

Primjena i značaj mikrofiltracije u mljekarskoj industriji

Ida Drgalić, Ljubica Tratnik

Stručni rad – Professional paper

UDK: 637.141

Sažetak

U ovom radu prikazana su najnovija dostignuća tangencijalne "cross-flow" mikrofiltracije u mljekarskoj industriji. Kombinacijama jednoličnog transmembranskog tlaka (UTP), različitih načina recirkulacije mikrofiltrata te poroznosti novih keramičkih membrana, moguće je postići separaciju mliječnih sastojaka većih od proteina sirutke. Korištenjem mikrofiltracije kao prethodne obradbe mlijeka moguće je postići 3-5 puta duže vrijeme trajnosti konzumnog mlijeka uz aromu sličnu sirovom mlijeku. Mikrofiltracijom je moguće ukloniti iz mlijeka ili sirutke patogene bakterije ili njihove spore pa je samim time higijenska kvaliteta takvih proizvoda besprijekorna. Uz pravilan odabir membrana i optimiranjem procesnih uvjeta mikrofiltracija omogućava pročišćavanje sirutke i salamure, separaciju somatskih stanica iz sirovog mlijeka, odvajanje većih globula masti, frakcioniranje proteina mlijeka ili proteina sirutke i obogaćivanje mlijeka micelama kazeina u proizvodnji sira. Jedna od novijih primjena mikrofiltracije je u procesu proizvodnje kazeina u prahu.

Stoga, korištenjem proizvoda dobivenih na obje strane MF- keramičkih membrana (koncentrata ili permeata) mljekarska industrija može ne samo poboljšati prinos i kvalitetu brojnih mliječnih proizvoda nego i kreirati proizvode nove teksture.

Ključne riječi: mikrofiltracija, mlijeko, sirutka, salamura

Uvod

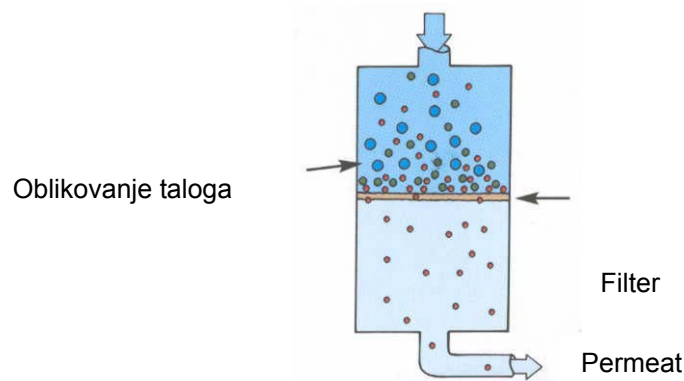
U mljekarskoj industriji često se primjenjuju tlačni membranski postupci obradbe mlijeka i sirutke u svrhu koncentriranja ili separacije mliječnih sastojaka, ovisno o propusnosti odabrane membrane i procesnim uvjetima (Tablica 1). Pojam membranske filtracije općenito podrazumijeva procese reverzne osmoze (RO), nanofiltracije (NF), ultrafiltracije (UF) i mikrofiltracije (MF). Osnovni je princip membranske separacije da se pomoću membrana određene poroznosti odvajaju molekule filtrirane tekućine u dvije frakcije: koncentrat (retentat) s povećanim udjelom tvari većeg promjera od pora membrane i filtrat (permeat) tekućine u kojoj se nalaze tvari manjeg promjera od pora membrana.

Tablica 1: Usporedba procesa membranske filtracije (Invensys, APV Systems, 2000.).

Table 1: Comparison of membrane filtration processes

Proces Process	Veličina pora membrane Pore membrane size (μm)	Raspon transmembranskog tlaka Transmembrane pressure range (bar)	Glavni ograničavajući faktori Main restrictive factors
Reverzna osmoza Reverse osmosis	10^{-4} - 10^{-3}	30-80	Osmotski tlak
Nanofiltracija Nanofiltration	10^{-3} - 10^{-2}	20-35	Osmotski tlak
Ultrafiltracija Ultrafiltration	10^{-2} - 10^{-1}	1-10	Stvaranje gela Koncentracijska polarizacija Viskoznost koncentrata
Mikrofiltracija Microfiltration	10^{-1} - 10^1	<1	Kontrola trans- membranskog tlaka Začepljenje pora

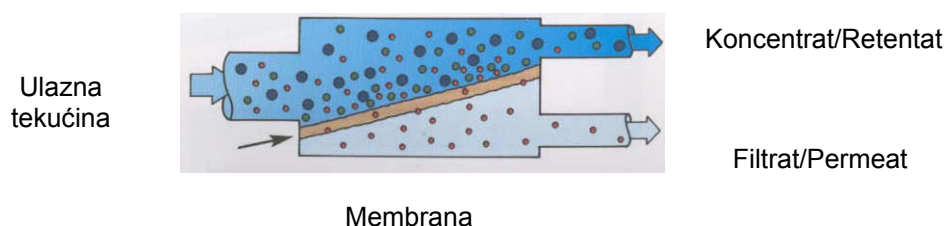
Dva su moguća načina provođenja membranskog procesa; “dead-end” i “cross-flow” filtracija (Slika 1 i 2).



Slika 1: “Dead-end” filtracija (Invensys, APV Systems, 2000.)

Fig. 1: “Dead-end” filtration

“Dead-end” filtracija (Slika 1.) prvi je način filtracije koji se primjenjivao u industriji. Proces se provodi tako da se tekućina koju treba filtrirati dovodi okomito na membrane. Tri su značajna faktora koja utječu na kapacitet procesa i na koje treba obratiti pažnju: otpor koji pruža materijal od kojeg je načinjena membrana, otpor zbog začepjenja pora membrane te otpor sloja (talog, kolač) koji se prilikom procesa filtracije stvara na površini membrane. Zbog tih se otpora u ovom tipu filtracije konstantno povećava primijenjeni tlak da bi se osigurao protok tekućine kroz membrane. Povećanjem zadržanih tvari na membrani dolazi do “koncentracijske polarizacije” membrane. Kada ukupni otpor dosegne graničnu vrijednost, filtracija se mora zaustaviti a membrane oprati. Ovaj tip filtracije može se koristiti samo kada je ulazna tekućina relativno “čista” od tvari koje se zadržavaju na membrani (Van der Horst i Hanemaaijer, 1990.).



Slika 2: Tangencijalna filtracija, (Invensys, APV Systems, 2000.).

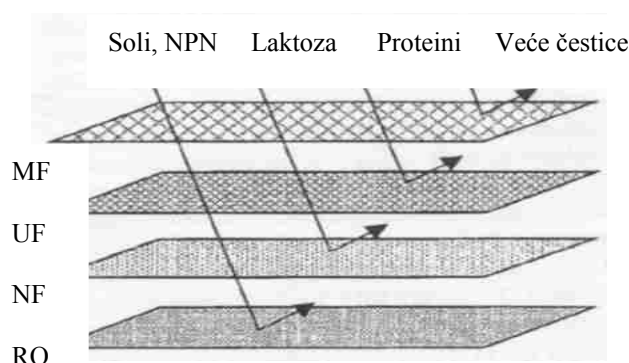
Fig. 2: “Cross-flow” filtration

“Cross-flow” filtracija (Slika 2) je tip filtracije kod koje se tekućina koju treba filtrirati dovodi tangencijalno na membrane tako da se smanji nakupljanje čestica većeg promjera i začepjenost membrana. Ovim postupkom filtriraju se one tekućine koje sadržavaju veću količinu čestica većeg promjera od pora membrana. Ovaj način filtracije koristi se u prehrambenoj industriji radi: uklanjanja bakterija i spora, uklanjanja masti, uklanjanja kvasaca iz piva, koloida, tvari zamućenja, sirne prašine iz sirutke... (Van der Horst i Hanemaaijer, 1990.).

Za proces RO koriste se membrane vrlo malih pora koje zadržavaju gotovo sve tvari tekućeg medija osim vode. Za NF se može reći da je u neku ruku verzija RO, ali su membrane za NF blago otvorenije strukture jer osim vode propuštaju još i male ione poput kloridnog ili natrijevog, a zadržavaju

veće ione i organske tvari. Tijekom procesa UF kroz membranu mogu proći soli, šećeri, organske kiseline i manji peptidi, dok se proteini, masti i polisaharidi zadržavaju u koncentratu.

Provedba MF je bazirana na membranama jako otvorene strukture koje omogućuju prolaz većine otopljenih tvari (filtrat/permeat), dok se netopljive čestice zadržavaju na membrani (koncentrat/retentat) i najčešće se uklanjaju od medija (uglavnom bakterije i globule masti). Slika 3 prikazuje kako veličina pora membrane raste od RO do MF.



Slika 3: Slikoviti prikaz filtracionih membrana: mikrofiltracija (MF), ultrafiltracija (UF), nanofiltracija (NF) i reverzna osmoza (RO) (Saboya i Maubois, 2000.).

Fig. 3: Illustration of filtration membranes: microfiltration (MF), ultrafiltration (UF), nanofiltration (NF), reverse osmosis (RO)

Transmembranski tlak (razlika tlaka iznad membrana) presudan je u planiranju procesa filtracije i odabira tvari, a može se kretati od manje od 1 bara za MF do 80 bara za RO (Tablica 1) što ovisi o željenom tipu procesa i željenom stupnju filtracije te djelotvornosti procesa (Invensys, APV Systems, 2000.).

Mikrofiltracija

Mlijeko, kao i sirutka, odličan je medij za rast i razmnožavanje mikroorganizama. Da bi se izbjegla toplinska obradba uz visoke temperature zbog promjene hranjive vrijednosti ili tehnoloških karakteristika mlijeka, osobito sirutke, može se koristiti proces mikrofiltracije da bi uklonili mikroorganizme.

Mikrofiltracija se definira kao proces niskotlačne (0,1 – 0,5 bar) tangencijalne membranske filtracije kojim se pomoću membrana različite poroznosti (0,1 – 10 μm) mogu ukloniti čestice suspendirane u tekućem mediju (Bird, 1996.).

Proces mikrofiltracije primjenjuje se u mljekarskoj industriji od osamdesetih godina kada se razvojem novih tipova keramičkih membrana, veće permeabilnosti, s asimetričnom raspodjelom pora mogla postići bolja separacija mliječnih tvari (Saboya i Maubois, 2000.). Veličina pora keramičkih membrana za MF može se kretati od 0,1 – 20 μm što znači da se mogu koristiti za selektivno odvajanje specifičnih čestica mlijeka (Tablica 2), odnosno sastojaka puno većih od proteina sirutke (Maubois, 2002.).

Tablica 2: Relativni promjeri čestica mlijeka (Saboya i Maubois, 2000.)

Table 2: Relative diameters of milk particles

Sastojak Component	Veličina (μm) Size
Kazeinske micelle Micellar casein	0,032 - 0,300
Bakterije Bacteria	0,200 - 15,000
Masne globule Fat globules	0,200 - 6,000
Somatske stanice Somatic cells	6,000 - 15,000

Stoga odabir veličine pora membrana i medija koji se mikrofiltrira (mlijeko, sirutka, salamura), uz optimiranje procesnih uvjeta što će osigurati minimalno začepljenje membrana, može dovesti do željenog sastava MF – koncentrata (retentata) ili MF – filtrata (permeata). Za razliku od procesa RO, UF i NF, kojima je namjera dobivanje koncentrata, glavni proizvod procesa MF većinom je permeat.

Međutim, korištenjem proizvoda dobivenih na obje strane MF membrana (koncentrata ili permeata) mljekarska industrija može ne samo poboljšati prinos i kvalitetu brojnih mliječnih proizvoda, nego i kreirati proizvode nove teksture (Saboya i Maubois, 2000.). Neke od tih mogućnosti navode se u tekstu ovoga rada.

Djelotvornost membrana za mikrofiltraciju

Na djelotvornost bilo kojeg membranskog procesa filtracije utječu brojni parametri, a među njima najvažniji su aktivni materijali od kojih su izrađene membrane te njihov držač. Međutim, za ekonomičnost procesa vrlo je bitna i hidrodinamika cijelog postrojenja. Za potrebe prehrambene industrije, a pogotovo mljekarske, keramičke membrane su mehanički dovoljno izdržljive pri upotrebi velikih brzina tijekom recirkulacije viskoznih MF-retentata, podnose visoki raspon pH-vrijednosti, a peru se kiselinama (nitratna kiselina i kaustična soda) i natrijevim hipokloritom (Saboya i Maubois, 2000.).

Sama membrana sastoji se od dva dijela, makroporoznog držača i aktivnog membranskog sloja nanesenog na površinu držača. Držači se obično izrađuju od aluminijske te od ugljika, čelika ili SiC, dok se aktivni sloj membrane obično sastoji od aluminijske, titanovog ili cirkonijevog oksida ili mješavine oba ova oksida. Debljina membrane je 3-5 µm. Držač membrane ne smije ni na koji način pružati otpor tečenju permeata pa su minimalne veličine pora na njemu 10 µm (Grandison i Finnigan, 1996.).

Osim keramičkih membrana, na tržištu su prisutne i membrane od različitih polimera. Da bi polimer mogli koristiti pri proizvodnji membrana za mikrofiltraciju, moraju biti zadovoljeni neki osnovni uvjeti (Invensys APV Systems, 2000.):

- mora imati hidrofилne skupine koje će se povezivati vodikovom vezom čime sprječavaju ulazak vode u strukturu membrane
- mora imati jaku sposobnost bubrenja
- mora imati visoku otpornost u vlažnim uvjetima
- mora biti postojan u tankom filmu da bi se smanjio otpor pri tečenju permeata
- mora tolerirati visoki pH i temperaturni raspon

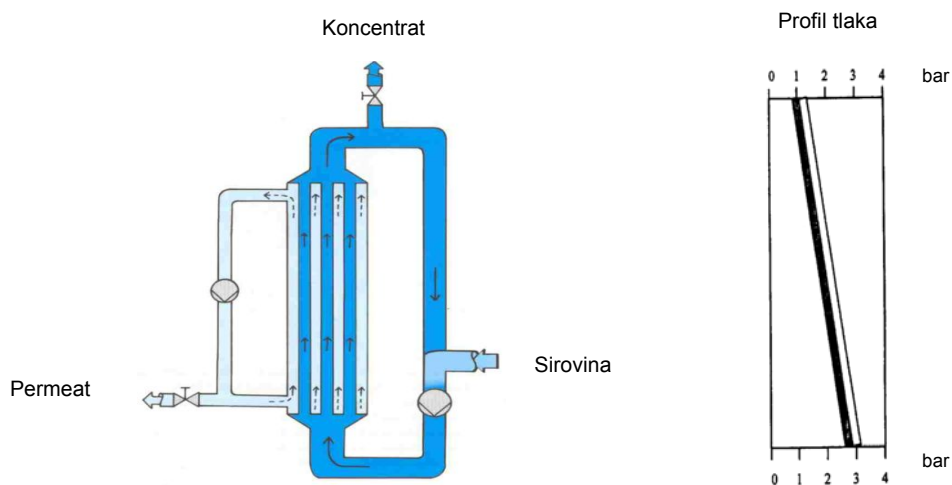
Radna površina membrana je različita, ovisno o izvedbi modula za mikrofiltraciju. Vrijednosti se mogu kretati od 0,2 m² do 10 m² ili više (Saboya i Maubois, 2000.). Temperature koje membrane mogu podnijeti također ovise o vrsti odabranih membrana. Keramičke su membrane najotpornije, ali i najskuplje (Invensys APV Systems, 2000.).

U osamdesetima se pokušavalo uvesti mikrofiltraciju kao alternativnu tehnologiju centrifugiranja u pročišćavanju sirutke (Merin, 1986.; Merin i sur., 1983.), ali dostupne vrste membrana organskih materijala (polisulfoni i polikarbonati) nisu odgovarale protočnosti, selektivnosti, termostabilnosti i kemijskoj stabilnosti (Jost i Jelen, 1997.).

Novi pristup istraživanjima mikrofiltracije u mljekarskoj industriji javlja se pojavom keramičkih membrana (Gillot i Garcera, 1984.) koje su stabilne, ali nedovoljno velikog protoka, zbog brzog začepljenja pora membrana. Taj je problem riješen primjenom koncepta jednolikog transmembranskog tlaka (Alfa-Laval Food Engineering AB, 1987.) i brzim protokom (Maubois i sur., 1987.; Merin i Daufin, 1990.).

Da bi spriječili brzo začepljenje membrana zbog potrebnih velikih brzina MF-retentata, Sandblom je predložio recirkulaciju MF-permeata u takvim uvjetima u kojima je transmembranski tlak (TMP) nizak i jednolik (UTP, uniform and low transmembrane pressure) duž cijele površine membrane (Sandblom, 1974.).

Postrojenje za MF (Slika 4) konstruirano u obliku petlje (MF-loop) omogućava da permeat recirkulira usporedno s koncentratom. Pad tlaka na



Slika 4: Jednoliki transmembranski tlak (UTP) tijekom kontinuiranog sustava mikrofiltracije (MF-petlja) s recirkulacijom (Invensys, APV Systems, 2000.).

Fig. 4: Uniform transmembrane pressure (UTP) during continuous systems of microfiltration (MF-loop) with recycling (Invensys, APV Systems, 2000).

strani permeata je isti kao na strani koncentrata što osigurava konstantan (UTP) transmembranski (TMP) tlak tijekom MF.

Kontinuirani proces MF može se provoditi u postrojenju s jednom petljom ili se može nadodati više petlji. Sama petlja može sadržavati više membranskih elemenata, ovisno o kapacitetu modula koji je identičan kapacitetu centrifugalne pumpe potrebne za recirkulaciju medija.

Za vrijeme trajanja mikrofiltracije na površini membrana stvara se sloj, tzv. "kolač" (sastoji se od čestica većeg promjera od pora membrane) stvarajući površinsko začepljenje, koje je ujedno i limitirajući faktor pri protoku permeata (Krstić i sur., 2002.; Vetier i sur., 1988.; Savello i sur., 1997.; Carić i sur., 2000., Marshal i sur., 1993.). Takvo površinsko začepljenje nastaje zbog "koncentracijske polarizacije" i smatra se reverzibilnim, odnosno može se ukloniti pranjem membrana, dok se unutarnje začepljenje membrana sitnijim česticama smatra ireverzibilnim i ne može se riješiti ispiranjem površine membrane (Vyas i sur., 2000.). Na taj način male kazeinske micelle i proteini sirutke penetriraju u membranu čime utječu na smanjivanje veličine pora te se sam proces mikrofiltracije mijenja prema ultrafiltraciji (Pierre i sur., 1992.; Vetier i sur., 1988.; Attia i sur., 1991.).

Korištenjem promotora turbulencije (statična tijela različitih oblika) može se smanjiti debljina površinskog sloja na membrani čime se znatno može poboljšati protok i smanjiti začepljenost membrana. Čišćenje membrana je tada efikasnije pa se može postići početna permeabilnost membrana (Krstić i sur., 2002.). Isti autori naglašavaju da je održavanje poželjnog protoka tijekom MF puno važnije nego u procesu UF, ne samo zbog ekonomičnosti procesa nego i zbog nastanka permeata (filtrata) odgovarajućeg sastava, što je u većini slučajeva glavni cilj MF.

Pranje sustava mikrofiltracije

Pranje mikrofiltracije isto je za sve membranske procese, ali treba osobito paziti od kojeg je materijala membrana napravljena. Kvaliteta vode također je jedan od važnijih parametara. Ona ne smije sadržavati koloidne čestice, jer bi mogle začepliti pore na membrani, niti mikroorganizme jer bi oprema bila njima kontaminirana. Obično vodu korištenu za pranje sustava mikrofiltracije treba omekšati, ali i mikrofiltrirati "dead-end" mikrofiltracijom preko membrana veličine pora 0,2 µm. Sam proces pranja uključuje:

- ispiranje toplom destiliranom vodom na 50°C
- pranje alkalnim sredstvom za pranje kao što je 0,5-1,0%-tni Ultrasil 25 (Henkel) na temperaturi oko 75°C, tijekom 20 minuta
- ispiranje destiliranom vodom na 50°C

- pranje 0,5%-tnom HNO₃ tijekom 20 minuta na 50°C
- ispiranje destiliranom vodom na 50°C.

Djelotvornost pranja membrana kontrolira se određivanjem bakteriološke kvalitete vode nakon ispiranja (bez ijedne CFU/mL) te kontrolom odgovarajućeg protoka vode pri zadanim uvjetima procesa (Saboya i Maubois, 2000.).

Primjena mikrofiltracije u mljekarskoj industriji

Najvažniji aspekt za mljekarsku industriju je uklanjanje bakterija i spora iz sirovog mlijeka ili sirutke mikrofiltracijom na niskim temperaturama (najčešće 50°C) čime se izbjegava visoka toplinska obradba i promjene koje ona izaziva.

Osim toga, ovim se načinom uklanjaju gotovo sve žive i mrtve stanice mikroorganizama pa ne postoji mogućnost dvojbe oko aktivnosti enzima ili drugih intracelularnih komponenata iz mrtvih bakterijskih stanica. Mikrofiltracijom mlijeka postiže se novi način određivanja i karakterizacije kinetike rasta, acidifikacije, oblikovanja grušta i zrenja sireva za svaku dodanu kulturu (Maubois, 2002.).

Tablica 3: Osnovne mogućnosti primjene "cross-flow" mikrofiltracije u mljekarskoj industriji (Van der Horst i Hanemaaijer, 1990.).

Table 3: Possibilities of "cross-flow" microfiltration use in the dairy industry

Sirovina Raw material	Koncentrat Concentrates	Permeat Permeates	Svrha Aim
Mlijeko Milk	masti, kazein, bakterije	sirutka mlijeko	Koncentracija Hladna pasterizacija
Sirutka Whey	lipoproteini bakterije globule masti	pročišćena sirutka sirutka sirutka	Odmašćivanje i pročišćavanje Hladna pasterizacija Odmašćivanje
Salamura Brine	bakterije	salamura	Hladna pasterizacija
Koncentrirana salamura Concentrated brine	koloidi	salamura	Pročišćavanje

Isto tako, mikrofiltracijom može doći do uklanjanja određenih mliječnih sastojaka, kao što su masti ili kazeinske micide, te se može koristiti za pročišćavanje salamure ili sirutke (tablica 3). Novija istraživanja bave se

primjenom mikrofiltracije za uklanjanje somatskih stanica iz sirovog mlijeka te za frakcioniranje proteina mlijeka ili proteina sirutke, odnosno u proizvodnji koncentrata kazeina ili koncentrata proteina sirutke (Saboya i Maubois, 2000.; Maubois, 2002.).

Treba naglasiti da postupak MF u mljekarskoj industriji za sada ima tri glavne primjene: uklanjanje bakterija, odmašćivanje sirutke i obogaćenje mlijeka micelama kazeina (Saboya i Maubois, 2000.).

Selektivno uklanjanje bakterija i spora mikrofiltracijom

Sirovo mlijeko sadržava različite vrste mikroorganizama koji mogu dospjeti u mlijeko iz vimena, staje, stroja za mužnju, cisterne za prijam mlijeka, okolnog zraka i slično, bez obzira koliko se ljudi trudili održati nivo higijene visokim. Obzirom da se sirovo mlijeko ne može sakupiti u aseptičkim uvjetima, uvijek će postojati rizik od patogenih mikroorganizama kao što su vrste roda *Listeria*, *Brucella*, *Mycobacterium* ili *Salmonella*. Da bi uklonili tu opasnost, u industriji se koriste procesi toplinske obradbe sirovog mlijeka kao što su HTST ili UHT procesi. Problem je tih postupaka što mrtve stanice zaostaju u mlijeku zajedno sa svim potencijalno aktivnim enzimima koji onda mogu reagirati sa sastojcima mlijeka (Saboya i Maubois, 2000.). Stoga je teško u eksperimentalnom radu odrediti što su uzrokovale kulture dodane u mlijeko, a što je posljedica djelovanja enzima iz uništenih bakterijskih stanica.

Međutim, mikrofiltracija pruža alternativu toplinskoj obradbi mlijeka ili sirutke, ali uz brojne prednosti. Tim se načinom bakterije fizički uklanjaju iz mlijeka ili sirutke pa je isključena mogućnost djelovanja endogenih bakterijskih enzima, odnosno produžuje se vijek trajnosti proizvoda dobivenih na bazi mikrofiltriranih sirovina (Mamberg i Holm, 1998.; Piot i sur., 1987.; Borović, 1993.).

Borović i Kršev (1994.) ustanovile su da se polimernim membranama tipa GRM 0,45 PP iz slatke sirutke može ukloniti oko 99,74% živih bakterija, a potpuno se mogu ukloniti koliformne bakterije, vrste *Proteus* i *Staphylococcus* te kvasci i plijesni.

Mikrofiltracijom mlijeka keramičkim membranama veličine pora oko 1,4 µm prosječna je vrijednost decimalne redukcije iznad 3,5 što bi značilo da se broj bakterija u mlijeku smanji sa 20 000 CFU/mL na 10 CFU/mL (Saboya i Maubois, 2000.).

Zadržavanje bakterijskih spora, koje preživljavaju pasterizaciju i glavni su uzročnici promjena u mlijeku, također je jedna od prednosti mikrofiltracije, a

bazira se na odvajanju bakterijskih spora u koncentratu, jer je volumen spore veći od pora membrana (Trouvé i sur., 1991.).

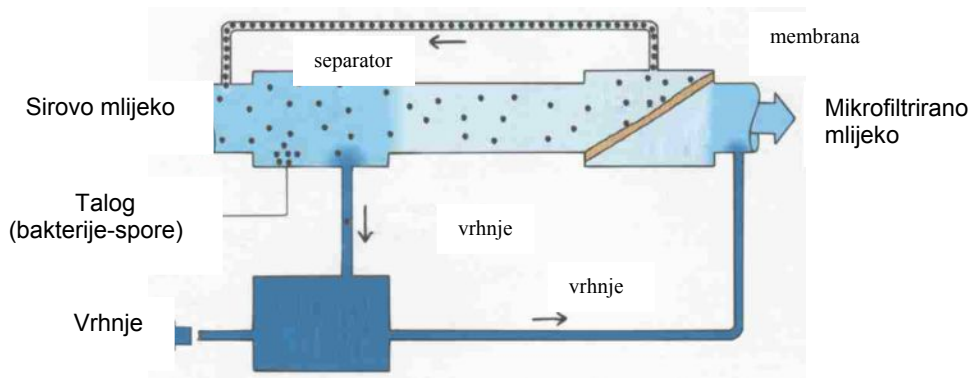
Studije oko MF mlijeka pokazale su da je decimalna redukcija za bakterije *Listeria monocytogenes* 3,4; *Brucella abortus* 4,0; *Salmonella typhimurium* 3,5; *Mycobacterium tuberculosis* 3,7. Somatske stanice se potpuno zadržavaju na membrani za MF pa mikrofiltrirano mlijeko neće biti pod utjecajem njihovih termostabilnih enzima (Saboya i Maubois, 2000.).

Obzirom da je primjenom MF moguće iz mlijeka ukloniti žive i mrtve stanice, s većom točnošću se mogu provoditi studije proučavanja hidrolize kazeina pomoću proteinaza i peptidaza iz starter kultura, porijeklo tvari arome, utjecaj prisutnosti ili odsutnosti somatskih stanica, i drugo. Osim toga, s higijenskog motrišta može se reći da su sirevi proizvedeni od mikrofiltriranog mlijeka sigurniji u odnosu na sireve od pastereziranog mlijeka (Maubois, 2002.).

Međutim, mlijeko sadržava globule masti i micelle kazeina koje su jednake ili veće od bakterija pa se također zadržavaju na membrani. Primjenom membrana za MF veličine pora 0,8 – 1,4 µm smanjuje se gubitak zadržanih proteina. Problem masti rješava se jednostavnije jer se može mikrofiltrirati samo obrano mlijeko na 50°C, a vrhnje sterilizirati i koristiti za naknadno prilagođavanje udjela mliječne masti u mikrofiltriranom mlijeku prema vrsti sira što se proizvodi. Zadržani koncentrat bakterija (oko 5% ukupnog volumena obrađenog mlijeka) može se sterilizirati (120-130°C/nekoliko sekundi), ohladiti i pripojiti mikrofiltriranom mlijeku (permeat) koje se prethodno pasterezira na 70-72°C/15 sekundi (Bylund, 1995.).

Upotrebom dvostruke mikrofiltracije moguće je inaktivirati ili ukloniti iz mlijeka više od 99,5% ukupnih mikroorganizama. Pri tom se također može postići uklanjanje sporogenih bakterija i to *Bacillus cereus* (do 99,98%) i *Clostridium tyrobutiricum* (do 99,90%). Stoga mikrofiltracija mlijeka u proizvodnji sireva ima brojne prednosti: nepotrebna termalizacija svježeg mekog sira, nepotreban dodatak nitrata, lakša kontrola i kraće trajanje zrenja te produljena trajnost sira (Tratnik, 1998.).

Slika 5 prikazuje provedbu mikrofiltracije sirovog mlijeka u kombinaciji sa separatorom za vrhnje što je patent tvrtke APV, Silkeborg, Danska. Takav postupak MF pomoću keramičkih membrana osigurava visoku kvalitetu mlijeka za proizvodnju sira, mlijeka u prahu ili konzumnog mlijeka puno dulje trajnosti.



Slika 5: Uklanjanje bakterija i spora mikrofiltracijom mlijeka (Invensys, APV Systems 2000.)

Fig. 5: Separation of bacteria and spores by microfiltration of milk

Prednost je APV načina mikrofiltracije što nema toplinske obradbe MF-koncentrata, jer se bakterije i spore, nečistoće, ali i somatske stanice izdvajaju iz mlijeka talogom koji se kontinuirano uklanja iz separatora (Invensys, APV Systems, 2000.)

To je varijanta "Bactocatch" postupka, tvrtke Alfa Laval, gdje se MF-koncentrat pomiješan s vrhnjem iz separatora mora sterilizirati (Saboya i Mauboius, 2000.).

Način procesa MF kao na slici 5 može se primijeniti i na sirutku za uklanjanje bakterija, spora, nečistoća, ali i za uklanjanje masti radi proizvodnje koncentrata proteina sirutke visoke kakvoće i očuvanih funkcionalnih svojstava. Osim toga, nema toplinske obradbe pa ne dolazi do denaturacije proteina sirutke, što je važno za sve sirutkine proizvode.

Selektivno uklanjanje somatskih stanica mikrofiltracijom mlijeka

Sirovo mlijeko sadrži od 100 000 - 400 000/mL somatskih stanica. Povećanje broja somatskih stanica može indicirati mastitis u životinje, a uzrokuje razne promjene u mlijeku, kao što su smanjenje udjela mliječne masti za 5-12%, povećanje količine sirutkinih proteina, smanjenje količine laktoze za 10-20%. Povećanjem broja somatskih stanica na više od 400 000, povećava se i postotak patogena na 23% (Antunac i sur., 1997.). Somatske stanice sadrže brojne enzime (katalaze, proteaze i lipaze) koje otpuštaju u mlijeko prilikom mehaničke obrade mlijeka, te na taj način utječu na kvalitetu i prinos

sira (Andrews, 1983., Maubois, 2002.). Osim toga, somatske stanice smanjuju učinak toplinske obrade mlijeka na bakteriju *Listeria monocytogenes* (Doyle i sur., 1987., Griffiths, 1989.). Također je postavljena hipoteza da bi leukociti mogli sadržavati BSE (bovine spongiform encephalopatija), ali do danas ta hipoteza nije potvrđena (Maubois, 2002.). Mikrofiltracijom mlijeka kroz membrane prosječne veličine pora 12 μm i protokom 1460-2000 L/h/m² uklanja se 93-99% somatskih stanica (Le Squeren i Canteri, 1995.). Ukoliko se koriste membrane prosječne veličine pora 5 μm , dolazi i do smanjenja količine masnih globula za 17% (Maubois, 2002.).

Selektivno odvajanje globula masti od mlijeka

Razvojem membranske tehnologije, pogotovo pojavom keramičkih membrana, moglo se pristupiti razdvajanju pojedinih komponenata u mlijeku. Tako je Gaudedranche patentirao proces odvajanja malih globula mliječne masti od velikih. Koristeći specijalne keramičke membrane za mikrofiltraciju moguće je iz mlijeka izdvojiti veće globule mliječne masti, a da pri tome oštećenja prirodne membrane globula budu minimalna (Goudedranche i sur., 2000., Surel i Famelart, 1995.). Mliječni proizvodi proizvedeni od mlijeka globulama masti ujednačene veličine (promjera manjeg od 2 μm) imat će finiju strukturu što se pripisuje sposobnosti masnih globula da vežu vodu, ali i samom sastavu triacilglicerola (Saboya i Maubois, 2000.) te boljoj integraciji globula masti u kazeinski gruš (Maubois, 2002.).

Selektivna separacija masti od sirutke

Potrebu da se izdvoji mliječna mast iz koncentrata proteina sirutke objasnili su de Witt i Klarenbeek (1984.) kroz svoja istraživanja svojstava tih proizvoda zbog lošijih funkcionalnih svojstava proizvoda (Tamime i Law, 2001.). Provedene su brojne studije optimiranja separacije masti iz sirutke nakon agregacijskog predtretmana (Pearce, 1983., Maubois i sur., 1987, Baomy i sur., 1990., Daufin i sur., 1994., Pierre i sur, 1992.). Optimirani proces izdvajanja masti iz sirutke, koji predlažu Maubois i Ollivier (1997.), sastoji se u sljedećem:

- pretkoncentracija sirutke procesom UF do 25% od početnog volumena na 50°C
- uklanjanje mikroorganizama pomoću MF membranama veličine pora 0,8 μm

- podešavanje temperature na 55°C, pH na 7,5 i tijekom procesa održavati ih konstantnima
- izdvajanje agregiranog kompleksa kalcij-fosfolipida pomoću MF preko membrana veličine pora 0,1 µm primjenom opreme koja osigurava nizak i jednoličan transmembranski pritisak (UTP).

Tako dobivena odmašćena sirutka, koncentrirana pomoću UF do 10% proteina sirutke, može biti zamjena za proteine jaja jer posjeduje identičnu sposobnost pjenjenja (Saboya i Maubois, 2000.).

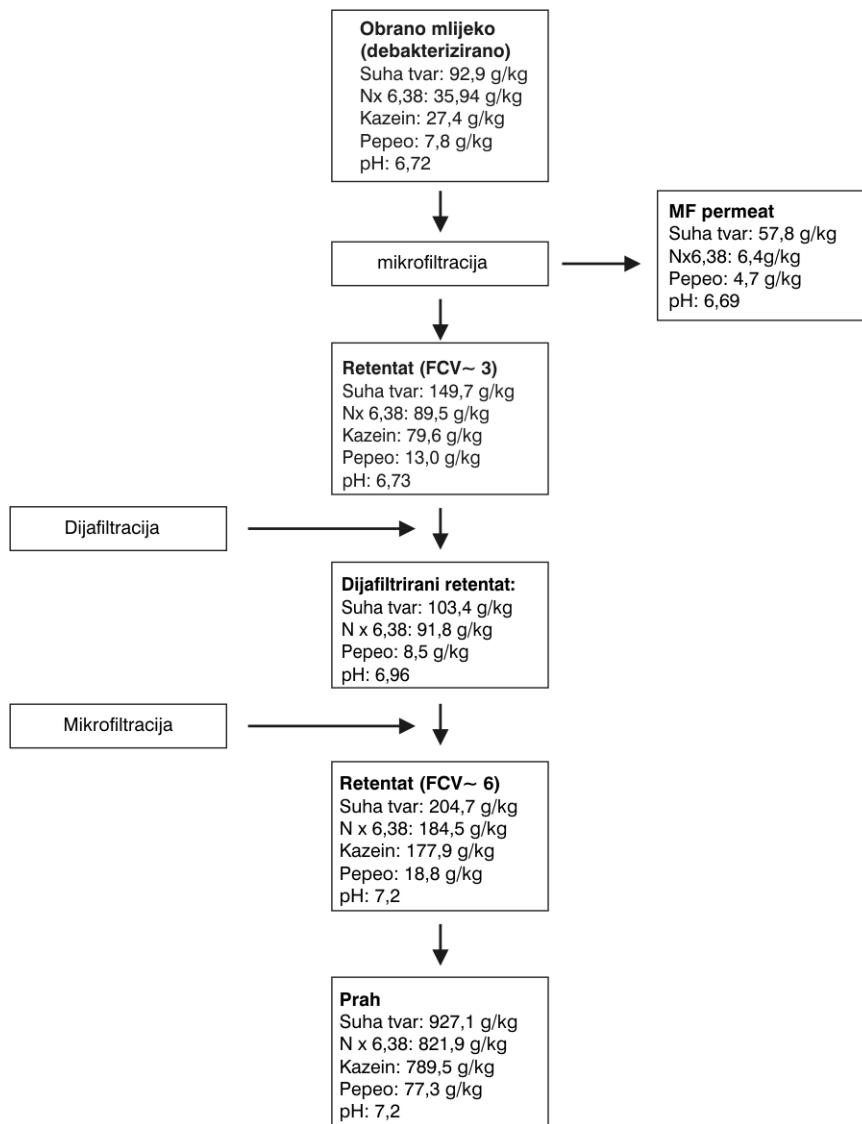
Selektivna separacija kazeinskih micela

Najbolji način za povećanje prinosa sira i iskorištenja sirarske opreme je koncentriranje proteina u obranom mlijeku pomoću membranskih procesa kao što su mikrofiltracija i ultrafiltracija. Osim toga, mikrofiltrirano mlijeko dat će permeat niske koncentracije bakterija, masti, kazeinskih makropeptida i fosfolipida (Maubois i Ollivier, 1987.) koji se može koristiti kao aditiv u hrani ili kao odmašćena sirutka koja se dalje može procesuirati u proteine sirutke, tj. u proizvodnji koncentrata ili izolata proteina sirutke.

Kada se punomasno ili obrano mlijeko mikrofiltrira kroz membrane prosječne veličine pora 0,1-0,2 µm, dobiva se bistar mikrofiltrat (permeat) sličan slatkoj sirutki (Fauquant i sur., 1988.) čak i bez virusnih čestica (Gautier i sur., 1994.).

Dobiveni koncentrat (retentat) je mlijeko obogaćeno micelama kazeina (Sachdeva i Buchheim, 1997.). Tehnologija dobivanja takvog proizvoda ista je kao i tehnologija za uklanjanje bakterija iz mlijeka mikrofiltracijom, a sam proces su opisali neki autori (Pierre i sur., 1992.; Schuck i sur., 1994.). Prema njihovim istraživanjima, pročišćeni micelarni kazein može se proizvesti upotrebom mikrofiltracije na sljedeći način (Slika 1):

- a) koncentriranje MF- retentata uz faktor koncentracije volumena (FCV) oko 3-4
- b) dijafiltracija dobivenog MF- retentata sa 4 dijavolumena vode tretirane RO
- c) koncentriranje dijafiltriranog MF- retentata uz FCV oko 6-7
- d) sušenje MF- retentata raspršivanjem



Slika 6: Proces dobivanja micelnog kazeina u prahu (Saboya i Maubois, 2000.). FCV = faktor koncentracije volumena

Fig. 6: Micellar casein making process FCV = volume concentration factor

Mlijeko obogaćeno micelama kazeina koagulira brže, dajući krutiji i kompaktniji gruša (Caron i sur., 1997.; Saint-Gelais i sur., 1998.), a vrijeme grušanja je gotovo prepolovljeno (Pierre i sur., 1992.). Zadržavanje kazeina i masti u grušu je značajno bolje te povećava prinos sira od 2 do 4% (Daviau, 2000.; Samuelsson i sur., 1997.). Količina klasične sirutke se smanjuje za 22-26%, ovisno o vrsti sira koji se proizvodi pa se na taj način smanjuju gubitci masti i gruša što odlaze sa sirutkom (Maubois, 2002.).

Iz dobivenog retentata moguće je sušenjem dobiti i pročišćeni kalcijev kazeinat (do 90% proteina u suhoj tvari), ako je tijekom mikrofiltracije provedena dijafiltracija vodom kojom su djelomično isprani proteini sirutke (Sachdeva i Buchheim, 1997.; Maubois i Ollivier, 1992.).

Pročišćavanje salamure mikrofiltracijom

Kemijsko i mikrobiološko stanje salamure izrazito je važno za kvalitetu sireva koji zriju u salamuri, ali i onih koji se sole salamurenjem. Salamura može sadržavati nepoželjne mikroorganizme kao što su plinotvorne bakterije, patogene bakterije, kvasci i plijesni (Invensys APV, 2000.; Saboya i Maubois, 2000.; Ottosen i Konigsfeld, 1999.; Pedersen, 1983.). Kvaliteta salamure ne ovisi samo o njoj mikrobiološkoj kvaliteti već i o ravnoteži između količine NaCl-a (18-26%), topljivih i netopljivih kalcijevih soli, laktoze, topljivih i denaturiranih proteina sirutke i mliječne kiseline (Saboya i Maubois, 2000.).

Pročišćavanje salamure provodi se na nekoliko načina: toplinskom obradbom, Kieselguhr filtracijom, UV radijacijom i dodatkom konzervansa (Invensys APV, 2000.). Toplinska obradba i Kieselguhr filtracija i danas su najzastupljenije metode, iako obje imaju nedostatke. Utjecajem topline mijenja se udjel topljivog kalcijevog fosfata, a potrebni su i skupi izmjenjivači topline od nehrđajućeg čelika. Kieselguhr filtracija zahtijeva ručno vođenje procesa, a prašinu koja se oslobađa smatraju kancerogenom (Ottosen i Konigsfeld, 1999.).

Mikrofiltracija salamure smatra se idealnim postupkom pročišćavanja salamure jer je jednostavan proces, ne narušava ravnotežu sastojaka, ne nastaju velike količine otpadnog materijala, a sam proces nije skup (Invensys APV, 2000.).

Sastav i kvaliteta salamure razlikuju se od proizvođača do proizvođača pa je stoga teško opisati u detalje proces mikrofiltracije salamure.

Mikrofiltracija salamure na membranama veličine pora 0,8 µm u potpunosti uklanja kvasce i plijesni, 99,9% bakterija, samo 6,7% kalcijevih soli i 2-3% dušičnih tvari (Pedersen, 1992.). Temperature procesa iste su kao i za proces salamurenja sira. Prednosti mikrofiltracije salamure prikazuje tablica 4.

Tablica 4: Općenite činjenice o mikrofiltraciji salamure (Invensys APV, 2000.)

Table 4: General facts on brine microfiltration

- Gotovo 100% -tno uklanjanje kvasaca i plijesni
- Vrlo visoki postotak uklanjanje bakterija (>99,4% od ukupnog broja)
- Uklanjanje termofilnih bakterija i spora
- Uklanjanje mrtvih stanica, pa nema opasnosti od enzimske aktivnosti
- Kemijska ravnoteža se ne narušava, a zadržavanje Ca i N je vrlo malo
- Nema toplinske obradbe, stoga pH ostaje nepromijenjen (toplinska obradba uzrokuje pad pH za 0,2-0,4)
- Minimalne kemijske promjene (toplinska obradba uzrokuje precipitaciju kalcijevog fosfata)
- Nema denaturacije proteina (toplinska obradba uzrokuje precipitaciju 25-40% proteina sirutke)
- Nije potrebna klasična filtracija
- Kontinuirani proces

Zaključak

Primjenom mikrofiltracije moguća je u mljekarskoj industriji značajno bolja kvaliteta i higijena proizvoda. Obzirom da se izbjegava visoka toplinska obradba nutritivna je vrijednost svih mliječnih sastojaka očuvana. Uklanjanjem bakterija, somatskih stanica, plijesni i kvasaca te spora, omogućuje se bolje razumijevanje aktivnosti starter kultura, razvoja tvari arome u siru, a produljuje se trajnost svih proizvoda. Osim toga, mikrofiltracijom može doći do separacije globula masti ili kazeinskih micela pa se može koristiti za pročišćavanje salamure ili sirutke. Novija istraživanja bave se primjenom „cross-flow” mikrofiltracije za frakcioniranje proteina mlijeka ili proteina sirutke što je bitno u proizvodnji koncentrata kazeina ili koncentrata proteina sirutke. Korištenjem proizvoda dobivenih na obje strane MF- keramičkih membrana (koncentrata ili permeata) mljekarska industrija može ne samo poboljšati prinos i kvalitetu brojnih mliječnih proizvoda nego i kreirati proizvode nove teksture.

APPLICATION AND EFFECTS OF MICROFILTRATION IN THE DAIRY INDUSTRY

Abstract

The latest developments of "cross-flow" microfiltration in the dairy industry are presented in this paper. Combination of uniform transmembrane pressure, different types of microfiltrate recirculation and pore size of new ceramic membranes can result with separation of milk particles bigger than whey proteins. Pretreatment of milk by microfiltration gives 3-5 times longer shelf life with flavor similar to raw milk. It is possible to remove pathogenic bacteria and spores from milk and whey using microfiltration resulting with product of excellent hygienic properties. With adequate membrane and optimum process parameters microfiltration can be used for purification of whey and brine, separation of somatic cells from raw milk, separation of bigger fat globules, fractionation of milk proteins or whey proteins and enrichment of milk with micellar casein in cheese production. Microfiltration is one of the most significant steps in production of casein powder. Therefore, by using products gained from both sides of microfiltration membrane (retentat/permeat) dairy industry can enhance yield and quality and create new dairy products.

Key words: microfiltration, milk, whey, brine

Literatura

ALFA-LAVAL FOOD ENGINEERING AB (1987.): *Arrangement in membrane filter*. PCT-patent/SE87/00556

ANDREWS, A.T. (1983.): Breakdown of caseins by proteinases in bovine milk with high somatic cells counts arising from mastitis or infusion with bacterial endotoxin, *J. Dairy Res.* 50, 57-66.

ANTUNAC, N., LUKAČ-HAVRANEK, J., SAMARŽIJA, D. (1997.): Somatske stanice i njihov utjecaj na kakvoću i preradu mlijeka, *Mljekarstvo*, 47 (3) 183-193.

ATTIA, H., BENNASAR, M., TARODO DE LA FUENTE, B. (1991.): Study of the fouling of inorganic membranes by acidified milks using scanning electron microscopy and electrophoresis. Part I. Membrane with pore diameter 0,2 μm , *J. Dairy Res.* (58) 39

BAUMY, J.J., GESTIN, L., FAUQUANT, J., BOYAVAL, E., MAUBOIS, J.L. (1990.): Technologies de purification des phospholipides du lactoserum, *Process* (1047) 29-33.

BIRD, J. (1996.): The application of membrane systems in the dairy industry, *J. Soc. Dairy Technol.* 49 (1) 16-23.

- BOROVIĆ, A. (1993.): Poboljšanje mikrobiološke kakvoće mlijeka i sirutke za proizvodnju dječje hrane primjenom mikrofiltracije, Magistarski rad, Prehrambeno-biotehnološki fakultet
- BOROVIĆ, A., KRŠEV, LJ. (1994.): Mikrofiltracija sirutke, *Mljekarstvo* 44 (3) 159-165.
- BYLUND, G. (1995.): *Dairy processing handbook*, Tetra Pak, Processing Systems AB, Lund, Sweden.
- CARIĆ, M.Đ., MILANOVIĆ, S.D., KRSTIĆ, D.M., TEKIĆ, M.N. (2000.): Fouling of inorganic membranes by adsorption of whey proteins, *J. Membr. Sci.* (165) 83.
- CARON, A., SAINT GELAIS, D., POULIOT, Y. (1997.): Coagulation of milk enriched with ultrafiltered or diafiltered microfiltered milk retentate powders, *Int. Dairy J.* (9) 445-451.
- DAUFIN, G., LABBÉ, J.P., QUÉMERAIS, A., MICHEL, F., MERIN, U., (1994.): Optimizing clarified whey ultrafiltration: influence of pH, *J. Dairy Res.* (61) 355-363.
- DAVIAU, C. (2000.): Effet des caracteristiques physicochimiques du lait sur l'aptitude a la coagulation presure et a l'égouttage dans une technologie pate molle, Ph.D. thesis, *Neth. Milk Dairy J.* (38) 71-89.
- DE WITT, J.N., KLARENBECK, G. (1984.): Effects of various heat treatment on structure and solubility of whey proteins, *J. Dairy. Sci.* (67) 2701-2710.
- DOYLE, M.P., GHLASS, K.A., BEERY, J.T., GARCIA, G.A., POLLARD, D.J., SCHULTZ, R.D. (1987.): Survival of *Listeria monocytogenes* in milk during high-temperature, short-time pasteurisation, *Appl. Environ. Microbiol.* (53) 1433-1438.
- FAUQUANT J., MAUBOIS, J.L., PIERRE, A. (1988.): Microfiltration du lait sur membrane minerale, *Tech. Lait.* (1028) 21-23.
- GAUTIER M., ROUAULT, A., MEJEAN, S., FAUQUANT, J., MAUBOIS, J. P. (1994.): Partition of *Lactococcus lactis* bacteriophage during concentration of micellar casein by tangential 0.1 µm pore size microfiltration, *Lait* (74) 419-423.
- GILLOT, J., GARCERA, D. (1984.): *New ceramic filter medium for cross-flow microfiltration*, u FILTRA Congress, Paris, France, 2-4.
- GOUDEDRANCHE A.S., FAUQUANT J., MAUBOIS, J.L. (2000.): Fractination of globular milk fat by membrane microfiltration, *Lait*, (80) 93-98.
- GRANDISON, A.S., FINNIGAN, T.J.A. (1996.): Microfiltration, u: Grandison, A.S., Lexis, M.J. (Ed.), Separation process in the food and biotechnology industries, Woodhead Publ. Ltd., Cambridge, England, 141-153.
- GRIFFITHS, M.W. (1989.): *Listeria monocytogenes* : its importance in the dairy industry. *J. Sci. Food Agric.* (47) 133-158.
- INVENSYS APV, Membrane filtration and related molecular separation technologies, APV Systems, 2000.
- JOST, R., JELEN, P. (1997.): Cross-flow microfiltration-an extension of membrane processing of milk and whey, *Bull. Int. Dairy Fed. Special issue 9201 (1992.)* 141-160.

- KRSTIĆ, D.M., TEKIĆ, M.N., CARIĆ, M.Đ., MILANOVIĆ, S.D. (2002.): The effect of turbulence promoter on cross-flow microfiltration of skim milk, *J. Membr. Sci.* (208) 303-314.
- LE SQUEREN, J.C., CANTERI, G. (1995.): Procède pour éliminer les cellules somatiques des milieux alimentaires ou biologiques et produits correspondants. Brevet FR 2 731 587
- MAMBERG, R., HOLM, S., (1998.): Low bacteria skim milk by microfiltration, *North Eur. Food Dairy J.* (54) 75-78.
- MARSHAL, A.D., MUNRO, P., TRÄGÅRDH, G. (1993.): The effect of protein fouling in microfiltration on permeate flux, protein retention and selectivity: a literature review, *Desalination*, (91) 65-108.
- MAUBOIS, J.L. (2002.): Membrane microfiltration: a tool for a new approach in dairy technology, *Aust. J. Dairy Technol.* 57 (2) 92-96.
- MAUBOIS, J.L., OLLIVIER, G. (1997.): *Extraction of milk proteins* u: Damodaran S., Paraf, A. (Eds.), Food proteins and their applications, Marcel Dekker, In., New York, 579-595.
- MAUBOIS, J.L., PIERRE, A., FAUQUANT, J., PIOT, M. (1987.): Industrial fractionation of main whey proteins, u *Bulletin 212*, pp. 154-159. International Dairy Federation, Brussels, Belgium
- MEERSHON, M. (1986.): Nitrate free cheesemaking with Bacticatch, *North Eur. Food Dairy J.* (55) 108-113.
- MERIN, U. (1986.): Bacteriological aspects of microfiltration of cheese whey, *J. Dairy Sci.* (69) 326-328.
- MERIN, U., DAUFIN, G. (1990.): Cross-floe microfiltration in the dairy industry: state-of-the-arte, *Lait* (70) 281-291.
- MERIN, U., GORDIN, S., TANNY, G.B. (1983.): Microfiltration of sweet cheese whey, *J. Dairy Res.* (18) 153-160.
- OTTOSEN, N., KONIGSFELD, P. (1999.): Microfiltration of cheese brine, *Eur. Dairy Mag.* (4) 22-24.
- PEARCE, R.J. (1983.): Thermal separation of β -lactoglobulin and α -lactoglobulin in bovine Cheddar cheese whey, *Aust. J. Dairy Technol.* (42) 75-78..
- PEDERSEN, P.J. (1992.): Microfiltration for the reduction of bacteria in milk and brine, *Bull. Int. Dairy Fed. Special issue 9201*, 33-50.
- PIERRE, A., FAUQUANT, J. LE GRAET, Y., PIOT, M., MAUBOIS, J.L. (1992.): Preparation de phosphocaseinate natif par microfiltration sur membrane, *Lait* (72) 461-474.
- PIOT, M., VACHOT, J.C., VEAUX, M., MAUBIOS, J.L., BRINKMAN, G.E. (1987.): Ecremage et epuration bacterienne du lait entier cru par microfiltration sur membrane en flux tangential, *Tech. Lait. Market.* (1016) 42-46.
- SABOYA, L.V., MAUBOIS, J.L. (2000.): Current developments of microfiltration technology in the dairy industry, *Lait*, (80) 541-553.

- SACHDEVA, S., BUCHHEIM, W. (1997.): Separation of native casein and whey proteins during cross-flow microfiltration of skim milk *Aust. J. Dairy Technol.* (52) 92-95.
- SAINT-GELAIS, D., ROY, D., AUDET, P. (1998.): Manufacture and composition of low fat Cheddar cheese from milk enriched with different proteine concentrate powders, *Food Res. Int.* (31) 137-145.
- SAMUELSSON, G., DEJMEK, P., TRAGARDTH, G., PAULSSON, M. (1997.): Rennet coagulation of heat treated retentate from cross flow microfiltration of skim milk, *Milchwissenschaft* 52 (4) 187.
- SANDBLOM, R.M. (1974.): *Filtering process*, SW Pat. No. 74.16.257
- SAVELLO, P., CARIĆ, M., MAHMOUD, P. (1997.): Ouling of ceramic membrane by milk proteins during microfiltration, *Aust. J. Dairy Technol.* (52) 60.
- SCHUCK, P., PIOT, M., MEJEAN, S., LE GRAET, Y., FAUQUANT, J., BRULE, G., MAUBIOS, J.L. (1994.): Deshydratation des laits enrichis en caseine micellare par microfiltration, comparaison des proprietes des poudres obtenues avec celles d'une poudre de lait ultra-propre, *Lait* (74) 47-63.
- SUREL, O., FAMELART, M.H. (1995.): Ability of ceramic membranes to reject lipids of dairy products, *Aust. J. Dairy Technol.* (50) 36.
- TAMIME, A.Y., LAW, B. A. (2001.): *Mechanisation and automatisisation in dairy technology*, Sheffield Academic Press Ltd, Sheffiels, England
- TRATNIK, LJ. (1998.): *Mlijeko-tehnologija, biokemija, mikrobiologija*, Hrvatska mljekarska udruga, Zagreb
- TROUVÉ, E., MAUBOIS, J.L., PIOT, M., MADEC, M.N., FAUQUANT, J., ROUAULT, A., TABARD, J., BRINKMAN, G. (1991.): Retention de differentes especes microbiennes lors de l'épuration du lait par microfiltration en flux tangentiel, *Lait* (71) 1-13.
- VAN DER HORST, H.C., HANEMAAIJER, J.H. (1990.): Cross-flow microfiltration in the food industry: state of the art. *Desalination*, (77) 235-258.
- VETIER, C., BENNASAR, M., TORADO DE LA FUENTE, B. (1988.): Study of the fouling of a mineral microfiltration membrane using scanning electron microscopy and physicochemical analyses in the processing of milk, *J. Dairy Res.* (55) 381.
- VYAS, H.K., BENNET, R.J., MARSHALL, A.D. (2000.): Influence of operating conditions on membrane fouling in cross-flow microfiltration of particulate suspensions, *Int. Dairy J.* (10) 477-487.

Adrese autora – Author's addresses:

Ida Drgalić, dipl. ing.

Prof. dr. sc. Ljubica Tratnik

Prehrambeno-biotehnološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu

Pirotijeva 6, 10000 Zagreb

Prispjelo – Received: 15. 07. 2004.

Prihvaćeno – Accepted: 17. 09. 2004.