

PRECIPITACIJA PROTEINA UGUŠĆENE SIRUTKE ULTRAFILTRACIJOM*

Mr. Ljubica TRATNIK, Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Zagreb

Sažetak

U ovom radu ispitana je mogućnost koagulacije i precipitacije sirutkinih proteina iz UF ugušćene slatke sirutke. Praćenjem parametara u toku ultrafiltracije i analizom koncentrata pojedinih ugušćenja sirutke (1/2, 1/4, 1/5, 1/10 i 1/20), kao i permeata, ustanovljeno je ekonomično ugušćenje sirutke 1/4 do 1/10 od početnog volumena. Proizvedeni sirevi iz ugušćene sirutke su kemijski i organoleptički ocjenjeni uz kontrolu organoleptičkih osobina i kretanja kiselosti sireva kroz 15 dana.

1. UVOD

U današnje vrijeme nedostatka energije i sirovina, posebno hrane, vrše se razni pokušaji korištenja sporednih proizvoda prehrambene industrije. U mljekarskoj industriji takav proizvod je sirutka.

Sirutka čini oko 85—90% od ulaznih količina mlijeka u preradi sira, a to u svijetu iznosi oko 88,500.000 tona sirutke godišnje, a u našoj zemlji oko 1,000.000 tona.

Najdragocjeniji sastojci sirutke su njeni proteini koji su po sastavu esencijalnih aminokiselina nutritivno vrijedniji od mnogih drugih animalnih proteina. U narodu se sirutka iskorištava putem hranjenja stoke, a negdje i za proizvodnju albuminskog sira.

Koncentracijom sirarske proizvodnje pojavile su se na jednom mjestu velike količine sirutke, koja sadrži visok postotak vode, što za transport i preradu predstavlja velike poteškoće. Unapređenjem membranskih postupaka ugušćivanja i separacije, ugušćivanje sirutke postupkom ultrafiltracije (UF) pokazalo se za mljekarsku industriju tehnološki i ekonomski prihvatljivo.

Kako je svrha ovog rada iskorištavanje vrijednih proteina sirutke za ljudsku ishranu, ispitala sam mogućnosti precipitacije proteina iz UF ugušćene sirutke i kvalitetu proizvedenog albuminskog sira.

2. OPĆI DIO

2.1. Sastav sirutke

Sirutka je sporedni proizvod u tehnološkom procesu proizvodnje sira i kazeina, i u zavisnosti od tipa koagulacije mlijeka postoji kisela i slatka sirutka (Carić, 1980).

Sastav i svojstva sirutke ovise o tehnologiji osnovnog proizvoda, kao i sezonskim varijacijama sastava mlijeka.

Najveći postotak suhe tvari sirutke čini laktoza, a budući da su proteini sirutke tema ovog rada, a kompleksnog su sastava, na njih ćemo se posebno osvrnuti.

2.1.1. Proteini sirutke

Ako se mlijeko zakiseli na pH 4,6 do 4,7 (npr. acetatnim puferom) dolazi do taloženja veće količine proteina mlijeka. Dobiveni talog nazvan je »kazein« a preostali filtrat »sirutkini proteini«.

* Ovdje iznosimo izvadke iz magistarskog rada inž. Lj. Tratnik, Zagreb, 1981.

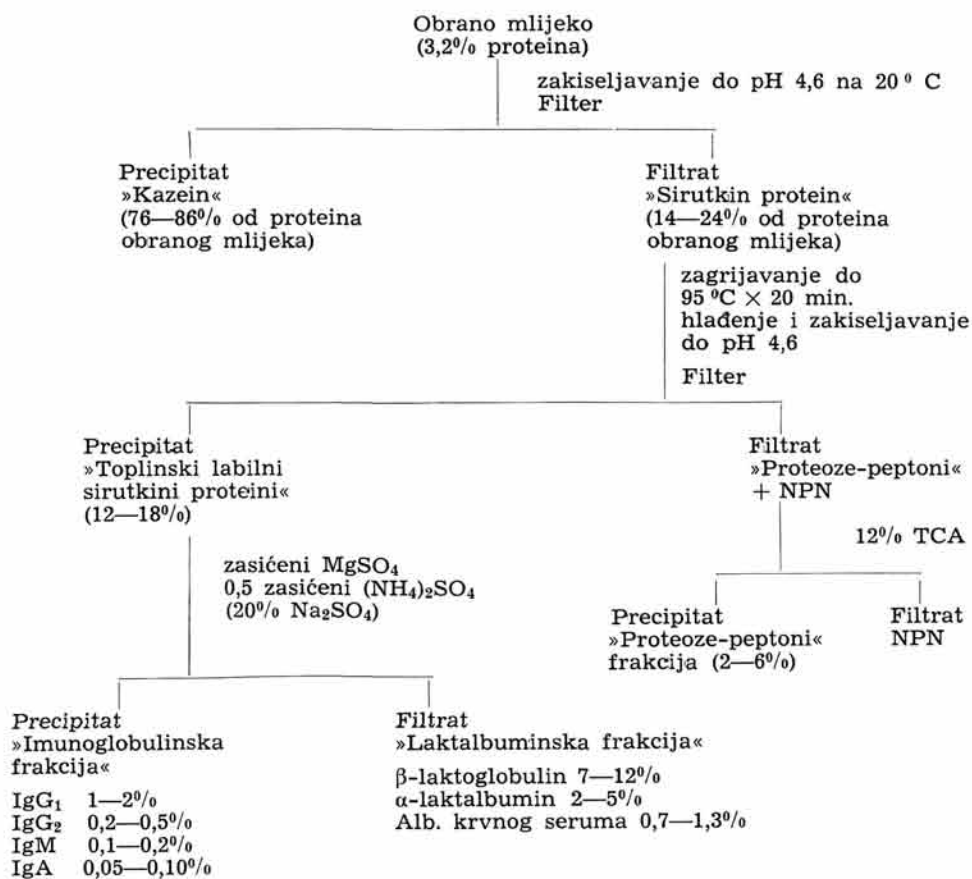
Tabela 1

Sastav sirutke (skraćeno Hramcov, 1979)

Sadržaj	Slatka sirutka		Kisela sirutka	
	min.—max.	\bar{x}	min.—max.	\bar{x}
Suha tvar (‰)	4,5—7,2	6,5	4,2 —7,4	6,4
Laktoza (‰)	3,9—4,9	4,5	3,2 —5,1	4,2
Proteini (‰)	0,5—1,1	0,7	0,5 —1,4	0,8
Minerali (‰)	0,3—0,8	0,5	0,5 —0,8	0,6
Mlječna mast (‰)	0,3—0,5	0,4	0,05—0,4	0,2
Kiselost (°T)	10—25	20	50—85	70
Gustoća (kg/m ³)	1018—1027	1023	1019—1026	1023

Tek 1900. godine uspelo se sirutkine proteine odijeliti u dvije frakcije djelovanjem poluzasićene otopine amonijevog sulfata ili sa otopinom magnezijevog sulfata. Netopiva frakcija nazvana je »laktoglobulinska frakcija« a filtrat topiva »laktalbuminska frakcija« (Jeness i Patton, 1959).

O'Sullivan (1971) je shematski prikazao odvajanje svih frakcija proteina sirutke ovako:



Webb (1974) iznosi u tabeli 2 sve frakcije proteina sirutke i njihove osobine.

Tabela 2

Frakcije proteina sirutke i neke njihove osobine (Webb, 1974.)

Frakcije proteina	Aprks. % od proteina obranog mlijeka	Izoelektrična točka (pH)	Sediment. konstanta (S_{20}^w) ⁿ	Molekularna težina	Komponente
Proteini sirutke					
14—24					
A-LAKTALBUMIN					
(topiv u 1/2 zasićenoj otopini $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$)					
β -laktoglobulin	7—12	5,3	2,7	36.000	Varijanta A, B, C, D, ADR, B _{DR}
α -laktalbumin	2—5	4,2—4,5	1,75	14.440	Varijanta A, B u Zebu
Albumin krvnog seruma	0,7—1,3	4,7	4,0	69.000	
B-LAKTOGLOBULIN					
(netopiv u 1/2 zasićenoj otopini $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$)					
Euglobulin	0,8—1,7	6,0	8,77	180.000 ili 252.000	Stara podjela
Pseudoglobulin	0,6—1,4	5,6	8,06	180.000 ili 289.000	
IgG Imunoglobulini					
IgG ₁	1—2		6,3	150.000	A ₁ i A ₂ alotip
IgG ₂	0,2—0,5		6,6	170.000	
IgM Imunoglobulini	0,1—0,2		18—19	900.000—100.000	Nedovoljno istraženo
IgA Imunoglobulini	0,05—0,1		10—12	300.000—500.000	
C-PROTEOZE I PEPTONI					
(ne precipitiraju na pH 4,6 iz obranog mlijeka prethodno zagrijanog na 95—100 °C, 30 min.)	2—6	3,3—3,7	0,8—4,0	4.100—20.000	Zajedno uključujući glikoproteine

β - Laktoglobulin

Palmer je 1934. godine izolirao iz »laktalbuminske frakcije« protein, koji je imao karakteristike globulina nazvan »Palmerov globulin«, a danas se zove β -laktoglobulin (Webb, 1974).

Prema originalnoj Palmerovoj metodi dijalizom laktalbuminske frakcije kod pH 5,2 mogu se izdvojiti kristali β -laktoglobulina (Jennes i Patton, 1959).

Danas je poznato 6 genetskih varijanti β -laktoglobulina: A, B, C, D te A_{DR} i B_{DR} (kod Droughtmaster goveda u Australiji). C i D varijante sadrže u sebi kovalentno vezan ugljikohidrat (Webb, 1974).

Između tih varijanti postoje vrlo male razlike u sastavu i količini aminokiselina, ali se razlikuju u elektroforetskoj pokretljivosti.

Dimer jedinaca β -laktoglobulina sastavljena je od dva identična peptidna lanca koji se čvrsto drže nekovalentnim vezama sa ukupno 160 aminokiselina u monomeru (Webb, 1974).

Ispitivanja strukture pokazuju da se β -laktoglobulin sastoji općenito od 33% α -uzvojnice, 33% β -konfiguracije (nabrana struktura) i 33% neodređene strukture (slučajna klupka) kod pH 2—6 (McKenzie, 1971).

Larson i Jenness su pronašli pojačanu aktivnost SH grupa zagrijavanjem β -laktoglobulina. Pritom se stvaraju S—S mostovi na osnovu čega se objašnjava agregacija globularnih proteina. Ove agregacije mogu biti pospješene u prisustvu Cu ili nekog teškog metala ili u prisutnosti kalcija. Utjecajem topline može doći i do interakcije κ -kazeina i β -laktoglobulina (McKenzie, 1971).

Townend i suradnici tumače da slobodne sulfhidrilne grupe β -laktoglobulina se upliću u formaciju kompleksa sa κ -kazeinom nakon grijanja. Oni objašnjavaju da su te grupe djelomično prekrivene u nativnom stanju, dakle mora doći do nekog stupnja denaturacije da se potpuno otkriju (Webb, 1974).

Interakcijom κ -kazeina i β -laktoglobulina inhibira se enzimatska faza koagulacije mlijeka sirirom, jer ta interakcija vjerojatno uzrokuje fizikalnu zaštitu »osjetljive veze« κ -kazeina denaturiranim β -laktoglobulinom (Fox, 1980).

α - Laktalbumin

α -Laktalbumin drugi u koncentraciji do β -laktoglobulina u sirutkinim proteinima, također može biti kristaliziran iz »laktalbuminske frakcije« (Webb, 1974).

α -Laktalbumin ima molekularnu težinu 16,00 daltona. Molekula uključuje 125 aminokiselinskih ostataka koji pripadaju uglavnom ostacima od metionina, arginina, prolina, asparaginske kiseline, triptofana i cistina (McKenzie, 1971).

Interesantno je da α -laktalbumin ne sadrži nikakove slobodne sulfhidrilne grupe, premda je sadržaj cistina visok. Također je bogat na triptofanu (Webb, 1974).

α -Laktalbumin se sastoji od jednostrukog polipeptidnog lanca sa N-terminalnom glutaminskom kiselinom i C-terminalnim leucinom. Molekula ima 4 disulfidne veze između 6—120, 28—111, 61—77 i 73—91 ostatka (McKenzie, 1971).

α -Laktalbumin dolazi u dva oblika, genetički polimorfni A i B. U mlijeku zapadnih pasmina krava nađena je B varijanta, dok u mlijeku Afričkog i Indijskog Zebu i Australskog Draughtmaster goveda dolaze obe forme. Kemij-

ski se A i B razlikuje jednostavnom supstitucijom glutamina za arginin (Webb, 1974).

Kronman i suradnici navode da se izoelektrična točka kreće u vrijednosti pH 4,2—4,5 što znači da nije određena sa velikom točnošću (McKenzie, 1971).

Do 1966. godine smatralo se da je α -laktalbumin protein dobre hranjive vrijednosti ali male važnosti zbog male koncentracije. Međutim te godine Ebner i suradnici izvijestili su da se njemu može pripisati enzimatska uloga, jer je identificiran kao jedan od dvije podjedinice laktoze — sintetaze (Webb, 1974).

Albumin krvnog seruma

Ponovljenim frakcioniranjem matične tekućine koja zaostaje nakon kristalizacije β -laktoglobulina iz sirove laktalbuminske frakcije Polis i suradnici uspjeli su izolirati i kristalizirati jedan pravi u vodi topivi mlječni albumin. Kad se on usporedio sa kristalima govedeg serum albumina, nađeno je da su identični u finalnim svojstvima i sastavu, a da se ni imunološki ne razlikuju (Webb, 1974).

Uz imunoglobuline i još neke manje važne proteine, spada u grupu proteina koji su u mlijeko došli iz krvi životinje, što znači da nije sintetiziran u mlječnoj žlijezdi vimena (McKenzie, 1971).

Imunoglobulini

Količina imunoglobulina u serumu mlijeka je neznatna, međutim u kolostrumu ona iznosi oko 85—90% od svih proteina mlječnog seruma (Vujičić, 1972).

Oni su od jedinstvene važnosti za sisajuće tele, jer se apsorbiraju u njegovu cirkulaciju, gdje obavljaju povremeno imunološke funkcije krvnog gama-globulina. Raniji naziv imunoglobulina mlijeka kao eu- i pseudoglobulin, danas je zamijenjen jednom općom nomenklaturom.

Zbog toga što imunoglobulini sadrže nešto ugljikohidrata (heksoze i heksozamin) spadaju u složenije ili konjugirane proteine — glikoproteine (McKenzie, 1971).

Ostali proteini

Pored spomenutih proteina ovdje spada još niz drugih proteina u malim količinama i to 5—6% od ukupnih proteina. To su frakcije »proteoza i peptona« (Vujičić, 1972).

Ova frakcija je definirana kao dio proteinskog sistema, koji se ne obara grijanjem sirutke kod 95—100 °C za 20 minuta i naknadnim zakiseljavanjem do pH 4,6, ali se obara sa 12% trikloroctene kiseline (TCA) (O'Sullivan, 1971).

Razni stručnjaci su pripremili supstance ove prirode pod nazivom »minor«-proteinska frakcija (u tragovima).

Važnost ovih proteina u tragovima »minor« je što oni kataliziraju biološke reakcije u vezivanju minerala i vitamina, a također utječu i na stabilnost arome mlijeka i mlječnih proizvoda (Webb, 1974).

Također ovdje spadaju i proteini adsorpcionog plašta na masnim kuglicama i enzimi (Vujičić, 1972).

Aminokiseline

Sadržaj aminokiselina u sirutki prikazuje tabela 4. U sirutki se nalaze i sve esencijalne aminokiseline.

Tabela 3

Sadržaj aminokiselina sirutke (mg/l) (Davidov i sur., 1971.)

Sirutka	Slobodnih		U proteinima	
	svih	od toga esencijalnih	svih	od toga esencijalnih
Slatka	132,7	51,0	6490	3326
Kisela	450,0	356,0	5590	2849

Prikazane razlike u tabeli 4 mogu se objasniti time što pri proizvodnji kiselih sireva imamo bolju hidrolizu proteina mlijeka, nego pri proizvodnji slatkih sireva. Sadržaj slobodnih aminokiselina u slatkoj sirutki je 4 puta veći nego u početnom mlijeku, a u kiseloj sirutki za 10 puta veći (Davidov i sur., 1971).

Veća biološka vrijednost sirutke od kazeina potječe od visokog sadržaja lizina (40% više u sirutki) i velikog sadržaja tioaminokiselina (2,5 puta više u sirutki) (Đorđević i sur., 1981).

Biološka vrijednost proteina sirutke veća je od mnogih drugih animalnih proteina (mesa, kazeina i dr.) koji se koriste u ljudskoj ishrani zbog povoljnog aminokiselinskog sastava (Carić i sur., 1974).

Food and Nutrition Board u SAD iznio je podatke o količini proteina, koja je neophodna za zadovoljenje dnevnih potreba u aminokiselinama kod čovjeka tjelesne težine od 70 kg: 23 g kazeina ili 17 g proteina jaja ili samo 14 g proteina sirutke (Knipschildt, 1974).

2.1.2. Ostali sastojci sirutke

Laktoza

Laktoza je specifičan produkt mlječne žlijezde. U drugim organima životinja nije pronađena, a veoma se rijetko susreće u biljnom svijetu (Vujičić, 1972). Laktoze ima 90% od ukupnih ugljikohidrata sirutke: monosaharida, oligosaharida i amino šećera. U sirutku prelaze svi ugljikohidrati mlijeka, a od monosaharida je otkrivena glukoza i galaktoza (Hramcov, 1979).

Laktoza ima 1/5 slatkoće od saharoze, a hranjivost laktoze je 16,75 kJ/kg (Baković, 1981), dok je probavljivost laktoze 99,7% (Hramcov, 1979).

Mlječna mast

Sirutka sadrži 0,05—0,45% mlječne masti, što ovisi o početnoj masnoći mlijeka, kao i tehnologiji proizvodnje sira. Separirana sirutka sadrži 0,05—0,2% mlječne masti, koja je u sirutki bolje dispergirana nego u mlijeku, što povoljno utječe na biokemijske procese u organizmu čovjeka i životinja (Hramcov, 1979).

Tabela 4

Postotak i veličina masnih kapljica u mlijeku i sirutki (Hramcov, 1979.)

	manje od 2 μ	2,5—4,7 μ	veće od 4,7 μ
Mlijeko	51,9	47,9	0,2
Sirutka	72,6	25,5	1,9

Mlječna mast sirutke može se upotrijebiti za proizvodnju sirutkinog maslaca (Carić i sur., 1979).

Mineralne tvari

U sirutku prolaze gotovo sve soli i mikroelementi mlijeka, kao i soli koje se dodaju pri proizvodnji sira, pa tako mineralni sastav sirutke može varirati (Hramcov, 1979).

Sirutka prosječno sadrži soli kalija 0,09—0,19%, magnezija 0,009—0,02%, kalcija 0,04—0,11%, natrija 0,03—0,05%, fosfora 0,04—0,10%, klora 0,08—0,11% (Glass i Hedrich, 1977).

Tabela 5

Sadržaj kalcija i fosfora u sirutki (mg^o/o) (Hramcov, 1979.)

Sirutka	Kalcij	Fosfor
Slatka	56	51
Kisela	63	58

Vitamini

Vitamini topivi u vodi prelaze u sirutku gotovo u cjelosti, a vitamini topivi u mastima prelaze samo djelomično, što ovisi o količini masti koja ostaje pri proizvodnji sira (Hramcov, 1979).

Tabela 6

Sadržaj vitamina sirutke (μkg/kg) (Hramcov, 1979.)

Sirutka	Karotina	A	E	B ₁	B ₂	B ₆	Holin	PP	P
Slatka	13	22	227	315	1389	524	160.000	140	500
Kisela	75	110	315	263	1107	478	140.000	140	500

Sadržaj vitamina u sirutki se mijenja i ovisi o hranjenju stoke i o čuvanju sirutke.

Količina riboflavina (B₂) je čak nešto viša nego u mlijeku, što je posljedica životne aktivnosti bakterija mlječne kiseline (Hramcov, 1979), pa se sirutka često koristi i za dobivanje koncentrata riboflavina (Robinson i Tamine, 1978).

Riboflavin daje žuto-zelenkastu boju sirutki (Vujičić, 1972). 1 l sirutke može zadovoljiti čovjekovu dnevnu potrebu na vitaminima, naročito B grupe (Vrignand, 1979).

2.2. Koagulacija sirutkinih proteina

Proteini sirutke u mlijeku neosjetljivi su na djelovanje sirila ili kiseline, pa stoga prelaze u sirutku nakon obaranja kazeinske frakcije nepromijenjeni (Kirin, Valinčić, 1978).

Kada mlijeko zagrijavamo na 95 °C, 20 minuta oko 80% sirutkinih proteina se mijenja, tako da precipitiraju sa kazeinom. Ti proteini su okarakterizirani kao »toplinski labilni sirutkini proteini«.

Rowland 1938. godine je utvrdio da nakon odvajanja precipitata, do 20% »toplinski stabilnih sirutkinih proteina« ostaje u filtratu i ta frakcija nazvana je »proteoze-peptonska« (O'Sullivan, 1971).

Svaki od toplinski labilnih sirutkinih proteina pokazuje svoju individualnost u odnosu na temperature koje izazivaju njegovu denaturaciju (Jeness i Patton, 1959).

Osim toga često dolazi i do interakcije sirutkinih proteina i kazeina, a isto tako i do interakcije β-laktoglobulina i α-laktalbumina tako da je vrlo

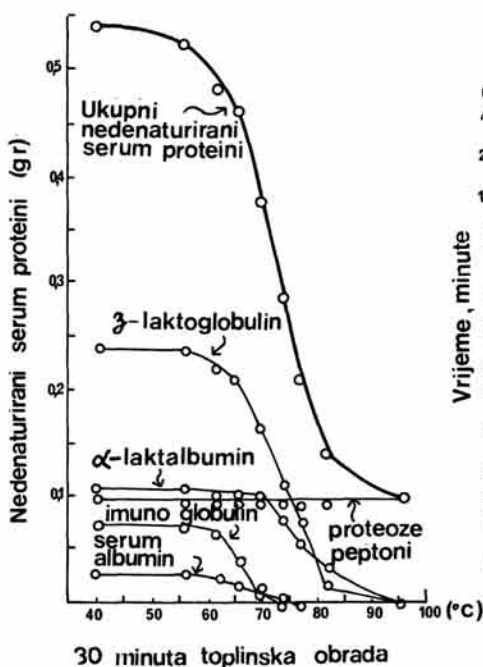
teško odrediti stupanj i oblik promjene pojedinog proteina (Nakanishi i sur., 1969).

Najosjetljiviji između njih su imunoglobulini, zatim slijede serum albumini, pa β -laktoglobulin, dok je najotporniji α -laktalbumin (Jeness i Patton, 1959).

Larson i Rolleri 1955. godine su elektroforetskim ispitivanjem ustanovili da zagrijavanjem obranog mlijeka na 70 °C, 30 minuta denaturira 29% od ukupnih sirutkinih proteina i to od imunoglobulina 89%, od albumina krvnog seruma 52%, od β -laktoglobulina 32% i od α -laktalbumina samo 6%.

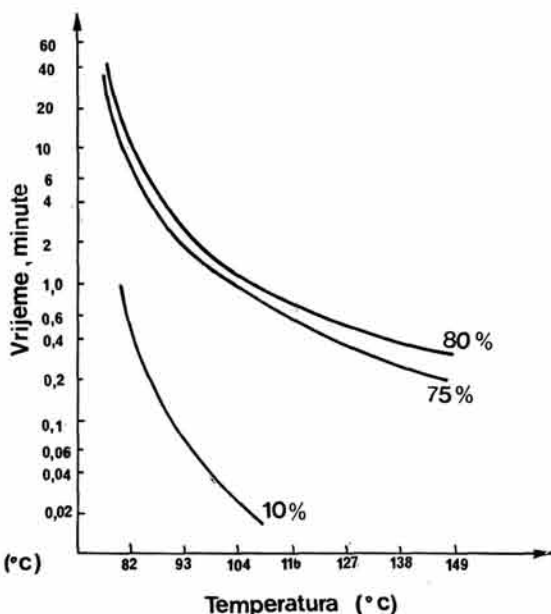
Dijagram 1

Denaturacija ukupnih i individualnih proteina sirutke Larson-Rolleri metodom (prema Webbu, 1974.)



Dijagram 2

Denaturacija sirutkinih proteina Harland-Ashworth-ovom metodom (prema Webbu, 1974.)



Iz ovih dijagrama se zaključuje da denaturacija sirutkinih proteina ovisi o optimalnoj kombinaciji temperature i trajanja grijanja (Webb, 1974).

Petričić i Mađarević (1967) su ispitivali utjecaj termičke obrade obranog mlijeka i raznih koncentracija CaCl_2 i limunske kiseline koji doprinose koagulaciji svih proteina mlijeka i time povećavanju prinosa kod proizvodnje svježeg sira.

Richert 1975. godine opisuje proizvodnju sirutkinog proteina i koprecipitata sirutkinih proteina sa kazeinom u cilju ekonomičnije proizvodnje proteinske hrane s dobrim prehrambenim svojstvima.

U svježoj sirutki proteinske molekule se nalaze u prirodnom sastavu. Čvrstina globularnih proteina sirutke ovisna je o konformaciji molekule i vanjskom naboju hidrostatskog ovojca. Za izdvajanje proteina neophodno je

narušiti ravnotežu bar između dva faktora stabilnosti. Za savlađivanje stabilnosti proteina sirutke najviše se upotrebljava i najviše je izučena toplinska denaturacija, jer su sirutkini proteini osim »proteoze i peptona« toplinski labilni.

Proces toplinske denaturacije popraćen je izmjenom konfiguracije (strukture), hidratacije i agregatnog stanja molekule proteina (Hramcov, 1979).

Proteinska denaturacija uključuje svaku promjenu prirodne strukture proteina, isključujući primarni kovalentni vez hidrolize. Tako je proces denaturacije ograničen na promjenu sekundarne i tercijarne strukture proteinskih molekula. Proces denaturacije proteinskih globula uključuje odmatanje α -uzvojne strukture i formiranje jedne nove formacije tzv. »slučajna klupka« (O'Sullivan, 1971).

Za to odmatanje proteinskih molekula neophodno je poremetiti 10—20% veza koje učestvuju u njenom formiranju.

Pri toplinskoj denaturaciji temperaturni koeficijent reakcije dostiže značajnu toplinu aktivacije, pri kojoj se cijepaju dva do tri kovalentna veza ili 20—40 veza unutar molekule proteina te se na taj način narušava stabilnost tih molekula. U toku toplinske denaturacije cijepaju se također i vodikove veze, što proizlazi iz dehidratacije i to potpomaže slijedeću »asocijaciju« (udruživanje) razdvojenih globula, te stvaranje međumolekulskih vezova »agregacija« (nagomilavanje) molekula.

Cijeli taj proces izdvajanja proteina iz sirutke denaturacija, asocijacija i agregacija proteina naziva se koagulacija (Hramcov, 1979).

Proces koagulacije proteina neophodno je učvrstiti da bi se izbjegla reverzibilna denaturacija (povratak prirodnoj strukturi), a također i maksimalno smanjenje raspada stvorenih agregata (Hramcov, 1979). To se može postići produženim postupkom toplinskog tretmana, jer je toplina vjerojatno najvažnija od različitih fizikalnih i kemijskih agenasa koji pospješuju denaturaciju (O'Sullivan, 1971).

Postupak toplinske denaturacije se može pospješiti dodatkom kiseline ili lužine čime se podešava reakcija sredine do izoelektrične točke proteina, što dovodi do razdvajanja solnih veza (ionskih) proteina i potpomaže denaturaciju.

Proces se može pospješiti i dodatkom iona kalcija ili cinka koji se aktivno vežu na površinu proteinske molekule i tako smanjuju stabilnost proteina i omogućuju koagulaciju (Hramcov, 1979).

2.2.1. Koagulacija proteina slatke sirutke

U početku zagrijavanja sirutke dolazi do ubrzanja kretanja čestica i slijedi dezagregacija asociiranih proteina i mutnoća sirutke se povećava (dijagram 3).

Nakon 50 °C uporedo dezagregaciji slijedi aglomeracija globula proteina, uvjetovana njihovom denaturacijom i zamućenje sirutke se znatno umanjuje.

Pri temperaturi 75—80 °C nastupa vidljiva denaturacija, jer se stvorene pahuljice polagano talože (Hramcov i sur., 1974).

Pri temperaturi denaturacije termolabilnih frakcija (90 °C) pahuljasto se izdvaja 20—25% proteina. Ispitivanjem filtrata nakon denaturacije dobiveni rezultati su prikazani u tabeli 7.

Nepotpuno izdvajanje proteina uslovljeno je zaštitnim djelovanjem prisutnih elektrolita u sirutki i prevladavanjem naboja čestica proteina kao faktora stabilnosti.

Dijagram 3

Krivulja izmjene mutnosti slatke sirutke pri zagrijavanju
(Hramcov i sur., 1974.)

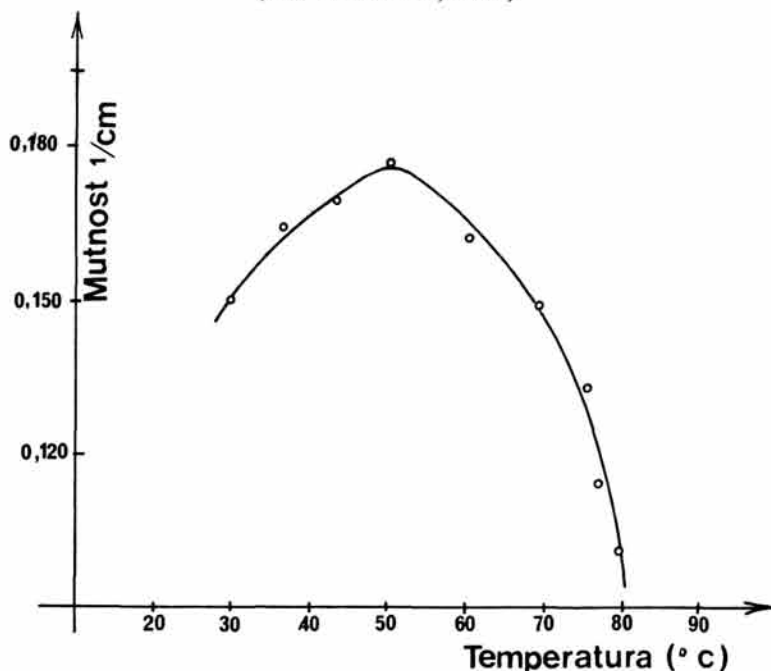


Tabela 7

Sastav sirutke i filtrata nakon denaturacije (Hramcov, 1979.)

Sirutka	Titracijska kiselost (°T)	Aktivna kiselost (pH)	Sadržaj proteina (%)	Odvajanje proteina (%)	Mutnoća 1/cm
Slatka	12,0	6,20	0,680	—	0,158
Poslije zagrijavanja na 90 °C (filtrat)	11,8	6,25	0,485	23	0,073
Isto poslije zakise- ljanja (filtrat)	34,0	4,60	0,413	39	0,006
Isto poslije neutra- lizacije (filtrat)	10,0	6,50	0,314	54	0,003

Peptidi i neproteinski dušik ostaju u sirutki. Filtrat često puta nije bistar po izgledu zbog raspadanja globula proteina, jer se u procesu kida nekoliko vezova polipeptidnog lanca (Hramcov, 1979).

Da bi pospješili toplinsku denaturaciju slatke sirutke, potrebno je dodati reagense koji pomiču reakciju sredine na kiselu stranu.

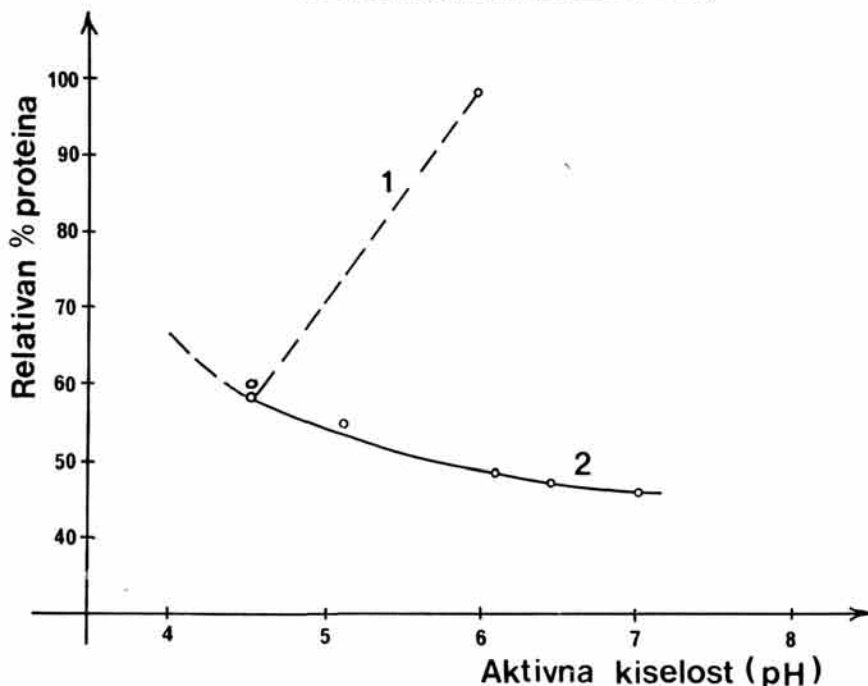
Optimalna reakcija sredine pri zakiseljavanju sirutke se pojavljuje kod pH 4,4—4,6 tj. kod titracijske kiselosti od 30—35 °T, što se podudara s izoelektričnom točkom laktalbuminske frakcije (Suter i Puhan, 1977).

Ovim načinom se izdvoji 10—15% više proteina, nego pri izdvajanju proteina samo toplinskom denaturacijom, no još je uvijek nepotpuno izdvajanje što se tumači heterogenim svojstvima proteina sirutke.

Za maksimalno odvajanje proteina iz slatke sirutke potrebno je primijeniti: toplinsku denaturaciju na temperaturi $92,5^{\circ} \pm 2,5^{\circ}\text{C}$ uz zakiseljavanje na $\text{pH } 4,5 \pm 0,1$, stajanje na toj temperaturi 5 minuta, te zatim neutralizacijom sredine na $\text{pH } 6,25 \pm 0,25$ i stajanjem 15 minuta u tim uvjetima. Tim kombiniranim načinom toplinske denaturacije uz kiselinsko-lužnati postupak, postižu se izoelektrične točke svih proteina i izdvoji se 50—55% proteina (Hramcov, 1979).

Dijagram 4

Izdvajanje proteina slatke sirutke u procesu zakiseljavanja (1) i neutralizacije (2) (Hramcov, 1979.)



Za zakiseljavanje sirutke može se koristiti kisela sirutka, mlječna, octena i klorovodična kiselina, a za neutralizaciju koristi se 10%-tna otpina NaOH.

Osim kiselinsko-lužnatog načina koagulacije, dobro se pokazao i način toplinske koagulacije sa kalcijevim kloridom (0,9—1%) gdje se postiže izdvajanje preko 50% proteina (Hramcov, 1979).

Skupljajući se na površini globula proteina ioni kalcija pospješuju njihovu nestabilnost i potpomažu asocijaciju globula proteina te stvaranje pahuljica (Dijčenko i Klimovskij, 1966).

Došlo se do zaključka da je za praksu najsvrsishodnija kisela koagulacija, jer pri kiselinsko-lužnatom postupku koagulacije nastaje pjenjenje sirutke, a sa CaCl_2 se postiže dobro izdvajanje samo u svježoj slatkoj sirutki što također ograničava njegovu praktičnu primjenu (Hramcov i sur., 1974).

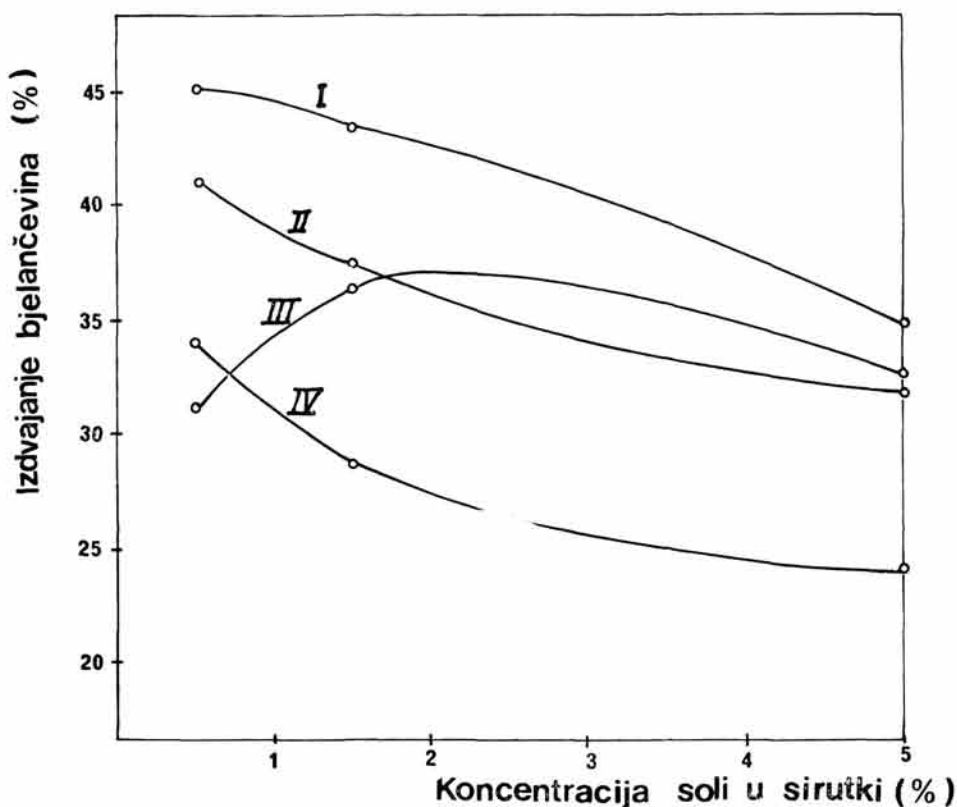
Utjecaj kuhinjske soli na izdvajanje proteina sirutke ispitivali su Vasilin i sur. (1975) na sva četiri načina koagulacije: toplinski, kiselinski, kiselinsko-lužnati, te klorkalcijski način koagulacije.

U svim načinima zagrijavali su sirutku na 90—95 °C oko 10 minuta, te ostavili stajati 20 minuta do potpune koagulacije, jer se stajanjem pospješuje agregacija proteina. Rezultate ispitivanja prikazali su dijagramom 5.

Ovisnost izdvojenih proteina od sadržaja soli u sirutki daje maksimalno iskorištenje. Klorkalcijskim načinom koagulacije, minimalno kiselinom načinom, a toplinski i kiselinom-lužnati način su između ova dva i praktički istovjetni. Sol u manjim koncentracijama pospješuje izdvajanje proteina samo kod toplinskog načina koagulacije. Iz ovih pokusa slijedi zaključak, da veća koncentracija soli smanjuje efektivnost koagulacije, jer sol u većim koncentracijama stabilizira čestice proteina povećanjem njihovog naboja unošenjem elektrolita (Vasilisin i sur., 1975).

Dijagram 5

Sposobnost izdvajanja proteina (%) uz razne koncentracije NaCl (Vasilisin i sur., 1975.)



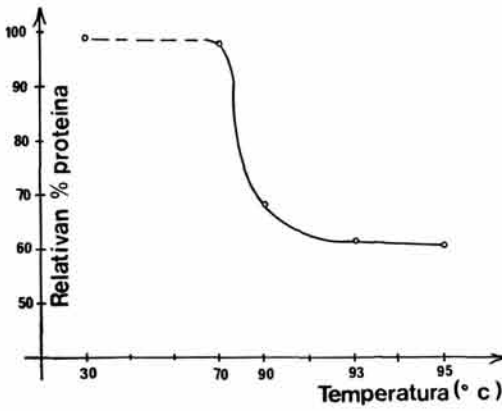
I klorkalcijski način
II kiselinom-lužnati

III toplinski
IV kiselinom

Brzina denaturacije različitih frakcija proteina sirutke nije ista, tako da je stupanj denaturacije funkcija ne samo temperature nego i trajanja njenog djelovanja.

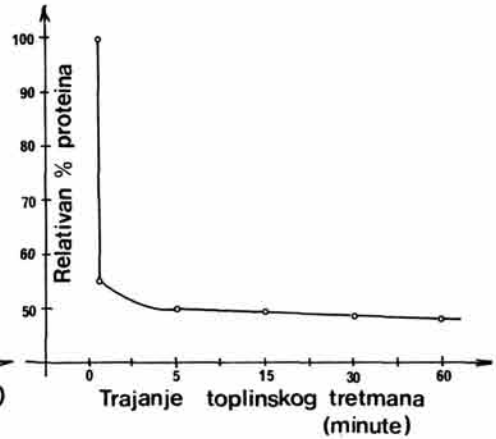
Dijagram 6

Izdvajanje proteina slatke sirutke u zavisnosti od temperature zagrijavanja (Hramcov, 1979.)



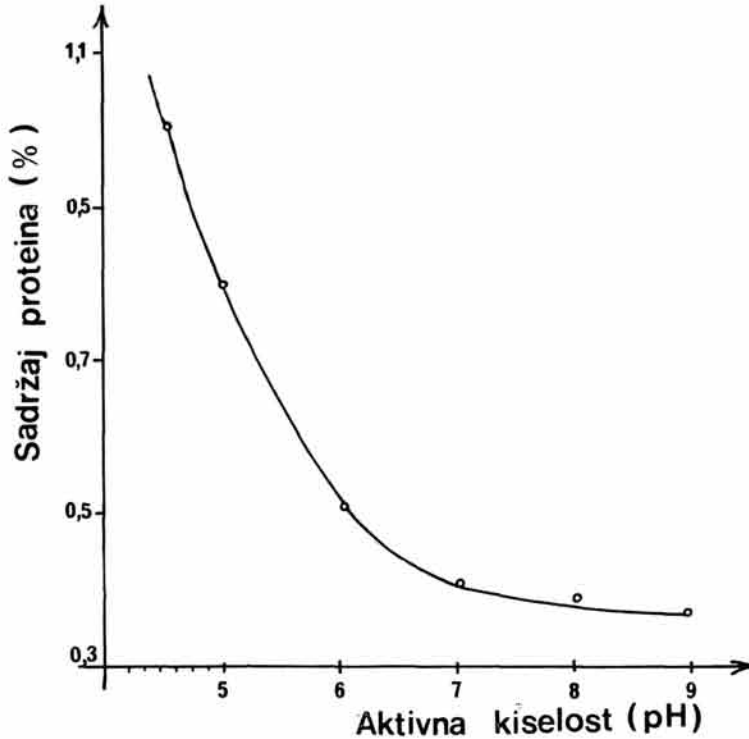
Dijagram 7

Izdvajanje proteina slatke sirutke u zavisnosti od trajanja toplinskog tretmana (Hramcov, 1979.)



Dijagram 8

Izdvajanje proteina kisele sirutke (Hramcov, 1979.)



Vidljivo je da je optimalna temperatura zagrijavanja 93 °C (uz blago miješanje), a vrijeme do potpune koagulacije oko 20 minuta (Hramcov, 1979).

Eremin 1973. godine je ustanovio da je disperznost proteinskih pahuljica pri različitim načinima koagulacije, skoro jednaka.

Najkrupnije čestice formiraju se pri kiselinsko-lužnatom i klorkalcijskom načinu koagulacije, a najmanje pri toplinskom.

Najbrže se talože pahuljice proteina klorkalcijskim načinom, a najsporije nakon toplinske denaturacije (Hramcov, 1979).

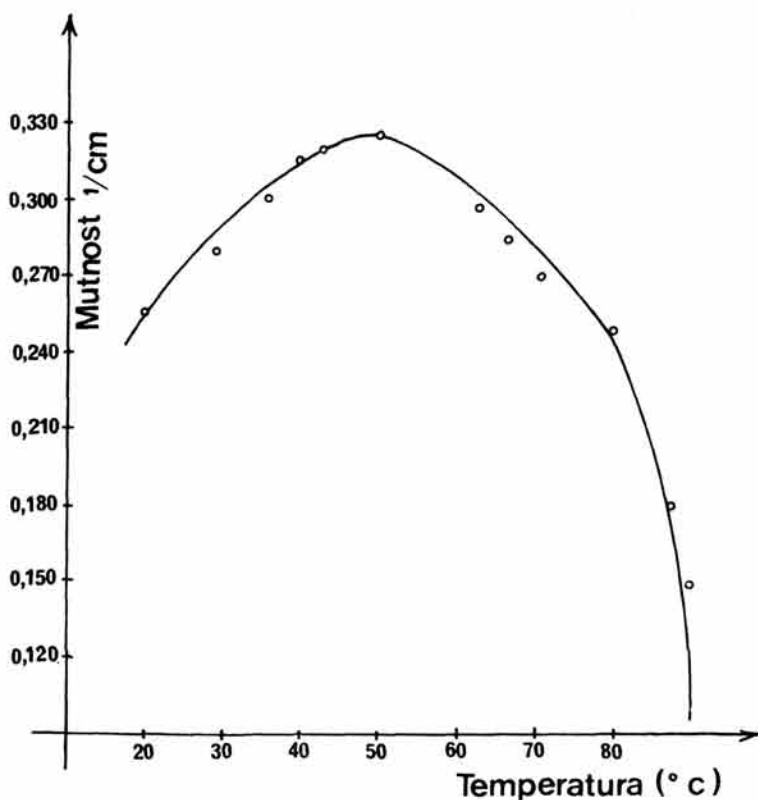
2.2.2. Koagulacija proteina kisele sirutke

Optimalni uvjeti koagulacije proteina slatke sirutke mogu se uvjetno primijeniti na kiselu sirutku, samo je potrebno izvršiti neutralizaciju kisele sirutke (kiselost veća od 60 °T i pH manja od 4,5) na pH 6—6,5 tj. na cca 15 °T, kada se postiže maksimalno izdvajanje proteina (dijagram 8).

Reagensi neutralizacije su isti kao kod slatke sirutke. Dodaju se uz energično miješanje da ne dođe do potamnjenja sirutke, što dovodi do jakog pjenjenja sirutke (Hramcov, 1979).

Dijagram 9

Krivulja izmjene mutnoće kisele sirutke pri zagrijavanju
(Hramcov i sur., 1974.)



Izmjena agregatnog stanja proteina kisele sirutke prikazana je na dijagramu 9.

Mutnoća kisele sirutke isto se mijenja kao i slatke, iako je apsolutni pokazatelj mutnosti kisele sirutke nešto veći (Hramcov i sur., 1974).

2.2.3. Koagulacija proteina ugušćene sirutke

Koagulacija sirutkinih proteina u ugušćenoj sirutki je vrlo slabo ispitana.

Prirodna svojstva proteina u procesu ugušćivanja sirutke se mijenjaju. Dolazi do promjene agregatnog stanja proteina, jer pri ugušćivanju sirutke se dešavaju složene fizikalno-kemijske promjene, kako u cijelom sistemu, tako i u njenim komponentama.

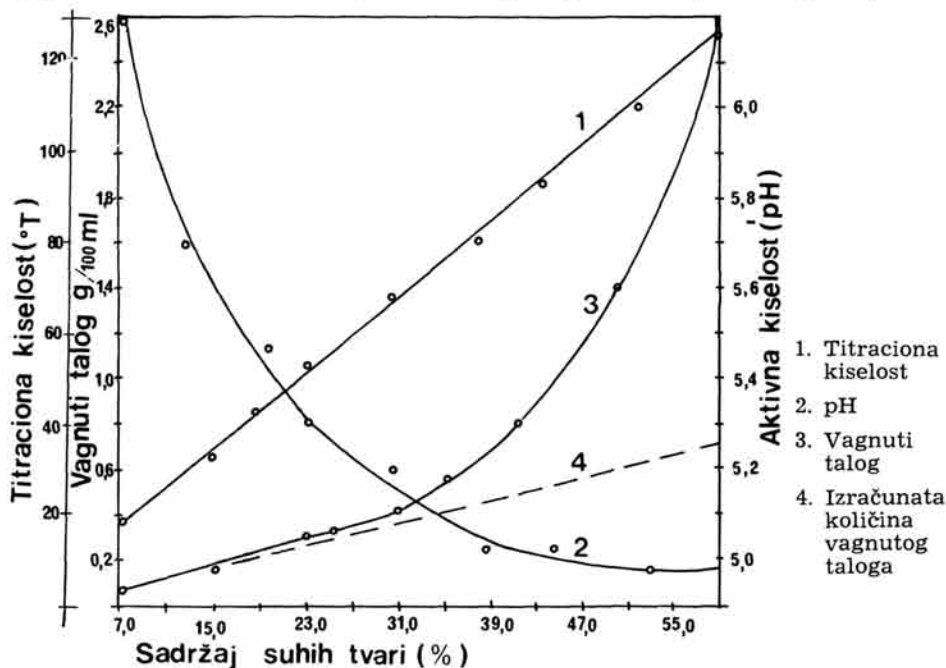
Iz dijagrama 10 se vidi da dolazi do sniženja pH do izoelektrične točke osnovnih sirutkinih proteinskih frakcija tj. do destabilizacije proteina. Pri smanjenju obima sirutke zbližavanjem molekula proteina i mineralnih komponenta dolazi do njihove agregacije u formiranju složenih proteinsko-mineralnih kompleksa tj. koagulacije.

Međutim, daljnjim ugušćenjem povećavaju se veze sistema, a razlika specifične težine disperzne faze i disperzne tvari se smanjuje što negativno utječe na daljnji proces razdvajanja sistema.

Osim toga denaturacija proteina sirutke usporava se i povećanjem koncentracije laktoze koja povećava stabilnost proteina. Utjecaj povećane koncentracije soli na usporavanje denaturacije opisan je već ranije.

Pored toga protein sirutke pri daljnjem povećanju svoje koncentracije, denaturira se slabije (Hramcov, 1979).

Dijagram 10 Promjene sirutke pri ugušćivanju (Hramcov, 1979.)



2.3. Reverzna osmoza i ultrafiltracija

2.3.1. Osnovni principi reverzne osmoze i ultrafiltracije

Membranske metode separacije, koncentriranja i purifikacije tekućih smjesa poznate su i primjenjuju se u laboratorijskom mjerilu već više od 100 godina. Njihovo uvođenje u industrijsku praksu novijeg je datuma i dugo je vremena bilo ograničeno relativno lošim svojstvima raspoloživih membrana kao mala propusnost, slabe mehaničke karakteristike i kemijska nestabilnost (Kunst, 1974).

Tek uvođenje membrana asimetrične strukture dovelo je do naglog širenja ovih postupaka, od kojih su posebno nagli razvoj doživjeli tlačni membranski postupci: reverzna osmoza i ultrafiltracija (Loeb i Sourirajan, 1961).

Postupak je u početku razrađen kao metoda dobivanja pitke vode iz mora (desalinacija mora), ali je ubrzo postao zanimljiv na širem području kao npr.: pri separaciji i koncentraciji produkata prehrambene i farmaceutske industrije, pri separaciji celuloze i papira, obradi otpadnih voda, separaciji plinova, organskih otapala i slično (Kunst i Floreani, 1973). Opširnije o primjeni može se naći u radu Lacey i Loeb (1972).

Načelo tih postupaka vrlo je jednostavno. Prilikom odjeljivanja tekućina različitih koncentracija pomoću semipermeabilne membrane, tekućina iz otopine manje koncentracije strujati će difuzijom kroz membranu, dok se ne postigne stanje ravnoteže. Taj proces naziva se osmoza.

Tlak (hidrostatički), koji se pri tom javlja na strani s višom koncentracijom u jednom momentu zaustavit će osmotski tok. Taj hidrostatički tlak naziva se osmotski tlak i on je upravo proporcionalan razlici koncentracije i temperature (Morgan i sur., 1965).

Ako se primjeni tlak na strani s višom koncentracijom, tako da on znatno nadmaši vrijednost osmotskog tlaka, otapalo će početi teći obrnutim smjerom — obratna osmoza — reverzna osmoza (Bundgaard i sur., 1972).

Iz otopine se kroz polupropusnu membranu istiskuje otapalo i sve one supstance kod kojih je molekularna veličina ispod granice zadržavanja membrane. Na taj se način otapalo, odnosno niskomolekularne komponente tekuće smjese separiraju uz istodobno koncentriranje onih komponenata koje membrana ne propušta (Floreani i Škevin, 1974).

Dio koji prolazi kroz membranu zove se permeat, a onaj dio koji zaostaje zove se koncentrat ili retentat. Ovo membransko filtriranje možemo podijeliti na ultrafiltraciju i hiperfiltraciju (reverzna osmoza). Oba procesa su u mnogo čemu identična, međutim u pogledu opreme i rezultata postoje razlike.

Membrane za ultrafiltraciju imaju tako velike pore da manje molekule, kao što su npr. soli i neke vrste šećera mogu prolaziti kroz membranu zajedno sa vodom, dok se naprotiv samo velike molekule, kao što su proteini, zaustavljaju. Membrane za hiperfiltraciju (rezervnu osmozu) imaju vrlo male pore, tako da se u praksi postiže koncentriranje svih otopljenih tvari (Nielsen, 1979). Permeat je kod hiperfiltracije čista voda, visok je osmotski pritisak, pa je i pritisak koji se mora primijeniti visok (Carić, 1980).

Reverzna osmoza naziva se još i hiperfiltracija, jer propušta molekule manjeg reda veličine (10^{-6} — 10^{-7} mm), dok ultrafiltracijske membrane propuštaju molekule reda veličine između (10^{-4} — 10^{-7} mm) zavisno od korištene vrste membrane (Ostojić, 1980).

Ovi procesi razlikuju se i po odvajanju na osnovu molekularne težine.

Kod RO omogućuje se prolaz tvari molekularne težine manje od 200, a kod UF prolaze tvari molekularne težine manje od 10.000, 20.000 i 30.000 (Bundgaard i sur., 1972).

Prijenos tvari kroz membranu različit je za svaku komponentu, tj. neke prolaze brže, a neke sporije, tako da se sastav smjese u permeatu i ostatku koji nije prošao kroz membranu — koncentratu, mijenja. Tako je separacija obično rezultat djelovanja mnogih faktora i ovisi:

- o karakteristikama upotrebljene membrane (veličina pora, raspodjela pora po veličini, kemijska priroda membranskog materijala);
- o prirodi komponenata koje treba separirati (veličina i kemijska struktura molekula, njihov naboj, međusobne interakcije molekula); te
- o stvarno djelujućem pritisku na svaku pojedinu komponentu (koji je jednak razlici radnog i osmotskog pritiska s obe strane membrane) (Kunst, 1974).

Velika prednost ovih procesa je što se koncentriranje i separiranje može provoditi istodobno i to pri sobnoj ili po potrebi nižoj temperaturi, tako da ne dolazi do fizikalnih ili kemijskih promjena koje bi mogle izmijeniti svojstva i smanjiti iskorištenje (Floreani i Škevin, 1974).

Procesi su povoljni i u energetskom smislu, jer niti tekuća smjesa, niti pojedine komponente ne podliježu faznim prijelazima, za koje se troše velike količine energije (Kunst, 1974).

Osnovna poteškoća koja se javlja pri tlačnoj membranskoj separaciji jeste smanjenje protoka kroz membranu. Ono se javlja s jedne strane kao rezultat »koncentracijske polarizacije« (porasta osmotskog pritiska zadržanih supstancija) a s druge strane uslijed gomilanja sloja molekula na površini membrane (tzv. »predmembrana«) i stvaranja efektivne barijere prolazu otapala i drugih tvari, koje normalno ne bi bile zadržane. Uklanjanje tih nepoželjnih efekata predmet je intenzivnih istraživanja. Za praktičnu industrijsku primjenu već su nađena zadovoljavajuća rješenja. Načelo je jednostavno i sastoji se u recirkulaciji procesne tekućine preko površine membrana (Floreani i Škevin, 1974).

Membrane i moduli

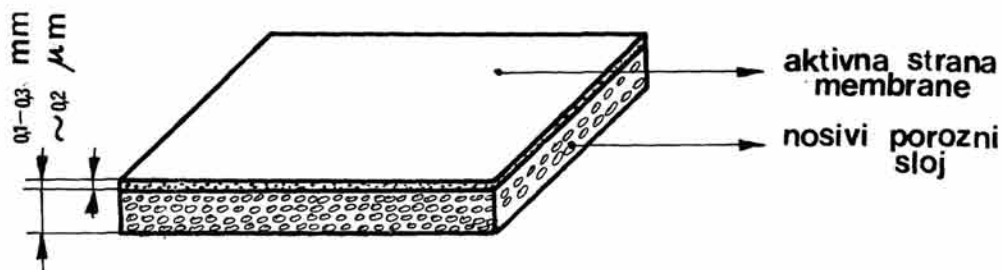
Prva opažanja pojavljuju se na membranama od acetat celuloze (Read i Breton, 1959).

Acetat celuloza je visoko organizirani polimer, koji ima grupe koje mogu vodikovim mostom vezati vodu ili neko drugo polarno otapalo (Lacey, 1972).

Pravu ekspanziju u primjeni membranskih metoda 1964. g. donio je pronalazak asimetričnih membrana tipa Loeb i Sourirajan. To su membrane od raznih makromolekularnih materijala, koje se sastoje od vrlo tankog i gustog površinskog sloja debljine 0,1—0,2 μm , s porama veličine 1—10 μm i relativno debelog (0,1—0,3 mm), vrlo poroznog sloja s porama veličine 0,1—1 μm .

Gornji sloj ima dobru propustljivost, jer je vrlo tanak i on je aktivan dio membrane, dok je grub, porozan donji sloj nosač koji ne smanjuje propustljivost membrane (Carić, 1980).

Novija elektronsko-mikroskopska istraživanja Gittensa i suradnika (1970) ukazuju da se radi o troslojnoj strukturi tj. između dva opisana sloja nalazi se jasno izražen međusloj srednje poroznosti.



Slika 1

Shematski prikaz strukture asimetrične membrane (Floreani i Škevin, 1974.)

U samom početku upotrebljavale su se isključivo membrane od acetat celuloze. Posljednjih godina učinjen je znatan napredak u primjeni novih polimernih materijala: esteri kao celulozni triacetat, poliamidi, poliuretani itd. (Gerić i sur., 1978).

Postoje membrane u obliku folija, cijevne membrane te membrane u obliku šupljih vlakana, te četiri osnovna tipa RO/UF modula:

1. na načelu filter preše (sistem ploča i okvira),
2. u obliku spiralnog namotaja,
3. cijevni modul, i
4. modul sa šupljim vlaknima

Detaljnije o membranama, njihovoj pripremi, te o modulima sa slikama, može se naći u radovima Floreani i Škevin (1974), te Brnetić (1971).

Najčešću primjenu našli su pločasti moduli firme DDS (De Danske Sukkerfabrikker, Kopenhagen) 20, 30, 40 i najnoviji modul 35 (DDS, RO-sistem, UF, HF — Prospekt).

Moduli 20, 30 i 40 sastoje se od okruglih cilindričnih kolona sa naizmjenično poredanim pločama i okvirima. Izvedba je slična, pa ću ih detaljnije opisati u eksperimentalnom dijelu rada, jer su pokusi vršeni na modulu DDS 20—1,8 m².

Modul tipa 35 sastoji se od ovalnih ploča i okvira od polisulfona, koji je otporan na temperature do 100 °C (DDS, RO-sistem, UF, HF-Prospekt).

Danas su poznate tri generacije membrana, koje su nastale sukcesivno:

- membrane od acetat celuloze, koje podnose temperaturu do 50 °C i otporne su na pH 3—8;
- membrane od sintetskih polimera (polisulfon ili derivati poliolefina), koje podnose temperature do 75 °C i otporne su na pH 2—12 (Maubois, 1980);
- mineralne membrane (ZrO₂ na ugljikovom tj. grafit nosaču), koje podnose temperature do 400 °C, ekstremno su stabilne na pH i mehaničke stresove što je veoma važno za sanitaciju membranske opreme (Kosikowski, 1979 i Maubois, 1980).

Sve vrste membrana su karakterizirane sa njihovom zavisnošću prolaza molekula različite veličine, mikrobiološkom, fizičko-kemijskom i mehaničkom stabilnošću (Ostojić, 1980).

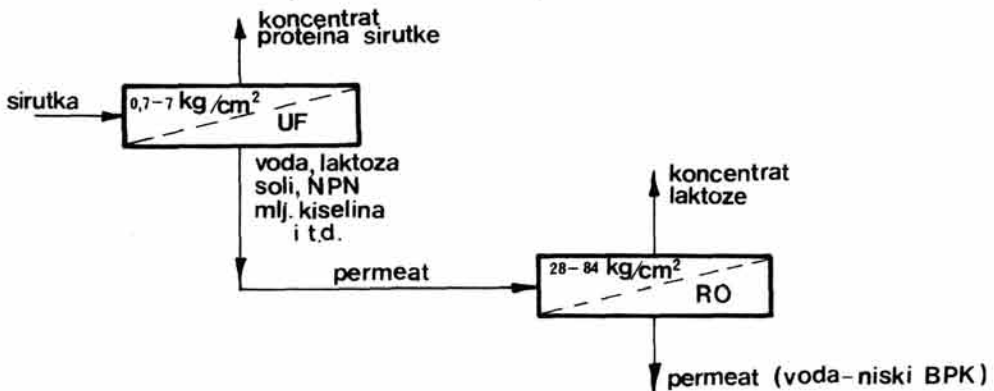
2.4. Ultrafiltracija sirutke (UF)

U početku je tehnika primjene membrana u mljekarskoj industriji bila usmjerena preradi sirutke a danas prema podacima Maubois-a i suradnika (1981) 7—8% svjetske proizvodnje sirutke se tretira ultrafiltracijom.

Prije same ultrafiltracije, potrebno je izvršiti predtretman sirutke koji se sastoji:

- Eliminacija svih nerastvorljivih tvari — filtracijom, a može se vršiti po potrebi i parcijalna demineralizacija — elektrodijalizom (Ostojić, 1980).
- Sadržaj masti svesti na minimum (0,05—0,01%) — separacijom.
- Sirutku pasterizirati na 72—75 °C/15—20 sekundi. Pasterizacija je potrebna naročito kod slatke sirutke jer je prisutan veći potencijal mikrobiološkog kvarenja (Donnely i sur., 1974).

Ultrafiltracijom sirutke vrši se odvajanje laktoze, mineralnih tvari, neproteinskog dušika (NPN), vitamina i slobodnih aminokiselina — permeat, a zaostaje koncentrat proteina koji se često u literaturi naziva i retentat (Lukač-Skelin, 1978).



Slika 2

Shema membranskih separacija (Delaney i sur., 1974.)

Permeat je sporedni proizvod u ovom procesu i može se koncentrirati reverznom osmozom i iskoristiti za proizvodnju laktoze (Delaney i sur., 1974).

2.4.1. Postrojenje i postupak ultrafiltracije sirutke

Industrijsko postrojenje za ultrafiltraciju radi već od 1971. godine (Sourirajan, 1977).

Postrojenje odnosno moduli su za UF i RO praktički jednaki, a bitna razlika je u vrstama membrana.

U sastav postrojenja ulazi modul ili sklop modula sa membranama, izmjenjivač topline, filter, spremnici, pumpe, cjevovodi, ventili te indikatori pritiska i temperature.

Postrojenja za ultrafiltraciju sirutke mogu da budu konstruirana za kontinuirani ili diskontinuirani rad.

Diskontinuirana postrojenja su praktična za manje kapacitete. Koncentriranje se ovdje vrši recirkulacijom sirutke kroz modul za ultrafiltraciju i tank za napajanje do postizanja željene koncentracije ugušćene sirutke.

Prednost diskontinuiranog načina je jednostavan rad postrojenja, koje čak ne mora da se kontrolira u toliku noći. Utrošak energije je međutim relativno veći, jer se koncentrat po napuštanju modula vraća u tank za napajanje na atmosferski pritisak i zatim ponovno vraća pod pritisak pri slijedećem ulasku u modul.

U kontinuiranom postrojenju sirutka se potiskuje pumpom za napajanje u postrojenje u kome se vrši recirkulacija kroz niz modula vezanih u seriju. Na taj način svaki modul u seriji funkcionira do određenog konstantnog stepena koncentriranja sirutke, a ovaj je za svaki slijedeći modul u postrojenju viši. Stepen koncentriranja finalnog proizvoda se podešava povećanjem ili smanjenjem količine proizvoda. Prednost kontinuiranog procesa je: ekonomičniji rad i kraće zadržavanje proizvoda u postrojenju, što omogućuje bolji bakteriološki kvalitet gotovog proizvoda. S druge strane pri izvođenju membranske separacije za dati opseg koncentracije, i uz jednake ostale parametre, najbolji protok se dobiva u diskontinuiranom postrojenju (Carić, 1980).

Za dati tip sirutke postoje brojne varijable koje utječu na brzinu permeacije (propusnost) kroz membranu.

Permeabilnost membrane je funkcija ovih varijabli:

$$q = f(p, c, v, t, \tau, \text{pH})$$

p = pad pritiska na membranu

c = koncentracija otopine

v = brzina protoka nad membranom

τ = vrijeme rada

pH = aktivna kiselost otopine

Kod povećanja radnog pritiska početna propusnost raste, ali tokom vremena ona opada zbog povećanja koncentracijske polarizacije na površini membrane. Ako permeabilnost padne 60%, mora se izvršiti pranje (Kalašnikov, 1976).

Brzina permeacije membrana linearno se mijenja i sa temperaturom, jer porastom temperature opada viskozitet. Gornja temperatura za UF sirutke je 50—52 °C, jer više temperature dovode do precipitacije sirutkinih proteina i dolazi do začepljenja membrane (Sourirajan, 1977).

Isto tako i pH utječe na brzinu permeacije kroz membranu. Minimalna brzina permeacije je kod pH 4,6—5,1 jer se u tim granicama kreću izoelektrične točke sirutkinih proteina, pa je i topivost proteina minimalna.

Neki su autori objavili i utjecaj koncentracije proteina na brzinu permeacije, što se može prikazati jednadžbom Blatta (1970)

$$F = ks \ln \frac{C_g}{C_b}$$

F = brzina permeacije
 ks = koeficijent prijenosa mase
 C_g = sadržaj proteina kod kojeg nastaje gel
 C_b = ukupna koncentracija proteina

Sadržaj proteina kod kojega nastaje gel iznosi 20%, pa prema tome maksimalni sadržaj proteina u tekućem koncentratu je 80% na bazi suhe tvari (Sourirajan, 1977)

Najčešće se proizvode koncentрати sa 20—60% proteina u suhoj tvari. Ukoliko se želi veći dio proteina u proizvodu, to se može postići dodavanjem vode

tokom ultrafiltracije (dijafiltracije), čime se vrši ispiranje ostatka laktoze i soli i može se dobiti koncentrat sa 98% proteina, što se zbog nerazmjernog povećanja cijene proizvoda rijetko čini (Carić, 1980).

2.4.2. Sastav i osobine UF koncentrata sirutke.

Promjenom količine permeata ili zapreminskog odnosa koncentriranja moguće je proizvesti koncentrat različitog sastava (Carić, 1980).

Tabela 8 Sastav UF koncentrata sirutke (Sourirajan, 1977.)

	Slatka sirutka (%)	Koncentracioni omjer			
		% na suhu tvar			
		5 : 1	10 : 1	20 : 1	30 : 1
Protein	0,69	38,9	54,4	68,0	74,2
NPN	0,19	2,1	1,5	0,9	0,7
Laktoza	4,15	46,7	32,7	20,5	14,9
Pepeo	0,56	6,3	4,4	2,8	2,0
Mast	0,07	3,9	5,5	6,9	7,5
Mlječna kiselina	0,18	2,1	1,5	0,9	0,7

U Ukrajinskom naučno-istraživačkom institutu mljekarske industrije provedeni su pokusi ultrafiltracije sa celulozno-acetatnim membranama različite poroznosti na laboratorijskim diskontinuiranim i kontinuiranim modulima.

Tabela 9

Sastav dobivenih komponentata (Kalašnikov, 1976.)

	Sirutka	Koncentrat	Permeat
Gustoća	1,023	1,028	1,018
Kiselost (°T)	11	11	6
Proteini (%)	0,76	1,84	0,002
Laktoza (%)	4,8	5,0	4,4
Pepeo (%)	0,55	0,6	0,28
Kalcij (mg%)	43	46	28
Kalij (mg%)	139,5	148,8	125,6
Magnezij (mg%)	16,7	20,9	11,8
Natrij (mg%)	53,1	56,3	47,9
Klor (mg%)	88,9	115	75,3
Fosfor (mg%)	38,5	74,3	17,6
B ₁₂	1,87	2,75	0,24
B ₆ (mg/l)	4,4	4,7	4,1
B ₃ (mg/l)	12,4	12,4	12,4

Količina proteina povećala se za 2,4 puta, a procentualni sadržaj minerala i vitamina u koncentratu se nije snizio (Kalašnikov, 1976).

Najvažnije karakteristične funkcionalne osobine koncentrata proteina sirutke su: topivost, sposobnost stvaranja pjene, sposobnost stvaranja gela, svojstvo emulgiranja i vezivanja vode, viskozitet itd., što omogućuje široku primjenu ovih proizvoda u raznim granama prehrambene industrije (Carić, 1980).

Jedno od posebnih svojstava proteinskih koncentrata sirutke je njihova visoka biološka vrijednost i odlična probavljivost (Stroszel, 1979).

McDonought i sur. (1974) dali su tabelarne vrijednosti sastava raznih UF koncentrata sirutke, te posebno njihov vitaminski i aminokiselinski sastav.

Tabele pokazuju mali porast vitamina u koncentratu, ali veliki porast amino-kiselina naročito lizina i aminokiselina sa sumporom.

Forsum (1974) bavio se ispitivanjem vrijednosti PER (efikasnost proteina na rast) i NPU (neto iskorištenje proteina) koncentrata proteina sirutke (WPC) i njihovih frakcija dobivenih ultrafiltracijom (UF) i gel filtracijom (GF) na štakorima starim 21 dan.

Tabela 10

Vrijednost PER i NPU za koncentrate proteina sirutke, te za kazein (Forsum, 1974.)

	PER	NPU
GF WPC	4,01 ± 0,29	94 ± 2,2
UF WPC	4,29 ± 0,20	84,8 ± 7,1
Kazein	3,33 ± 0,30	78,9 ± 3,0

Sličnim ispitivanjima bavio se i Wingerd (1970) i ustanovio da proteinska djelotvornost obroka iz koncentrata sirutkinih proteina (WPC), veća je za 24% od kazeina. Termički denaturirani proteini — laktalbumini se gotovo kvantitativno (100%) pretvaraju u tjelesni protein, dok je kod kazeina to slučaj samo sa 75% (Wingerd, 1970).

Biološka vrijednost smjese proteina uvijek je veća nego pojedinih proteina. Proteini sirutke bogatstvom esencijalnih aminokiselina povećavaju biološku vrijednost drugih prehrambenih proteina, pa time i vrijednost ukupne hrane (Renner, 1979).
(Nastavak u broju 11/82.)