

VYUŽITÍ ELEKTRODIALÝZY PŘI ZPRACOVÁNÍ KYSELÉ SYROVÁTKY

Ing. Lenka Diblíková¹, doc. Ing. Jiří Štětina, CSc.¹,
Ing. Aneta Kubová¹, Ing. Jan Kinčl, Ph.D.²,
doc. Ing. Ladislav Čurda, CSc.¹

¹ Ústav mléka, tuků a kosmetiky, VŠCHT Praha;

² MemBrain s.r.o., Stráž pod Ralskem

ELECTRODIALYSIS IN ACID WHEY PROCESSING

Abstrakt

Byl sledován vliv složení a množství suroviny, čištění membrán a kontinuálního režimu elektrodialýzy na průběh demineralizace kyselé syrovátky. Elektrodialýza (ED) probíhala na laboratorní jednotce ED-Z Mini s heterogenními membránami RALEX[®]. Účinnost ED byla posouzena dle poklesu obsahu minerálních látek a kyseliny mléčné. Čerstvá kyselá syrovátka v objemu 1000 ml byla odsolena za 30 min., a stejné množství zahuštěné syrovátky za 100 min. Odstraněno bylo 93 % všech přítomných solí a 86 % kyseliny mléčné. Dvojnásobný objem syrovátky byl odsolen za 2,5násobek času. Bez čištění membrán se ED prodloužila o 35 min. Při kontinuálním režimu demineralizace bylo odstraněno 50 % všech přítomných solí a 64 % kyseliny mléčné.

Klíčová slova: syrovátka, demineralizace, elektrodialýza, minerální látky, kyselina mléčná

Abstract

The effect of composition and volume of raw materials, cleaning of membranes and continual mode of electro dialysis on acid whey demineralization was studied. Electro dialysis (ED) was performed using ED-Z Mini unit with heterogeneous RALEX[®] membranes. The efficiency of the process was determined according to the decrease in mineral salts and lactic acid concentration. 1000 ml of native acid whey was desalted in 30 min., and the same volume of concentrated whey. About 93% of all salts and 86% of lactic acid were removed. Double volume of raw material was desalted in 2.5x multiple of required time. ED without cleaning of membranes prolonged by 35 min. During ED in continual mode 50% of all salts and 64% of lactic acid were removed.

Key words: whey, demineralization, electro dialysis, salt, lactic acid

Úvod

Kyselá syrovátka, jako vedlejší produkt při výrobě tvarohu a kyselých sýrů, je vzhledem ke zvýšenému obsahu kyseliny mléčné a minerálních látek, obtížně využitelná.

Demineralizace usnadňuje její zpracování (Kilara, 2008; Pan a kol., 2011). Použit lze nanofiltraci či elektrodialýzu. Výhodná může být i kombinace nanofiltrace a následné ED. Elektrodialýza umožňuje odstranit až 95 % nežádoucích látek (Gernigon a kol., 2011; Siso, 1996). Patří mezi membránové separační procesy, k migraci iontů skrze nabitě membrány dochází vlivem působení stejnosměrného elektrického proudu. Kationty z odsolovaného roztoku putují přes katexovou membránu směrem ke katodě a jsou zadrženy v koncentrátu anexovou membránou. Anionty naopak anexovou membránou procházejí a jsou zadrženy v koncentrátu na katexové membráně. Katexové a anexové membrány jsou ve svazku umístěny střídavě a jsou odděleny rozdělovačem. Odsolený proud se označuje jako diluát, proud obohacený o soli jako koncentrát. Elektrody omývá tzv. elektrodotový roztok, který se vlastní separace neúčastní a slouží pouze k odvodu elektrodotových plynů (Sienkiewicz a Riedel, 1990).

Cílem této práce bylo sledovat průběh a účinnost demineralizace kyselé syrovátky v závislosti na složení a množství suroviny, čištění membrán a kontinuálním režimu ED.

Materiály a metody

Výchozí surovinou byla čerstvá (Povltavské mlékárny a.s., Sedlčany) a zahuštěná kyselá syrovátka (Polabské mlékárny a.s., Poděbrady). Zahuštění bylo provedeno reverzní osmózou na sušinu 15-18 %. Elektrodialýza probíhala na laboratorní jednotce ED-Z Mini (MemBrain s.r.o., Stráž pod Ralskem) s heterogenními membránami RALEX[®] (aktivní plocha jedné membrány 40×160 mm). Demineralizace byla provedena při laboratorní teplotě, průtoku čerpadel 30 l h⁻¹ a konstantním napětí 20 V. V průběhu ED byly sledovány změny vodivosti, pH a pokles proudu. Jako elektrodotový roztok byl použit Na₂SO₄ o koncentraci 10 g l⁻¹, koncentrát tvořila destilovaná voda okyselená HNO₃ na pH 2. Účinnost odsolení byla vyhodnocena na základě stanovení obsahu minerálních látek pomocí AAS (ČSN ISO 8070, 2009), kyseliny mléčné pomocí HPLC (kolona Watrex Polymer IEX H, 250×8 mm, 60 °C; eluent 0,1% kyselina trifluoroctová, průtok 0,6 ml min⁻¹, UV detekce 210 nm) a dalších fyzikálně chemických parametrů produktů.

Výsledky a diskuse

V prvotních experimentech byl sledován průběh odsolení čerstvé a zahuštěné kyselé syrovátky. Následně byl u zahuštěné syrovátky testován vliv množství suroviny, čištění membrán a kontinuálního režimu ED. Standardně probíhala ED při objemu suroviny 1000 ml a byla ukončena při poklesu vodivosti diluátu o 90 %. Při simulaci kontinuálního režimu bylo použito 1500 ml syrovátky, při 50% odsolení bylo vždy odebráno 300 ml diluátu a objem byl doplněn na původní množství. Tento postup byl opakován celkem 20krát. Složení a vlastnosti surovin a výsledných produktů uvádí tab. 1. Účinnost odsolení popisuje tab. 2.

Tab. 1 Fyzikálně chemické parametry suroviny a produktů ED

Materiál	ED (min)	pH (-)	Vodivost (mS cm ⁻¹)	S (% hm.)	P (% hm.)	HB (% hm.)
Čerstvá kyselá syrovátka	-	3,8	6,72	4,32	0,62	0,632
Zahuštěná kyselá syrovátka	-	4,3	12,32	15,79	2,30	1,310
Diluát čerstvá kyselá syrovátka	30	3,6	0,67	4,23	0,05	0,621
Diluát zahuštěná kyselá syrovátka	100	4,6	1,38	14,87	0,20	1,083
Diluát 2x objem suroviny	240	4,6	1,36	15,55	0,20	1,022
Diluát ED bez čistění membrán	135	5,0	1,32	15,53	0,18	0,951
Diluát kontinuální režim	460	4,7	6,45	15,02	0,97	1,250

S...sušina, P...popeloviny, HB...hrubé bílkoviny

Tab. 2 Pokles koncentrace jednotlivých iontů a kyseliny mléčné (% poklesu)

Diluát	Ca ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Kyselina mléčná
Čerstvá kyselá syrovátka	68,6 ± 0,3	97,3 ± 0,6	84,2 ± 0,5	68,8 ± 0,4	52,3 ± 0,1
Zahuštěná kyselá syrovátka	85,2 ± 0,2	99,2 ± 0,5	94,5 ± 0,4	80,1 ± 0,1	85,8 ± 0,7
2x objem suroviny	81,1 ± 0,3	98,7 ± 0,9	86,3 ± 0,3	72,9 ± 0,2	80,8 ± 0,2
ED bez čistění membrán	86,7 ± 1,3	99,5 ± 0,4	97,6 ± 0,8	81,6 ± 0,9	78,4 ± 0,8
Kontinuální režim	24,9 ± 0,7	71,6 ± 0,5	60,6 ± 0,1	19,2 ± 0,3	64,2 ± 0,3

Čerstvá syrovátka: Na⁺ 46,5 ± 2,7 mg 100 g⁻¹, K⁺ 119,8 ± 3,4 mg 100 g⁻¹, Ca²⁺ 50,6 ± 1,8 mg 100 g⁻¹,Mg²⁺ 7,7 ± 0,9 mg 100 g⁻¹, k. mléčná 0,657 ± 0,041 g 100 ml⁻¹.Zahuštěná syrovátka: Na⁺ 100,6 ± 3,2 mg 100 g⁻¹, K⁺ 378,6 ± 6,6 mg 100 g⁻¹, Ca²⁺ 355,6 ± 8,2 mg 100 g⁻¹,Mg²⁺ 34,7 ± 2,3 mg 100 g⁻¹, k. mléčná 2,237 ± 0,138 g 100 ml⁻¹.

Čerstvá kyselá syrovátka byla odsolena během 30 min, kdy bylo odstraněno 87 % všech přítomných solí (vypočteno ze součtu obsahu kationtů) a 52 % kyseliny mléčné. Minerální látky byly odstraňovány v pořadí K⁺ > Na⁺ > Ca²⁺ > Mg²⁺, což je dáno jejich pohyblivostí a iontovou selektivitou membrán. Při čtyřnásobném zahuštění suroviny (dle sušiny) se celková doba odsolení prodloužila na 3,3násobek. Tuto skutečnost lze vysvětlit na základě profilu poklesu vodivosti, který vykazuje charakteristický rychlý pokles v počáteční fázi, kdy je koncentrace separovaných iontů vysoká a následné zpomalení s klesajícím množstvím jednotlivých iontů. Ze zahuštěné kyselá syrovátka tak bylo odstraněno 93 % všech přítomných solí (vypočteno ze součtu obsahu kationtů) a 86 % kyseliny mléčné.

Dvojnásobný objem zahuštěné syrovátka byl odsolen za 2,5násobek času. Prodloužení času je pravděpodobně způsobeno vyšší měrou usazování bílkovin na membránách, omezit by jej měla reverzace. Vynechání mycího cyklu vedlo k prodloužení následné ED o 35 min. Při kontinuálním režimu ED došlo přidavkem 300 ml výchozí suroviny k zvýšení vodivosti z 50 na 60 %, opětovný pokles na 50% vodivost diluátu byl dosažen vždy během 20 ± 3 min. Výraznější časová prodleva nebyla pozorována. Menší míra odstranění sledovaných kationtů i kyseliny mléčné vyplývá z regulace vodivosti na 50 % výchozí hodnoty v kontinuálním experimentu.

Závěr

Bylo potvrzeno, že demineralizace kyselá syrovátka pomocí elektrodialýzy umožňuje velmi účinné odstranění minerálních látek a rovněž kyseliny mléčné. Elektrodialýza má tudíž v mlékárenství obrovský potenciál jako rychlá a efektivní metoda úpravy kyselá syrovátka před jejím dalším zpracováním.

Čistění membrán značně zvyšuje výkon už po jejich krátkém provozu v řádu desítek minut, proto doporučujeme pravidelné čistění, avšak po jeho optimalizaci vzhledem k neproduktivnímu času čistění i ke spotřebě chemikálií a produkci odpadů. Zahuštění roztoku přináší vyšší kapacitu zařízení v množství vyprodukované sušiny. Kontinuální provoz je možný, avšak je třeba jej blíže popsat z pohledu výkonu i dalších parametrů (kvalita produktu, spotřeba energie apod.).

Poděkování:

Tato práce vznikla za účelové podpory na specifický vysokoškolský výzkum MŠMT (rozhodnutí č. 21/2015).

Použitá literatura:

ČSN ISO 8070 (2009): *Mléko a mléčné výrobky - Stanovení obsahu vápníku, sodíku, draslíku a hořčíku - Metoda atomové absorpční spektrometrie.*

GERNIGON G., SCHUCK P., JEANTET R., BURLING H. (2011): *Encyclopedia of Dairy Sciences.* Londýn, Elsevier Applied Science, 4170 s. ISBN 978-0-12-374407-4.

KILARA A. (2008): *Whey and whey products.* Ve: CHANDAN R.C., KILARA A., SHAH N.P. (edit.): *Dairy processing and quality assurance* (pp. 337-355). Velká Británie, John Wiley & Sons.

PAN K., SONG Q., WANG L., CAO B. (2011): *A study of demineralization of whey by nanofiltration membrane.* *Desalination*, 267, s. 217-221.

SIENKIEWICZ T., RIEDEL L.C. (1990): *Whey and whey utilization.* Německo, Verlag Th. Mann, 379 s. ISBN 3-343-00177-5.

SISO I.M.G. (1996): *The biotechnological utilization of cheese whey: a review.* *Bioresource Technology*, 57, s. 1-11.

Přijato do tisku: 23. 5. 2015

Lektorováno: 28. 5. 2015

ZMĚNY PROFILU MASTNÝCH KYSELIN V KOZÍM MLÉCE PO PŘÍDAVKU ŘAS DO KRMNÉ DÁVKY

Ing. Markéta Borková Ph.D.¹, Ing. Klára Michnová², doc. Ing. Milena Fantová CSc.², Ing. Lenka Nohejlová², Ing. Kristýna Syrovátková¹, Ing. Ondřej Elich¹

¹ Výzkumný ústav mlékárenský s.r.o., Praha

² Katedra speciální zootechniky, Česká zemědělská univerzita v Praze

Changes in fatty acid profile of goat milk after algae inclusion to feed

Abstrakt

Sledovat složení kozího mléka je důležité jak z nutričních tak technologických důvodů. Mezi významné faktory,