

Utjecaj procesnih vrijednosti i vrsta membrana na mikrofiltraciju mlijeka

Anica Borović, Ljerka Kršev, Irena Landeka

Izvorni znanstveni rad — Original Scientific Paper

UDK: 637.131

Sažetak

Istraživan je utjecaj procesnih vrijednosti mikrofiltracije (MF) (tlak, temperatura, veličina pora membrana) na protok permeata obranog mlijeka preko pločastih membrana II generacije tipa GRM 1,0 PP i GRM 2,0 PP.

Odreden je sastav mlijeka i zatim permeata (mikrofiltrat) i retentata nakon procesa MF.

Optimalni protok permeata obranog mlijeka, uz minimalnu retenciju proteina, postiže se pri 40°C i ulaznom tlaku 2 bara. Uočena je promjena količine sastojaka u suhoj tvari permeata u odnosu na suhu tvar mlijeka. Povećava se udio laktoze, a smanjuje udio proteina. Količina sastojaka u permeatu mlijeka ovisi o veličini pora upotrebljenih membrana.

Riječi natuknice: obrano mlijeko, mikrofiltracija, procesne vrijednosti procesa, sastav permeata i retentata.

Uvod

Razvoj tehnologije osigurava nove mogućnosti obrade prehrambenih tekućina (Pearce i Marshall, 1991), a da pri tome ne dolazi do promjene nutritivne vrijednosti i izvornih organoleptičkih svojstava namirnica. U takve se procese može uvrstiti i mikrofiltracija (MF), koja je i prema navodima Briancourta (1991), prije dvije godine zauzela vrlo značajno mjesto u mnogim granama prehrambene industrije.

Mikrofiltracija je, kao i ultrafiltracija (UF), membranska filtracija. Procesi se međusobno razlikuju veličinom molekula koje membrana zadržava, tlakom pri kojem proces teče (u procesu MF je niži 0,2—4 bara) i protokom kroz membrane koji je u procesu MF najčešće i do 10 puta veći u usporedbi s UF (Osesen i Jensen, 1989).

Mikrofiltracija ulazi u područje klasične filtracije, tj. promjer pora membrana može biti od 0,1 do 10 µm, a na membranama se zaustavljaju molekule veće molekularne mase (Kosikowski i Mistry, 1990).

Za uspješnost procesa MF važno je poznavati karakteristike kao što su veličina pora membrana, raspored pora na površini membrana, sastav mlijeka koje se mikrofiltrira te temperatura procesa MF (Vincens i sur., 1988).

Mlijeko svojim sastavom, nije jednostavna tekućina. Molekule proteina i globule mliječne masti veće su od bakterijskih stanica (od kojih mlijeko treba očistiti), vrlo brzo ispune pore membrana. Da bi se otklonilo taloženje mliječne masti na membranama za MF, preporučuje se, a toga se uglavnom u praksi i pridržava, mikrofiltrirati obrano mlijeko. Na taj način se iz mlijeka može izdvojiti više od 99% populacije mikroorganizama, a protok mikrofiltrata duže zadovoljava (Kosikowski i Mistry, 1990).

Svrha ovog rada bila je istražiti utjecaj procesnih vrijednosti: tlak, temperatura, utjecaj veličine pora membrana za MF na protok permeata tijekom mikrofiltracije obranog mlijeka preko pločastih membrana II generacije. Također je određen sastav mlijeka, te permeata (mikrofiltrata) i retentata pripremljenih u procesu mikrofiltracije mlijeka.

Materijal i metode rada

Za pokuse mikrofiltracije (MF) upotrebljeno je svježe mlijeko s prijemnog odjela mljekare D.P. »Dukat« Zagreb, zagrijano do 50°C i obrano do oko 0,05% mliječne masti.

Mikrofiltracija mlijeka provedena je na laboratorijskom modulu DDS-20-1-LAB s pločastim membranama za MF II generacije tipa GRM 1,0 PP i GRM 2,0 PP.

Provedene su dvije serije istraživanja. U prvoj seriji upotrebljene su membrane tipa GRM 1,0 PP, a protoci permeata određeni su pri temperaturama procesa 30°C i 40°C i ulaznim tlakovima 2,0 i 3,0 bara.

U drugoj seriji istraživanja upotrebljene su membrane tipa GRM 2,0 PP, a praćenje protoka permeata mlijeka odvijalo se pri 30°C i 40°C i ulaznim tlakovima 0,8; 1,8 i 2,0 bara.

U svim pokusima obrano mlijeko ugušćeno je do oko 1/7 početnog volumena.

Tablica 1. Min., max i \bar{x} fizikalno-kemijskog sastava mlijeka, permeata i retentata (membrane GRM 1,0 PP)

Table 1. Min, max and \bar{x} of physico-chemical composition of milk, permeate and retentate samples (membrane GRM 1,0 PP)

Sastojak – Component	Uzorak – Sample	Min	Max	\bar{x}
Ukupna suha tvar (%) Total solids (%)	mlijeko – milk	8,46	9,1	8,76
	permeat – permeate	6,71	7,6	7,11
	retentat – retentate	9,66	10,43	10,01
Proteini (%)/ukupna suha tvar Proteins (%)/total solids	mlijeko – milk	35,58	37,17	36,61
	permeat – permeate	29,84	32,89	31,65
	retentat – retentate	43,15	44,78	44,38
Laktoza (%)/ukupna suha tvar Lactose (%)/total solids	mlijeko – milk	54,27	55,78	55,42
	permeat – permeate	58,85	61,56	59,93
	retentat – retentate	39,03	43,62	42,95
Mliječna mast (%)/ ukupna suha tvar Milk fat (%)/total solids	mlijeko – milk	3,0	4,01	3,058
	permeat – permeate	–	–	–
	retentat – retentate	9,0	10,46	10,11
pH vrijednost pH value	mlijeko – milk	6,65	6,71	6,69
	permeat – permeate	6,69	6,71	6,70
	retentat – retentate	6,67	6,71	6,69
Titracijska kiselost (°SH) Titratable acidity	mlijeko – milk	5,6	6,8	6,4
	permeat – permeate	4,6	5,4	4,8
	retentat – retentate	6,8	8,2	7,6

Sastav mlijeka, permeata i retentata mlijeka pripremljenih tijekom istraživanja određen je infracrvenom spektrometrijom (Milko-Scan 133 B).

Rezultati i rasprava

Minimalne, maksimalne i prosječne vrijednosti fizikalno-kemijskog sastava obranog mlijeka, zatim permeata i retentata nakon MF kroz membrane tipa GRM 1,0 PP prikazan je u tablici 1 (količine sastojaka izražene su u postotku ukupne suhe tvari).

Prema Brunu (1988), za mikrofiltraciju preko pločastih mikrofiltera vrijede isti uvjeti kao i za ultrafiltraciju, tj. pojavljuje se fenomen stvaranja sloja na membranama. Retencija, odnosno zadržavanje na membrani, ovisi o veličini pora membrana, deformaciji membrana tijekom procesa, a također i o sklonosti membrana apsorpciji i stvaranju membranskog tlaka pa i čestice, veličinom manje od pora membrana, mogu biti zadržane (Marshall, 1983).

Rezultati naših istraživanja pokazali su da se, korištenjem membrana veličine pora 1,0 μm (GRM 1,0 PP), suha tvar permeata (mikrofiltrata) smanjila za oko 1,6% (7,11%) u odnosu na suhu tvar mlijeka (8,76%). Količina proteina u permeatu također je bila niža u usporedbi s količinom proteina u mlijeku (oko 5%), dok je količina laktoze u permeatu bila za oko 4,5% veća nego u mlijeku (tablica 1). Korištenjem ovih membrana, mliječna mast je u potpunosti zadržana u retentatu (koncentratu), a Piot (1987) navodi da već membrane promjera pora 1,8 μm mogu zadržati 0,8% mliječne masti, ali ako se koristi MF

Tablica 2. Min, max i \bar{x} fizikalno-kemijskog sastava mlijeka, permeata i retentata (membrane GRM 2,0 PP)

Table 2. Min, max and \bar{x} of physico-chemical composition of milk, permeate and retentate samples (membrane GRM 2.0 PP)

Sastojak — Component	Uzorak — Sample	Min	Max	\bar{x}
Ukupna suha tvar (%) Total solids (%)	mlijeko — milk	8,51	8,98	8,75
	permeat — permeate	7,96	8,28	8,09
	retentat — retentate	8,83	9,17	8,92
Proteini (%)/ukupna suha tvar Proteins (%)/total solids	mlijeko — milk	36,77	38,31	37,17
	permeat — permeate	35,50	37,02	36,75
	retentat — retentate	38,55	39,63	39,28
Laktoza (%)/ukupna suha tvar Lactose (%)/total solids	mlijeko — milk	54,97	56,19	55,84
	permeat — permeate	55,50	57,29	56,97
	retentat — retentate	46,25	49,12	48,52
Mliječna mast (%)/ ukupna suha tvar Milk fat (%)/total solids	mlijeko — milk	0,23	0,40	0,36
	permeat — permeate	0,12	0,13	0,125
	retentat — retentate	0,58	0,77	0,64
pH vrijednost pH value	mlijeko — milk	6,61	6,68	6,65
	permeat — permeate	6,65	6,70	6,69
	retentat — retentate	6,65	6,69	6,68
Titracijska kiselost (°SH) Titratable acidity	mlijeko — milk	5,6	6,8	6,4
	permeat — permeate	5,0	5,4	5,2
	retentat — retentate	6,0	8,2	6,4

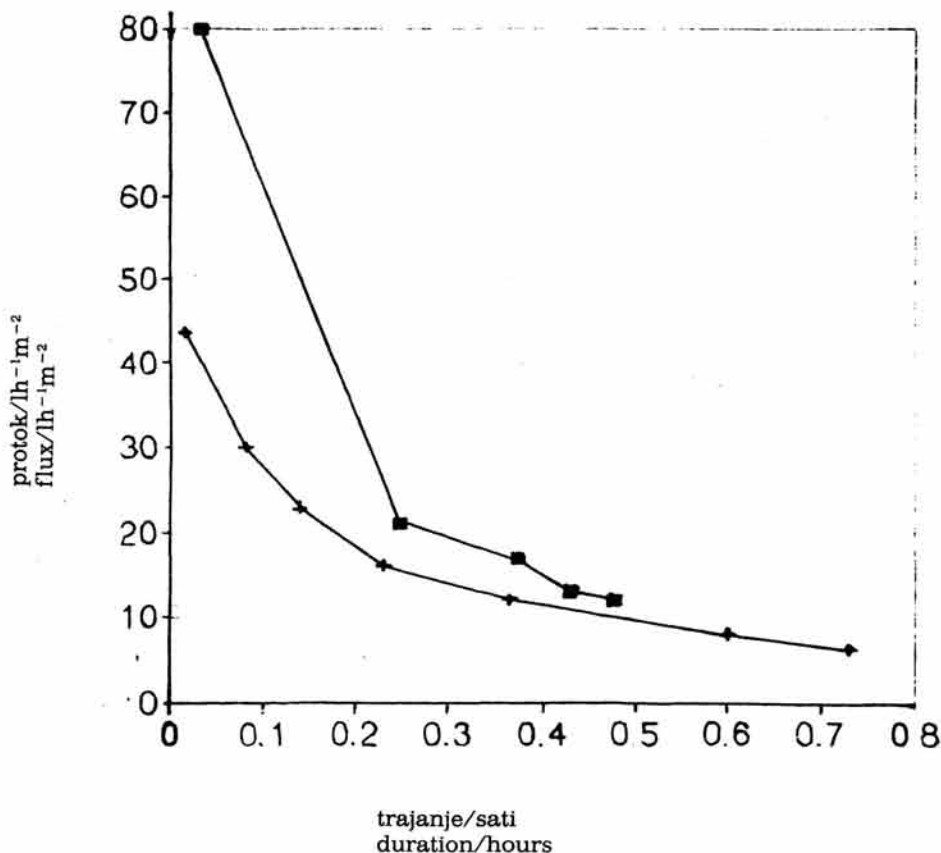
s tangencijalnim protokom. Stoga je prvi razlog uvođenja procesa MF u mljekarsku industriju bio obiranje mlijeka (Kosikowski i Mistry, 1990).

Retentat je sadržavao veću količinu proteina u ukupnoj suhoj tvari (oko 44,3%), i znatno manju količinu laktoze (42,0%) u odnosu na mlijeko (55,42%) i permeat (59,93%).

Titracijska kiselost permeata bila je niža od titracijske kiselosti mlijeka, vjerojatno zbog manje količine proteina u suhoj tvari, a titracijska kiselost retentata viša od titracijske kiselosti mlijeka.

Tijekom procesa MF nije bilo značajnih promjena pH vrijednosti mlijeka, permeata i retentata (tablica 1).

Sastav mlijeka, permeata i retentata mlijeka pripremljenih MF preko



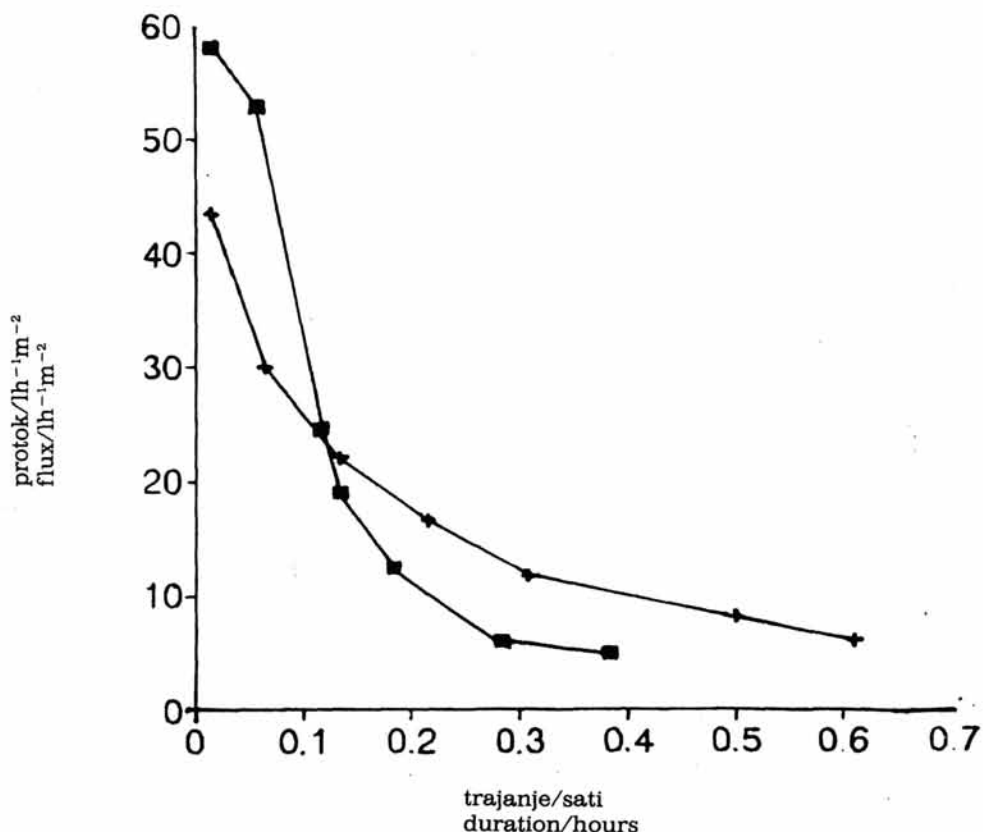
Slika 1. Promjene protoka permeata tijekom MF obranog mlijeka (membrane GRM 1,0 PP)
 $t = 40^{\circ}\text{C}$ i 30°C , $P = 2$ bara

Fig. 1. Permeate flux changes during the microfiltration of milk (membrane GRM 1.0 PP) at 40°C and 30°C
 - ■ - 40°C - + - 30°C

membrana veličine pora 2,0 μm (GRM 2,0 PP) prikazan je tablicom 2 (količine sastojaka izražene su u odnosu na ukupnu suhu tvar).

U odnosu na suhu tvar permeata pripremljenog MF preko membrana pora 1,0 μm , permeat pripremljen MF preko membrana s veličinom pora 2,0 μm sadržao je više suhe tvari, odnosno neznatno manje od suhe tvari mlijeka (za 0,55%). Isto tako je i količina proteina u permeatu bila neznatno manja od količine proteina u mlijeku (za oko 0,45%). Retentat je sadržavao za 2% više bjelančevina nego mlijeko.

Sadržaj laktoze u permeatu nije značajno povećan u odnosu na mlijeko, ali je permeat dobiven MF mlijeka preko membrana pora 2,0 μm sadržavao



Slika 2. Promjene protoka permeata tijekom MF obranog mlijeka (membrane GRM 1,0 PP)

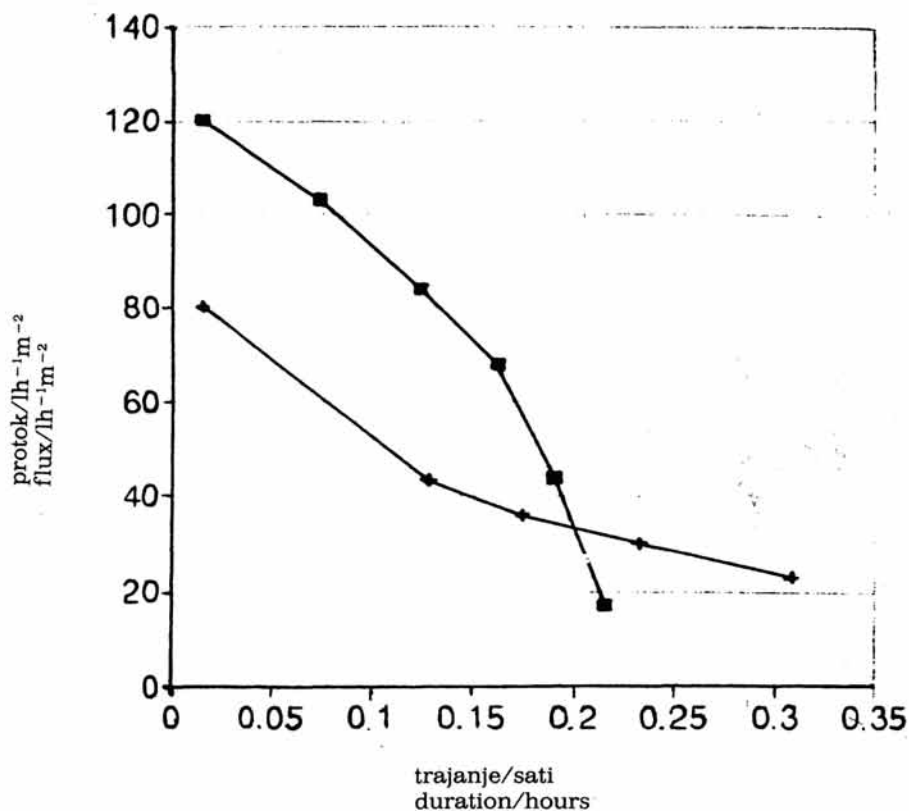
$t = 40^{\circ}\text{C}$, $p = 2 \text{ bara}$, 3 bara

Fig. 2. Permeate flux changes during the MF of milk (membrane GRM 1.0 PP) at 40°C , pressure of 2 and 2 bars.

—■— 3 bara—3 bars —◆— 2 bara—2 bars

oko 0,12% mliječne masti (izraženo na ukupnu suhu tvar) iako je količina masti u mlijeku (u odnosu na ukupnu suhu tvar) bila dosta niska, oko 0,36% što ukazuje da su membrane s porama 2,0 μm znato veće propusnost, ili pak nastali sloj na membrani tzv. »kolač« nije značajnije utjecao na propusnost membrane. Jedan od nedostataka MF preko ploča je dosta brzi pad protoka (Nielsen, 1992). Promjene protoka permeata mlijeka kroz membrane tipa GRM 1,0 PP prikazuju slike 1 i 2, dok slike 3 i 4 prikazuju promjene protoka permeata mlijeka tijekom MF kroz membrane tipa GRM 2,0 PP. Utjecaj veličine pora membrana na protok permeata prikazan je slikom 5.

U ovim istraživanjima početni protok permeata mlijeka u svim pokusima izmjeren je najčešće minutu do dvije nakon početka procesa MF, a u od-

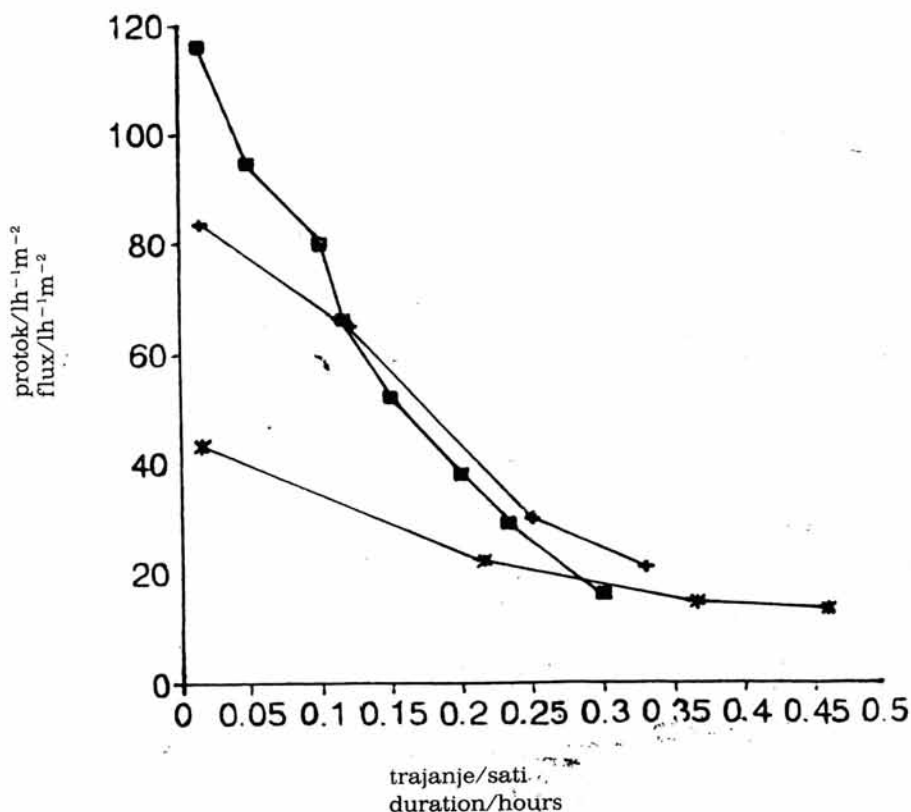


Slika 3. Promjene protoka permeata tijekom MF obranog mlijeka (membrane GRM 2,0 PP)
 $t = 40^{\circ}\text{C}, 30^{\circ}\text{C}, p = 2 \text{ bara}$

Fig. 3. Permeate flux changes during the microfiltration of milk (membrane GRM 2.0 PP) at 40°C and 30°C , pressure = 2 bars
 —■— 40°C —+— 30°C

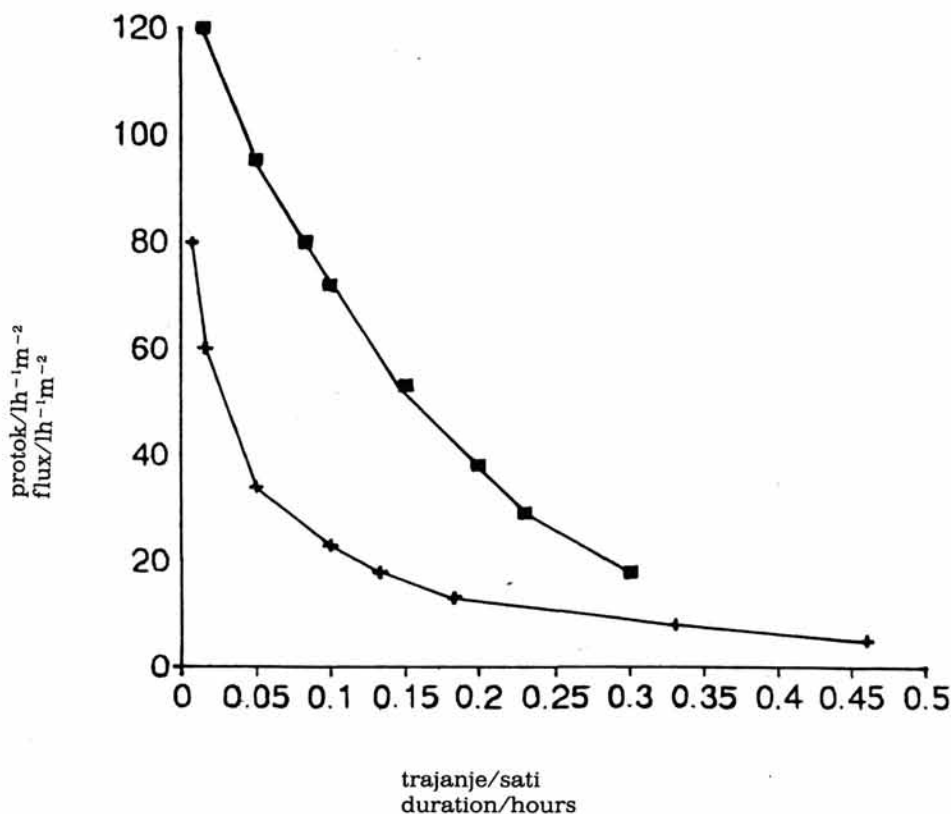
nosu na protok čiste vode bio je umanjen i za 48% (membrane GRM 2,0 PP) te za oko 65% (membrana GRM 1,0 PP). Brzo opadanje protoka u početku procesa MF vjerojatno je uzrokovano naglim začepljenjem membrana kao rezultat djelovanja nepovoljnih utjecaja procesa (npr. tlak, temperatura, kiselost). Na taj način promijenjena selektivnost membrana uzrok je i daljnje redukcije protoka tijekom rada (Brun, 1988).

Kod oba tipa korištenih membrana početni protok permeata značajno je viši pri temperaturi od 40 °C (sl. 1 i 3) što ukazuje da je temperatura mlijeka jedna od bitnih procesnih vrijednosti MF. Drugi važan činiac ovog procesa je ulazni tlak. Korištenjem višeg tlaka (slika 4) početni protok permeata je pri istoj temperaturi procesa (40 °C) viši, ali brže opada tijekom MF, dok je kod vrlo niskog ulaznog tlaka (0,8 bara) početni protok nizak, sporo opada, ali znatno produžava proces. Ako se pak koristi visoki tlak (3 bara), membrane manjih



Slika 4. Promjene protoka permeata tijekom MF obranog mlijeka (membrane GRM 2,0 PP)
 $t = 40^{\circ}\text{C}$, $p = 2$ bara, 1,8 bara, 0,8 bara

Fig. 4. Permeate flux changes during the microfiltration of skim milk (membrane GRM 2.0 PP) at 40°C and pressure of 2 bars, 1.8 bars, 0.8 bars
 —■— 2 bara, —+— 1.8 bara, —*— 0.8 bara



Slika 5. Promjene protoka permeata tijekom mikrofiltracija obranog mlijeka (membrane GRM 1,0 PP i GRM 2,0 PP)
 $t = 40^{\circ}\text{C}$, $p = 2$ bara

Fig. 5. Permeate flux changes during the microfiltration of skim milk (membrane GRM 1.0 PP and 2.0 PP) at 40°C and pressure of 2 bars

—■— —+—

pora ($1,0\ \mu\text{m}$) i niža temperatura procesa (30°C , sl. 2), može se uočiti da protok već nakon 5 minuta rada opada za oko 50%, što ukazuje da je ovako visoki ulazni tlak nepovoljan za MF mlijeka pri nižim temperaturama, tj. jedan je od glavnih čimbenika začepljenja membrana. Protok permeata mlijeka kroz membrane GRM 2,0 PP je brži (veće pore), ali tijekom procesa brže opada nego u procesu MF s membranama tipa GRM 1,0 PP pri istim radnim uvjetima (sl. 5), no još uvijek povoljnije je koristiti membrane većih pora jer je trajanje procesa znatno kraće, a pripremljeni permeat je po sastavu neznatno izmijenjen u odnosu na mlijeko korišteno za mikrofiltraciju.

Zaključak

Na temelju rezultata istraživanja moguće je zaključiti:

Optimalni protok permeata tijekom mikrofiltracije obranog mlijeka preko pločastih membrana, uz minimalnu retenciju bjelancevina, postiže se pri višoj temperaturi (40 °C) i ulaznom tlaku od 2 bara.

Procesom mikrofiltracije mlijeka preko pločastih membrana mijenjaju se količine sastojaka u suhoj tvari permeata u odnosu na suhu tvar mlijeka. Povećava se udio laktoze, a smanjuje udio bjelancevina i mliječne masti. Količina sastojaka u permeatu mlijeka ovisi o veličini pora korištenih membrana.

INFLUENCE OF PROCESSES' VALUE AND TYPE OF MEMBRANES ON THE MICROFILTRATION OF MILK

Summary

The influence of value of microfiltration process (pressure, temperature, pore size of membranes) on the permeate flux of skim milk has been studied.

General parameters of quality (fat, proteins, lactose, total solids, acidity) have been determined in the samples of milk before as well as after microfiltration (permeate and retentat).

The results show that the temperature of 40° C and the pressure of 2 bars is optimal for the process of microfiltration of milk, because the retention of proteins is minimum and the permeate flux optimum.

It has also been found out that the composition of milk and permeate is changing.

The amount of lactose in permeate is higher while the amount of proteins is lower. The composition of permeate depends on the pore size of used membranes.

Additional index words: skim milk, microfiltration, values of microfiltration process, composition of permeate and retentat

Literatura

- BRIACOURT, C. (1991): Ultrafiltration et microfiltration tangentielle: une croissance exponentielle, Bio futur.
- BRUN, J. P. (1988): Procédés de séparation par membranes, transport, techniques membranaires, applications, Edité chez Masson.
- KOSIKOWSKI, F. V., MISTRY, V.V. (1990): Microfiltration, Ultrafiltration and Centrifugation Separation and Sterilization Processes for Improving Milk and Cheese Quality, *J. Dairy Sci.* **73** (6) 1411—1419.
- MARSHALL, S. C. (1985): Reverse Osmosis Plant Operation, *Aust. J. Dairy Technol.* **40**, 88—90.

- NIELSEN, W. K. (1992): Membrane filtration, APV Pasilac AS, Third revised edition.
- OLESEN, N., JENSEN, F. (1989): Microfiltration. The influence of operation parameters on the process, *Milchwissenschaft* **44** (8).
- PEARCE, R. J., MARSHALL, S.C. (1991): New ways with whey components, *The Aust. J. of Dairy Technol.* **11** 105—107.
- PIOT, M., VACHOT, J. C., VEAUX, M., MAUBOIS, J.-L., BRINKMAN, G. E. (1987): Écrémage et épuration bactérienne du lait entier cru par microfiltration sur membrane en flux tangentiel, *Technique Laitière et Marketing* No. **1016**, 42—46.
- VINCENS, D., TABARD, J. (1988): L'élimination des germes bactériens sur membranes de microfiltration, *Technique Laitière et Marketing* No. **1003**, 62—64.

Adrese autora — Authors' addresses:

Mr. Anica Borović
Prehrambeno-biotehnoški fakultet Zagreb
Prof. dr. Ljerka Kršev
•Dukat•, Mijekara Zagreb, d.d.
Mr. Irena Landeka
Prehrambeno-tehnoški fakultet, Osijek

Primljeno — Received

1. 9. 1993.