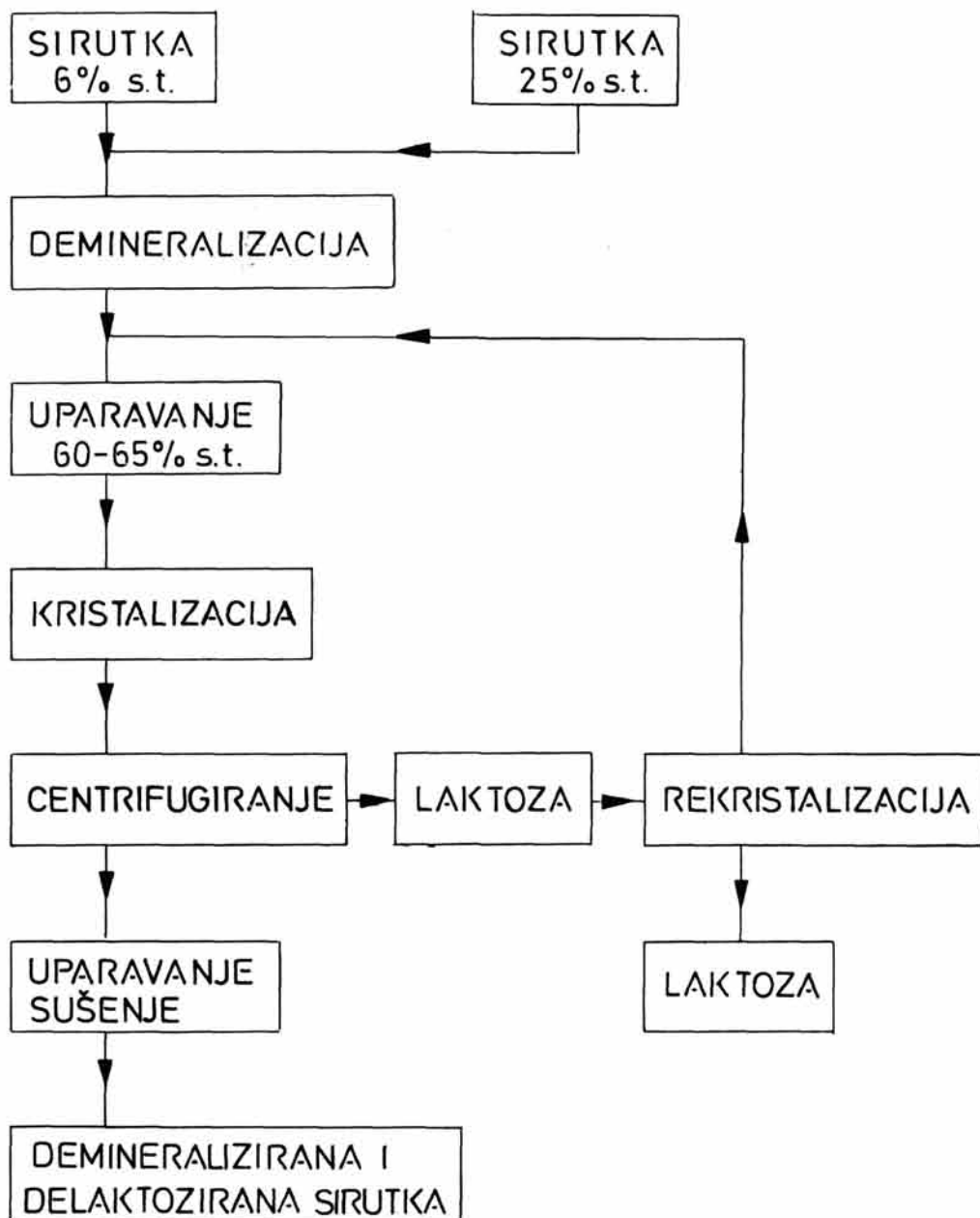
Slatka je sirutka dobivena iz pogona proizvodnje sira Sirela — Bjelovar i sadržavala je 5,7% suhe tvari, a pH je iznosio 6,4. Demineralizacija sirutke provedena je kiselim kationskim izmjenjivačima Zerolit — 225 kapacitet 2



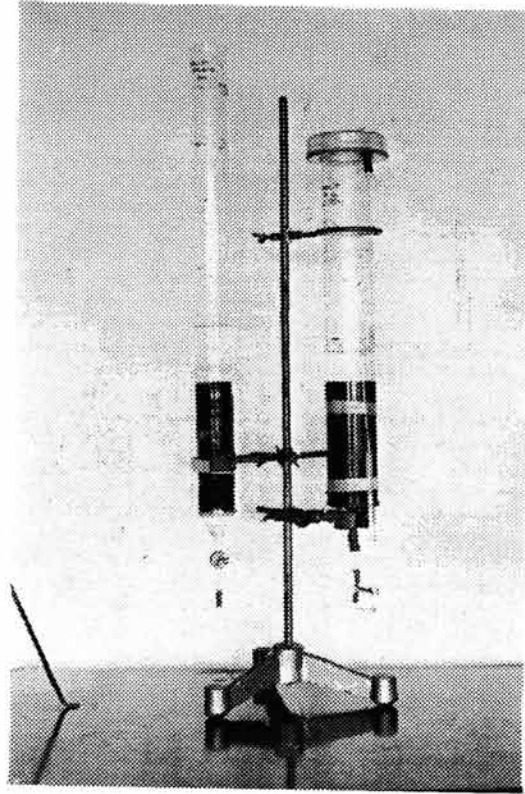
Slika 1. DEMINERALIZACIJA SIRUTKE ELEKTRODIALIZOM (princip)

A (Anoda) pozitivno nabijena elektroda
 B (Katoda) negativno nabijena elektroda

⊕ KATIONI ⊖ ANIONI



Slika 2. KRISTALIZACIJA LAKTOZE I PROIZVODNJA DEMINERALIZIRANE SIRUTKE (LAKTOALBUMINA) IZ SIRUTKE



Aparat za demineralizaciju sirutke ionskim izmjenjivačima

gequiv/l i jako baznim anionskim izmjenjivačem Zerolit FF (ip) kapaciteta 1,2 gequiv/l. Regeneracija kationskog izmjenjivača provedena je s 3 i 7% HCl/1 smole, a anionskog s cca 3 i 3% NaOH/1 smole. Brzina protoka sirutke cca 25 l/sat/1 smole. Trajanje regeneracije 20 minuta.

Uparavanje demineralizirane sirutke provedeno je na vacuum uparivaču Rotavapor R — Büchi na temperaturi 48—50° C, kod tlaka 20 mm HGJ (26,2 bara). Kristalizirana laktoza odvojena je od proteinskog koncentrata centrifugiranjem na centrifugi MSE, High speed 18 kod 12.000 o/min. Upareni proteinski koncentrat sušen je u liofilizatoru pod vakuumom na temperaturi —100 C.

Rezultati i diskusija

Sirutka (8 l) filtrirana preko vatenog filtera bila je demineralizirana u staklenoj (plastičnoj) koloni (Ø 50, 500 mm, odnosno Ø 70, 500 mm) punjenoj s cca 500 ml kationskog odnosno anionskog izmjenjivača. Količina protoka provedena je prema uputama proizvođača smola oko 20 l/sat.

Demineralizirana je sirutka stavljena, po cca 1,5 l, u staklenu posudu od 2 litre i uparavana u rotavaporu na temperaturi 48—50° C i vakuuma od 20 mm Hg, do cca 60—65% suhe tvari (volumen cca 800 ml), pa je upareni kon-

centrat ostavljen na temperaturi od 30° C, radi kristalizacije šećera (laktoze). Da bi se dobila maksimalna količina kristala kristalizacija je laktoze provedena u dva stepena. Najprije je otopina bila ohlađena na 30° C i tamo držana 18 sati, a potom je temperatura spuštена na 18° i zatim radi što većeg iskorištenja na laktozi na 5° C. Temperatura od 30° C najpovoljnija je za mutaciju (mutarotacija) beta laktoze u alfa laktozu. Alfa laktoza $[\alpha]_D^{25} = 83,5$ (52,3°) razlikuje se od beta laktoze $[\alpha]_D^{25} = 34,2$ (53,6°) samo sterijskim položajem OH skupine na C-1 atomu glukopiranoze i sposobnošću zakretanja ravnine polariziranog svjetla. Alfa laktoza kristalizira s jednom molekulom vode i čini je nehigroskopnom. Ako se proces hlađenja otopine laktoze provede suviše brzo, tada je prelaz beta laktoze u alfa laktozu nepoptun, a dobiveni produkt je higroskopan. Taj će se proces javljati i u produkciji sirutke u prahu ukoliko se ne podesi temperaturni režim tako, da bude omogućeno stvaranje alfa laktoze. Kod kristalizacije laktoze treba voditi računa još i o tome da se temperatura otopine ne digne iznad 93° C jer će kod te temperature sva laktoza biti u formi beta laktoze. Bezvodna beta laktoza s vremenom stvara čvrste, vrlo krute nakupine, koje se teško usitnjuje. Kada su kristali laktoze u otopini bili ostavljeni dulje vremena na kristalizaciji kod povoljnih temperatura, smanjio se broj sitnih kristala a povećao broj velikih koji se odlikuju većom kemijskom čistoćom (proces samopročišćavanja). Količina laktoze koja je dobivena iz osam litara sirutke iznosila je 290 g (3,7%). Rekristalizacijom je dobivena čista laktoza.

Topivost laktoze u vodi zavisno o temperaturi prikazana je na donjoj tablici:

100 g zasićene vodene otopine laktoze sadrži kod:

t°C	0°	15°	25°	49°	74°	89°
laktoze	10,6	14,5	17,8	29,8	46,3	58,2

Proteinski je koncentrat nakon odvajanja laktoze centrifugiranjem uparen u vakuumu do cca 80% suhe tvari i potom liofiliziran, u vakuumu na temperaturi od cca -10° C. Dobiveni proteinski koncentrat 94 g (1,2%) sadržavao je 65% laktoze i oko 30% proteina, laktoalbumina.

Kod uparavanja sirutke vrlo intenzivno početno pjenjenje, uspješno smo mogli izbjeći dodatkom najmanjih količina silikonskog ulja (antifoam). Te dodane količine koliko smo mogli do sada konstatirati, nisu utjecale na kristalizaciju laktoze niti na kvalitetu laktoalbumina.

Demineralizirana je sirutka prema normativima farmaceutske industrije produkt iz kojeg je eliminirano 90% soli, a sadrži: 13% proteina, (Nx6,38), 78—82% laktoze, najviše 1% masti, mineralija do 1% i vlage 3%, pH (1+19) oko 6,6, a sadržaj rezidua pesticida i teških metala prema Pravilniku. Mikrobiološki zahtjevi kvalitete su vrlo rigorozni: Ukupni broj bakterija: u 1 g najviše 10.000, koliformne, sulfitoreducirajuće, B. proteus sp. i Beta hemolitičke sp. u 0,1 g odsutne.

Salmonela sp. u 50 g odsutne, a vegetabilne spore u 1 g najviše 100.

Laktoalbumin mora sadržavati: proteina (Nx6,38) 38—42%, laktoze (anhidr.) oko 50%, masti 2—3%, mineralnih tvari 2—3%, vlage do 4% i pH (1+19) 6,8.

Laktoza — prehrambena kvaliteta mora imati slijedeće karakteristike: bijeli do žučkasto-bijeli prah, prijatna mirisa i slabo slatka okusa. Sadrži laktoze 99,7%, pepela do 0,05%, proteina manje od 0,15%, vlage manje od

0,1%. Mikrobiološki zahtjevi: ukupni broj bakterija u 1 g najviše 5.000, koliformne bakterije u 0,1 g odsutne, E. coli u 10 g odsutne, Salmonela sp. u 25 g odsutne.

Na osnovu prosječnog kemijskog sastava sirutke: laktoza 4,9%, protein 0,9%, mast 0,1—0,3%, pepeo 0,5%, godišnja produkcija mljekare kapaciteta 100.000 l koja proizvodi sir na produktima sirutke mogla bi biti:

Laktoza: 100.000 x 0,049 x 0,5 x 300	725 ton:
i	
laktoalbumina: 1.000.000 x 0,009 x 2 x 0,7 x 300	412 ton:
	<u>1.147 ton:</u>
odnosno demineralizirana sirutka:	
100.000 x 0,058 x 0,7 x 300	1.218 ton:

Summary

The authors describe the process of lactose production from demineralized whey using ion exchangers type Zerolyt, and subsequent drying under vacuum, at the temperature of 48 to 50°C.

Literatura

1. DELANEY F. A. M., (1979): Present and projected utilization of whey, world wide Whey products conference, Minneapolis, Minnesota, October 9—10, 1972.
2. JELEN P. (1979): Industrial Whey Processing Technol. An Overview. J. Agric. Food Chem. 27, 4, 648—661.
3. PETERSON A. E., WALKER W. G., WATSON K. S. (1979): Effect of Whey Applications on chemical Properties of soils and crops, J. Agric. Foods Chem. 27, 654-658