

- LEE G. J., BIRKEN C. S., PARKIN P. C., LEBOVIC G., CHEN Y., L ABBÉ M. R., MAGUIRE J. L. (2014): Consumption of non-cow s milk beverages and serum vitamin D levels in early childhood. *CMAJ* 2014. DOI: 10.1503/cmaj.140555.
- RIPSIN C.M., KEENAN J.M., JACOBS D.R., ELMER P.J., WELCH R.R., VAN HORN L., LIU K., TURNBULL W.H., THYE F.W., KESTIN M., et al. (1992): Oat products and lipid lowering. A meta-analysis. *JAMA*, 267, s. 3317-25.
- RÖÖS E., PATEL M. (2016): Producing oat drink or cow's milk on a Swedish farm - Environmental impacts considering the service of grazing, the opportunity cost of land and the demand for beef and protein. *Agricultural Systems*, 142, s. 23-32.
- ŘEHÁKOVÁ J., HOLUBOVÁ Z., ŘEHŮRKOVÁ I., MATULOVÁ D., RUPRICH J. (2017): Makové mléko jako alternativní zdroj vápníku? Sborník ze Semináře Mikroelementy 2017, 14. - 15. 6. 2017, Valtice.
- VILLALUENGA C. M., PENAS E. (2017): Health benefits of oat: current evidence and molecular mechanisms. *Current Opinion in Food Science*, 14, s. 26-31.
- NAŘÍZENÍ KOMISE (EU) č. 432/2012 ze dne 16. května 2012.
- PROVÁDĚCÍ NAŘÍZENÍ KOMISE (EU) č. 828/2014 ze dne 30. července 2014.

**Korespondující autor:** Ing. Šárka Horáčková, CSc.,  
Ústav mléka, tuků a kosmetiky, Technická 5, VŠCHT,  
166 28 Praha 6; e:mail: sarka.horackova@vscht.cz

*Přijato do tisku: 11. 9. 2017*

*Lektorováno: 21. 9. 2017*

## ODSOLOVÁNÍ ULTRAFILTRAČNÍCH PERMEÁTŮ SYROVÁTKY POMOCÍ ELEKTRODIALÝZY

**Jiří Ečer, Hana Fárová**

*MemBrain s.r.o., Stráž pod Ralskem*

### Desalination of ultrafiltration permeates of whey by electro dialysis

#### Abstrakt

Cílem práce bylo ověření možnosti odsolení ultrafiltračních permeátů syrovátek pomocí elektrodialýzy a porovnání průběhu těchto procesů. Ultrafiltrační permeáty byly získány ze syrovátek vzniklých při různých technologiích zpracování mléka, a to ze sladké syrovátky z výroby sýrů, ze syrovátky z klasické výroby tvarohu a ze syrovátky z výroby termotvarohu. Experimenty s ultrafiltračními permeáty byly prováděny na laboratorní elektrodialyzační jednotce P EDR-Z/10-0,8 (výrobce MemBrain s.r.o.). Byly zjišťovány výkonové parametry elektrodialýzy a spotřeby elektrické energie a vody. Odsolení ultrafiltračních permeátů syrovátky pomocí elektrodialýzy je možné, přičemž se ukázalo, že nejvýhodnější je zpracování ultrafiltračního permeátu ze sladké syrovátky z výroby sýrů.

**Klíčová slova:** elektrodialýza, odsolování, ultrafiltrační permeát, syrovátka

#### Abstract

The aim was to verify the possibility of desalinating of ultrafiltration permeates of different types of whey by electro dialysis and to compare the course of the processes. Ultrafiltration permeates were obtained from the whey produced by various milk processing technologies, namely from sweet whey from cheese production, from whey from the traditional production of curd and from whey from the production of thermoquark. Experiments with ultrafiltration permeates were performed on a laboratory electro dialysis unit P EDR-Z/10-0.8 (manufactured by MemBrain s.r.o.). The parameters of electro dialysis performance and power and water consumption were evaluated. Desalination of ultrafiltration permeates of whey by electro dialysis is possible, processing of ultrafiltration permeate from sweet whey being the most advantageous of them.

**Key words:** electro dialysis, desalination, ultrafiltration permeate, whey

#### Úvod

Syrovátka je vedlejším produktem při výrobě sýrů, tvarohů a kaseinu. Syrovátka je důležitou surovinou pro další zpracování v potravinářském nebo farmaceutickém průmyslu (Boer, 2014), protože obsahuje značné množství bílkovin, laktózy, vitamínů a minerálních látek. Bílkoviny ze syrovátky lze získat například pomocí ultrafiltrace (Hobman, 1992; Mikulášek a kol., 2013), což je membránový proces, při kterém vznikají dva produkty. Retentát obsahuje především bílkoviny (tzv. WPC - Whey Protein Concentrate) a permeát obsahující laktosu a další nízkomolekulární látky.

Ultrafiltrační permeát představuje odpadní proud a vysoký obsah solí znesnadňuje jeho další využití. Soli negativně ovlivňují proces při získání laktosy krystalizací (Ibach, 2007), při fermentaci zahuštěného ultrafiltračního permeátu na bioetanol nebo jiné fermentační produkty působí inhibičně na mikroorganismy (Guimaraes, 2010). Ultrafiltrační permeát lze dále využít při standardizaci suroviny pro výrobu sýrů a výrobě různých nápojů (Beucler, 2005), kde snížení obsahu solí představuje výhodu.

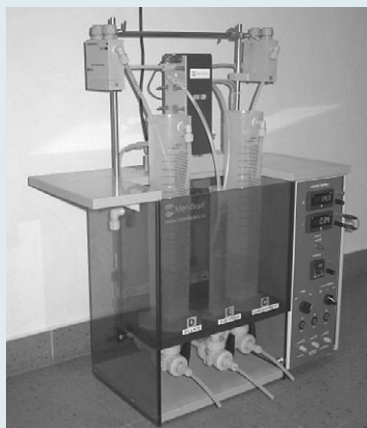
Soli lze částečně odstranit pomocí nanofiltrace (Atra, 2005; Cuartas-Urbe, 2009; Suárez, 2009). Výhodou nanofiltrace je, že dojde zároveň k zahuštění suroviny. Lze však dosáhnout pouze částečného odstranění solí, a to zejména jednomocných.

Další možnost, jak odstranit soli, představuje elektrodialýza, která umožňuje dosahovat i vysokých stupňů odsolení. Elektrodialýza je elektromembránový proces (Mulder, 1996; Novák, 2014), který je šetrný k surovině, protože probíhá bez změny skupenství, při nízké teplotě a bez přídavku dalších chemikálií. Při elektrodialýze nedochází ke změně senzoričských vlastností produktů.

## Materiál a metodika

Experimenty s ultrafiltračními permeáty sladké syrovátky z výroby sýrů, kyselé syrovátky z výroby klasického tvarohu a kyselé syrovátky z výroby termotvarohu probíhaly na laboratorní elektrodialyzační jednotce P EDR-Z/10-0,8 (viz Obr. 1) v technologické laboratoři Membránového Inovačního Centra společnosti MemBrain s.r.o.

Membránový modul obsahoval 10 párů membrán RALEX® CMH-PES a AMH-PES (MEGA, 2014) oddělené PE rozdělovači o tloušťce 0,8 mm. Celková iontovýměnná plocha membrán byla 0,1344 m<sup>2</sup>, membránových párů 0,064 m<sup>2</sup>. Svazek byl složen v konfiguraci C-A-C (C - kationtovýměnná membrána, A - aniontovýměnná membrána). Napětí na svazku bylo 10 V, tj. 1,0 V na membránový pár. Průtok diluátu (1 kg odsolovaného permeátu) a koncentrátu solí (na počátku 0,5 kg pitné vody) byl 56 l.hod<sup>-1</sup>, průtok elektrodového roztoku (0,25 kg roztoku NaNO<sub>3</sub> o koncentraci 10 g.l<sup>-1</sup>) 50 l.hod<sup>-1</sup>. Experimenty probíhaly při teplotě 15 ± 3 °C. Aby se zabránilo srážení fosfátů byla vodivost koncentrátu udržována na hodnotě nižší než 15 mS.cm<sup>-1</sup> přidávkem pitné vody a pH < 5,5 přidávkem 3% kyseliny dusičné.



**Obr. 1** Laboratorní elektrodialyzační jednotka P EDR-Z/10-0,8

Během testů bylo měřeno:

- Vodivost, pH a teplota pomocí WTW Multi 3420
- Kyselost titrací 0,25M-NaOH [°SH]

- Refraktometrická sušina digitálním přístrojem ATAGO Palette PR-32α
- Hustota digitálním hustoměrem Mettler-Toledo Densito 30PX

V laboratoři Membránového Inovačního Centra společnosti MemBrain s.r.o. byly dále prováděny následující analýzy:

- Sušina na sušících vahách VWR MB160 při 102 °C
- Popel vázkově spalováním v peci při 525 °C
- Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, P<sub>Celk.</sub>, S na iCAP 7000s (optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem ICP-OES)
- Cl<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> na Dionex™ ICS-5000+ DC (iontová chromatografie)
- Laktosa polarimetricky
- Organické kyseliny pomocí kapilární izotachoforézy AGROFOR

V pravidelných 15 minutových intervalech byl zaznamenán čas, celkové napětí, napětí na svazku, elektrický proud, vodivosti, pH a teploty diluátu, koncentrátu a elektrodového roztoku. Dále byly zjišťovány vstupní a konečné hmotnosti všech roztoků, množství přidané vody a případně 3% HNO<sub>3</sub> do koncentrátu.

Mezi testy byl prováděn proplach vodou a reverzace napětí. Po skončení testů s jedním typem suroviny byl svazek chemicky vyčištěn (proplach vodou, cirkulace 3% roztoku NaOH, proplach vodou, cirkulace 3% roztoku HNO<sub>3</sub>, proplach vodou a proplach okyselenou vodou).

Základní parametry a chemické složení surovin je uvedeno v Tab. 1, 2 a 3.

## Výsledky a diskuze

Průběh procesu odsolování permeátů pomocí elektrodialýzy je nejlepší sledovat na základě poklesu vodivosti odsolovaného roztoku (viz Obr. 2), protože vodivost roztoku je závislá na obsahu solí.

**Tab. 1** Základní parametry ultrafiltračních permeátů

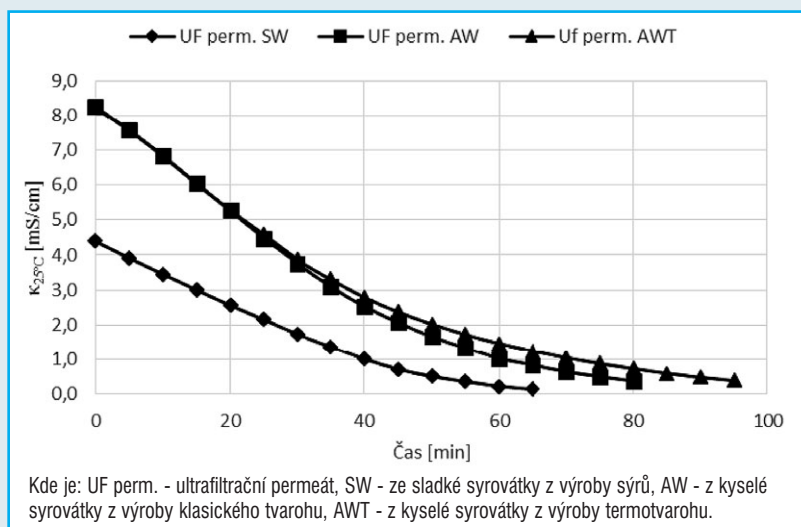
Ultrafiltrační permeát ze	$\kappa_{25^\circ\text{C}}$ [mS/cm]	pH [-]	Sušina [%]	Popel [%]	Popel v sušině [% ODB]	Titrační kyselost [°SH]	Refrakt. sušina [°Bx]	Hustota [g/ml]
sladké syrovátky z výroby sýrů	4,65	6,26	3,57	0,321	8,99	0,8	3,4	1,014
kyselé syrovátky z výroby tvarohu	8,69	4,46	5,32	0,702	13,20	5,0	6,1	1,023
kyselé syrovátky z výroby termotvarohu	8,70	4,20	6,09	0,717	11,77	5,4	6,0	1,024

**Tab. 2** Složení ultrafiltračních permeátů - kationty a další složky

Ultrafiltrační permeát ze	Na <sup>+</sup> [mg/l]	K <sup>+</sup> [mg/l]	Mg <sup>2+</sup> [mg/l]	Ca <sup>2+</sup> [mg/l]	P <sub>Celk.</sub> [mg/l]	S [mg/l]	Laktosa [g/kg]
sladké syrovátky z výroby sýrů	288	957	49,2	263	273	44,3	32,0
kyselé syrovátky z výroby tvarohu	385	1610	103	1390	744	85,5	39,6
kyselé syrovátky z výroby termotvarohu	394	1640	105	1220	776	87,4	39,9

**Tab. 3** Složení ultrafiltračních permeátů - anionty

Ultrafiltrační permeát ze	Cl <sup>-</sup> [mg/l]	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> [mg/l]	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> [mg/l]	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> [mg/l]	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> [mg/l]	Kyselina mléčná [mg/l]	Kyselina citronová [mg/l]
sladké syrovátky z výroby sýrů	636	99,3	625	12	<0,500	2270	911
kyselé syrovátky z výroby tvarohu	884	105	1840	6,94	<0,500	11350	<100,0
kyselé syrovátky z výroby termotvarohu	880	239	1680	111	<0,500	14458	<50,0



Obr. 2 Průběh odsolování ultrafiltračních permeátů pomocí elektrodialýzy

Na základě provedených analýz odebraných vzorků byly pro každou surovinu sestaveny kalibrační křivky vyjadřující závislost obsahu popela (solí) v % a obsahu popela v sušině v % ODB (On Dry Basis) na vodivosti odsolovaného permeátu (viz Obr 3, 4 a 5).

Z grafů je zřejmé, že se v těchto případech jedná o lineární závislosti:

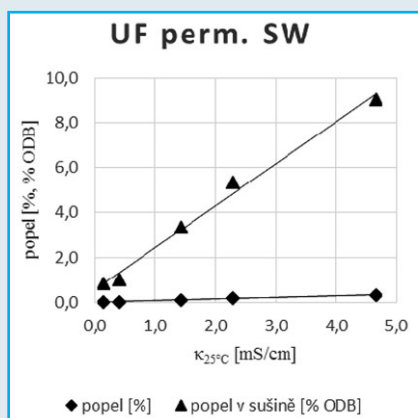
$$\text{Popel [\%]} = a_1 + a_2 \times \kappa_{25^\circ\text{C}}$$

$$\text{Popel v sušině [\% ODB]} = b_0 + b_1 \times \kappa_{25^\circ\text{C}}$$

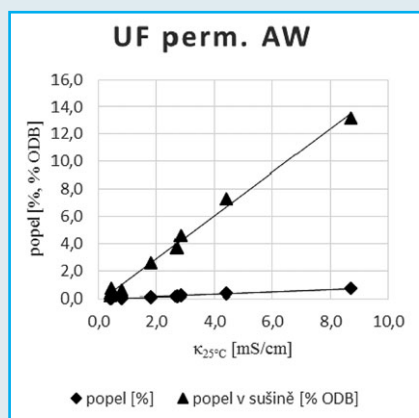
Z těchto závislostí je pak možné spočítat, při jaké vodivosti odsolovaného permeátu je potřeba ukončit proces elektro-

Tab. 4 Konstanty rovnic pro jednotlivé permeáty

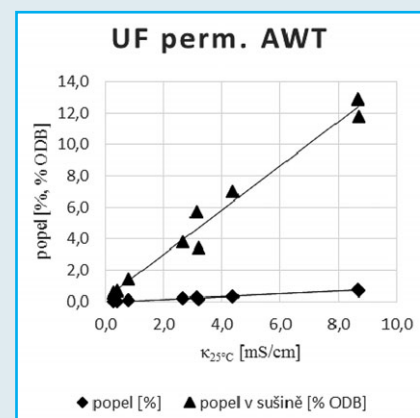
Ultrafiltrační permeát ze	Konstanty			
	Popel [%]		Popel v sušině [% ODB]	
sladké syrovátky z výroby sýrů	$a_0$	0,0119	$b_0$	0,5727
	$a_1$	0,0674	$b_1$	1,8626
kyselá syrovátky z výroby tvarohu	$a_0$	-0,0274	$b_0$	-0,2504
	$a_1$	0,0841	$b_1$	1,5779
kyselá syrovátky z výroby termotvarohu	$a_0$	-0,0204	$b_0$	0,2122
	$a_1$	0,0840	$b_1$	1,4016



Obr. 3 Kalibrační křivky - ultrafiltrační permeát sladké syrovátky z výroby sýrů



Obr. 4 Kalibrační křivky - ultrafiltrační permeát kyselá syrovátky klasického tvarohu



Obr. 5 Kalibrační křivky - ultrafiltrační permeát kyselá syrovátky z termotvarohu

dialýzy, aby byl získán produkt o požadovaném obsahu popela, případně popela v sušině, a tomu odpovídající výkonové parametry elektrodialýzy a spotřeby elektrické energie, vody a  $\text{HNO}_3$  (příklady viz Tab. 5).

Pro dosažení vyššího odsolení suroviny je třeba ukončovat při stále nižší vodivosti diluátu. Tím vzrůstá elektrický odpor elektrodialyzéru. Se vzrůstajícím odsolením klesá zpracované množství ( $C_F$ ) a celkový transport solí ( $J$ ) do koncentrátového roztoku. Zároveň stoupá spotřeba elektrické energie ( $A_F$ ) na odsolení.

Nejlepších parametrů procesu elektrodialýzy bylo dosaženo při odsolování ultrafiltračního permeátu ze sladké syrovátky z výroby sýrů. Nejhorších výsledků bylo dosaženo při odsolování ultrafiltračního permeátu z kyselá syrovátky z výroby termotvarohu.

## Závěr

Byly provedeny laboratorní testy odsolení ultrafiltračních permeátů sladké syrovátky z výroby sýrů, kyselá syrovátky z výroby klasického tvarohu a kyselá syrovátky z výroby termotvarohu. Testy prokázaly reálnou možnost odsolování těchto vedlejších produktů pomocí elektrodialýzy. Byly stanoveny parametry charakterizující proces elektrodialýzy, spotřeby elektrické energie a vody. Na základě provedených analýz odebraných vzorků byly sestaveny kalibrační křivky vyjadřující závislost obsahu popela a popela v sušině na vodivosti odsolovaných permeátů. Z hlediska vlastního procesu elektrodialýzy je nejvýhodnější zpracování ultrafiltračního permeátu ze sladké syrovátky z výroby sýrů.

## Poděkování

Práce byla řešena s využitím infrastruktury Membránového inovačního

Tab. 5 Základní parametry ultrafiltračních permeátů

Surovina	Popel v sušině [% ODB]	$\kappa_{25^{\circ}\text{C}}$ [mS.cm <sup>-1</sup> ]	J [g.m <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> ]	$C_F$ [kg.m <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> ]	$A_F$ [Wh.kg <sub>F</sub> <sup>-1</sup> ]	$m_w$ [kg.kg <sub>F</sub> <sup>-1</sup> ]	$m_{\text{HNO}_3}$ [g.kg <sub>F</sub> <sup>-1</sup> ]
UF perm. SW	4,0	1,84	135,06	65,39	0,78	0,25	0,19
	2,5	1,03	120,02	47,31	1,04	0,25	0,26
	1,0	0,23	91,80	31,45	1,28	0,25	0,31
UF perm. AW	4,0	2,69	104,67	22,24	2,53	0,50	0,27
	2,5	1,74	99,38	18,05	3,18	0,50	0,32
	1,0	0,79	89,50	14,17	4,02	0,50	0,41
UF perm. AWT	4,0	2,70	103,71	22,35	2,46	0,51	0,25
	2,5	1,63	93,55	17,02	3,21	0,51	0,25
	1,0	0,56	70,11	10,87	4,49	0,54	0,26

centra za finanční podpory Ministerstva zemědělství ČR v rámci projektu "Nové technologické postupy s využitím membránových procesů poskytující nové potravinářské produkty se zlepšenými nutričními a uživatelskými vlastnostmi", program KUS č. QJ 1510341.

### Literatura

- ATRA R., VATAI G., BEKASSY-MOLNAR E., BALINT A. (2005): Investigation of ultra- and nanofiltration for utilization of whey protein and lactose. Ve: *Journal of food engineering*, 67, s. 325-332.
- BOER R. de (2014): *From Milk By-Products to Milk Ingredients*. Chichester, Wiley Blackwell, 286 s. ISBN 978-0-470-67222-8.
- BEUCLER J., DRAKE M., FOEGEDING E. A. (2005): Design of a beverage from whey permeate. Ve: *Journal of food science*, 70, s. 277-285.
- CUARTAS-URIBE B., ALCAINA-MIRANDA M. I., SORIANO-COSTA E., MENDOZA-ROCA J. A., IBORRA-CLAR M. I., LORA-GARCÍA J. (2009): A study of the separation of lactose from whey ultrafiltration permeate using nanofiltration. Ve: *Desalination*, 241, s. 244-255.
- GUIMARAES P. M. R., TEIXEIRA J. A., DOMINGUES L. (2010): Fermentation of lactose to bio-ethanol by yeast as part of integrated solution for the valorisation of cheese whey. Ve: *Biotechnology advances*, 28, s. 375-384.
- HOBMAN P.G. (1992): Ultrafiltration and Manufacture of Whey Protein Concentrates. Ve: ZADOW J.G (edit): *Whey and lactose processing* (pp.195-230). London UK, Elsevier Applied Science
- IBACH A., KIND M. (2007): Crystallization kinetics of amorphous lactose, whey-permeate and whey powders. Ve: *Carbohydrate research*, 342, s. 1357-1365.
- MEGA a.s. (2014): *Produkty* (on line). Staženo 29.6.2017. Dostupné z: <http://www.ralex.eu/Membrany/Portfolio.aspx?id=3>.
- MIKULÁŠEK P. (edit) a kol. (2013): *Tlakové membránové procesy*. Praha, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze. ISBN 978-80-7080-862-7.
- MULDER M. (1996): *Basic Principles of Membrane Technology 2nd ed.* Dordrecht, Kluwer Academic Publishers. ISBN 978-0792342489
- NOVÁK L. (edit) a kol. (2014): *Elektromembránové procesy*. Praha, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze. ISBN 978-80-7080-865-8.
- SUÁREZ E., LOBO A., ALVAREZ S., RIERA F. A., ÁLVAREZ A. (2009): Demineralization of whey and milk ultrafiltration permeate by means of nanofiltration. Ve: *Desalination*, 241, s.272-280.

### Korespondenční autor:

Ing. Jiří Ečer

MemBrain s.r.o., Stráž pod Ralskem

[jiri.ecer@membrain.cz](mailto:jiri.ecer@membrain.cz)

Přijato do tisku: 11. 9. 2017

Lektorováno: 22. 9. 2017

## REZISTENCE STARTOVACÍCH KULTUR K ANTIMIKROBIKŮM

Mgr. Marta Dušková, Ph.D.<sup>1,2</sup>,

Mgr. Monika Morávková, Ph.D.<sup>1</sup>, Ing. Hana Vlková<sup>1</sup>,

Mgr. Marie Zobaníková, Ph.D.<sup>1</sup>,

Doc. MVDr. Renáta Karpíšková, Ph.D.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Výzkumný ústav veterinárního lékařství, v.v.i.

<sup>2</sup> Ústav hygieny a technologie mléka, FVHE, Veterinární a farmaceutická univerzita Brno

### Resistance of starter cultures to antimicrobials

#### Abstrakt

Cílem této práce bylo stanovení rezistence startovacích kultur ze Sbírký čistých mlékařských kultur Laktoflora® k antimikrobiálním látkám. Minimální inhibiční koncentrace k ampicilinu, gentamicinu, chloramfenikolu, streptomycinu, tetracyklinu, erytromycinu, kanamycinu, klindamycinu a vankomycinu byly u 28 testovaných kmenů bakterií stanoveny mikrodiluční metodou. Na základě breakpointů (bod zlomu) definovaných EFSA byla u kmenů stanovena citlivost/rezistence k jednotlivým antimikrobiálním látkám. U 23 kmenů (82,1 %) byla rezistence alespoň k jedné látce, 3 kmeny (10,7 %) byly multi-rezistentní (rezistentní minimálně ke třem skupinám antimikrobiálních látek). U 6 rezistentních kmenů bylo metodou celogenomového sekvenování (WGS) zjištěno, že geny kódující rezistenci nejsou lokalizovány na mobilních genetických elementech, což umožňuje bezpečné použití těchto kmenů pro výrobu potravin či krmiv.

**Klíčová slova:** bakterie mléčného kvašení, antibiotická rezistence, mikrodiluční metoda, minimální inhibiční koncentrace (MIC)

#### Abstract

The aim of this study was to monitor the resistance of starter cultures from Culture Collection of Dairy Microorganisms Laktoflora® to chosen antimicrobials. Minimal inhibitory concentration of ampicillin, gentamicin, chloramphenicol, streptomycin, tetracycline, erythromycin, kanamycin, clindamycin and vancomycin were determined by microdilution method. On the basis of breakpoints (breakpoint) defined by EFSA, the sensitivity/resistance to individual antimicrobials was determined. In 23 strains (82.1 %) resistance to at least one substance was determined, 3 strains (10.7 %) were multi-resistant (resistant to at least three groups of antimicrobials). In 6 resistant strains, whole genome sequencing (WGS) revealed that genes encoding resistance are not localized on mobile genetic elements, which allows safe use of these strains for food or feed production.