

# PROIZVODNJA ALBUMINSKOG SIRA IZ UGUŠČENE SIRUTKE\*

Prof. dr Davor BAKOVIĆ i Ljubica TRATNIK, dipl. inž.  
Tehnološki fakultet, Zagreb

Poznata je činjenica da se u našim mljekarama sirutka koristi za ishranu stoke, rjeđe suši, a najviše propada. U zadnje vrijeme u svijetu, pa i kod nas nastoji se taj vrijedan nusproizvod (oko 6% suhe tvari) sirarske industrije što bolje iskoristiti. Uz Centry Whey postupak dobivanja sirutkinih bjelančevina zagrijavanjem i separiranjem, sve više se pojavljuju membranski postupci za odjeljivanje bjelančevina sirutke.

## Ultrafiltracija

Tekućina iz otopine manje koncentracije strujit će difuzijom kroz polupropusne membrane u tekućinu veće koncentracije dok se ne postignu iste koncentracije u obje tekućine. Ta pokretačka snaga je u prirodi poznata pod nazivom osmotski tlak. Ako primijenimo tlak na tekućinu veće koncentracije doći će do kretanja manjih molekula kroz membranu u otopinu manje koncentracije. Takav proces, nazvan reverzna osmoza, postao je izvediv tek prije desetak godina kad su otkrivene odgovarajuće membrane na bazi acetat celuloze. Kvalitet tih membrana se poboljšava još uvijek, što znači buduću svestraniju primjenu ovih procesa. Reverznu osmozu od ultrafiltracije razlikujemo po veličini molekula koje propušta membrana. Kod reverzne osmoze su to molekule molekularne težine ispod 200, a kod ultrafiltracije iznad navedene težine. Selektivna priroda ovih membrana objašnjava se apsorpcijom. Na pr. iz otopine soli, i sol i vodu apsorbira sloj membrane oko 0,2 mikrona debljine, ali vodu lakše. Tako kroz potporni sloj koji drži membranu, izlazi pročišćena voda, koja ostavlja za sobom koncentriranu otopinu soli. Ultrafiltracija navedenim membranama ipak postavlja neke zahtjeve:

1. Tekućina mora biti u području 3—8 pH,
2. Osmotski tlak otopine ne smije prijeći 30 atm., jer radni tlak treba biti znatno veći od ovoga, a najviše 100 atm., ako želimo postići odgovarajuće protoke,
3. Viskozitet ne smije biti previsok — najviše 10 cP — kako bi se omogućila dovoljna brzina protoka,
4. Otopljene tvari koje zadržava membrana ne smiju koagulirati ireverzibilno, jer bi to smanjilo propusnost.

## Sirutka

Sastav sirutke jako varira te ovisi o mlijeku — sirovini, o vrsti sira, koji se proizvodi, te o načinu vođenja tehnološkog procesa. Oko 50% suhe tvari mlijeka ostaje u sirutki. Kako nas interesira u sirutki najviše bjelančevinasti dio, iznosimo skraćeno prema Webb i dr. (1974) slijedeću tabelu:

\* Referat održan na XVI Seminaru za mljekarsku industriju, Zagreb 1978.

Frakcije	% od ukupnog prot. obranog mlijeka	Molekularna težina	Izoelektrične točke pH
1. Beta-laktoglobulin	7 — 12	36 000	5,3
2. Alfa-laktalbumin	2 — 5	14 440	4,2 — 4,5
3. Albumin krvnog seruma	0,7 — 1,3	69 000	4,7
4. Euglobulin	0,8 — 1,7	215 000	6,0
5. Pseudoglobulin	0,6 — 1,4	230 000	5,6
6. Proteoze i peptoni	2 — 6	12 000	3,3 — 3,7

Prve tri frakcije su se po ranijoj nomenklaturi nazivale laktalbumini, a pod 4 i 5 laktoglobulini. I jedni i drugi ne koaguliraju ni kiselinom ni sirilom. Oni imaju veliku prehrambenu vrijednost.

Precipitacija sirutkinih bjelančevina može se postići grijanjem sirutke (patent Rodgers i Palmer, 1966) prema McKenzie, kod čega se traži optimalna kombinacija pH, temperature i trajanja grijanja. Denaturacija se vrši postepeno i to najprije oslobađanjem dviju karboksilnih grupa, a zatim ionskim efektima dolazi do precipitacije. Drugi načini taloženja su pomoću kiseline, lužine, kloralkalija i topline. Obično se toplinski tretman kombinira s jednim od ostalih. Također se koagulacija sirutkinih proteina provodi djelovanjem kuhinjske soli. (Vasilin, 1975).

U mljekarama se sirutka obično obire separatorima kako bi se odijelile masne komponente. O mikroflori sirutke nešto je ranije pisano (Baković, 1972). Kako bi se sirutka što manje mijenjala do same prerade ili korištenja potrebno je više pažnje obratiti higijenskim uvjetima tokom proizvodnje sira, hladiti je na oko 4°C te što više skratiti vrijeme od dobivanja do prerade.

### Materijal i metodika

Sirutka je dobivena kod proizvodnje trapista i gauda sira u »Sireli« — Bjelovar. Sirutka je nakon dobivanja u Bjelovaru separirana te se tako odvojila glavna količina masti. Od momenta dobivanja do ultrafiltracije prošlo je oko 4 sata, a samo kod jednog pokusa 30 sati, ali uz držanje u hladnjači. Za svaki pokus uzeto je 40 litara sirutke.

Ultrafiltracija se provodila na DDS modulu 20 (danske proizvodnje), a ukupna površina membrana je 0,36 m<sup>2</sup> (tip 800.). Ugušćivanje se provodilo recirkulacijom tako da se nakon izlaska iz modula sirutka ponovo vraćala u posudu u kojoj je bila na početku postupka. Takvim kružnim procesom sirutka se ugustila na oko jednu desetinu početnog volumena.

Tokom ultrafiltracije pratili su se uvjeti rada, analiza sirutke prije i poslije navedenog postupka, te tekućine koja se odvajala tzv. permeata. Mjerenja, ispitivanja, analize i metode navodimo:

- Protok permeata vršio se tako da se permaet mjerio u ml/min. Mjerenje je vršeno svakih 5 do 10 min.
- Kiselogost se određivala po Soxhlet-Henkelu.
- Preračunavanje stupnja SH u mlječnu kiselinu vršilo se na osnovi 1 °SH = 0,0225 g mlječne kiseline.
- pH sirutke odredivan je pH-metrom Metrohm tip E 150 A.

- Laktoza je određivana Abbey refraktometrom, tip Officine Galileo.
- Mast je određivana po Gerberu.
- Suha tvar sirutke određivala se sušenjem na 105 °C do konstantne težine.
- Specifična težina određivala se laktodenzimetrom.
- Bjelančevine su određivane formolnom titracijom, a katkada također po Kjeldahlu (Vajić, 1963).

Kod određivanja optimalnih uvjeta koagulacije sirutkinih bjelančevina iz ugušćene sirutke, izvršeni su slijedeći pokusi:

- grijanje,
- grijanje sa 1% NaCl,
- grijanje sa 25% octenom kiselinom
- grijanje sa 2,5% kalcijevog klorida i 1,5% NaCl
- grijanje sa 10% limunskom kiselinom
- grijanje i spontano zakiseljavanje.

Količina od 500 ml ugušćene sirutke zagrijavala se u vodenoj kupelji uz povremeno miješanje. Tokom zagrijavanja mjerila se temperatura, a kod davanja kiselina pH otopine držao se u intervalu 4,6—5. Kod pojave flokula prestalo se s miješanjem, a grijanje nastavilo do potpune flokulacije. Nakon grijanja ostavljala se smjesa 30 min. kroz koje vrijeme se smjesa hladi, a flokule stabiliziraju. Cijedenjem kroz višeslojnu gazu dobila se sirutkina bjelančevina i vagalo nakon 12 i 24 sata od precipitacije.

### Rezultati i diskusija

Kod procesa ultrafiltracije ulazni pritisak se kretao između 12 i 14,2 atm., a izlazni 9 i 10,4 atm. Protok permeata se postepeno smanjivao tako da je na kraju ugušćivanja iznosio polovicu od početnog. Tokom ultrafiltracije raste % laktoze u permeatu i koncentratu kao i kiselost i temperatura. U tabeli 1 izneseni su osnovni podaci za početnu (P) i ugušćenu (U) sirutku

Tabela 1

Rezultati analiza za početnu (P) i ugušćenu (U) sirutku 3. pokusa

	I		II		III	
	P	U	P	U	P	U
Količine (l)	40	4,99	40	3,93	40	4
temp. (°C)	8	14,5	24	26	25,5	27
%SH	7,7	12,1	5,36	5,20	9	12
pH	6,4	5,9	6,7	6,3	6,2	5,95
s. tvar (%)	6,45	13,49	6,55	13,85	6,25	13,6
bjelanč. (%)	1,33	5,9	1,42	5,8	1,25	6,1
mast (%)	0,25	0,4	1,2	2,6	1,05	2,1
spec. tež.	1,025	1,030	1,025	1,028	1,026	1,030
laktoza (%)	5,42	15,1	5,5	13,9	4,9	11,9

Iz podataka u tabeli 1 vidi se da je sirutka ugušćena na oko 1/10 od početne količine. Suha tvar, laktoza i mast su se približno udvostručile, a bjelančevine povećale 4—5 puta. Kako je svrha pokusa dobivanje bjelančevina sirutke, to je povećanje ove komponente bitno za nastavak pokusa.

Ugušćena sirutka (500 ml) grijala se bez ili sa raznim dodacima u vodenoj kupelji. Kiselost takve sirutke bila je 11,6—11,9 °SH, osim s dodavanjem kiseline, odnosno spontanom kiseljenjem kada je iznosila 18,5—23 °SH. Grijanje je u temperaturnom intervalu približno 75—95 °C trajalo 5—10 min. Nakon vadenja albuminskog sira cijedenje je trajalo 12 odnosno 24 sata. Cijedenje nakon 12 sati nije osjetljivo mijenjalo randman te nije bilo svrhe produljivati cijedenje na 24 sata.

**Tabela 2**

**Koagulacija sirutkinih bjelančevina**

R. br.	Način koagulacije	Količina dodataka	°SH	Randman sira g/500 ml	%
1	Grijanje	—	11,6	130,7	25
2	NaCl + grijanje	1 ‰	11,7	135,0	26,5
3	HAc (25‰) + grijanje	5 ‰	22	158,5	31,9
4	Limu. kis. (10‰) + grijanje	4,5‰	23	102,2	20,4
5	CaCl <sub>2</sub> (20‰) + NaCl + grijanje	2,5‰	11,8	128,5	25,7
6	Samokiseljenje + grijanje	1,5‰	18,5	137,2	27,5

Najveća količina albuminskog sira izdvojila se s octenom kiselinom (r. br. 3). Tokom predgrijavanja kiselost se približila izolektričnoj točki albuminske frakcije. Međutim s limunskom kiselinom randman je najslabiji.

Bjelančevine iz ugušćene sirutke intenzivnije koaguliraju nego u slučaju neugušćene sirutke. Osim toga utrošak toplinske energije je znatno manji kao i potrebni recipijenti. U tabelama 3 i 4 navedene su karakteristike dobivenog albuminskog sira.

**Tabela 3**

**Kiselost, mast i suha tvar albuminskog sira**

Način koagul.	I pokus			II pokus			III pokus		
	°SH	mast ‰	s. tv. ‰	°SH	mast ‰	s. tv. ‰	°SH	mast ‰	s. tv. ‰
1.	13,6	8,85	27,5	9,3	9,63	34,9	7,1	9,63	34,5
2.	13,7	7,70	29,6	11,9	8,95	31,3	6,6	9,34	35,5
3.	33,6	9,34	27,6	20,4	9,27	27,2	11,7	8,50	33,3
4.	22,8	8,30	28,8	—	—	—	11,0	8,61	32,5
5.	15,4	7,24	44,9	—	—	—	—	—	—
6.	34,4	7,45	28,1	—	—	—	—	—	—

Pokus samokiseljenjem nije nastavljen, jer dugim stajanjem sirutke dolazi do velikog razmnožavanja mikroorganizama.

Iz tabele 3 vidi se da postoji korelacija kiselosti ugušćene sirutke i albuminskog sira. Interesantno je da mast varira od 7,5 do 9,6‰ što znači da većina sadržane masti u početnoj sirutki prelazi u albuminski sir. Suha tvar uglavnom iz pokusa u pokus raste, osim u slučaju dodavanja kalcijevog klorida i kuhinjske soli gdje je vrlo visoka vrijednost za suhu tvar. Međutim, ovaj način koagulacije nije nastavljen u daljnjim pokusima radi niske ocjene gotovog proizvoda. Porast suhe tvari u pokusima može se protumačiti boljim provođenjem koagulacije u pogledu termičkog tretmana.

Tabela 4

## Ocjene albuminskog sira

Način koagulacije	I	II	III
1. Grijanje	17,70	17,5	16,5
2. Grijanje + NaCl	16,50	19,0	15,5
3. Grijanje + HAc	18,25	19,0	18,0
4. Grijanje + limunska kiselina	14,65	—	17,0
5. Grijanje + CaCl + NaCl	14,70	—	—
6. Samokiseljenje + grijanje	16,50	—	—

Iz tabele 4 vidi se da je najbolji albuminski sir dobiven grijanjem uz dodatak octene kiseline.

## Zaključak

1. Ultrafiltraciju sirutke u mljekarama treba provoditi odmah nakon proizvodnje sira, ili je ohladiti na oko +4 °C.
2. Ugušćivanje sirutke na 1/10 početnog volumena je povoljno za dobivanje albuminskog sira.
3. Bjelančevine sirutke se ugušćivanjem povećavaju 4 do 5 puta od početne sadržine, a da se nisu kemijski i nutricionistički izmijenile.
4. Grijanje ugušćene sirutke na 85 do 95 °C kroz 5—10 min. uz dodatak octene kiseline dalo je vrlo dobar randman i dobra organoleptička svojstva albuminskog sira. Također grijanje bez dodataka daje zadovoljavajući rezultat.
5. Skraćenim ili duljim ocjeđivanjem albuminskog sira do 12 sati može se dobiti željena konzistencija koja odgovara za jelo ili za miješanje s drugim dodacima.
6. Ultrafiltracija je ekonomičan proces, jer se ne troši skupa toplinska energija. Također zagrijavanjem smanjene količine ugušćene sirutke, kod proizvodnje albuminskog sira, utrošak toplinske energije je znatno smanjen kao i potrebni recipijenti.
7. Dobiven albuminski sir je niskokalorična hrana — oko 1000 cal/kg — ali visoke prehrabne vrijednosti, jer sadrži sve esencijalne amino kiseline.

## Literatura

1. BAKOVIĆ D. (1972); Održivost sirutke, *Mljekarstvo* 22 (11), 249—253.
2. HRAMCOV A. G. (1974); Osobitosti koagulacije bjelančevina sirutke kravljeg sira, *Moločnaja Promyšlenost* 21 (6).
3. MANN E. (1975); Whey Utilization I, *Dairy ind. int.* 40 (12) 478.
4. MANN E. (1976); Whey Utilization II, *Dairy ind. int.* 41 (1) 21.
5. MCKENZIE H. (1970); Milk proteins Volum I, 10—13, Academic press, New York. Volum II 257—361.
6. SABADOŠ, D. (1970); Tehnologija mlijeka i mliječnih proizvoda (skripta) Sveučilište Zagreb.
7. SOURIRAJAN S. (1971); Reverse Osmosis, National research council, Ottawa.
8. VASILIN S. V. (1975); Utjecaj kuhinjske soli na izdvajanje sirutkinih bjelančevina iz mlječne sirutke, *Moločnaja Promyšlenost* 24, (6).
9. WEBB B., JOHNSON A., ALFORD J. (1974); Fundamentals of Dairy Chemistry, The Avi Publishig Company, Westport, 90.