

PRECIPITACIJA PROTEINA UGUŠĆENE SIRUTKE ULTRAFILTRACIJOM II

Mr. Ljubica TRATNIK, Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Zagreb

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijal i metode rada

3.1.1. Sirutka

Za pokuse je korištena slatka sirutka, dobivena iz tvornice sireva »Sirela« iz Bjelovara. Vrijeme transporta sirutke iz »Sirele« preko hladnjače R.O. »Dukat« u Laboratorij za tehnologiju mlijeka PBF-a iznosila je za prva tri pokusa oko 4 sata, kada je kiselost sirutke porasla od 4—7,7 °SH, a za ostalih deset pokusa oko 24 sata (kiselost porasla od 4—11 °SH). Suha tvar sirutke kretala se od 5,12—6,55%. Prije ultrafiltracije sirutka je profiltrirana da bi se uklonile sve nerastvorljive tvari.

3.1.2. Modul za ultrafiltraciju sirutke

Ultrafiltracija sirutke vršena je na DDS modulu 20—1,8 LAB firme De Danske Sukkerfabrikker sa ukupnom površinom membrana 1,8 m², kružnog promjera od 20 cm. Modul se sastoji od vertikalno postavljene cilindrične kolone, koja je snabdjevena ulaznim i izlaznim manometrima, regulacionim ventilima za kontrolu i naravnavanje radnog pritiska, te ulaznim i izlaznim cijevima za napajanje modula. Kolona se sastoji od naizmjenično poredanih okruglih ploča i okvira od plastičnog materijala, koji su zajedno spojeni pomoću centralne osi sa završnom spojnicom i maticom. Između ploča i okvira nalaze se membrane koje su smještene na sloj filter papira, a kojima su aktivne strane okrenute prema okvirima. Ploče, okviri i membrane smješteni su kao »sandwich« i stegnuti pomoću hidrauličke pumpe.

U sastav modula ulazi i klipna pumpa, koja jednakomjerno radi, te može raditi pod različitim uvjetima radnog pritiska. Snabdjevena je varijatorom brzine sa kojim se regulira protok.

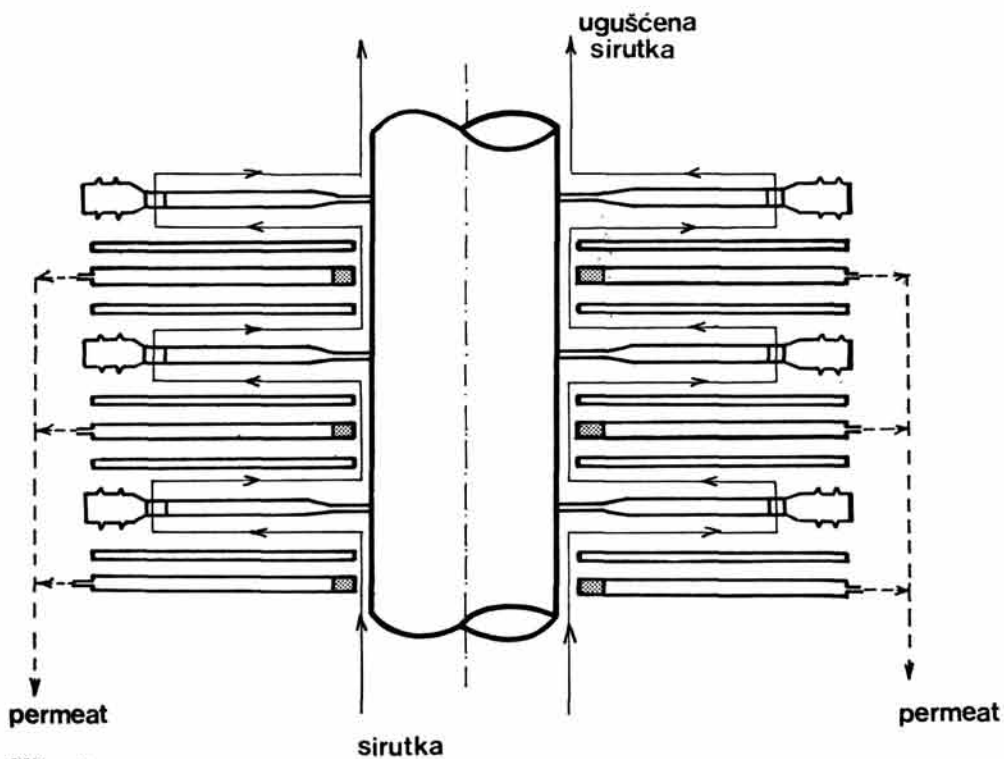
Dio tekućine koji je prošao kroz membranu teče u udubljeni dio ploče i dalje izlazi van kroz otvore za permeat.

3.1.3. Opis rada ultrafiltracije sirutke

U ovom radu izvršeno je 13 pokusa ultrafiltracije sirutke. U prva tri pokusa ugušćeno je 40 l sirutke na modulu DDS-20-1,8 LAB sa ukupnom površinom membrana od 1,8 m². Korištene su membrane od acetat celuloze tip 800, koje imaju ove karakteristike (Sourirajan, 1977):

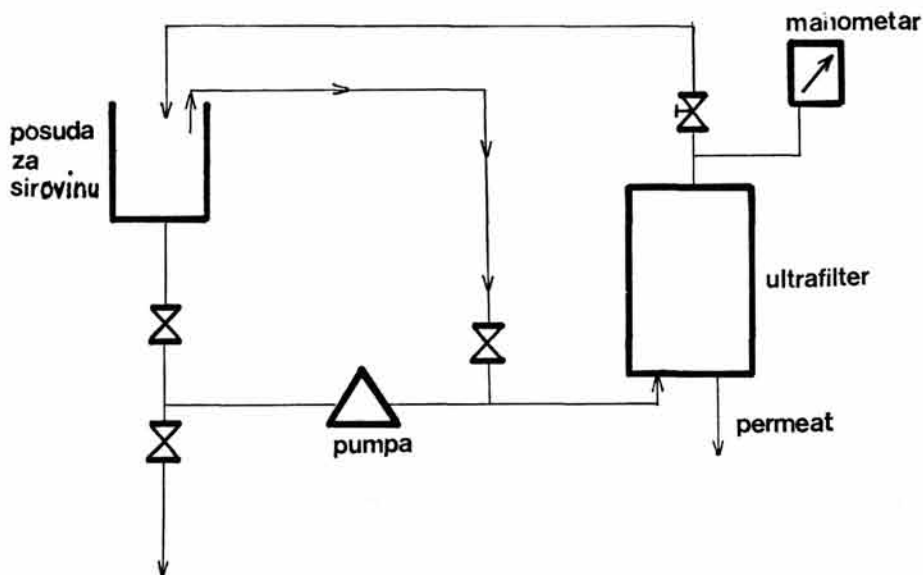
Vodeni kapacitet l/m ² h	Permeabilnost laktoze (%)	Granična M. T.	Radni pritisak (bar)	pH
80	95	6.000	20	2—8

U slijedećih 10 pokusa ugušćeno je 20 l sirutke na istom modulu sa površinom membrana od 0,288 m². Površina jedne membrane iznosi 0,018 m². Rad se odvijao metodom recirkulacije uz odstranjivanje permeata.



Slika 3

Uzdužni presjek modula DDS-20-1,8 LAB



Slika 4

Shema ultrafiltracije sirutke

Tokom ultrafiltracije sirutke praćeni su slijedeći parametri u određenim vremenskim razmacima: ulazni i izlazni pritisak, protok permeata, temperatura i kiselost koncentrata a u nekim pokusima i kiselost permeata.

U nekim pokusima je u toku rada povećan pritisak da bi ubrzali proces ultrafiltracije.

Koncentrati pojedinih ugušćenja sirutke (1/2, 1/4, 1/5, 1/10 i 1/20) analizirani su zavisno od vođenja pokusa, kao i ukupni permeat. Prije pokusa izvršena je analiza nativne sirutke.

Nakon završene ultrafiltracije sirutke, pristupilo se procesu pranja modula sa vodom i detergentima, te dezinfekciji i konzerviranju asepsolom.

3.1.4. Koagulacija i precipitacija sirutkinih proteina iz ugušćene sirutke

Ugušćena sirutka dobivena ultrafiltracijom podijeljena je u kolićine od 0,5 l i ispitivani su najpovoljniji uvjeti koagulacije u ovisnosti od temperature zagrijavanja, dućine toplinskog tretmana, stupnja kiselosti i uz dodavanje raznih kemijskih spojeva.

Koagulacija sirutkinih proteina praćena je na slijedećim postupcima:

- grijanje sirutke bez dodataka
- grijanje sirutke + NaCl
- grijanje sirutke + 25% -tna HAc
- grijanje sirutke + 20% -tni CaCl₂
- grijanje sirutke + 25% -tna HAc + NaCl
- grijanje sirutke + 20% -tni CaCl₂ + NaCl
- grijanje spontano zakiseljene sirutke

Izmjerene kolićine ugušćene sirutke zagrijavane su u staklenim ćašama, koje su postavljene u vodenu kupelj. Zagrijavanje uz istovremeno praćenje temperature vršeno je plamenikom (na temperaturi od 90—95 °C) uz blago miješanje sirutke do koagulacije proteina.

Kemijski spojevi dodavani su u sirutku prije samog grijanja. Grijanje na temperaturi od 90—95 °C vršeno je 15—20 minuta do potpune koagulacije. Gruš tada miruje oko 30 minuta bez zagrijavanja do potpune agregacije (nagomilavanja) proteina. Ohladi se na 45 °C da se koagulirani proteini stabiliziraju u obliku pogodnom za ocjeđivanje. Gruš se tada prebacuje u krpe za cijedenje i tako dobiva albuminski sir.

Nakon vaganja albuminski sir se organoleptićki ocjenjivao, a tada su izvršene kemijske analize tog sira: određivanje suhe tvari, masti, proteina i pepela (u %), te kiselost sira (°SH i pH).

Praćeno je i kretanje kiselosti nekih sireva do 12—13 dana uz kontrolu organoleptićkih osobina sira. Randmani sireva (u %) izraćunati su na osnovu izvaganog sira i to na ugušćenu i na nativnu sirutku. Analizirana je i sirutka nakon proizvodnje albuminskog sira tzv. sirutka II.

3.1.5. Metode ispitivanja i izraćunavanja

Za sirutku:

Određivanje gustoće sirutke — laktodenzimetrom; suhe tvari — refraktometrom i sušenjem na 105 °C do konstantne težine; mast — po Gerber-u; laktoza — volumetrijski School — Luffovom metodom; kalcij — titracijom s kompleksonom III uz indikator kalcein; proteini — formol titracijom i Kjeldahl metodom; kiselost — po Soxhlet—Henkel-u (°SH), a % mljećne kiseline preraćunavanjem (1 °SH = 0,0225 g mljećne kiseline u %).

Za sir:

Određivanje suhe tvari — sušenjem na 105 °C do konstantne težine; mast — po Gerber-Siegheld-u; kiselost po Thörner-u (⁰Th) i preračunato na ⁰SH; proteini — Kjeldahl metodom; pH sira očitano na pH-metru Methrom tip E 150 A, kada je sir razređen prokuhanom i ohlađenom destiliranom vodom u omjeru 3 : 10; pepeo — spaljivanjem sira u mufolnoj peći na 500 °C uz prethodno spaljivanje sira na plameniku do sivo bijele boje.

Organoleptičko ocjenjivanje sira

Vršeno je po tablici za ocjenjivanje svježeg mekog sira po sistemu bodovanja od 20 bodova i to komisijски od tri člana u Laboratoriju za tehnologiju mlijeka PBF-a.

Svrstavanje albuminskog sira u kvalitetne klase vršeno je prema tablici Sabadoša (1979).

Kvalitetna klasa	Broj bodova
Ekstra	18,1—20,0
I	16,1—18,0
II	13,0—16,0
III	10,0—12,9
ostalo	ispod 10,0

Određivanje permeabilnosti i zadržavanja membrane (Vuksan, 1978)

Izraz »permeabilnost« (propusnost) membrane, koji se označava sa (B) izračunali smo pomoću formule:

$$B = \frac{\text{Koncentracija u koncentratu}}{\text{Koncentracija u permeatu}} \cdot 100$$

»Zadržavanje« membrane se označava oznakom (D) i izračunato je iz odnosa:

$$D = 100 - B$$

Određivanje kapaciteta modula (l/m² h)

Protok permeata = (l/h)

Površina membrana = 0,288 m²

Kapacitet modula = $\frac{\text{protok permeata (l/h)}}{\text{površina membrane (m}^2\text{)}}$

3.2. Rezultati rada

3.2.1. Ultrafiltracija sirutke

U pokusima 1, 2 i 3 proces ultrafiltracije izvršen je na modulu DDS sa ukupnom površinom membrane od 1,3 m². Ugušćeno je 40 l slatke sirutke na 1/10 od početnog volumena. Dobiveni podaci pokusa izneseni su u tabeli 11.

Tabela 11

Pokusi ultrafiltracije sirutke

Vrijeme (min)	Pritisak $\times 10^5$ (Pa)		Protok permeata (l/h)	Kiselost permeata (° SH)	Temp. konc (° C)	Kiselost koncen. (° SH)	Mlječna kis. konc. (‰)
	Ulaz	Izlaz					
POKUS 1							
1	11,8	9,6	57	4,12	8,0	7,7	0,173
10	12,2	9,4	51	5,00	10,1	8,4	0,189
20	12,2	9,4	44,4	5,75	12,0	9,45	0,213
30	12,5	9,4	42,3	6,00	13,0	10,2	0,230
40	12,6	9,4	35,4	6,25	14,0	11,5	0,260
43	12,6	9,4	30,6	6,30	14,5	12,1	0,273
POKUS 2							
1	12,7	8,8	79,2	3,28	24,0	5,04	0,113
10	12,7	8,8	60,9	4,05	24,4	6,67	0,150
20	12,3	8,9	51,0	4,29	25,0	9,15	0,206
25	12,3	8,8	46,8	4,36	25,2	11,40	0,256
30	12,1	8,8	42,0	5,00	25,5	12,90	0,290
32	12,1	8,8	38,7	5,25	26,0	14,00	0,315
POKUS 3							
1	12,9	10,0	72,0	3,35	25,5	6,67	0,150
10	13,1	10,0	60,6	4,09	25,6	8,25	0,186
20	13,4	10,0	51,0	4,29	26,0	10,18	0,229
25	13,4	10,0	47,4	4,36	26,1	11,65	0,262
30	13,7	10,3	40,8	4,95	26,5	12,90	0,290
37	13,9	10,3	31,2	5,32	27,0	13,40	0,302

U svakom pokusu su izvršene analize nativne sirutke i koncentrata ugušćenja od 1/10, a rezultati se nalaze u tabeli 12.

Tabela 12

Analitički podaci nativne i koncentrirane sirutke

	POKUSI					
	1		2		3	
	Nativna sirutka	Konc. sirutka	Nativna sirutka	Konc. sirutka	Nativna sirutka	Konc. sirutka
Ugušćenje	0	1/10	0	1/10	0	1/10
Temperatura, °C	8	14,5	24	26	25,5	27
Kiselost, °SH	7,7	12,10	5,04	14,0	6,67	13,4
Kiselost, pH	6,4	5,9	6,7	6,3	6,2	5,95
Mlječna kis., ‰	0,173	0,273	0,113	0,315	0,150	0,302
Gustoća	1,025	1,031	1,025	1,028	1,026	1,030
Suha tvar, ‰	6,45	13,49	6,55	13,85	6,25	13,6
Proteini, ‰	1,33	5,0	1,40	5,3	1,25	5,6
Mast, ‰	0,25	0,40	0,40	7,6	0,40	2,1

U slijedećoj seriji pokusa 4, 5, 6, 7 i 8 proces ultrafiltracije izvršen je na DDS modulu sa površinom membrana od svega 0,288 m². Rezultati ovih pokusa nalaze se u tabelama 13—22.

Ugušćeno je 20 l sirutke na 1/10 od početnog volumena u pokusima 4, 5 i 7 (tabele 13, 15 i 19), a na 1/20 od početnog volumena u pokusu 6 i 8 (tabele 17 i 21).

Varijator u ovoj seriji pokusa (4—8) bio je na 3. U toku procesa analizirani su uzorci koncentrata sirutke ovih ugušćenja: 1/2, 1/4, 1/10 i 1/20, kao i ukupni permeat, te uzorci nativne sirutke, a rezultati se nalaze u tabelama analitičkih podataka tekućina svakog pokusa (tabele 14, 16, 18, 20 i 22).

Tabela 13

Pokus 4 ultrafiltracije sirutke

Vrijeme (minute)	1	150	240	300
ulaz	5,9	9,8	14,7	14,7
Pritisak $\times 10^5$ Pa				
izlaz	4,9	8,8	12,9	12,7
Protok permeata (l/h)	4,1	3,8	3,8	2,64
Temperatura koncentrata ($^{\circ}$ C)	10	18,5	22	24
Suha tvar permeata ($^{\circ}$ o)	4,9	4,5	5,0	4,7
Suha tvar koncentrata ($^{\circ}$ o)	6,8	8,0	9,0	15,2
Kapacitet modula (l/m ² h)	14	13	13	9
Permeabilnost-B ($^{\circ}$ o)	72	56	55,5	31
Zadržavanje-D ($^{\circ}$ o)	28	44	44,5	69

Tabela 14

Analitički podaci tekućina pokusa 4

	Nativna sirutka	Koncentrat			Permeat
		1/2	1/4	1/10	
Ugušćenje	0	1/2	1/4	1/10	—
Vrijeme (min)	1	150	240	300	—
Temperatura ($^{\circ}$ C)	10	18,5	22	24	—
($^{\circ}$ SH)	8,4	10,4	14,6	15,8	—
Kiselost (pH)	4,7	4,6	4,54	4,5	4,8
Mlječna kiselina ($^{\circ}$ o)	0,19	0,23	0,33	0,44	—
Gustoća	1,024	1,028	1,031	1,052	—
Suha tvar refrakt. ($^{\circ}$ o)	6,8	8,0	9,0	15,2	—
Suha tvar sušenjem ($^{\circ}$ o)	5,7	6,7	8,6	13,9	5,1
Formol tit.	1,3	1,8	2,7	4,5	0,6
Proteini ($^{\circ}$ o)					
Kjeldahl	0,7	—	—	3,8	0,0
Laktoza ($^{\circ}$ o)	4,0	4,4	5,3	8,4	4,1
Mast ($^{\circ}$ o)	0,1	0,2	0,5	0,5	0,0
Pepeo ($^{\circ}$ o)	0,3	—	—	0,56	0,28
Kalcij (mg $^{\circ}$ o)	69	75,6	98,6	120,4	56,2

Tabela 15

Pokus 5 ultrafiltracije sirutke

Vrijeme (minute)	1	90	150	240
ulaz	14,7	16,7	16,2	15,7
Pritisak $\times 10^5$ Pa				
izlaz	13,2	13,2	13,2	13,2
Protok permeata (l/h)	7,9	5,3	4,4	2,82
Temperatura koncentrata ($^{\circ}$ C)	11	20	24	27
Suha tvar permeata ($^{\circ}$ o)	3,4	3,6	4,1	4,0
Suha tvar koncentrata ($^{\circ}$ o)	5,6	7,1	9,6	15,3
Kapacitet modula (l/m ² h)	27,5	18,5	15,2	9,8
Permeabilnost-B ($^{\circ}$ o)	59,8	50,7	43,7	26,1
Zadržavanje-D ($^{\circ}$ o)	40,2	49,3	56,3	73,9

Tabela 16

Analitički podaci tekućina pokusa 5

	Nativna sirutka		Koncentrat		Permeat
	0	1/2	1/4	1/10	
Ugušćenje	0	1/2	1/4	1/10	—
Vrijeme (min)	1	90	150	240	—
Temperatura (°C)	11	20	24	27	—
Kiselost (°SH)	10,8	13	16,9	26	4,9
(pH)	4,5	4,5	4,45	4,3	4,9
Mlječna kiselina (‰)	0,24	0,29	0,37	0,58	—
Gustoća	1,023	1,027	1,032	1,053	—
Suha tvar refraktom. (‰)	5,6	7,1	9,6	15,3	4,0
Suha tvar sušenje (‰)	5,1	6,7	9,4	14,5	3,6
Proteini, ‰	1,2	1,6	2,3	4,7	0,5
Kjeldahl	0,6	—	—	4,0	0
Laktoza (‰)	3,4	4,4	5,8	7,2	3,1
Mast (‰)	0,2	0,4	0,9	2,1	0,0
Pepeo (‰)	0,32	—	—	0,52	0,27
Kalcij (mg‰)	50,3	68,3	88,4	124,6	51,3

Tabela 17

Pokus 6 ultrafiltracije sirutke

	1	150	210	270	300
Vrijeme (minute)	10,8	14,7	14,7	14,7	14,7
Pritisak × 10 ⁵ Pa	ulaz				
	9,8	12,7	12,7	12,7	12,7
Protok permeata (l/h)	4,2	4,1	3,5	3,1	—
Temperatura koncentrata (°C)	5	20	24	24	25
Suha tvar permeata (‰)	4,1	4,1	4,4	4,3	4,1
Suha tvar koncentrata (‰)	6,3	7,2	9,3	14,9	16,2
Kapacitet modula (l/m ² h)	14,6	14	12,3	11,8	—
Permeabilnost-B (‰)	65	57	49,5	28,8	—
Zadržavanje-D (‰)	35	43	50,5	71,2	—

Tabela 18

Analitički podaci tekućina pokusa 6

	Nativna sirutka		Koncentrat		Permeat	
	0	1/2	1/4	1/10	1/20	—
Ugušćenje	0	1/2	1/4	1/10	1/20	—
Vrijeme (minute)	1	150	210	270	300	—
Temperatura (°C)	5	20	24	24	25	—
(°SH)	11,2	13,2	16	20	26	—
Kiselost (pH)	4,73	4,7	4,63	4,56	4,5	4,93
Mlječna kiselina (‰)	0,25	0,30	0,36	0,45	0,59	—
Gustoća	1,023	1,027	1,032	1,052	—	—
Suha tvar (‰)						
refraktom.	6,3	7,2	9,3	14,9	16,2	4,1
sušenje	6,0	6,7	8,9	14,3	15,5	3,5
Proteini (‰)						
Formol tit.	1,3	1,7	2,4	4,3	5,6	0,6
Kjeldahl	0,7	—	—	—	5,6	—
Laktoza (‰)	4,2	4,8	6,0	8,1	8,3	3,1
Mast (‰)	0,2	0,3	0,7	1,5	2,1	0,0
Pepeo ‰	0,34	—	—	—	0,63	0,32
Kalcij (mg‰)	80,4	88,6	90,5	108,5	123	62,3

Tabela 19

Pokus 7 ultrafiltracije sirutke

Vrijeme (minute)	1	150	240	330
ulaz	9,8	13,9	12,9	13,2
Pritisak $\times 10^5$ Pa				
izlaz	8,8	12,7	11,8	11,8
Protok permeata (l/h)	4,0	3,5	2,5	1,3
Temperatura koncentrata ($^{\circ}$ C)	10	21	22	24
Suha tvar permeata ($\%$)	4,1	3,9	4,5	4,6
Suha tvar koncentrata ($\%$)	6,4	8,4	11,2	17,8
Kapacitet modula (l/m ² h)	13,7	12	8,5	4,6
Permeabilnost B ($\%$)	66,6	46,4	40,2	27
Zadržavanje-D ($\%$)	33,4	53,6	59,8	73

Tabela 20

Analitički podaci tekućina pokusa 7

	Nativna sirutka		Koncentrat		Permeat
Ugušćenje	0	1/2	1/4	1/10	—
Vrijeme (minute)	1	150	240	330	—
Temperatura ($^{\circ}$ C)	10	21	22	24	—
($^{\circ}$ SH)	10	13	17	28	—
Kiselost (pH)	4,45	4,4	4,41	4,45	4,55
Mlječna kiselina ($\%$)	0,23	0,30	0,38	0,64	—
Gustoća	1,026	1,035	1,039	1,052	—
Suha tvar refraktom. ($\%$)	6,45	8,4	11,2	17,8	4,6
Suha tvar sušenje ($\%$)	6,20	8,1	11,0	17,5	4,5
Proteini ($\%$)					
For. t.	1,1	1,5	2,5	4,2	0,6
Kjeldahl	0,6	—	—	—	—
Laktoza ($\%$)	4,4	5,7	7,1	11,3	3,7
Mast ($\%$)	0,4	0,6	1,0	2,0	0,0
Pepeo ($\%$)	0,4	—	—	0,55	0,35
Kalcij (mg/ $\%$)	76	81	91	128	40

Tabela 21

Pokus 8 ultrafiltracije sirutke

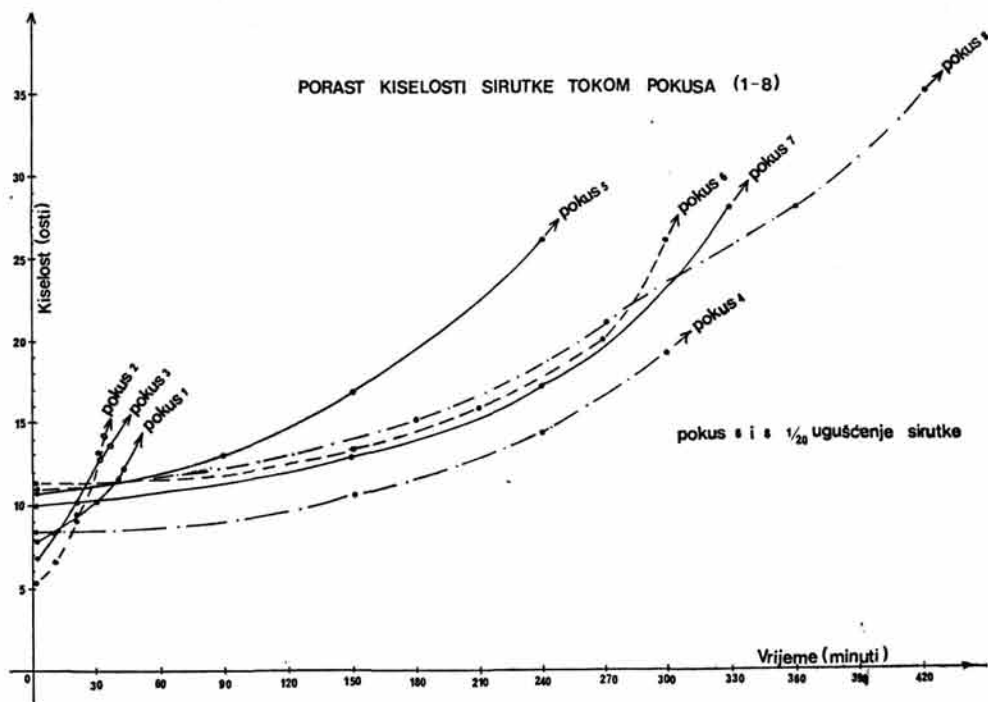
Vrijeme (minute)	1	180	270	360	420
ulaz	12,7	12,7	12,7	12,7	12,7
Pritisak $\%$ 10 ⁵ Pa					
izlaz	11,8	11,8	11,8	11,8	11,8
Protok permeata (l/h)	4,1	2,9	2,2	1,7	1,6
Temperatura koncentrata ($^{\circ}$ C)	8	21	22	23	25
Suha tvar permeata ($\%$)	3,8	3,6	4,1	4,3	4,5
Suha tvar koncentrata ($\%$)	6,3	8,2	10,8	16,2	20,5
Kapacitet modula (l/m ² h)	14,2	10	8,3	5,8	5,4
Permeabilnost-B ($\%$)	55,5	43,9	37,9	26,5	22,9
Zadržavanje-D ($\%$)	44,5	56,1	62,1	73,5	77,1

Tabela 22

Analitički podaci tekućina pokusa 8

	Nativna sirutka		Koncentrat			Permeat
Ugušćenje	0	1/2	1/4	1/10	1/20	—
Vrijeme (minute)	1	180	270	360	420	—
Temperatura (°C)	8	21	22	23	25	—
(°SH)	11	15	21	28	35	—
Kiselost (pH)	4,7	4,69	4,63	4,56	—	4,8
Mlječna kiselina (‰)	0,24	0,34	0,46	0,63	0,79	—
Gustoća	1,026	1,028	1,032	1,53	—	—
Suha tvar refraktom. (‰)	6,3	8,2	10,8	16,2	20,5	4,5
Suha tvar sušenje (‰)	5,5	7,5	11,0	15,4	19,1	4,3
Proteini (‰)	—	—	—	—	—	—
Formol titr.	1,1	1,4	2,5	4,1	5,4	0
Kjeldahl	0,55	—	—	—	—	0
Laktoza (‰)	3,9	4,9	7,0	10,3	11,4	4,0
Mast (‰)	0,2	0,6	1,0	1,4	1,7	0,0
Pepeo (‰)	0,35	—	—	0,42	0,55	—
Kalcij (mg‰)	78	82	96	117	125	42

Porast kiselosti tokom ugušćivanja sirutke u pokusima (1—8) prikazuje dijagram 11.



Dijagram 11

U slijedećim pokusima 9, 10, 11, 12 i 13 (tabela 23) proces ultrafiltracije izvršen je također sa 20 l slatke sirutke na modulu DDS sa površinom membrana od 0,288 m². Varijator je bio na 3.

U pokusu 9 i 10 sirutka je ugušćena na 1/5 od početnog volumena. U pokusu 10 sirutka je konzervirana odmah nakon procesa proizvodnje sira u Bjelovaru sa 0,2% (35% -tnim) vodikovim peroksidom, tako da je kiselost početne sirutke iznosila 4,12 °SH, a u toku procesa porasla je na svega 6,47 °SH. Proces ultrafiltracije se znatno skratio (195 minuta) u odnosu na pokus 9, kada je trajao 390 minuta, a porast masti kao i proteina je također nešto niži. Vrijednosti za suhu tvar su međutim približno jednake za ugušćenu sirutku u ova dva pokusa.

U pokusu 11, 12 i 13 sirutka je ugušćena na 1/10 od početnog volumena. Pokus 11 i 12 izvršen je sa istim uzorkom sirutke u razmaku od 24 sata, pa je početna kiselost sirutke porasla od 7,25 °SH (pokus 11) na 10,58 °SH (pokus 12). Pokus 12 je trajao 485 minuta, jer je početni protok permeata vrlo nizak (3,66 l/h).

Tabela 23 Postupak ultrafiltracije sirutke i analize

Ugušćenje	Vrijeme (min)	Pritisak × 10 ⁵ Pa		Protok permeata (l/h)	Temperatura (°C)	Kiselost (°SH)	Mast (%)	Proteini (%)	Suhu tvar (%)
		ulaz	izlaz						
POKUS 9									
0	1	13,7	12,9	3,84	20	11,66	0,25	1,26	5,44
1/2	210	13,7	12,9	3,06	25	12,75	0,40	1,72	7,40
1/5	390	13,7	12,9	2,34	26	18,03	1,00	3,04	10,40
Sastav permeata: 4,7% suhe tvari i 0,3% proteina									
POKUS 10									
0	1	13,7	11,8	5,88	14	4,12	0,22	1,30	6,08
1/2	120	12,9	11,8	4,68	21	4,50	0,25	1,82	7,27
1/5	195	12,9	11,8	4,02	24	6,47	0,72	2,45	10,55
Sastav permeata: 4,64% suhe tvari i 0,3% proteina									
POKUS 11									
0	1	12,9	11,8	4,68	14	7,25	0,2	1,26	6,15
1/5	325	12,9	11,8	1,98	25	18,43	0,8	2,92	11,25
1/10	400	12,9	11,8	1,20	25,5	25,29	1,6	4,61	15,61
Sastav permeata: 4,85% suhe tvari i 0,69% proteina									
POKUS 12									
0	1	12,9	11,8	3,66	12	10,58	0,2	1,25	6,15
1/5	420	12,9	11,8	1,74	25	18,53	0,7	2,72	11,11
1/10	485	12,9	11,8	1,20	25	24,41	1,5	3,15	15,10
Sastav permeata: 5,2% suhe tvari i 0,66% proteina									
POKUS 13									
0	1	12,7	11,8	5,52	14	7,96	0,25	0,88	6,21
1/5	288	12,3	11,3	2,40	26	19,44	1,1	2,63	11,43
1/10	332	12,9	12,0	1,80	27	27,20	1,9	4,19	15,22
Sastav permeata: 4,85% suhe tvari i 0,2% proteina									

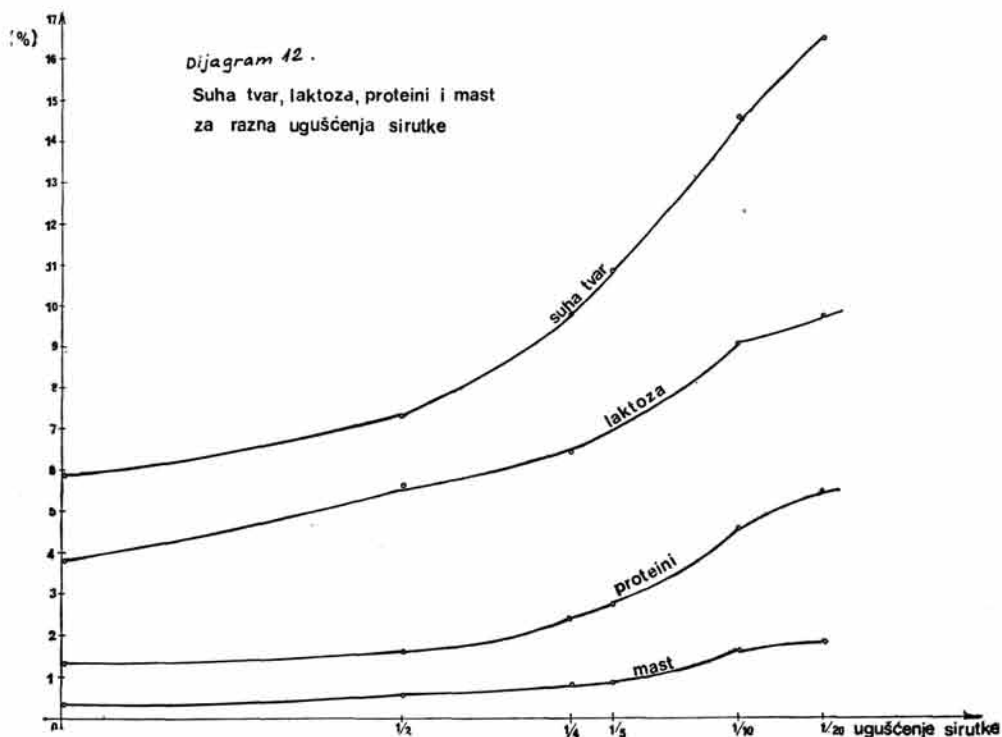
U ovih 13 pokusa ultrafiltracije sirutke nije bilo većih odstupanja u vrijednostima analiziranih koncentrata sirutke u toku ugušćivanja, pa su izračunate srednje vrijednosti kretanja suhe tvari, laktoze, proteina i masti za razna ugušćenja sirutke (tabela 24), a prikazane su na dijagramu 12. Granične vrijednosti glavnih sastojaka permeata u ovim pokusima prikazuje tabela 25.

Tabela 24

Srednje vrijednosti glavnih sastojaka sirutke raznih ugušćenja

Ugušćenje	0	1/2	1/4	1/5	1/10	1/20
Suha tvar (‰)	5,98 n=13	7,31 n=7	9,86 n=5	10,94 n=5	14,55 n=10	17,65 n=2
Laktoza (‰)	3,98 n=5	5,68 n=5	6,24 n=5	— —	9,06 n=5	9,85 n=2
Proteini (‰)	1,23 n=13	1,64 n=7	2,48 n=5	2,75 n=5	4,51 n=11	5,50 n=2
Mast (‰)	0,25 n=13	0,57 n=7	0,82 n=5	0,86 n=5	1,56 n=11	1,90 n=2

(U pokusu 7 suha tvar koncentrata od 1/10 ugušćenja sirutke je nešto povišena (17,5‰), pa nije uzeta u obzir kod računanja).



Dijagram 12

Tabela 25

Granične vrijednosti glavnih sastojaka permeata

Suha tvar (‰)	3,5 —5,2
Laktoza (‰)	3,1 —4,1
Proteini (‰)	0,19—0,6
Pepeo (‰)	0,27—0,3

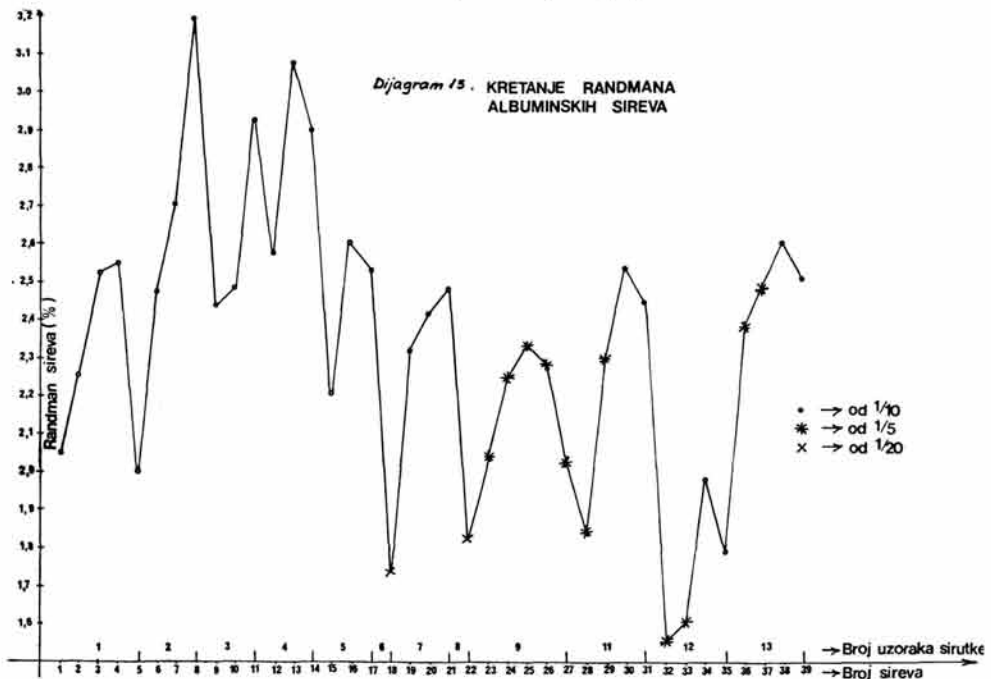
3.2.2. Koagulacija i precipitacija proteina iz ugušćene sirutke

Koagulacija proteina sirutke izvedena je zagrijavanjem ugušćene sirutke na 90—95 °C kroz 15—20 minuta. U toku zagrijavanja vidljiva koagulacija zapažena je kod oko 80 °C. Proces zagrijavanja sirutke do početka koagulacije, uz potrebno vremensko zagrijavanje do potpune koagulacije u našim pokusima trajao je oko 1 sat. Zbog nagomilavanja čestica gruš, a time i povećanja njihove težine, one se vrlo brzo talože. Taj donji sloj se vrlo brzo pregrijao i poprimao zagorjeli okus i miris, a sir je u tom slučaju tamnije žute boje. Ovi nedostaci su mnogo manji ako se tokom zagrijavanja sadržaj neprestano blago miješa do potpune koagulacije.

Kemijski spojevi dodani prije samog grijanja dodavani su u ovim količinama: CaCl_2 (1‰), NaCl (0,5; 1 i 1,5‰), a HAc (0,12 i 0,25‰).

Kod uzoraka ugušćene sirutke povišene kiselosti, HAc smo dodavali radi usporedbe kretanja randmana albuminskih sireva. Albuminski sir proizvodio se od ovih ugušćenja sirutke: 1/5, 1/10 i dva pokusa od 1/20.

Tabela 26 prikazuje načine koagulacije sirutkinih proteina od 13 uzoraka ugušćene sirutke i 39 proizvedenih sireva, te prikazuje vremenski interval cijedenja sireva kao i dobivene randmane sireva. Kretanje randmana tih sireva izračunat na 100 l nativne sirutke prikazuje dijagram 13.



Dijagram 13

Tabela 25. Koagulacija i precipitacija proteina iz ugušćene sirutke

Redni broj sira	Pokusni broj	Ugušćenje	Način koagulacije grijanjem +	Količina UF sirutke (l)	Dodaci (%)	Kiselost UF sirutke		Vrijeme cijedenja (sati)	Randman sira		Randman sira na 100 l nativna sirutke (%)
						(°SH)	(pH)		(kg)	(%)	
1			-	0,5	-	12,1	-	18	0,102	20,51	2,05
2			+ NaCl	0,5	1	12,2	-	18	0,113	22,65	2,26
3	1	1/10	+ HAc	0,5	0,12	22,0	-	18	0,126	25,25	2,52
4			+ CaCl ₂	0,5	1	12,5	-	18	0,127	25,50	2,55
5			spontano kiseljenje	0,5	-	18,5	-	18	0,100	20,06	2,00
6			-	0,5	-	14,0	-	16	0,124	24,74	2,47
7	2	1/10	+ NaCl	1	1	14,2	-	16	0,270	27,05	2,70
8			+ HAc	1	0,12	21,5	-	16	0,319	31,90	3,19
9			-	1	-	13,4	-	6	0,243	24,35	2,43
10	3	1/10	+ NaCl	1	0,50	13,4	-	6	0,248	24,80	2,48
11			+ HAc	1	0,25	22,5	-	6	0,293	29,35	2,93
12			-	0,5	-	19,8	-	6	0,128	25,70	2,57
13	4	1/10	-	0,5	1	19,8	-	6	0,154	30,74	3,07
14			+ CaCl ₂ + NaCl	0,5	1 + 1,5	19,9	-	6	0,144	28,86	2,90
15			-	0,5	-	26,0	-	16	0,110	22,04	2,20
16	5	1/10	+ NaCl	0,5	1	26,2	-	16	0,129	25,96	2,60
17			+ CaCl ₂ + NaCl	0,5	1 + 1,5	26,4	-	16	0,126	25,30	2,53
18	6	1/20	-	0,5	-	36,0	-	16	0,174	34,80	1,74
19			+ NaCl	0,5	1	28,2	-	16	0,116	23,20	2,32
20	7	1/10	+ CaCl ₂ + NaCl	0,5	1 + 1	28,3	-	16	0,121	24,20	2,42
21			+ HAc	0,5	0,12	30,0	-	16	0,124	24,80	2,48
22	8	1/20	+ HAc	0,5	0,12	36,0	-	14	0,183	36,60	1,83
23			-	0,5	-	20,7	4,56	12	0,051	10,18	2,04
24			+ NaCl	0,5	1	21,2	4,55	12	0,056	11,24	2,25
25	9	1/5	+ CaCl ₂	0,5	1	22,5	4,50	12	0,058	11,66	2,33
26			+ HAc	0,5	0,12	24,3	4,49	12	0,057	11,44	2,29
27			+ HAc + NaCl	0,5	0,12+1	22,0	4,51	12	0,050	10,10	2,02
28			-	0,5	-	18,8	4,67	10	0,046	9,14	1,83
29		1/5	+ NaCl	0,5	1	18,9	4,60	10	0,058	11,52	2,30
30	11	1/10	-	0,5	-	24,9	4,62	10	0,127	25,36	2,54
31			+ NaCl	0,5	1	25,0	4,59	10	0,122	24,44	2,45
32			-	0,5	-	19,4	4,58	10	0,039	7,76	1,55
33		1/5	+ NaCl	0,5	1	19,8	4,51	10	0,041	8,12	1,60
34	12	1/10	-	0,5	-	25,1	4,54	10	0,099	19,74	1,97
35			+ NaCl	0,5	1	27,1	4,49	10	0,090	17,92	1,79
36			-	0,5	-	19,4	4,50	10	0,059	11,90	2,38
37	13	1/5	+ NaCl	0,5	1	20,8	4,41	10	0,063	12,44	2,48
38		1/10	-	0,5	-	27,2	4,42	10	0,130	26,00	2,60
39			+ NaCl	0,5	1	27,3	4,38	10	0,125	25,00	2,50

Od uzoraka sirutke 11, 12 i 13 izvršena su samo dva načina koagulacije da bi od istog uzorka sirutke uporedo proizveli sir od ugušćene sirutke na 1/5 i 1/10, radi usporedbe organoleptičke kvalitete i randmana tih sireva.

Randmani sireva izračunati na ugušćenu sirutku kreću se u ovim granicama: za albuminske sireve iz ugušćene sirutke od 1/5 (7,76—12,44%) i od 1/10 (17,52—31,90%) i od 1/20 (34,8—36,60%).

Randmani sireva izračunati na nativnu sirutku kreću se u granicama: iz ugušćene sirutke od 1/5 (1,55—2,48%) za 11 sireva, od 1/10 (1,79—3,19%) za 26 sireva i od 1/20 (1,74—1,83%) za 2 sira.

Iz dijagrama 13 vidi se kretanje randmana albuminskih sireva, koji se mogu svrstati: 32 sira sa randmanom od 2—3,1%, a samo 7 sireva sa randmanom manjim od 2%.

3.2.3. Analize albuminskih sireva

Analizom albuminskih sireva (tabela 27) dobivene su vrijednosti kretanja suhe tvari od 26,4—35,81%, a mast sireva više varira i to od 3,5—9,63%.

Tabela 27

Analize albuminskih sireva

Red. broj sira	Pokus broj	Ugušćenje	Suha tvar (%)	Mast (%)	Mast u s. t. (%)	Kiselost sira (°SH)	Kiselost 4. dan (°SH)
1			27,5	8,85	32,18	21,5	22,4
2			29,6	7,70	26,01	22,4	27,1
3	1	1/10	27,6	9,34	33,84	33,6	35,4
4			44,9	7,25	16,14	23,2	24,3
5			28,1	7,45	26,51	34,40	37,8
6			35,1	9,63	26,65	20,6	22,6
7	2	1/10	31,3	8,95	28,61	21,4	23,9
8			27,2	9,27	34,06	30,3	33,45
9			34,4	9,63	27,16	20,5	23,0
10	3	1/10	35,5	9,34	26,32	21,4	24,9
11			33,2	8,50	25,56	28,8	31,2
12			26,6	3,60	13,53	24,0	25,6
13	4	1/10	26,4	3,50	12,50	28,0	32,8
14			28,0	3,50	12,50	28,5	28,0
15			33,3	6,0	18,01	40,0	40,0
16	5	1/10	29,3	5,0	17,06	44,0	44,4
17			35,1	6,0	17,09	35,2	35,2
18	6	1/20	32,5	4,5	13,84	36,0	44,8
19			35,0	5,3	15,14	44,8	—
20	7	1/10	35,6	4,4	12,35	45,4	—
21			30,4	3,9	12,82	44,0	—
22	8	1/20	30,3	3,9	12,87	45,0	48,4

Tabela 27 a

Red. broj sira	Pokus broj	Ugušćenje	Suha tvar (%)	Mast		Kiselost		Proteini		Pepeo (%)
				%	u s. t.	°SH	pH	%	% u s. t.	
23			30,16	6,23	20,65	54,4	—	10,20	33,81	—
24			32,35	6,80	21,02	49,6	—	17,17	53,07	—
25	9	1/5	35,81	8,50	23,73	55,2	—	19,82	55,34	—
26			32,60	8,50	26,07	53,6	—	16,92	51,90	—
27			34,84	9,06	26,00	56,2	—	11,69	33,55	—
28			32,88	7,36	22,38	50,20	—	15,05	45,78	0,98
29		1/5	28,96	5,38	18,57	46,27	—	17,72	61,18	1,91
30	11		28,67	5,10	17,78	44,70	—	16,31	53,40	0,77
31		1/10	30,75	4,53	14,73	47,84	—	16,62	54,08	1,79

Tabela 27 b

Red. broj sira	Pokus broj	Ugušćenje	Suha tvar (%)	Mast		Kiselost		Proteini		Pepeo (%)
				%	u s. t.	°SH	pH	%	% u s. t.	
32	12	1/5	35,60	8,78	24,66	58,04	4,01	15,40	43,26	0,53
33			34,35	9,93	23,08	49,41	4,20	17,21	50,10	1,51
34	12	1/10	28,59	5,66	19,79	47,06	4,45	15,64	54,70	0,68
35			31,64	6,23	19,69	50,20	4,29	17,32	54,74	1,53
36	13	1/5	31,54	7,93	25,14	52,29	4,29	16,21	51,39	—
37			30,16	6,80	22,54	51,85	4,24	17,92	59,41	—
38	13	1/10	28,80	6,23	21,63	45,18	4,41	15,28	53,05	—
39			31,67	6,23	19,67	42,22	4,42	16,45	51,94	—

Tabela 28

Kretanje kiselosti sireva i analiza sirutke II za pokuse 11, 12 i 13

Red. broj sira	Pokus broj	Ugušćenje	Kiselost sira ($^{\circ}\text{Th}$ / $^{\circ}\text{SH}$)			Sirutka II		
			1. dan	6. dan	12. dan	Suha tvar (%)	Proteini (%)	Mast (%)
28	11	1/5	125,49	135,29	107,40	13,8	2,055	0,25
			50,20	54,12	42,96			
29	11	1/5	115,68	137,25	118,5	15,5	2,055	0,35
			46,27	54,90	47,4			
30	12	1/10	111,76	105,88	92,59	16,6	2,55	0,50
			44,7	42,35	37,04			
31	12	1/10	119,60	115,69	105,55	19,1	2,62	0,50
			47,84	46,27	42,22			
32	13	1/5	145,09	142,59	144,44	13,6	1,95	0,17
			58,04	57,04	57,77			
33	13	1/5	123,53	140,74	138,88	14,8	2,054	0,20
			49,41	56,29	55,55			
34	13	1/10	117,65	99,99	103,70	16,8	2,319	0,40
			47,06	39,99	41,48			
35	13	1/10	125,49	114,81	107,40	17,7	2,187	0,20
			50,20	45,92	42,96			
36	13	1/5	131,48	133,33	101,85	12,2	1,252	0,15
			52,59	53,30	40,74			
37	13	1/5	129,62	127,65	125,92	13,6	1,314	0,15
			51,85	51,06	50,37			
38	13	1/10	112,96	111,10	98,15	15,1	1,596	0,15
			45,18	44,44	39,26			
39	13	1/10	105,55	114,81	120,37	15,9	1,627	0,10
			42,22	45,93	48,15			

3.2.4. Organoleptička ocjena albuminskih sireva

Svi sirevi (39) su organoleptički ocijenjeni, a bodovi ocjene nalaze se u tabeli 29. Izračunat je ukupni broj bodova ocjene i kreće se od 14,5—19. Prema broju bodova ovi sirevi su svrstani u kvalitetne klase:

- I klasa 30 sireva (oko 80%)
 II klasa 9 sireva (oko 20%), a od toga 50% su sirevi iz ugušćene sirutke na 1/5.

Tabela 29

Organoleptička ocjena albuminskih sireva

Red. broj sira	Vanjski izgled	Boja	Konzistencija	Miris	Okus	Ukupni broj bodova
1	3	1,5	3,5	1,7	8	17,7
2	3,5	1,5	3,5	1,5	6,5	16,5
3	4	2	3,5	2	7	18,5
4	2,5	1,5	3,5	1,5	6	15,0
5	3	1,5	3,5	1,5	6	15,5
6	3	1,5	4	2	7	17,5
7	4	2	4	2	7	19,0
8	4	2	4	2	7	19,0
9	3	1,5	3,5	2	6,5	16,5
10	3	1,5	3	2	6	15,5
11	3,5	2	3,5	2	7	17,0
12	4	2	4	2	6	18,0
13	3	1	4	2	6	16,0
14	3,5	1,5	4	2	5,5	16,5
15	3,5	1,5	4	2	6	17,0
16	3,5	1,5	4	2	6	17,0
17	3,5	1,5	4	2	5	16,0
18	3,5	1,5	3,5	2	6	16,5
19	3,5	1,5	3,5	2	7	17,5
20	4	1,5	4	2	6,5	18,0
21	3,5	1,5	3,5	2	6,5	17,0
22	3,5	2	3,5	2	7	18,0
23	3,5	1,5	3,5	2	6	16,5
24	3,5	1,5	3,5	2	5,5	16,0
25	3,5	1,5	3	2	4	14,0
26	3,5	1,5	3,5	2	4	14,5
27	3,5	1,5	3	2	4,5	14,5
28	3,5	2	3,5	2	6	17,0
29	3,5	2	3,5	2	6,5	17,5
30	3,5	2	3,5	2	7	18,0
31	3,5	2	3,5	2	6,5	17,5
32	4	2	3,5	2	6	17,5
33	4	2	3,5	2	6,5	18,0
34	4	2	3,5	2	7,5	19,0
35	4	2	3,5	2	6,5	18,0
36	3,5	2	4	2	6	17,5
37	3,5	2	4	2	6,5	18,0
38	4	2	4	2	7	19,0
39	3,5	2	4	2	6,5	18,0

Praćenjem organoleptičkih osobina albuminskih sireva u roku od 15 dana nisu primijećene promjene na boji ni mirisu. Nakon 7 dana sirevi poprimaju okus starijeg sira, ali ni nakon 15 dana okus nije bio loš. Konzistencija se ne mijenja do 10 dana, a poslije postaje malo gnjecava za sireve sa većim % vode.

4. Rasprava

Cilj ovog rada je ispitivanje precipitacije sirutkinih proteina iz sirutke ugušćene ultrafiltracijom.

Prije same ultrafiltracije sirutka je profiltrirana da bi uklonili sve nerastvorljive tvari kao što su zaostali komadići kazeina (sirna prašina), koje bi mogle smanjiti kapacitet membrana (Baković i Kerin, 1977) jer dovode do njihovog začepljenja. Iz istog razloga potrebno je izvršiti separaciju masti, zatim pasterizaciju, naročito slatke sirutke koja je podložna kvarenju (Donelly i sur., 1974).

Separaciju masti i pasterizaciju sirutke nismo mogli izvršiti, jer je sirutka dobivena iz »Sirele«, a transport iz Bjelovara preko hladnjače R.O. »Dukat« do PBF-a trajao je i do 24 sata, te je kiselost sirutke znatno porasla.

Radni pritisak u naših 13 pokusa UF sirutke kretao se u granicama od $5,9 \cdot 10^5$ Pa (pokus 4, tabela 13) do maksimalno $16,7 \cdot 10^5$ Pa (pokus 5, tabela 15). U ostalih 11 pokusa pritisak se kretao od $9,8$ — $14,7 \cdot 10^5$ Pa, što se slaže sa preporučenim radnim pritiskom za dati modul (prospekt modula DDS-20 — $1,8 \text{ m}^2$).

Temperatura native sirutke bila je različita, minimalno 5°C (pokus 6, tabela 17). Tokom UF temperatura sirutke je rasla i to do sobne temperature je porast bio nagliji, a tada sporiji do kraja procesa, a najviša temperatura koncentrata iznosila je 27°C . Kretanje temperature ovisilo je o početnoj temperaturi native sirutke, o sobnoj temperaturi na kojoj se vršio proces, kao i o dužini trajanja procesa.

Vrijeme trajanja procesa ovisi o više faktora, naročito o površini membrana i njihovoj propusnosti tj. o kapacitetu modula, te o granici ugušćivanja sirutke. U pokusu 1, 2 i 3, koji su vršeni sa površinom membrana od $1,8 \text{ m}^2$ (tabela 11) proces ugušćivanja sirutke na $1/10$, trajao je maksimalno 43 minute. U ostalim pokusima, kod znatno manje površine od $0,288 \text{ m}^2$ proces UF do istog ugušćenja trajao je i do 485 minuta (pokus 12, tabela 23) kada je bio najniži početni protok permeata i to $3,66 \text{ l/h}$.

Protok permeata (početni) također je ovisio o površini membrana. Kod površina membrana od $1,8 \text{ m}^2$ kretao se od 57 — $79,2 \text{ l/h}$ (pokus 1—3, tabela 11), a kod površine membrana od $0,288 \text{ m}^2$ u ostalim pokusima od $3,66$ — $7,9 \text{ l/h}$. U nekim pokusima (4, 5 i 6, tabela 13, 15 i 17) u toku UF povećali smo pritisak da bi povećali protok permeata tj. ubrzali proces ugušćivanja, ali tokom vremena ugušćivanja protok pada i do 60% (pokus 5, 7, 8, 11, 12 i 13, tabele 15, 19, 21 i 23). To se događa jer propusnost membrana (permeabilnost) opada tokom vremena ugušćivanja zbog povećanja koncentracijske polarizacije na površini membrana (Kalašnikov, 1976). Kalašnikov navodi da se mora izvršiti pranje membrana ako propusnost padne 60% , što smo mi izvršili nakon svakog pokusa.

Kiselost native sirutke kretala se od 5 — 11°SH (pokus 2, tabela 12 i pokus 6, tabela 18). Kiselost sirutke tokom naših procesa UF raste sa vremenom trajanja procesa i povećanjem temperature, jer je slatka sirutka veoma pogodan supstrat za rast i razmnožavanje bakterija mlječno-kiselog vrenja koje transformiraju laktozu u mlječnu kiselinu (Baković, 1972).

Iz dijagrama 11 o porastu kiselosti sirutke tokom pokusa UF, vidi se da kod kraćeg trajanja pokusa (1, 2 i 3) kiselost brže raste, ali kiselosti koncentrata su niže, 12 do 14°SH (tabela 11), što svakako ovisi i o kiselosti native sirutke koja je bila niža. Kod dužeg trajanja procesa UF u ostalim pokusima (3—8) kiselost je blaže rasla do 150 minuta (izuzev pokusa 5, kada je i temperatura brže rasla), a nakon toga porast kiselosti je znatniji i dostiže vrijednosti do $15,8^\circ\text{SH}$ (pokus 4, tabela 14) i 28°SH (pokus 7, tabela 20) za ugušćenu sirutku na $1/10$, a za $1/20$ i do 35°SH (pokus 8, tabela 22). Tek nakon 150 minuta znatno je pala i permeabilnost membrana što se vidi iz tabela 13, 15, 17, 19 i 21 kod pokusa 4—8.

Prema Sourirajanu (1977) permeabilnost također opada, osim sa već spomenutim vremenom ugušćivanja i s nižom vrijednosti pH. Porastom broja membrana tj. uz veći kapacitet modula, skratili bi vrijeme trajanja procesa UF i time izbjegli znatniji porast kiselosti koncentrata.

Analizom native sirutke i izračunate srednje vrijednosti glavnih sastojaka (tabela 24) sirutka ima 5,98% suhe tvari, 3,98% laktoze, 1,23% proteina i 0,25% masti. Mineralne tvari su u granicama od 0,3—0,4% (tabele 14 i 20), a gustoća 1,023—1,026 (tabela 16 i 22). Ove vrijednosti slažu se sa rezultatima Hramcova (1979), koji se nalaze u ovom radu u tabeli 1. Proteini analizirani formol titracijom su nešto veći od analiziranih Kjeldahl metodom, a to je zbog toga što formol titracija osim proteinskog dušika određuje i neproteinski dušik.

Analizom koncentrata sirutke raznih ugušćenja u pokusima, odstupanja dobivenih vrijednosti analiza su mala. Pojavljuju se zbog različitih uzoraka native sirutke, a ugušćenja do određenog volumena nisu mogla biti precizno određena. Zbog toga su na kraju svih pokusa izračunate srednje vrijednosti glavnih sastojaka sirutke raznih ugušćenja (tabela 24), a rezultati su prikazani i na dijagramu 12. Iz dijagrama 12 promatrajući linije porasta glavnih sastojaka vidi se da je linija porasta proteina i laktoze slična, linija porasta masti je najblaža, dok je porast ukupne suhe tvari nešto nagliji.

Cilj ovog rada bio je prvenstveno dobivanje proteinskog koncentrata sirutke. Iz tabele 24, promatrajući porast proteina u toku ugušćivanja, vidi se da proces UF postaje ekonomičan tek od ugušćenja sirutke od 1/4 na dalje, jer je tek tada primijećen znatniji porast proteina. Također nakon ugušćenja sirutke od 1/10 proces UF prestaje biti ekonomičan, jer se koncentracija proteina ne povećava mnogo u odnosu na ugušćenje od 1/10. Najčešće se proizvode koncentracije sa 20—60% proteina u suhoj tvari (Carić, 1980), a naše vrijednosti proteina u suhoj tvari u intervalu kada je proces ekonomičan kreću se prosječno od 25—40%. Carić (1980) iznosi da ako se želi veći udio proteina u proizvodu, to se može postići dodavanjem vode tokom UF, čime se vrši ispiranje laktoze i soli. To se rijetko čini jer se znatno produljuje proces UF i dovodi do neravnomjernog povećanja cijene proizvoda.

Količina proteina (tabela 24), u odnosu na nativnu sirutku, porasla je kod ugušćene sirutke na 1/4 oko dva puta, a kod 1/10 oko 4—5 puta.

Vrijednosti naših analiza ugušćene sirutke mogle bi se uspoređivati sa ostalim radovima samo u slučaju da je UF vršena sa istom kvalitetom native sirutke, sa istom vrstom i poroznošću membrana i da su ostali parametri (pH, temperatura, pritisak itd.) koji utječu na sam proces ugušćivanja isti.

Analizom permeata (tabela 25) u toku svih pokusa UF, vrijednosti za suhu tvar kreću se u granicama od 3,5—5,2%, za laktozu od 3,1—4,1%, pepeo od 0,27—0,3% i proteine od 0,18—0,6% određeni formol titracijom. Metodom po Kjeldahlu proteini nisu dokazani, tako da smatramo da su ovo tvari uglavnom neproteinskog karaktera. Brnetić (1981) u pokusima UF ekstrakta soje na istom modulu i istim membranama također u permeatu dokazuje visoki postotak proteina i do 0,98%. Naše vrijednosti za laktozu i pepeo permeata slažu se sa rezultatima Kalašnikova (1976), koji je UF sirutke vršio sa acetat celuloznim membranama.

Koagulacija i precipitacija proteina iz ugušćene sirutke postignuta je zagrijavanjem na 90—95 °C/15—20 minuta. Cijeli proces zagrijavanja do početne koagulacije, uz potrebno vremensko zagrijavanje do potpune koagulacije, trajao je oko 1 sat. Precipitacija proteina postignuta je stajanjem gruša oko 30 minuta bez zagrijavanja.

Ispitivanja koagulacije i precipitacije sirutkinih proteina iz 13 uzoraka sirutke i 39 proizvedenih sireva odnose se uglavnom na sirutku ugušćenu na 1/5 i 1/10 od početnog volumena (tabela 26). Kvaliteta ugušćene sirutke na 1/20 nije zadovoljavala i zato su napravljena samo 2 pokusa, jer je kod tog ugušćenja već došlo do djelomične destabilizacije proteina uslijed povišene kiselosti. To je vjerojatno dovelo do nepotpunog odvajanja proteina pri procesu koagulacije i dobiveni sirevi su vrlo niskog randmana i to 1,74 i 1,83% (sirevi 18 i 22, tabela 26). Randmani tih sireva (od 1/20) su niži od randmana sireva iz ugušćene sirutke na 1/10. To možemo objasniti tumačenjem Hramcova (1979) da proteini, daljnjim povećanjem svoje koncentracije se denaturiraju slabije.

Iz tabele 26 i dijagrama 13 je vidljivo da randmani albuminskih sireva izračunati na 100 l nativne sirutke iz ugušćene sirutke na 1/10, kreću se u intervalu od 1,79—3,19% (za 26 sireva), a veći su za 0,24—0,71% od randmana sireva iz ugušćene sirutke na 1/5, koji se kreću u intervalu od 1,55—2,48% (za 11 sireva). Iz ovih randmana smo izračunali da 86% sireva ima randman od 2—3,19% a samo 14% sireva ima niži randman od 2%, a to su sirevi dobiveni iz ugušćene sirutke sa izrazito niskim postotkom proteina.

Iz ova dva ugušćenja sirutke najslabiji randman dobiven je toplinskom koagulacijom ugušćene sirutke bez dodataka. Dodatak 1% NaCl povećao je randman svih sireva dobivenih iz ugušćene sirutke na 1/5, i 25 sireva dobivenih iz ugušćene sirutke na 1/10, dok za tri sira u zadnja tri pokusa (11, 12 i 13, tabela 26) uz dodatak soli, randman je za 0,1—0,2% niži. To je vjerojatno zbog toga, jer su kiselosti tih uzoraka ugušćene sirutke visoke, pa je to ustvari kiselinski način koagulacije, a Vasilisin (1975) tumači da sol u manjim koncentracijama (do 1,5%) pospješuje izdvajanje proteina samo kod toplinskog načina koagulacije. To malo sniženje randmana, može se objasniti i povećanom suhom tvari ovih sireva sa soli u odnosu na toplinski način bez soli, pa su zbog toga ti sirevi i nešto lakši. Najveći randman postignut je uz dodatak 1% 20%-tnog CaCl_2 (sir 4 i 25, tabela 26), ali su ti sirevi najslabije organoleptički ocijenjeni (14 i 15 bodova, tabela 29) i to na okusu i konzistenciji jer imaju najveći postotak suhe tvari 35 i 44,9% (tabela 27). Gruš ovih sireva je bio krupniji, pa je ocjeđivanje sira bilo potpunije, što se podudara sa tvrdnjom Eremina (1973) da su najkrupnije čestice proteina dobivene klorcalcijским načinom koagulacije, a najmanje toplinskim. Pokuse sa CaCl_2 nismo nastavljali jer Hramcov i sur. (1974) tvrde da se dobro izdvajanje proteina sa CaCl_2 postiže samo u svježoj slatkoj sirutki, što ograničava njegovu praktičnu primjenu. Odmah iza ovih randmana nalaze se randmani sireva dobiveni koagulacijom ugušćene sirutke uz dodatak 25%-tne HAc, tzv. kiselinski način koagulacije. Ovi sirevi su i najbolje organoleptički ocijenjeni, jer su sa više vode, pa su dobro ocijenjeni na konzistenciji i okusu. Sol kod klorcalcijskog i kiselinskog načina koagulacije snižava randman, što se također slaže sa već spomenutim tumačenjem Vasilisina (1975) da sol u manjim koncentracijama pospješuje izdvajanje proteina samo kod toplinskog načina, dok u većim koncentracijama snižava izdvajanje proteina kod svih načina, jer stabilizira čestice proteina.

Vrijeme ocjeđivanja (tabela 26) nije znatno utjecalo na randman i kvalitetu sira. Potpuno ocjeđivanje postiže se već za 6 sati (pokus 3 i 4, tabela 26), jer sirevi iz tih uzoraka sirutke imaju visoki randman i dobre organoleptičke ocjene, iako imaju čak i više suhe tvari 33,2—35,4% (sirevi iz pokusa 3, tabela 27).

Potrebno vrijeme cijedenja za naše pokuse kreće se od 6—10 sati, što ovisi o kvaliteti grušā tj. o načinu koagulacije. Baković (1959) iznosi da cijedenje Dalmatinske skute traje 6—8 sati.

Analizom albuminskih sireva (tabela 27) dobivene vrijednosti za suhu tvar kreću se u granicama od 26,4—35,8% (osim sira br. 4 koji ima 44,9% suhe tvari). Mast sireva više varira od 3,5—9,6%. 90% sireva ima više od 5% masti.

Proteini su zbog dugotrajne analize (Kjeldahl) okređeni samo za sireve od broja 23 do 29 (tabela 27), a kreću se u granicama od 10,2—19,82%. Većina ih ima 15—17% proteina. Pepeo varira od 0,53—1,9%. Uspoređujući vrijednosti pepela u sirevima sa i bez soli (1%), oni uz dodatak soli imaju za oko 1% više pepela što znači da se skoro sva sol uklopila u sir.

Uspoređujući naše rezultate sa Bakovićem (1959), koji iznosi sastav nekih skuta vidi se da % suhe tvari i % pepela slično varira. Mast je slična postotku masti u zreloj urdi, dok ostali sirevi Bakovića imaju znatno viši postotak masti, jer su to uglavnom sirevi iz ovčije sirutke. Postotak proteina je kod naših sireva i nešto viši.

Kiselost naših sireva kreće se od 20,5—58,04 °SH (tabela 27). U prva tri pokusa kada je ugušćivanje sirutke kratko trajalo, ugušćena sirutka je imala nižu kiselost, pa tako i sirevi. To nije pravilo jer sirevi iz ugušćene sirutke na 1/5, koja ima nižu kiselost su kiseli od sireva iz ugušćene sirutke na 1/10, koja je kiseliija. To je vjerojatno zbog toga jer veći postotak mlječne kiseline kod kiselijih sireva koči razvoj bakterija mlječno-kiselog vrenja u toku ocjeđivanja. Interesantno je da kod ovih kiselijih sireva iz ugušćene sirutke na 1/5 kiselost i dalje blago raste do 6 dana čuvanja sira u hladnjaku, a nakon 6 dana naglije pada do 12 dana (tabela 28). Kod sireva iz ugušćene sirutke na 1/10 koji su manje kiseli, kiselost uglavnom stalnom pada sve do 12 dana, izuzev sira br. 39 kada stalno raste.

Analizirana je i sirutka zaostala nakon proizvodnje albuminskih sireva tzv. sirutka II (tabela 28) koja ima od 12,2—19,1% suhe tvari, 1,25 do 2,62% proteina i 0,1—0,5% masti. Iz ove analize sirutke II vidimo da se mast ugušćene sirutke uglavnom uklapa u albuminski sir, dok visoki % proteina, naročito suhe tvari u sirutki II, navodi nas do zaključka da ocjeđivanjem albuminskog sira dolazi do prolaza sira kroz krpu.

Prema organoleptičkoj ocjeni (tabela 29) sirevi iz ugušćene sirutke na 1/5 imaju manji broj bodova od sireva iz ugušćene sirutke na 1/10, vjerojatno isto zbog veće suhe tvari sira (tabela 27), jer postotak vode povećava kvalitetu sira ako se konzumira odmah, ali smanjuje rok trajanja (Baković, 1959).

Od 39 proizvedenih sireva koji prema broju bodova se svrstavaju u kvalitetne klase, 80% sireva pripada I klasi, a 20% pripada II klasi (od toga su 50% sirevi iz ugušćene sirutke na 1/5).

Kod organoleptičke ocjene sireva I klase, bodovi vrlo malo variraju i uglavnom je to ovisilo o ukusu ocjenjivača, jer su neki od njih bolje ocijenili slatke sireve, drugi više vole slane sireve, sa zaključkom da su sirevi sa više od 1% soli — preslani. Okus sireva po kuhanom je karakterističan za albuminske sireve, zbog visokog toplinskog tretmana. Ostale karakteristike sireva su vrlo slične.

To su sirevi uglavnom bijele do svijetlo žućkaste boje, što ovisi o dužini tzv. »skutenja« na visokim temperaturama. Svi sirevi su izrazito dobre mazive konzistencije i ugodnog mirisa koji se nije promijenio ni za 14 dana. Nakon 7 dana čuvanjem sira u hladnjaku na 4—6 °, organoleptičke osobine sireva se nisu promijenile, dok konzistencija sira nakon 10 dana postaje malo gnjecava za sireve sa više vode. Okus sira ni nakon 14 dana nije bio loš. Naša zapažanja slažu se sa Hramcovim (1979) koji iznosi da industrijski proizveden albuminski sir iz nativne sirutke »Kavkaz« ima rok upotrebe 7 dana, čuvanjem u hladnjaku.

5. Zaključci

Na temelju ispitivanja precipitacije sirutkinih proteina iz sirutke ugušćene ultrafiltracijom i pripreme albuminskog sira možemo donijeti ove zaključke:

1. Da bi sam proces UF tekao povoljno, sirutku je potrebno prije procesa obraditi: profiltrirati nerastvorljive tvari i separirati mast da ne dođe do začepjenja membrana, a tada pasterizirati na 72—75 °C/15—20 sekundi da se spriječi znatniji razvoj mikroflora u toku procesa. Ultrafiltraciju sirutke poželjno je vršiti odmah na mjestu proizvodnje sira u hladnim prostorijama ili transport vršiti na + 4 °C.

2. Proces UF treba vršiti uz što veći kapacitet modula i uz pritisak od $14,7 \cdot 10^5$ Pa, da bi skratili vrijeme trajanja procesa koji ne bi smio biti duži od 150 minuta. Nakon tog vremena temperatura i kiselost sirutke znatno raste, a permeabilnost membrana znatno opada. Kada permeabilnost padne 60%, proces se prekida i pristupa pranju modula.

3. Proces UF postaje ekonomičan tek od ugušćenja sirutke na 1/4 od početnog volumena, pa sve do 1/10, jer su u tom intervalu postignuti koncentri sirutke sa 25—35 i 40% proteina u suhoj tvari. Količina proteina u odnosu na nativnu sirutku porasla je kod ugušćene sirutke na 1/4 oko dva puta, a kod ugušćene sirutke na 1/10 oko 4—5 puta. Nakon tog ugušćenja, proces UF prestaje biti ekonomičan, jer nema znatnijeg porasta proteina.

4. Proces UF je jednostavan i ekonomičan, jer se ne troši skupa toplinska energija nego samo električna za rad pumpe, a nema fizikalno-kemijskih promjena koje bi mogle izmijeniti svojstva sirutke i smanjiti iskorištenje.

5. Ugušćivanjem se dobiju znatno smanjene količine koncentrata sirutke koje olakšavaju transport, a u slučaju proizvodnje albuminskog sira smanjeni su potrebni recipijenti za proizvodnju sira, kao i utrošak toplinske energije za koagulaciju proteina.

6. Ultrafiltracijom sirutke dobivamo koncentrat sirutkinih proteina, koji se može koristiti u prehrambenoj industriji za povećanje suhe tvari proizvoda ili za proizvodnju albuminskog sira, a odvojeni permeat se može dalje koristiti, najviše za proizvodnju laktoze.

7. Koagulacija proteina sirutke postignuta je zagrijavanjem ugušćene sirutke na 90—95 °C kroz 15—20 minuta. Cijeli proces zagrijavanja do početka

koagulacije uz potrebno vrijeme zagrijavanja do potpune koagulacije trajao je oko 1 sat. Precipitacija proteina postignuta je stajanjem gruša oko 30 minuta bez zagrijavanja.

8. Randman albuminskih sireva iz ugušćene sirutke na 1/5 i 1/10 kreće se u granicama od 1,55—3,19%. Od njih 86% sireva ima randman od 2—3,1%, a samo 14% sireva ima manji randman od 2%. Randman sireva iz ugušćene sirutke na 1/5 viši je za prosječno 0,5% od randmana sireva iz ugušćene sirutke na 1/10. Isto tolika je razlika najmanjeg i najvećeg randmana sireva u odnosu na način koagulacije, pa možemo uzeti da je toplinski način koagulacije bez dodataka, najjednostavniji i najjeftiniji postupak. Vrijeme ocjeđivanja sira nije znatno utjecalo na randman, a potrebno vrijeme je 6—10 sati što ovisi o kvaliteti gruša.

9. Suha tvar sireva kreće se od 26,4—35,8%, pa su to svježiji meki sirevi, gdje veći % vode povećava kvalitetu sira ako se konzumira odmah, ali smanjuje rok trajanja. Mast sira više varira od 3,5—9,6% a proteini od 10,2—19,8%, dok većina sireva ima više od 15% proteina. To su posni sirevi sa visokim postotkom punovrijednih proteina.

10. Prema bodovima organoleptičke ocjene, 80% sireva pripada I klasi, a 20% sireva pripada II klasi. Po organoleptičkim osobinama sireva nije uočena bitna razlika između pojedinih pokusa. To su sirevi blijedo-žućkaste boje, izrazito dobre mazive konzistencije, ugodnog mirisa, karakterističnog okusa za albuminske sireve — po kuhanom, a prednost slatkog ili slanog okusa ovisi o ukusu potrošača.

Organoleptičke osobine sireva nisu se promijenile za 7 dana, čuvanjem sira u hladnjaku.

11. Albuminski sir iz ugušćene sirutke mogao bi se zbog dobrih organoleptičkih osobina i visokovrijednih sastojaka koristiti kao:

- svježiji albuminski sir
- za povećanje randmana kazeinskog mekog sira, a dodatkom mlječne masti, arome ili začina može se povećati asortiman svježih mekih sireva.

Summary

The present paper illustrates the possibilities of using the high nutritive value of the whey proteins to produce the albumin cheese.

The whey was concentrated by means of ultrafiltration. Thus, the transportation of concentrates and the heat energy consumption for the coagulation of the proteins were reduced.

Tests have shown that an economic whey concentration ratio was 1/4 to 1/10 of initial volume.

The protein amount in relation to the native whey has increased twice, at the 1/4 concentration ratio, and 4—5 times at the 1/10 concentration ratio.

The average yield of the albumin cheese was 2.3% from the native whey, and no essential differences to the coagulation method or the concentration ratio (1/5 or 1/10).

Produced albumin cheese can be consumed as a fresh cheese or with other food. Due to the high percentage of proteins and good quality characteristics it is a food of high nutritive value.

6. Literatura

- ALFA-LAVAL (1972): »The Centry-Whey Process«, Information on Material on Cheesemaking Systems, Chapter 8.
- BAKOVIĆ, D. (1959): »Skuta«, *Mljekarstvo* 9 (8), 172—177.
- BAKOVIĆ, D. i KERIN, V. (1977): »Zgusnuta sirutka u proizvodnji krem sladoleda«, *Mljekarstvo* 27 (6) 122—126.
- BAKOVIĆ, D. (1981): »Kemija mlijeka« — interna skripta.
- BRNETIĆ, P. (1971): »Mogućnost primjene reverzne osmoze u mljekarskoj industriji«, *Mljekarstvo* 21 (11) 248—254.
- BRNETIĆ, P. (1981): »Magistarski rad«, Zagreb, svibanj.
- BRNETIĆ, P. i BAKOVIĆ, D. (1974): *Hrana i ishrana* 15 (9—10) 423.
- BUNDEGAARD, A. G., OLSEN, O. J., MADSEN, R. F. (1972): »Ultrafiltration and Hyperfiltration of Skim milk for Production of Various Dairy Products«, *Dairy Industries* 37 (10) 539—546.
- CARIĆ, M. (1980): »Tehnologija koncentrovanih i sušenih mlečnih proizvoda«, Univerzitet, Tehnološki fakultet, Novi Sad.
- CARIĆ, M., MILANOVIĆ, S., GAVARIĆ, D., LENDEL, J. (1980): »Ispitivanje mogućnosti proizvodnje hranjivih osvježavajućih napitaka na bazi komponenata mleka«, *Mljekarstvo*, 30 (5) 147—154.
- CARIĆ, M., MILANOVIĆ, S., GAVARIĆ, D. (1979): »Neki aspekti industrijske prerade sirutke«, *Mljekarstvo* 29 (10) 232—236.
- COTON, S. G. (1980): »The utilization of permeates from the ultrafiltration of whey and skim milk«, *Journal of the Society of Dairy Technology*, 33 (3) 89—94.
- CRISTENSEN, V. W. (1976): »Whey Utilization in the United States«, *Dairy Industries International*, 41 (3) 84—87.
- CODER, D. and PARSONS, J. (1979): »The effect of processed wheys and caseinate on composition and consumer acceptance of ice cream«, *Journal of Dairy Science*, 62—65.
- DAVIDOV, R. B., DAVIDOVA, E. R. (1968): »O nekim fermentima mloka i ih roli v moločnoj promišlenosti«, *Moločnaja promišlenost*, (7) 19.
- DAVIDOV, R. B., FAINGAR, B. I. (1971): »Pitatejnaja cennost i biologičeskie svojstva moločnoj sivarotki«, *Moločnaja promišlenost*, (12) 12.
- DELANEY, R. A. M., DONNELLY, J. K., BENDER, L. D. (1974): »Whey processing by ultrafiltration, part 1. Process and product considerations«, *Dairy Industries*, 39 (11) 426—432.
- DONNELLY, I. and DELANEY, R. (1972): Symposium on Processing of whey, skim milk RO/UF, corn, 438.
- DDS, Reverse Osmosis System, Ultrafiltration, Hyperfiltration, Prospekt.
- DJACENKO, P. F. (1959): »Isledovanie belkov mloka«, Trudi VNIMI, vip. 19, 28—32.
- DJACENKO, P. F., KOVALENKO, M. S., GRIŠENKO, A. D., CEBOTAREV, A. I. (1974): »Tehnologija mloka i moločnih produktov«, *Piščevaja promišlenost*, 447.
- DUVNJAK, Z., ŠPINDERK, I., TAMBURASEV, G. (1979): »Kultiviranje micelija gljive *Morchella hortensis* u sirutki uz dodatak stimulatora rasta«, *Mljekarstvo*, 29 (7) 161—166.
- ĐORĐEVIĆ, J., MIŠIĆ, D., PETROVIĆ, D., MACEJ, O. (1981): »Slatki kremovi i namazi na bazi sirutke«, *Mljekarstvo*, 31 (1) 3—9.
- FAO (1970): »Amino-Acid Content of Foods and Biological Data on Proteins«, FAO Nutritional Studies No. 24.
- FLOREANI, B. i ŠKEVIN, Đ. (1974): »Tlačna membranska separacija — nova osnovna operacija u kemijskom inženjerstvu«, *Kemija u industriji*, 23 (1) 23—32.
- FOX, P. F. (1980): »Egzogene proteinaze u mljekarskoj tehnologiji«, *Internacionalni Simpozij, Portorož*.
- FORSUM, E. (1974): »Nutritional Evaluation of Whey Protein Concentrates and Their Fractions«, *Journal of Dairy Science*, 57 (6) 665—670.
- GAL, E. (1972): »Sirutka, nuzproizvod mekih sireva, njena prerada i iskorištenje«, *Mljekarstvo*, 22 (11) 254—260.
- GITENS, G. J., HITCHCOCK, P. A., SAMMON, D. C., WAKLEY, G. E. (1970): *Desalination*, 8, 369.
- GLASS, L., HEDRICK, T. I. (1977): »Nutritional Composition of Sweet and Acid-Type Dry Wheys«, *Journal of Dairy Science*, 60 (2) 185—196.
- HARAMCOV, A. G. (1979): »Moločnaja sivarotka«, *Piščevaja promišlenost*, Moskva.
- HARAMCOV, A. G., RIBAČENKO, V. G., KRAVČENKO, E. F. (1974): »Ispolzovanie metoda Gele-roi filtraciji dlja frakcionirovanij komponentov moločnoj sivarotki«, *Moločnaja promišlenost*, (1) 19—21.
- HARAMCOV, A. G. (1974): »Osobennosti koagulacii belkov torožnoi sivarotki«, *Moločnaja promišlenost*, (6) 21—22.
- JENNESS, R. and PATTON, S. (1959): »Principles of Dairy Chemistry«, John Wiley & Sons Inc., New York.
- KALASNIKOVA, L. P., ANDREVSKAJA, L. V. (1976): »Issledovanie ultrafiltracionnoi obrabotki podsirnoi sivarotki«, *Moločnaja promišlenost*, (11) 16—18.
- KIRIN, S. i VALINČIĆ, V. (1978): »Izdvajanje sirutkinih proteina Centri-Whey postupkom«, *Mljekarstvo*, 28 (8) 17—174.
- KLIMOVSKI, I. I. (1966): »Biohimičeskie i mikrobiologičeskie osnovi proizvodstva sira«, *Piščevaja promišlenost*, 207.

- KOVAČ, Z., PETRIČIĆ, A., SLJIVARIĆ, Z., FILIPAN, M. (1969): »Smanjenje količine kalcija u mlijeku neutralnom ionskom izmjenom«, *Mljekarstvo*, 19 (2) 26—32.
- KOSIKOVSKI, F. V. (1979): »Whey Utilization and Whey Product«, *Journal of Dairy Science*, 62 (7) 1149—1160.
- KRAŠENININ, P. F., RAMAZANOV, V., ŠVECOVA, N. A. (1972): »Proizvodstvo novoga polutverdogo kaprinskoga sira«, *Moločnaja promišlennost*, (1) 32—34.
- KUNST, B. (1974): »Reverzna osmoza i ultrafiltracija«, *Kemija u industriji*, 23 (1) 19—22.
- KUNST, B. i FLOREANI, B. (1973): »Priprava membrana za separaciju i koncentraciju proteinskih otopina i mogućnosti njihove primjene u biološkoj i farmaceutskoj proizvodnji«, II Skup istraživača u farmaceutskoj industriji Jugoslavije, Arandelovac.
- LACEY, R. E. and LOEB, S. (1972): »Industrial Processing with Membranes«, II. dio — Pressure — Driven Membrane Processes, Wiley, Interscience, New York, 107.
- LACEY, R. E. (1972): »Membrane separation processes«, *Chemical Engineering*, 53—73.
- LUKAC-SKELIN, J. (1978): »Primjena ultrafiltracije u savremenoj mljekarskoj proizvodnji«, *Mljekarstvo*, 28 (2) 26—29.
- LOEB, S., SOURIRAJAN, S. (1961): »Sea Water Demineralization by Means of a Semipermeable Membrane«, Department of Engineering, Univ. of California, Los Angeles, Report No. 60—60.
- MAUBOIS, J. L. (1980): »Ultrafiltration of Whey«, *Journal of the Society of Dairy Technology*, 33 (2) 55—58.
- MAUBOIS, J. L., BRULE, G., GOURDON, P. (1981): »Ultrafiltration on lactoserum«, *La technique laitiere*, No. 925, 29—33.
- MCDONOUGH, F. E., HARGROVE, R. E., MATTINGLY, W. A., POSATI, L. P. and ALFORD, J. A. (1974): »Composition and Properties of Whey Protein Concentrates from Ultrafiltration«, *Journal of Dairy Science*, 57 (12) 1438—1443.
- MCKENZIE, H. A. (1971): »Milk proteins«, Vol. II, Academic Press, New York—London.
- MCKENNA, B. M. (1970): »Reverse Osmosis — a new concept in concentration for the dairy industry«, *Dairy Industries*, 35 (11) 755—757.
- MORGAN, A., LOEVE, R., MERSON, R., DORKEE, E. (1965): »Reverse Osmosis«, *Food Technology*, 19 (12) 52—54.
- NIELSEN, P. S. (1979): »Membransko filtriranje«, XVII Seminar za mljekarsku industriju, Zagreb.
- NAKANISHI, T., TAKAHASKI, A. and IMAGAWA, T. (1969): »Studies on Changes of Whey Protein by Heat Treatment«, *Dairy Science Abstract*, 31 (1) 39.
- OSTOJIĆ, M. (1980): »Najnoviji pravci razvoja ultrafiltracije u mljekarskoj industriji«, *Mljekarstvo*, 30 (11) 331—336.
- OSTOJIĆ, M. (1980): »Primena tehnike ultrafiltracije u mljekarskoj industriji«, Seminar za mljekarsku industriju, Beograd.
- O'SULLIVAN, A. C. (1971): »Whey protein denaturation in heat processing of milk and dairy products«, *Journal of the Society of Dairy Technology*, 24 (1) 45—53.
- PETRIČIĆ, A. i MAĐAREVIĆ, R. (1967): »Iskorištenje ukupnih bjelančevina mlijeka kod proizvodnje svježeg kravljeg sira«, *Mljekarstvo*, 17 (7) 145—152.
- PEJIĆ, O. i ĐORĐEVIĆ, J. (1963): »Mlekarski praktikum«, Naučna knjiga, Beograd.
- RAŠIĆ i sur. (1974): 19th Int. Dairy Congres, 780.
- REID, C. E. and BRETTON, E. J. (1959): *J. Appl. Polymer Sci.*, 1, 133.
- RENNER, E. (1979): »Ernährungsphysiologische Aspekte zum Milchweiss«, *Die Molkerei-Zeitung Welt der Milch*, 33, 7, 1206—1208.
- RICHERT, S. (1975): »Current Milk Protein Manufacturing Process«, *Journal of Dairy Science*, 58 (7) 985.
- SABADOŠ, D. (1970): »Kontrola i ocjenjivanje kvalitete mlijeka i mlječnih proizvoda«, Poljoprivredni fakultet, Zagreb.
- SABADOŠ, D. i RAŠIĆ, B. (1979): »Prilog poznavanju aktualnog asortimana i kvalitete brdsko planinskih mlječnih proizvoda«, *Mljekarstvo*, 29 (12) 271—280.
- SUTER, R., PUHAN, Z. (1977): »Die funktionelle Eigenschaften der Molkerei-proteinen von technologischer Bedeutung«, *Deutsche-Molkerei-zeitung*, 98 (12) 349—352 i 354—355.
- STROSZEL, J. i DOMINEZ, J. (1977): »Utjecaj nekih tehnoloških postupaka na kvalitetu proteina iz surutke«, *Mljekarstvo*, 29 (9) 207—212.
- SOURIRAJAN, S. (1977): »Reverse osmosis and synthetic membranes«, National Research Council of Canada, Ottawa, Canada, Chapter 20.
- ŠIPKA, M. i MILJKOVIĆ, V. (1975): »Metode pregleda mleka i mlečnih proizvoda«, Naučna knjiga, Beograd.
- VASILISIN, S. V., JASENKO, A. H., PARINOVA, A. J., SIGIDA, N. I. i LEBEDEVA, G. V. (1975): »Vlijanje povarennoi soli na videlenie sivorotočnjih belkov iz moločnoi sivorotki«, *Moločnaja promišlennost*, (6), 24—25.
- VUKSAN, V. (1978): Magistarski rad, Tehnološki fakultet, Zagreb.
- VUJIČIĆ, I. (1972): »Mleko«, Univerzitet, Poljoprivredni fakultet, Novi Sad.
- VRIGNAND, Y. (1979): »Le Lactoserum«, *Revue Laitiere Française*, 572.
- WEBB, B. H., JOHNSON, A. H., ALFORD, J. A. (1974): »Fundamental of Dairy Chemistry«, The AVI Publishing Company, Inc., Westport.
- WINGERD, W. H. (1970): »Blend soluble whey protein concentrates has excellent nutritional properties«, *Food Technology*, 7, 34—40.