



VLIV PŘEDÚPRAVY POUŽITÉ SUROVINY A REGENERACE KERAMICKÝCH MEMBRÁN NA INTENZITU TOKU PERMEÁTU KYSELÉ ZAHUŠTĚNÉ SYROVÁTKY PŘI MIKROFILTRACI

Vladimír Dráb, Ladislav Bár, Jan Forejt
Výzkumný ústav mlékařenský s.r.o., Tábor

The effect of pre-treatment of the concentrated acid whey and the method of regeneration of ceramic membranes on the permeate flux during microfiltration

Abstrakt

Ekonomika provozu membránových technologií do značné míry závisí na hodinovém výkonu zařízení a schopnosti dlouhodobě udržet stálý výkon používaných membrán. Cílem této studie bylo proto zjistit vliv předfiltrace na intenzitu toku permeátu při tangenciální mikrofiltraci kyselé zahuštěné syrovátky pomocí keramických membrán a vliv různých čistících režimů na odstranění úsad z povrchu membrán. Výsledky prokázaly výrazný vliv předfiltrace na výkon mikrofiltrační jednotky. Nejlepší výsledky byly dosaženy s vinutými filtračními vložkami o porozitě 1 μm . Nejlepší výsledky při regeneraci membrán byly dosaženy při použití kombinace 2 % obj. Horolith P3-Ansep CIP + 0,065 % HNO_3 .

Klíčová slova: koncentrovaná kyselá syrovátka, mikrofiltrace, čištění, keramické membrány

Abstract

The economy of membrane technology operation depends to a large extent on the hourly performance of the equipment and the ability to maintain the performance of the membranes in the longterm operation. The aim of this study was therefore to determine the influence of

pre-filtration on the permeate flux during tangential microfiltration of concentrated acid whey and the influence of various cleaning regimens to remove foulants from the surface of membranes. The results showed a significant effect of the pre-filtration on the microfiltration unit's performance. The best results were achieved with a pre-filter of 1 μm porosity. The best results in the regeneration of membranes were achieved using a combination of 2 % vol Horolith P3-Ansep CIP + 0.065 % HNO_3 .

Key words: concentrated acid whey, microfiltration, cleaning, ceramic membrane

Úvod

Syrovátka má vynikající nutriční hodnotu, především díky syrovátkovým bílkovinám. Syrovátkové bílkoviny, zejména α -laktalbumin (α -La) a β -laktoglobulin (β -Lg), jsou zdrojem bioaktivních peptidů s antimikrobiálními, antihypertenzivními a antikarcinogenními vlastnostmi (Chatterton a kol., 2006). Kromě toho syrovátkové bílkoviny mají vynikající funkční vlastnosti a jsou široce využívány v potravinářském průmyslu (Foegeding a kol., 2002). Protože syrovátka je velmi náchylná k mikrobiálnímu kažení, tepelné nebo jiné ošetření odstraňující živé mikrobiální buňky je nezbytné.

Syrovátkové bílkoviny mají tendenci denaturovat a srážet se při teplotách nad 60 °C (Parris a kol., 1991), takže sedimenty z bílkovin a některých solí vznikající během tepelného ošetření způsobují snížení nutriční a sensorické kvality syrovátky (Jeličič a kol., 2008). Následkem tepelné denaturace, je také často ztracen potenciál pro další úpravy funkčních vlastností syrovátkových bílkovin (Kulozik a kol., 2002).

Při membránové filtraci je adsorpce a adheze foulantů jako jsou koloidy, částice, bílkoviny a mikrobiální buňky na povrch membrán často příčinou zanášení membrán, které způsobuje výrazné snížení fluxu permeátu a nárůst transmembránového tlaku. Zanášení membrán může být rozděleno na reverzibilní a ireverzibilní. Reverzibilní zanášení je často přisuzováno adsorpci foulantů na membránovém povrchu a lze je odstranit fyzikálním nebo chemickým čištěním. Zatímco ireverzibilní zanášení je obvykle způsobeno pevnou adhezí foulantů

k povrchu membrány a je obtížné jej odstranit i v případě důkladného čištění membrány (Jonathan a Amy, 2004). To často přináší trvalé zhoršení výkonu a nakonec nutnost výměny membrán. Vysoká variabilita složení syrovátky, obsahu vody a bakterií mléčného kvašení činí proces mikrofiltrace syrovátky z pohledu zanášení membrán poněkud komplikovanější než proces mikrofiltrace mléka. Soli fosforečnanu vápenatého, stejně jako syrovátkové proteiny, mají tendenci srážet se při vyšších teplotách (např. 50 °C) a jsou považovány za hlavní původce zanášení membrán (Goulas a Grandison, 2008; Kelly a Zydney, 1997).

Ekonomika provozu membránových technologií do značné míry závisí na hodinovém výkonu zařízení a schopnosti dlouhodobě udržet stálý výkon používaných membrán. Cílem této studie bylo proto zjistit vliv předfiltrace na flux permeátu při tangenciální mikrofiltraci kyselé zahuštěné syrovátky pomocí keramických membrán a vliv různých čistících režimů na odstranění foulantů z povrchu membrán.

Materiál a metody

Vzorky syrovátky

Pro prováděné pokusy byla používána kyselé syrovátka z výroby termotvarohu zahuštěná reverzní osmózou (koncentrační faktor ~ 3, Polabské mlékárny a.s., Poděbrady, ČR). Vzorky vstupní syrovátky byly analyzovány na obsah sušiny, organických kyselin, laktózy a pH podle standardních operačních postupů používaných na pracovišti VÚM. Průměrné složení syrovátky je uvedeno v tabulce 1.

Tab. 1 Složení kyselé syrovátky zahuštěné reverzní osmózou*

Parametr	Průměr
Obsah sušiny (%)	16,54 ± 0,62
pH	4,34 ± 0,07
Obsah kyseliny mléčné (g L ⁻¹)	23,40 ± 1,81
Obsah laktózy (g L ⁻¹)	126,70 ± 2,81

*Hodnoty jsou průměry z 10 analýz ± směrodatná odchylka

Mikrofiltrační a ultrafiltrační jednotka

Pro pokusy byla využita jednotka schopná pracovat v režimu ultrafiltrace nebo mikrofiltrace. Tato jednotka byla navržena v Membránovém Inovačním Centru (MemBrain s.r.o., Stráž pod Ralskem, ČR). Jednotka obsahuje tři keramické tubulární membrány uložené v membránovém modulu, který lze snadno demontovat a uvnitř uložené membrány snadno vyměnit. Jednotka nabízí možnost filtrování při tlaku 0 až 6,4 bar. Průtok permeátu uváděný výrobcem je 300 L h⁻¹. Tento údaj je však orientační a výsledný průtok je závislý na filtrovaném médiu a na provozních parametrech (teplota, tlak, velikost pórů). Filtraci lze provádět v základním režimu bez zpětného proplachu nebo v režimu s automatickým zpětným proplachem.

Automatický režim umožňuje nastavení periody a délky proplachu vedoucí ke zvýšení výkonu zařízení. Pohyb filtrovaného média zajišťují tři čerpadla. Nástřík je zprostředkovan podávacím čerpadlem (P1), které čerpá surovinu z externí zásobní nádrže. Dále filtrované médium postupuje do membránové části mikrofiltrační jednotky, kde dochází k separaci média na retentát a permeát. Vzniklý retentát postupuje do cirkulační části jednotky za pomoci cirkulačního čerpadla (P2) a následně soustavou potrubí opouští jednotku zpět do externí zásobní nádrže. Permeát postupuje permeátovým potrubím skrz třífázový ventil, který automaticky přepíná mezi průtokem přes bypass (permeát opouští jednotku) nebo průtokem přes čerpadlo pro zpětný proplach P3 (při aktivovaném zpětném proplachu).

Analýza mikrobiálního složení

Celkový počet mikroorganismů byl stanoven plotnovou metodou na GTK-AB agaru (MILCOM a.s., CZ) po 72 hodinách kultivace při 30 °C jak aerobně, tak anaerobně.

Postup testování způsobu čištění na obnovení intenzity toku

Jednotlivé experimenty byly vždy prováděny s použitím cca 300 litrů kyselé syrovátky zahuštěné reverzní osmózou (koncentrační faktor cca 3, Polabské mlékárny a.s., ČR) recirkulované při 30 nebo 50 °C za konstantního tlaku 300 nebo 500 kPa při vstupu na membránu na UF/MF jednotce (MemBrain s.r.o., Stráž pod Ralskem, ČR) vybavené třemi paralelně umístěnými keramickými membránami Isoflux o nominální porozitě 0,8 μm (délka 1178 mm, průměr 25 mm, 39 kanálek s vnitřním průměrem 2,5 mm (TAMI Industries s. a.s., Nyons, Francie). Celková filtrační plocha zařízení byla 1,5 m². Po poklesu hodinového fluxu permeátu pod 50 litrů byl provoz jednotky ukončen a byla zahájena regenerace membrán. Intenzita toku permeátu byla měřena současně vážením a měřením průtoku pomocí software dodaného výrobcem zařízení (MemBrain s.r.o., Stráž pod Ralskem, ČR).

Čištění membrán

Pro regeneraci membrán byly použity čtyři typy chemikálií o různé koncentraci (tab. 2). Pro přípravu alkalických roztoků dané koncentrace byla používána běžná voda z řádu a roztok byl poté ohřát na požadovanou teplotu.

Tab. 2 Přehled použitých chemikálií pro regeneraci membrán

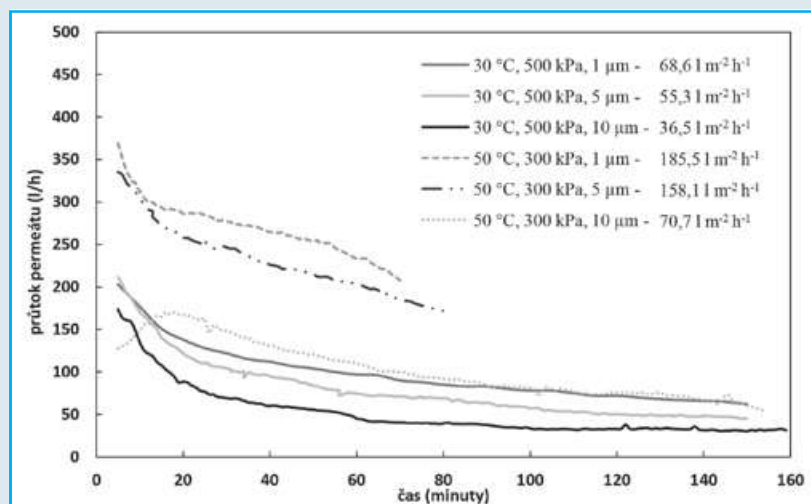
Chemikálie	Koncentrace (% obj.)	Teplota čištění (°C)
NaOH	1,2	40*-50
HNO ₃	0,065	25*-30
Horolith P3-Ansep® CIP	1,2	40*-50
Persteril	0,5	25*-30

Legenda: *počáteční teplota čištění

Pro přípravu kyselých roztoků byla používána deionizovaná voda. Mezi jednotlivými regeneračními stupni byl zařazen proplach vodou. Měření fluxu po ukončení regenerace membrán bylo měřeno na deionizované vodě při standardizovaných podmínkách (30 °C, 300 kPa). Membrány byly považovány za zregenerované při překročení fluxu 1000 L h⁻¹.

Podmínky procesu

Cílem této práce bylo nalézt vhodné podmínky pro regeneraci keramických membrán, které byly použity pro mikrofiltraci zahuštěné kyselé syrovátky. Látky, které se nejvíce podílely na vlastním zanášení membrán, lze zařadit především mezi polysacharidy, proteiny, nízkomolekulární sloučeniny a soli. Pro obnovu původního toku membránou byly použity různé čisticí strategie, teplota, délka regeneračního procesu, kombinace chemikálií a jejich koncentrací (NaOH, HNO₃, chlornan sodný, kyselina peroctová). Byla ověřována možnost regenerace membrán přímo v membránovém modulu recyklací regenerační lázně. V tabulce 3 jsou uvedeny jednotlivé varianty použité pro regeneraci membrán. Vždy byla použita sekvence výplachu vodou, alkalického čištění, výplachu vodou, kyselého čištění. Pro alkalické čištění



Obr. 1 Vliv předfiltrace (1, 5, 10 µm) na průtok permeátu kyselé zahuštěné syrovátky při 30 a 50 °C a tlaku 300 nebo 500 kPa, při 50 % recyklaci retentátu na koloně 0,8 µm

byl použit hydroxid sodný nebo Horrolith P3-Ansep® CIP (Ecolab Hygiene, Brno, ČR), což je tekutý, alkalický čisticí a dezinfekční prostředek na bázi aktivního chlóru pro potravinářský průmysl.

Pro kyselé čištění byla kyselina dusičná alternována kyselinou peroctovou (PERSTERIL®), což je vysoce efektivní biocid s rozsáhlými aplikačními možnostmi a šetrný k životnímu prostředí.

Výsledky a diskuse

Vliv předfiltrace

Použití polypropylenových vinutých filtračních svíček s velikostí pórů 1, 5 nebo 10 µm se neprojevilo snížením celkového počtu kolonie tvořících buněk ve zdrojové surovině (výsledky neuvedeny). Naopak celkové počty byly vyšší pravděpodobně v důsledku rozbití řetízků mikrobiálních buněk během čerpání suroviny přes filtrační svíčky.

Z hlediska vlivu filtrace na provoz mikrofiltrační jednotky byl pozorován výrazný vliv předfiltrace na průtok permeátu během provozu jednotky. Při použití pouze hrubého nerezového filtru (cca 100 µm) došlo k rychlému zanesení membrán a prudkému snížení výkonu jednotky. Proto byla zařazena předfiltrace syrovátky pomocí polypropylenových vinutých filtračních svíček o porozitě 1, 5 a 10 µm, která výrazně zvýšila výkon jednotky. Jak je patrné z obrázku 1 použití filtračních vinutých svíček s různou porozitou se projevilo výraznými rozdíly v průtoku permeátu během mikrofiltrace syrovátky na keramické membráně s porozitou 0,8 µm. Po-

Tab. 3 Podmínky regenerace membrán

Série	Čisticí cyklus	Čas	Teplota	FP (%)
I.	voda	10	40	15
	2 % NaOH	30	40 - 44	45
	voda	10	46	112
	0,065 % HNO ₃	10	30	111
	Deion. voda	10	30	110
II.	voda	10 + 30	40	85
	2 % Horrolith P3-Ansep CIP	30	40	35
	voda	10	50	120
	0,065 % HNO ₃	5	30	120
	Deion. voda	10	30	120
III.	voda	10	40	50
	1 % Horrolith P3-Ansep CIP	30	40 - 50	70
	voda	10	30	93
	HNO ₃	10	36	96
	Deion. voda	10	30	100
IV.	voda	10	40	38
	2 % Horrolith P3-Ansep CIP	30	40 - 48,5	30
	voda	10	40	120
	0,5 % persteril	10+1080	30	111
	Deion. voda	10	30	113

Legenda: FP návratnost toku – vzhledem k původnímu vodnímu toku za standardních podmínek (30 °C, 300 kPa)

dle předpokladu s rostoucí velikostí pórů u filtračních svíček klesal flux permeátu na mikrofiltrační jednotce. Jak je patrné z obrázku 1 při teplotě 30 °C a tlaku 500 kPa a použití filtrační vinuté svíčky o porozitě 1 µm dosahovala intenzita toku permeátu 68,6 L m⁻² h⁻¹. Za stejných podmínek a použití filtrační svíčky o porozitě 5 µm klesla intenzita toku permeátu na 55,3 a při porozitě 10 µm na 36,5 L m⁻² h⁻¹ tj. hodinový výkon zařízení klesl o 20 a 47 %. Při teplotě 50 °C a tlaku 300 kPa vedla záměna svíček o porozitě 1 µm za 5 µm k poklesu výkonu o 15 % a při použití 10 µm dokonce o 62 %.

Vliv způsobu čištění na návratnost toku

V tabulce 3 jsou uvedeny výsledky návratnosti toku během jednotlivých fází čištění pro různé kombinace čisticích a desinfekčních prostředků. Během předběžných pokusů se ukázala důležitost prvotního výplachu zařízení vodou z řádu. Při cirkulaci výplachové vody v zařízení bylo nutné čistící cyklus opakovat, aby bylo dosaženo požadované návratnosti toku permeátu (výsledky neuvedeny). Nejúčinnější byl prvotní desetiminutový výplach, následovaný třicetiminutovou cirkulací vody a jejím kompletním vypuštěním před zahájením alkalického čištění (série II). Všechny testované varianty byly použitelné pro koncové dosažení dostatečné regenerace membrán (FP >100 %).

Pro dosažení požadované návratnosti toku bylo rozhodující alkalické čištění a následný výplach teplou vodou z řádu. Při použití kyseliny peroctové (10 minut cirkulace + stání do druhého dne) byly výsledky srovnatelné s použitím kyseliny dusičné. Výhodou je, že tím můžeme zároveň s regenerací membrán docílit i chemickou sterilizaci celého zařízení.

Závěr

Vliv předúpravy suroviny – byl sledován časový průběh intenzity toku permeátu na MF jednotce s mikrofiltrační membránou o porozitě 0,8 µm v závislosti na předfiltraci kyselé syrovátky zahuštěné reverzní osmózou (cca 18 % sušiny) přes vinuté filtrační vložky různé porozity (1, 5, 10 µm). Výsledky ukazují výrazný vliv předfiltrace na výkon mikrofiltrační jednotky. Nejlepší výsledky byly dosaženy s vložkami o porozitě 1 µm.

Vliv regenerace membrán - byly porovnávány různé způsoby čištění mikrofiltračních membrán po filtraci kyselé zahuštěné syrovátky - čištění NaOH + HNO₃ ve srovnání s čištěním Horolith Ansep CIP + HNO₃ nebo kys. peroctová. Ve všech případech bylo dosaženo přijatelného vyčištění membrán. Nejlepší výsledky byly dosaženy při použití kombinace 2 % obj. Horolith P3-Ansep CIP + 0,065 % HNO₃.

Poděkování

Příspěvek byl zpracován s podporou Ministerstva zemědělství ČR v rámci projektu QJ1510341 a institucionální podpory MZE-RO1418.

Literatura

- CHATTERTON, D. E. W., SMITHERS, G., ROUPAS, P., & BRODKORB, A. (2006): Bioactivity of β-lactoglobulin and α-lactalbumin-technological implications for processing. *International Dairy Journal*, 16, 1229-1240.
- FOEGEDING, E. A., DAVIS, J. P., DOUCET, D., & MCGUFFEY, M. K. (2002): Advances in modifying and understanding whey protein functionality. *Trends in Food Science and Technology*, 13, 151-159.
- PARRIS, N., PURCELL, J. M., & PTASHKIN, S. M. (1991): Thermal denaturation of whey proteins in skim milk. *Journal of Agricultural and Food Science*, 39, 2167-2170.
- JELIČIČ, I., BOZANIČ R., & TRATNIK, L. (2008): Whey based beverages a new generation of dairy products. *Mljekarstvo*, 58, 257-274.
- KULOZIK, U., & KERSTEN, M. (2002): New ways for the fractionation of dairy and minor constituents using UTP-membrane technology. *Bulletin of the International Dairy Federation*, 374, 37-42.
- JONATHAN A.B., AMY E.C. (2004): Colloidal adhesion to hydrophilic membrane surfaces. *J Membrane Science*, 241, 235-248.
- GOULAS, A., & GRANDISON, A. S. (2008): Applications of membrane separation. In T. J. Britz, & R. K. Robinson (Eds.), *Advanced dairy science and technology* (s. 36-62). Oxford, UK: Blackwell Publishing.
- KELLY, S. T., & ZYDNEY, A. L. (1997): Protein fouling during microfiltration: comparative behaviour of different model proteins. *Biotechnology and Bioengineering*, 55, 91-100.

Kontaktní adresa:

Ing. Vladimír Dráb, Výzkumný ústav mlékárenský s.r.o.
Soběslavská 841, 39001 Tábor, Česká Republika
email: v.drab@vum-tabor.cz

Přijato do tisku: 22. 1. 2019

Lektorováno: 7. 2. 2019

RETROSPEKTIVNÍ ANALÝZA TRENDŮ VÝVOJE DOJIVOSTI A KVALITY SYROVÉHO KRAVSKÉHO MLÉKA V ČESKÉ REPUBLICE

Oto Hanuš¹, Petr Roubal¹, Marcela Klimešová¹,
Radoslava Jedelská¹, Zdeňka Hegedúšová²

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

² Taura ET s.r.o., Litomyšl

Retrospective analysis of trends in yield and quality of raw cow milk in the Czech Republic

Abstrakt

Nároky na kvalitu obecně vzrůstají. Mlékářství v České republice (ČR) tyto nároky na potravinovou surovinu průběžně naplňuje. To je doloženo výsledky vývoje doживosti i kvality kravského mléka z retrospektivní analýzy trendů. Byl zaznamenán pozitivní trend pro doживost a obsahy bílkovin, kaseinu a sušiny tukuprosté, bod mrznutí mléka, celkový počet mikroorganismů, termorezistentní mikroorganismy, počet somatických buněk a rezidua inhibičních látek za posledních cca 30 roků. Bylo na čase, s ohledem na aktuální vývoj globálních