

UNIVERZITA PARDUBICE

FAKULTA CHEMICKO-  
TECHNOLOGICKÁ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2024

Sára Laifrová

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická

Využití membránových procesů v mlékárenství  
Bakalářská práce

2024

Sára Laifrová

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická  
Akademický rok: 2023/2024

# ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Sára Laifrová**  
Osobní číslo: **C20082**  
Studijní program: **B0531A130024 Hodnocení a analýza potravin**  
Téma práce: **Využití membránových procesů v mlékárenství**  
Zadávací katedra: **Katedra analytické chemie**

## Zásady pro vypracování

1. Vypracujte literární rešerši zaměřenou na použití membránových separací v potravinářství. Pozornost zaměřte především na uplatnění tlakových membránových procesů v mlékárenství, při výrobě sýrů a zpracování syrovátky.
2. Pokuste se kriticky hodnotit zjištěné informace a diskutujte výhody i omezení studovaných technologií.
3. Bakalářskou práci zpracujte v souladu se Směrnicí UPa č. 7/2019 "Pravidla pro zveřejňování závěrečných prací a jejich základní jednotnou formální úpravu" v platném znění.

Rozsah pracovní zprávy:  
Rozsah grafických prací:  
Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam doporučené literatury:

Podle pokynů vedoucí práce.

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Hana Jiránková, Dr.**  
Ústav environmentálního a chemického inženýrství

Datum zadání bakalářské práce: **7. února 2024**  
Termín odevzdání bakalářské práce: **1. července 2024**

L.S.

---

**prof. Ing. Petr Němec, Ph.D.**  
děkan

---

**doc. Ing. Petr Česla, Ph.D.**  
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 20. února 2024

Prohlašuji:

Práci s názvem Využití membránových procesů v mlékárenství jsem vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byla jsem seznámena s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 7/2019 Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 09. 06. 2024

Sára Laifrová v.r.

## **PODĚKOVÁNÍ**

Ráda bych poděkovala vedoucí mé bakalářské práce paní Ing. Dr. Haně Jirákové za její velkou ochotu, připomínky a trpělivost. Za velmi cenné poznámky a poznatky, které mi často pomohly při vypracování bakalářské práce.

Dále bych chtěla poděkovat rodině a přátelům za obrovskou ochotu, podporu a psychickou pomoc při mém studiu.

## **ANOTACE**

Bakalářská práce je zaměřena na využití membránových procesů v mlékárenství. Analyzuje využití čtyř hlavních membránových procesů v mlékárenském průmyslu. Práce je rozdělena na teoretickou část, aplikaci membránových procesů v mlékárenském průmyslu a výhody a omezení membránových procesů. Úvodní část vymezuje charakteristiku membránových procesů, membrány a membránové moduly, tlakové membránové procesy, elektromembránové procesy, kombinované/hybridní membránové procesy a membránové bioreaktory. Druhá kapitola obsahuje čištění a separaci mléka, koncentraci a separaci složek (bílkovin, tuků a sacharidů), odstraňování nežádoucích látek a kontaminantů z mléka, zvýšení výtěžnosti při výrobě sýrů a tvarohů, membránové procesy při zpracování syrovátky, zpracování odpadních vod v mlékárenství. Poslední kapitola se zaměřuje na výhody a omezení membránových procesů.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

membránové procesy, syrovátka, mlékárenský průmysl, separace, úprava vody, mléko

## **TITLE**

Use of membrane technologies in dairy industry

## **ANNOTATION**

This bachelor's thesis focuses on the utilization of membrane processes in the dairy industry. It analyzes the use of four main membrane processes in dairy processing. The thesis is divided into a theoretical part, the application of membrane processes in the dairy industry, and the advantages and limitations of membrane processes. The introductory section defines the characteristics of membrane processes, membranes and membrane modules, pressure-driven membrane processes, electromembrane processes, combined/hybrid membrane processes, and membrane bioreactors. The second chapter includes the cleaning and separation of milk, the concentration and separation of components (proteins, fats, and carbohydrates), the removal of undesirable substances and contaminants from milk, the increase in yield in cheese and curd production, membrane processes in whey processing, and wastewater treatment in the dairy industry. The final chapter focuses on the advantages and limitations of membrane processes.

## **KEYWORDS**

membrane processes, whey, dairy industry, separation, water treatment, milk

# OBSAH

SEZNAM ILUSTRACÍ A TABULEK.....	11
SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK .....	12
ÚVOD .....	13
1 TEORETICKÁ ČÁST.....	14
1.1 Charakteristika membránových procesů.....	14
1.2 Membrány a membránové moduly .....	16
1.2.1 Deskové moduly .....	17
1.2.2 Trubkové moduly.....	19
1.2.3 Kapilární moduly .....	19
1.2.4 Moduly s dutými vlákny .....	19
1.3 Tlakové membránové procesy .....	20
1.3.1 Mikrofiltrace .....	21
1.3.2 Ultrafiltrace .....	22
1.3.3 Nanofiltrace .....	22
1.3.4 Reverzní osmóza.....	23
1.3.5 Dopředná osmóza .....	24
1.4 Diafiltrace .....	25
1.5 Elektromembránové procesy .....	26
1.5.1 Elektrodialýza .....	26
1.6 Kombinované/hybridní membránové procesy .....	27
1.7 Membránové bioreaktory.....	27
2 APLIKACE MEMBRÁNOVÝCH PROCESŮ V MLÉKÁRENSKÉM PRŮMYSLU .....	29
2.1 Čištění a separace mléka.....	32
2.2 Koncentrace a separace složek mléka (bílkovin, tuků a sacharidů) .....	34

2.3	Odstraňování nežádoucích látek a kontaminantů z mléka.....	37
2.4	Zvýšení výtěžnosti při výrobě sýrů a tvarohů.....	39
2.5	Membránové procesy při zpracování syrovátky .....	40
2.6	Zpracování odpadních vod v mlékárenství.....	44
3	VÝHODY A OMEZENÍ MEMBRÁNOVÝCH PROCESŮ.....	46
	ZÁVĚR .....	47
	POUŽITÁ LITERATURA .....	48

## SEZNAM ILUSTRACÍ A TABULEK

Obrázek 1: Separační vlastnosti membrán při tlakových membránových procesech .....	14
Obrázek 2: Základní princip membránových separačních metod .....	15
Obrázek 3: Schématické znázornění uspořádání separace dead-end a cross-flow .....	15
Obrázek 4: Schematické znázornění deskového modulu .....	17
Obrázek 5: Schematické znázornění dráhy tekutiny v deskovém modulu .....	18
Obrázek 6: Schematické znázornění spirálně vinutého modulu .....	18
Obrázek 7: Sériové uspořádání spirálně vinutého modulu .....	18
Obrázek 8: Schematické znázornění uspořádání kapilárního modulu .....	19
Obrázek 9: Princip osmózy a reverzní osmózy .....	24
Obrázek 10: Klasické membránové procesy pro potravinářské aplikace .....	29
Obrázek 11: Srovnání velikosti složek mléka a velikosti póru membrán.....	30
Obrázek 12: Výroba čerstvého mléka.....	32
Obrázek 13: Výroba WPC a WPI pomocí UF a diafiltrace z odstředěné syrovátky .....	42
Tabulka 1: Porovnání tlakových membránových procesů.....	21
Tabulka 2: Složení kravského mléka a jejich koncentrace .....	31
Tabulka 3: Zpracovatelské kroky při přípravě sýra včetně vedlejších produktů .....	34
Tabulka 4: Složení a molekulová hmotnost hlavních mléčných bílkovin .....	35

## **SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK**

AM – aniontově výměnné membrány

BSA – hovězí sérový albumin

CM – kationtově výměnné membrány

CTA – celulózový triacetát

DF – diafiltrace

ED – elektrodialýza

FO – dopředná osmóza (Forward Osmosis)

IM – iontově výměnné membrány

MD – membránová destilace

ME – membránová elektrolýza

MF – mikrofiltrace

MFGM – membrána tukových částic mléka (Milk Fat Globule Membrane)

MWPI – mléčné syrovátkové bílkovinné izoláty

NCPP – nativní micelární fosfokaseinát vápenatý

NF – nanofiltrace

RO – reverzní osmóza

SCW – sladká syrovátka (Sweet Condensed Whey)

TMP – transmembránový tlak

UF – ultrafiltrace

UHT – tepelné ošetření produktu na vysokou teplotu, při které bude zajištěna velmi dlouhodobá trvanlivost mléka

WPC – koncentrát syrovátkových bílkovin (Whey Protein Concentrate)

## ÚVOD

Bakalářská práce se zabývá využitím membránových technologií v mlékárenském průmyslu. Teoretická část zahrnuje jednotlivé charakteristiky membránových procesů, popisuje jejich princip, využití a základní uspořádání. Pro hlavní používané procesy je popsána podrobně funkčnost, a to včetně hybridních procesů nebo membránových bioreaktorů.

Jsou popsány membránové procesy a jejich aplikace, včetně výhod a nevýhod při odstraňování nežádoucích látek, kontaminantů, čištění, separace a zvyšující výtěžnost. Je upřesněna využitelnost z pohledu energetické efektivity a moderních přístupů a jejich ekonomickou rovnocennost k tradičním separačním metodám.

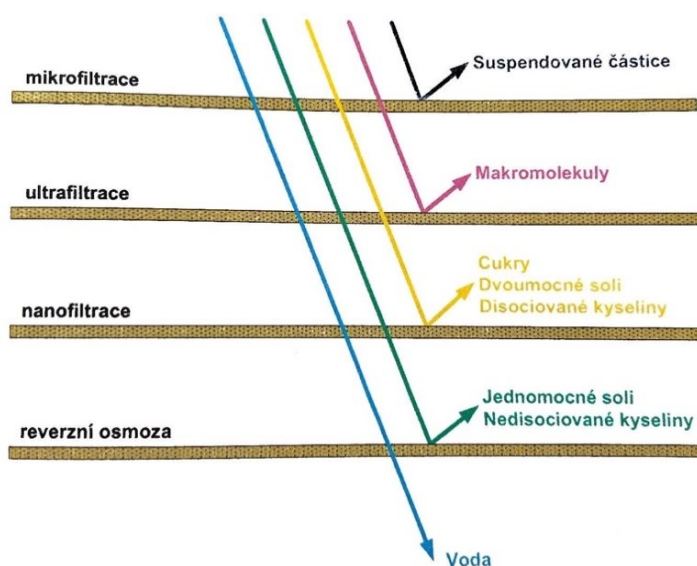
Potravinářský průmysl je obor velmi otevřený membránovým technologiím, a to z pohledu zpracování za nízkých teplot a s minimálním použitím chemických aditiv.

Cíle bakalářské práce jsou analyzovat využití membránových procesů v mlékárenském průmyslu, vyhodnotit efektivitu membránových procesů při zvyšování výtěžnosti mléčných produktů a identifikace výhod a omezení membránových procesů v mlékárenském průmyslu.

# 1 TEORETICKÁ ČÁST

## 1.1 Charakteristika membránových procesů

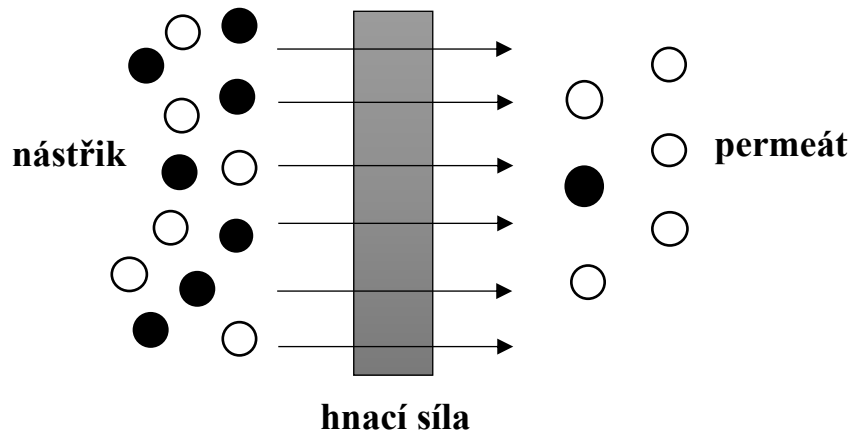
Membránové separační procesy představují efektivní metody oddělování látek na základě jejich velikosti, molekulové hmotnosti, případně dalších vlastností. Snahou je získat co nejdokonalejší oddělení produktu od příměsi při co nejmenší spotřebě energie. Procesy jsou založeny na využití polopropustných membrán jako separačního prvku a gradientu hnací síly pro transport látek membránou. Hnací sílu může představovat rozdíl tlaků (tlakové procesy), rozdíl koncentrací (difuzní procesy) nebo rozdíl elektrochemických potenciálů (elektromembránové procesy). Membrána odděluje tedy dva proudy umožňující materiálům být selektivně transportovány přes ni. Membránové procesy se velmi často využívají při výrobě šňáv, masa či mléka. Při zpracování mléka se membránové procesy často využívají k separaci mléčné syrovátky, která se následně využívá jako surovina pro různé potravinářské výrobky. Separační schopnost membránových procesů je znázorněna na Obr. 1 [1,2,3].



Obrázek 1: Separační vlastnosti membrán při tlakových membránových procesech

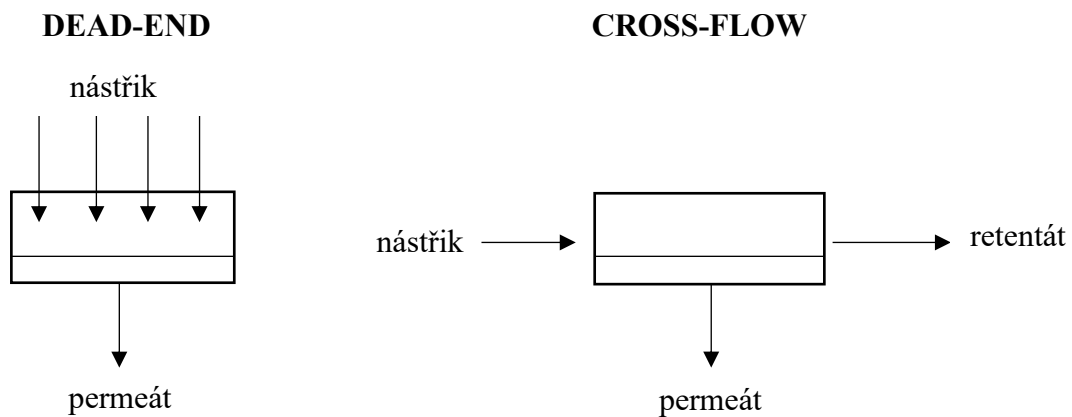
Charakteristické pro membránové procesy je to, že vstupní surovina neboli nástržik se dělí na dva proudy: retentát a permeát. Nástržik je přiváděn na aktivní vrstvu membrány, která některé komponenty systému zachytí (retentát) a některé složky propouští (permeát). Na selektivitu procesu (míra průniku daná komponenty membránou) může mít velký vliv například rozdíl velikosti pórů membrány a separačních částic anebo také rozdíl povrchových

vlastností (např. náboj, smáčivost atd.). Separační membrána společně se základními procesními proudy je znázorněna na Obr. 2 [1,2].



Obrázek 2: Základní princip membránových separačních metod

Při membránových procesech jsou možné dva základní typy uspořádání: cross-flow a dead-end. Prvním typem konfigurace je cross-flow (křížový tok), kde zpravidla nevzniká filtrační koláč nebo pouze omezeně. Nástřík při tomto uspořádání proudí podél povrchu membrány a permeát odtéká kolmo na vstupní proud. Druhým typem konfigurace je dead-end, kdy na membráně vznikne filtrační koláč, jehož tloušťka s časem roste. Dvě uspořádání membránových separací jsou znázorněna na Obr. 3 [1,3].



Obrázek 3: Schématické znázornění uspořádání separace dead-end a cross-flow

Dělicí vlastnosti membrán jsou dány jejich selektivitou a propustností. Propustnost neboli permeabilita má zásadní vliv na kinetiku (rychlost) procesu, kterou můžeme vyjádřit jako objemový tok permeátu vztažený na plochu membrány ( $l / (h \cdot m^2)$ ) a může být ovlivněna střední velikostí pórů a hustotou pórů (porozitou). Velikost částic a distribuce velikostí částic

obsažených v surovině ovlivňuje výkon separace. Jedním z největších problémů tlakových membránových procesů je pokles průtoku permeátu v čase.

Selektivita udává schopnost membrány preferovat jednu složku z nástřiku a v důsledku vzájemně oddělit dvě či více složek. Selektivitu můžeme vyjádřit pomocí stupně zakoncentrování (obohacení)  $\beta$ .

$$\beta = \frac{C_i(\text{retentát})}{C_i(\text{nástřik})}$$

Vyjadřuje poměr koncentrace složky  $i$  v retentátu k její koncentraci v nástřiku. Využívá se zejména u ultrafiltrace. Můžeme zde definovat i obecnou rovnici transportu látky přes membránu, dle které je tok permeátu přímo úměrný velikosti hnací síly procesu a ploše membrány a nepřímo úměrný odporu.

$$\text{Tok permeátu} = \frac{\text{Hnací síla procesu} \cdot \text{Plocha membrány}}{\text{Odpor transportu částic}}$$

Koeficient rejekce  $R$  se používá k vyjádření schopnosti zadržet soli a nízkomolekulárních látek. Pokud membránou neprocházejí žádné sledované ionty (látky), tak nabývá hodnoty 1 [3,4].

$$R = 1 - \frac{C_i(\text{permeát})}{C_i(\text{nástřik})}$$

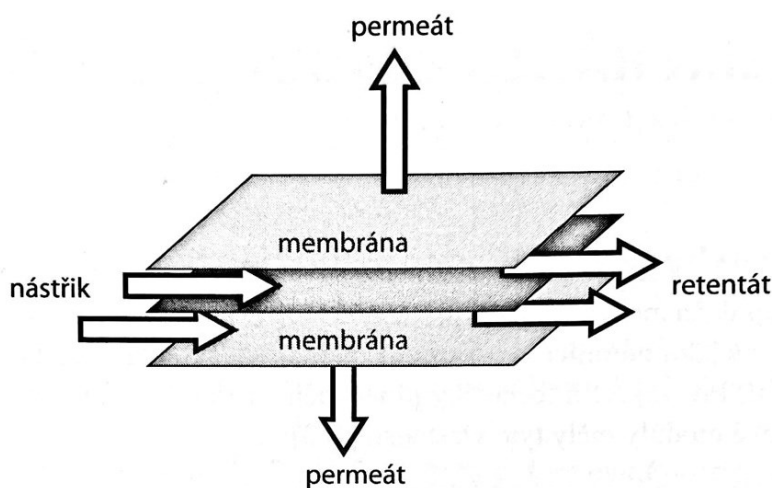
## 1.2 Membrány a membránové moduly

Membránový modul je pouzdro, kde je uložena membrána a vzniká centrální část celého membránového zařízení. Aby byl zajištěný technicky přijatelný a ekonomický provoz je zásadní, aby membránové moduly měly tyto vlastnosti: malou náchylnost na znečištění, malou pořizovací a provozní cenu, nízkou náchylnost na znečištění, možnost jednoduché výměny membrány atd. Hlavní funkcí membránových modulů je zajištění mechanické podpory a fixaci membrán v separačním zařízení. Známe mnoho variant membránových modulů: deskové a spirálně vinuté moduly (plošné membrány), trubkové, kapilární a moduly s dutými vlákny (zahrnují tubulární membrány). Jak v trubkových modulech, tak i v modulech s dutými vlákny, jsou jednotlivé membrány paralelně uspořádány do svazků. Můžeme říct, že separační systém obsahuje řadu modulů, které se odlišují uspořádáním [1,2,5].

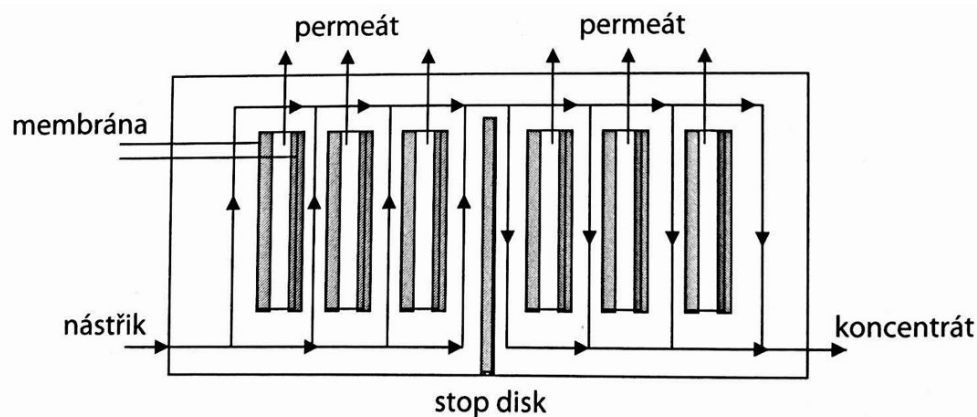
U porézních membrán závisí selektivita na velikosti a uniformitě pórů. Tedy čím více jsou póry o stejném tvaru a velikosti jednotnější, tím se zvyšuje i tzv. ostrost separace. Na celkovém výkonu membrány se podílí i pórovitost. Jde o poměr plochy (průřezu) pórů k celkové ploše membrány. Membrány můžeme rozdělit i díky chemickému složení: organické (polymerní) a anorganické. Polymerní membrány ze starší generace se vyráběly z přírodních polymerů (např. celulóza a její deriváty). Ale v dnešní době se využívají spíše syntetické polymery (např. polysulfon, polyamid, polyetherimid, polyethersulfon atd.). Syntetické polymery jsou fyzikálně a chemicky odolnější. Mohou být odolné např. proti organickým rozpouštědlům, pH nebo teplotě. Druhým typem jsou anorganické (keramické) membrány, které jsou vyrobené z oxidů hliníku, zirkonu, titanu, karbidů, silikátových materiálů apod. Tento druh membrán je extrémně pevný a odolný [4].

### 1.2.1 Deskové moduly

Deskové moduly obsahují dvě membrány, které jsou sendvičově umístěné v nosné konstrukci a mezi nimi se nachází rozdělovač (spacer). Součástí modulu jsou i těsnění a koncové desky. Hustota uložení je 100-400 m<sup>2</sup> na 1 m<sup>3</sup>. Základní uspořádání deskového modulu je vyobrazeno na Obr. 4. Znárodnění dráhy toku kapaliny modulem je na Obr. 5. Součástí jsou tzv. stop disky, které mají zamezit kanálování tekutin [1,2].

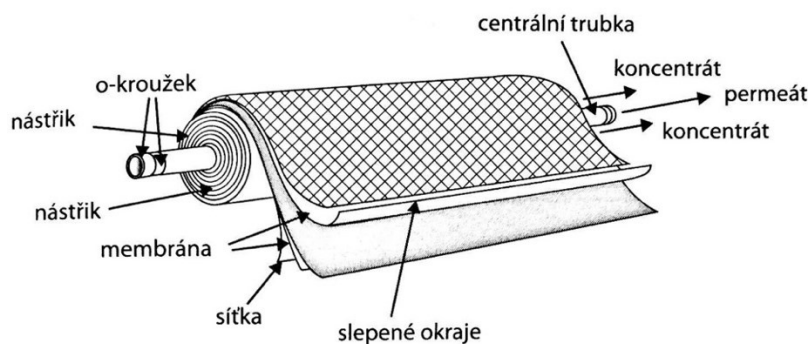


Obrázek 4: Schematické znázornění deskového modulu

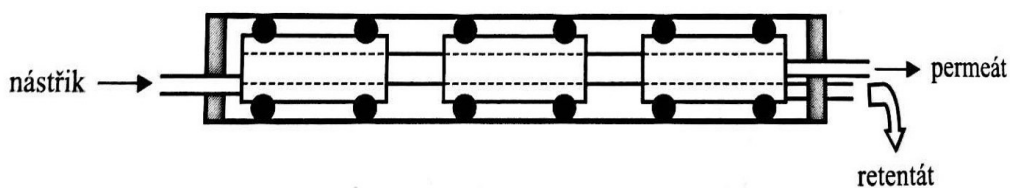


Obrázek 5: Schematické znázornění dráhy tekutiny v deskovém modulu

Spirálně vinuté moduly jsou dalším způsobem uspořádání plošné membrány. Principem jsou membrány a rozdělovací sítky, které jsou navinuté na centrální sběrnou trubici. Dvojice membrán pak je přiložena permeátovou stranou k sobě a po okraji slepena. Schematicky je modul nakreslen na Obr. 6. Tento modul má i své výhody a nevýhody. Výhodou je dosažení lepšího poměru membránové plochy k objemu zařízení. A nevýhodou je určitě obtížné čištění. Na Obr. 7 je znázorněno typické uspořádání řady spirálně vinutých modulů v jednom tlakovém zařízení, kde jsou jednotlivé sekce řazeny paralelně [1,2].



Obrázek 6: Schematické znázornění spirálně vinutého modulu



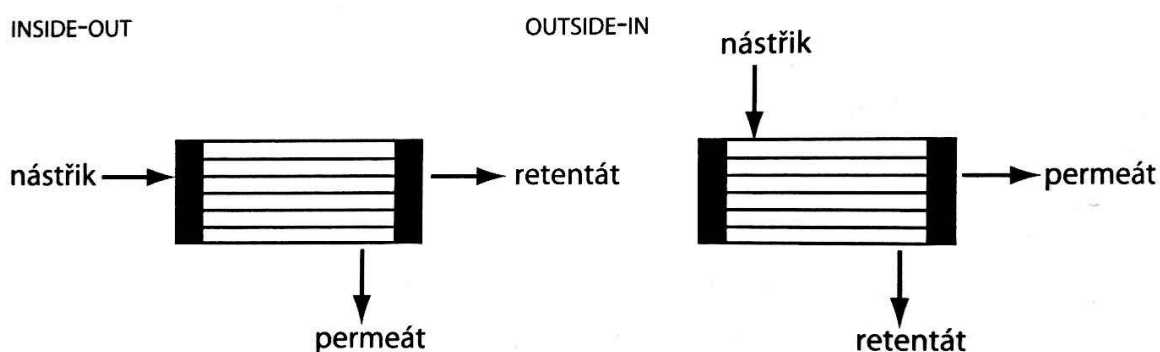
Obrázek 7: Sériové uspořádání spirálně vinutého modulu

## 1.2.2 Trubkové moduly

Trubkové moduly bývají umístěny v ocelovém nebo plastovém pouzdře o průměru větším než 10 mm. V modulu se nachází 4 až 18 trubek, někdy i více, které jsou obvykle keramického původu ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ). Trubkové moduly jsou ideální pro případy, kdy kapalina obsahuje tuhou fázi nebo tam, kde může dojít např. k precipitaci během separace. Principem je přivádění nástríku do středu trubiček. Permeát prochází porézním nosičem a je odváděn vývodem z modulu. Nevýhodou může být jejich nízká hodnota plochy připadající na jednotku objemu modulu [1,2].

## 1.2.3 Kapilární moduly

Kapilární moduly jsou složené z velkého množství úzkých trubiček (kapilár), které jsou umístěné do jednoho svazku a nejčastěji jsou volné konce slepeny epoxidovou pryskyřicí. Známe dva základní způsoby uspořádání kapilárních modulů na základě směru přiváděného nástríku neboli odváděného permeátu. První je inside-out a druhý je outside-in. Jejich schematické znázornění můžeme vidět na Obr. 8 [1,2].



Obrázek 8: Schematické znázornění uspořádání kapilárního modulu

## 1.2.4 Moduly s dutými vlákny

Moduly s dutými vlákny fungují na stejném principu jako kapilární moduly, akorát s tím rozdílem, že mají jinou velikost kapilár. Stejně jako u kapilárního modulu, tak i zde je můžeme rozdělit na dva způsoby uspořádání podle přívodu nástríku: inside-out a outside-in. Jedná se o moduly s nejvyšší hustotou uložení ( $20\,000 - 30\,000\text{ m}^2$  na  $1\text{ m}^3$ ). Využití mají především, když nástríková voda není příliš znečištěná (např. separace plynů a pervaporace). Můžeme je použít i při odsolování mořské vody, kdy se zajišťuje velká předúprava nástríku [1,2].

### 1.3 Tlakové membránové procesy

Tlakové membránové procesy jsou nejrozšířenější kategorií v aplikační oblasti v rámci využití membránových procesů. Dochází k využití selektivní, polopropustné (semipermeabilní) membrány jako základního separačního elementu. K oddělení částic je hnací silou rozdíl tlaku nad a pod membránou. Jsou velmi důležité v průmyslovém využití. Používají se například při čištění vody, v potravinářství nebo farmacii, protože jsou velmi efektivní [1,2,6].

Hlavní princip jednotlivých procesů je stejný. Působí zde hnací síly (tlakový rozdíl nad membránou a pod membránou), kde prochází membránou nízkomolekulární látky. Větší molekuly nebo částice jsou membránou zachyceny. Největší velikost separovaných částic (nebo molekul) má mikrofiltrace. A nejmenší velikost molekul, iontů a velikost pórů membrán má reverzní osmóza. Postupujeme tedy od mikrofiltrace, přes ultrafiltraci a nanofiltrace až k reverzní osmóze. Transport látek membránou je závislý na vlastnostech pronikající látky, a tím pádem hlavně na charakteru vlastní membrány [1,2].

V průmyslu se nejčastěji využívají tyto membránové techniky: tlakové membránové procesy, které tvoří mikrofiltrace (MF), ultrafiltrace (UF), nanofiltrace (NF) a reverzní osmóza (RO). Základní technikou membránové separace je čerpání vzorku čerpadlem na vstupu k povrchu membrány určitého typu. Při mikrofiltraci a ultrafiltraci molekuly rozpouštědla a menší částice procházející skrz póry membrány. Větší molekuly/částice zůstanou zadrženy a neprojdou membránou. U nanofiltrace a reverzní osmózy se kromě tohoto principu separace uplatňuje také difuze. Všechny techniky se liší v průměru pórů a selektivitě membrán, což umožňuje efektivní oddělení různých složek. Ve specializovaných technologiích můžeme kombinovat i více než dva procesy. Často můžeme vidět kombinace tlakových membránových procesů s postupně se snižující pórovitostí nebo tlakových a elektromembránových procesů. Srovnání všech čtyř procesů je znázorněno v Tabulce č. 1 [1,2].

Tabulka 1: Porovnání tlakových membránových procesů

<b>MIKROFILTRACE</b>	<b>ULTRAFILTRACE</b>	<b>NANOFILTRACE/REVERZNÍ OSMÓZA</b>
Separace částic, bakterií a kvasinek	Separace koloidních částic a makromolekul	Separace nízkomolekulárních látek (např. sůl, glukosa, laktóza)
Zanedbatelný osmotický tlak	Zanedbatelný osmotický tlak	Vysoký osmotický tlak ( $\approx 1-25 \cdot 10^5$ Pa)
Nízký rozdíl tlaků ( $< 4 \cdot 10^5$ Pa)	Nízký rozdíl tlaků ( $\approx 1-10 \cdot 10^5$ Pa)	Vysoký rozdíl tlaků ( $\approx 10-100 \cdot 10^5$ Pa)
Symetrická i asymetrická struktura	Asymetrická struktura	Asymetrická struktura
Tloušťka separující vrstvy  Symetrická $\approx 10-150$ $\mu\text{m}$  Asymetrická $\approx 1$ $\mu\text{m}$	Tloušťka separující vrstvy  $\approx 0,1-1,0$ $\mu\text{m}$	Tloušťka separující vrstvy  $\approx 0,1-1,0$ mm
Separace založena na rozdílné velikosti částic	Separace založena na rozdílné velikosti částic	Separace založena na rozdílné rozpustnosti a difuzivitě

### 1.3.1 Mikrofiltrace

Mikrofiltrace (MF) je proces, který svými separačními vlastnostmi navazuje na klasickou filtraci. Tlakový rozdíl, který se využívá při MF je většinou v řádu jednotek barů. Využívá se k odstranění bakterií a spor z mléka, syrovátky a dalších meziproduktů s velikostí pórů od 0,05  $\mu\text{m}$  do 10  $\mu\text{m}$ . Což nám poukazuje na to, že proces se uplatňuje především pro dělení suspenzí a disperzí. Velmi velké využití má mikrofiltrace v technologických procesech především v potravinářském průmyslu (např. zahuštění a sterilizaci vstupních látek i finálních produktů, anebo k odstranění nežádoucích složek ze směsí). Jednou

z nejdůležitějších aplikací mikrofiltrace v potravinářském průmyslu je určitě při úpravě mléka. MF lze využít i při výrobě dalších mléčných produktů. Při výrobě sýrů zlepšuje trvanlivost sýra a eliminuje potřebu přísad, např. dusičnanů. Kromě zlepšení trvanlivosti má metoda tu výhodu, že organoleptické a chemické vlastnosti mléka zůstanou nezměněny. Metoda je vhodná jako předčist'ovací proces před UF a RO. Membrány pro mikrofiltraci mohou být připraveny jak z organických látek (polymerů), tak i anorganických materiálů (keramika, sklo) [1,2].

### **1.3.2 Ultrafiltrace**

Ultrafiltraci (UF) navazuje svými separačními vlastnostmi na mikrofiltraci. Je efektivní při separaci bílkovin, polysacharidů, koloidních částic, mikroorganismů (jako jsou viry a bakterie) a dalších makromolekul. Velikost pórů membrán se pohybuje v rozmezí 100–3 nm a molekulární hmotnost  $10^3$ - $10^5$  Da. Mezi aplikace patří zachycení makromolekulárních a koloidních látek, popř. mikroorganismů a jiných nečistot. Požadovaný tlakový rozdíl je 5–10 barů. Ultrafiltrační membrány můžeme považovat za čisté porézní membrány, kde nedochází k zachycení nízkomolekulárních látek. Ultrafiltrace se využívá nejen při čištění odpadních vod, ale také v mlékárenství (např. normalizace proteinů a celkové sušiny v mléce) pro využití ve fermentovaných výrobcích, jako jsou smetana, sýry, jogurty a tvarohy. UF nám umožňují získat cenné proteiny ze syrovátky, s výhodou lze membránovými procesy separovat z mléka i další složky (kasein a jiné bílkoviny), a to bez fázových změn a teplotních šoků. Ultrafiltrace s mikrofiltrací se často využívají jako předřazený proces před reverzní osmózou [1,2].

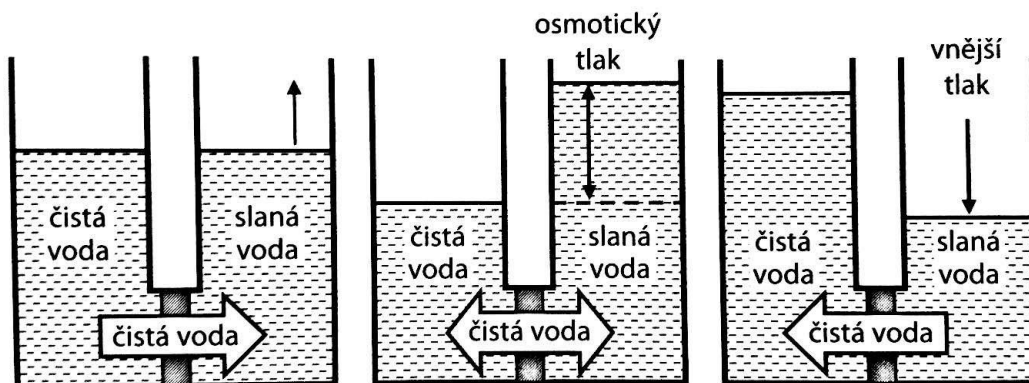
### **1.3.3 Nanofiltrace**

Nanofiltrace (NF) je tlakový membránový proces, který se využívá k zachycování organických látek s nízkou molekulovou hmotností (200–1000 Da). Využívají se zde tlaky, které se pohybují v rozmezí od 1 až do 4 MPa. Nanofiltrace představuje jakýsi předěl mezi reverzní osmózou a ultrafiltrací. Můžeme najít i pár rozdílů mezi nanofiltrací a reverzní osmózou. Např. NF můžeme provozovat i při nižších teplotách s výrazně vyšší intenzitou toku permeátu; rozdílem však je schopnost nanofiltračních membrán selektivně zachycovat polyvalentní ionty. V průmyslu se NF využívá k odsolování barviv, k zachycení většiny nízkomolekulárních látek včetně herbicidů, pesticidů a cukrů atd. V potravinářském a mlékárenském průmyslu se NF využívá pouze zřídka. Můžeme ji však použít k odstranění solí ze syrovátky. Což je velmi důležitý proces, protože soli mají velmi negativní vliv na sensorické vlastnosti při využití syrovátkových výrobků u potravin a krmiv [1,2].

Nejčastějším typem nanofiltračních a reverzně osmotických membrán jsou kompozitní membrány s tenkou aktivní vrstvou. Jako podpurná vrstva se nejčastěji používají materiály, které jsou vhodné pro ultrafiltrační membrány (nebo přesněji ultrafiltrační membrány samostatné). Jedná se především o polysulfonech (PS) a polyethersulfony (PES). Na této vrstvě je pak ještě jedna vrstvička polymeru, která se nejčastěji vyrábí z aromatických polyamidů (PA). Jako na ostatní membrány, je i na nanofiltrační membrány, kladeno mnoho požadavků. Např. vysoká selektivita a permeabilita, dlouhá životnost atd. Permeabilita má velký vliv na rychlost procesu a velikost plochy membrány. Selektivita membrány zase ovlivňuje její účinnost dělení a čistotu získaných složek. Jedná se o jeden z nejdůležitějších parametrů. Životnost je pak ovlivněna její mechanickou, tepelnou a chemickou odolností a přímo souvisí s provozními náklady procesu (např. údržba a případná výměna membrán) [2].

#### **1.3.4 Reverzní osmóza**

Reverzní osmóza se využívá k dělení nízkomolekulárních látek i jednovalentních iontů převážně z vodných roztoků. Je to děj, kdy osmotický tlak je překonáván vnějším tlakem a membránou prochází rozpouštědlo z roztoku a nízkomolekulární látka je zadržována. Aplikovaný tlak musí být vyšší než osmotický tlak systému. Pohybuje se od 20 až do 100. 10<sup>5</sup> Pa. Používají se zde tzv. asymetrické membrány s vysokým hydrodynamickým odporem. Reverzně osmotické membrány se dříve vyráběli především z esterů celulózy (např. diacetát a triacetát celulózy). V dnešní době se používají kompozitní membrány, které se vyrábějí především z několika vrstev různých polymerů. Výhodou těchto materiálů je vysoká propustnost pro vodu a nízká permeabilita pro sůl. Nevýhodou je nízká chemická, tepelná a bakteriální odolnost. Reverzní osmóza má obrovské využití při odsolování mořské a brakické vody. V potravinářském průmyslu však také najde své uplatnění (např. koncentrování potravinářských produktů, zvýšení hygienické kvality bez použití tepla, výroba sýrů, másla nebo některých zakysaných mléčných výrobků) [1,2].



Obrázek 9: Princip osmózy a reverzní osmózy

### 1.3.5 Dopředná osmóza

Dopředná osmóza je proces, při kterém dochází k přirozenému pohybu rozpouštědla skrz membránu směrem k roztoku s vyšší koncentrací rozpuštěných látek. Tento proces využívá rozdíl v osmotickém tlaku mezi dvěma roztoky oddělenými polopropustnou membránou k pohybu vody z méně koncentrovaného roztoku do koncentrovanějšího roztoku. Studie z článku se zaměřuje na využití přímé osmózy ke koncentraci procesních proudů v mlékárenských zařízeních. Jejím cílem je zvýšit celkovou koncentraci pevných látek před vstupem do energeticky náročných jednotek (tepelné odpařovače a sušičky postříkáváním). Výzkum zahrnuje koncentraci demineralizované syrovátky, laktózy, koncentráту syrovátkové bílkoviny, sladké syrovátky a odtučněného mléka pomocí membrán FTSH<sub>2</sub>O acetátu celulózy (CTA) a plochých membrán Aquaporin s koncentrací chloridu hořečnatého  $1,66 \pm 0,12$  M jako tahového roztoku [23].

Výsledky studie naznačují, že přímá osmóza je úspěšným přístupem ke koncentraci relevantních mlékárenských proudů s celkovými koncentracemi pevných látek až do 40 %, což překračuje možnosti dosažené nanofiltrací a reverzní osmózou (15–20 %). Koncentrované produkty zachovávají svou nutriční hodnotu, přičemž proteiny a laktóza jsou plně odmítnuty použitými membránami. Studie také ukazuje minimální znečištění a sníženou koncentrační polarizaci na povrchu membrány během koncentrace laktózy v porovnání s koncentrací jiných mléčných roztoků. Čištění enzymy při neutrálním pH se ukázalo jako účinný krok pro čištění membrán CTA s omezenou pH tolerancí (3–8) po zpracování mléčných roztoků přímou osmózou. Studie ilustruje efektivní aplikaci přímé osmózy na relevantní mlékárenské proudy [23].

## 1.4 Diafiltrace

Diafiltrace (DF) je pracovní technika, která se využívá při membránových separacích. Hlavním principem je postupné přidávání rozpouštědla do zásobní nádrže tak, aby byla udržována relativně nízká koncentrace vysokomolekulárních látek v nástřiku do membránového modulu. Dojde k naředění nástřiku, který nám zvýší intenzitu toku permeátu, sníží se riziko zanášení membrány. V důsledku dojde k dosažení lepší separace nízkomolekulárních a vysokomolekulárních látek ze směsi. Díky přidavku rozpouštědla dochází k postupnému vymývání (*washing out*) nízkomolekulárních látek z nástřiku. Proces diafiltrace lze i optimalizovat. Neboli dosáhnout požadované separace za co nejkratší dobu nebo při co nejmenší spotřebě velmi finančně nákladného rozpouštědla [1].

Diafiltrace za konstantního objemu vsádky v zásobní nádrži je jednoduchým způsobem vsádkového provedení. Dochází ke kontinuálnímu přívodu čistého rozpouštědla do zásobní nádrže tak, aby byl nahrazen objemový úbytek způsobený odtokem permeátu. Principem je, že za zjednodušeného předpokladu, že rejekce vysokomolekulárních látek je úplná, zůstává jejich koncentrace v nádrži konstantní, zatímco nízkomolekulární látky jsou vymývány do permeátu a jejich koncentrace postupně klesá. Diafiltraci můžeme provádět i v nepřetržitém (kontinuálním) režimu. Jedná se o vícestupňové diafiltrace s křížovým tokem suroviny a rozpouštědla nebo jako vícestupňové diafiltrace v protiproudovém uspořádání [1].

Diafiltrace se tedy využívá k lepšímu oddělení nízkomolekulárních látek, které procházejí membránou, od vysokomolekulárních látek, které jsou membránou zadržovány, a to přidavkem čistého rozpouštědla. Dané přidávané rozpouštědlo má funkci stripovacího činidla. Stripování je proces, kdy jsou z kapaliny odháněny proudem procházejícího plynu těkavé látky. Oblast využití diafiltrace je vzhledem k její jednoduchosti a univerzálnosti principu operace velmi široká. Velké uplatnění má v biotechnologických výrobcích, ve farmaceutickém průmyslu, při výrobě velmi čistých chemikálií, ale i v potravinářském průmyslu. Díky diafiltraci dochází ke snížení obsahu laktózy a minerálních látek v mléce před výrobou sýra nebo při přípravě koncentrované syrovátky. Mezi další aplikace patří separace laktalbuminu nebo laktoglobulinu ze syrovátkového kaseinu. Odsolování sójové omáčky, čištění a frakcionace sacharidů nebo odstranění látek, které zapříčiňují zákal při výrobě vín nebo destilátů atd. [1].

## 1.5 Elektromembránové procesy

Elektromembránové procesy jsou součástí membránových procesů a jde o technologie, které používají membrány a elektrické pole k separaci iontů a molekul z roztoků. Hlavním znakem je gradient elektrického proudu, což je hnací síla transportu. Dochází k aplikaci na iontově výměnných nebo bipolárních membránách. Elektromembránové procesy můžeme rozdělit do tří kategorií. První jsou elektromembránové separační procesy. Tyto procesy dokážou separovat záporné částice od kladně nabitých podle jejich migrace k příslušným elektrodám. Můžeme vyjádřit také velmi jednoduše jako oddělení elektrolytu od neelektrolytu. Využíváme iontově výměnné membrány, kterými je selektivně transportován elektrolyt. Mezi procesy můžeme řadit například elektrodialýzu. Druhou kategorií jsou elektromembránové syntézní procesy. Dochází k využití transportu iontů v elektrickém poli, které jsou řízeny selektivitou iontově výměnných membrán v kombinaci s elektrochemickou nebo chemickou reakcí. Patří zde např. vícekomorová elektrodialýza (2-4 EDS), elektroforéza (EFC), membránová elektrolýza (ME) atd. Třetím procesem je elektromembránový systém pro konverzi energie. Součástí jsou palivové články nebo průtočné baterie s iontově výměnou membránou, reverzní elektrodialýza (RED) atd. Hlavním principem je podvojná záměna chemické energie na energii elektrickou [2].

### 1.5.1 Elektrodialýza

Elektrodialýza (ED) je membránový proces, který odstraňuje ionty z roztoku pomocí iontově selektivních membrán. Hlavním principem je působení stejnosměrného elektrického pole na pohyb disociovaných složek solí ve vodném roztoku. V elektrodialýze se využívají kationtové a aniontové membrány. Dochází k propouštění kationtů kationtově výměnnými membránami (CM) a zadržování aniontově výměnnými membránami (AM), které se pohybují směrem ke katodě. Současně jsou anionty přitahované k anodě propouštěny aniontově výměnnými membránami a zadržovány kationtově výměnnými membránami. Dochází k rozdělení iontů ve zpracovávaném roztoku, a tím se tvoří proud odsolený (diluát) a proud koncentrovaný (koncentrát). K separaci tedy dochází působením elektrického pole a díky rozdílné permselectivitě membrán pro jednotlivé složky v roztoku. Membrány jsou nejčastěji vyrobeny z materiálů s velkým množstvím nabitých skupin, což je činí hydrofilní a selektivní. Nejčastější využití je při odstraňování iontů z vody (např. odstranění solí z mořské vody) nebo v potravinářském průmyslu (např. k čištění a koncentraci mléka, ovocné šťávy atd.) [2,6].

## 1.6 Kombinované/hybridní membránové procesy

Kombinované (hybridní) membránové procesy vznikají z předúpravy nástríku a membránových procesů zlepšujících kvalitu produktů, zvyšujících životnost membrán a zlepšujících jejich funkci, odstraňující další škodliviny. Nacházejí využití nejen v potravinářství, ale i ve farmaceutickém a chemickém průmyslu. Důležité jsou také při ochraně životního prostředí, a to především při čištění vod. Kombinovaný způsob separace může být konán různými způsoby. Např. operace ultrafiltrace s reverzní osmózou se využívá při zpracování mléka, mikrofiltrace s adsorpcí se používá k odstranění mikrobů a organických látek [1].

Kombinované (hybridní) membránové procesy představují inovativní přístup v mlékárenském průmyslu, kde se spojují různé membránové techniky, jako je mikrofiltrace, ultrafiltrace, nanofiltrace a reverzní osmóza, s cílem optimalizovat procesy čištění, separace a koncentrace mléčných produktů. Hybridní systémy umožňují efektivnější využití jednotlivých membránových procesů, což vede ke zvýšení výtěžnosti, zlepšení kvality produktů a snížení provozních nákladů. Například kombinace ultrafiltrace a nanofiltrace se používá k efektivnímu odstranění laktózy a minerálních látek, zatímco reverzní osmóza zajišťuje koncentraci syrovátkových bílkovin. Tímto způsobem je možné dosáhnout vyšší čistoty produktů a lepšího využití surovin [21].

Dalším příkladem aplikace hybridních membránových procesů je kombinace mikrofiltrace a ultrafiltrace při zpracování syrovátky. Mikrofiltrace se využívá k odstranění tuků a mikroorganismů, zatímco ultrafiltrace se zaměřuje na separaci a koncentraci syrovátkových bílkovin. Tento postup nejenže zvyšuje kvalitu finálního produktu, ale také minimalizuje ztráty cenných složek a umožňuje efektivní zpracování vedlejších produktů mlékárenské výroby. Navíc kombinace membránových technologií s tradičními metodami, jako je například pasterizace, může významně zvýšit bezpečnost a trvanlivost mléčných produktů. Implementace těchto procesů přináší výhody nejen z hlediska efektivity a kvality, ale také z pohledu udržitelnosti a snižování environmentálního dopadu mlékárenského průmyslu [21].

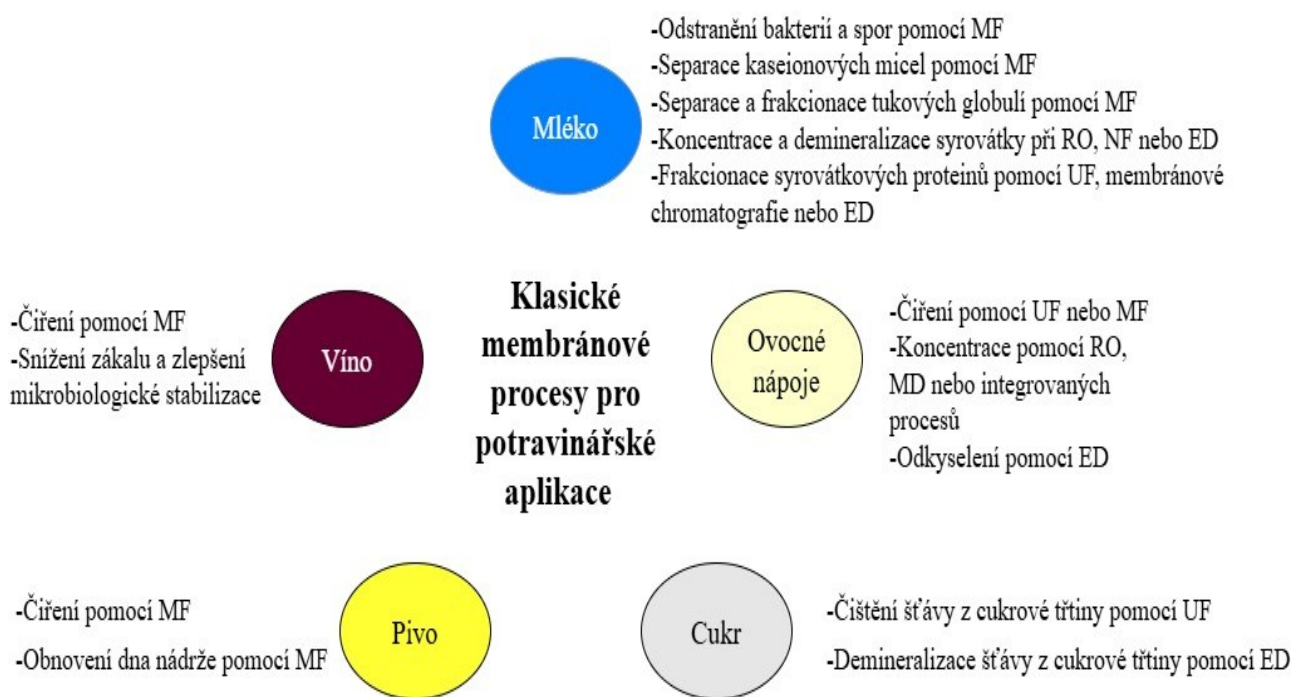
## 1.7 Membránové bioreaktory

Membránové bioreaktory jsou zařízení, kde současně probíhá biochemická reakce za přítomnosti biokatalyzátorů (enzymů) a separace produktů reakce. Můžeme membránové bioreaktory rozdělit do dvou skupin. V první skupině působí membrána pouze jako separační

přepážka, která ovlivňuje transport složek z rekreačního prostoru nebo do něj. V tomto případě tedy probíhá vlastní reakce na jiném místě než v membráně. Druhou skupinu, kterou můžeme také nazývat jako biokatalytický membránový reaktor, představují reaktory, ve kterých vlastní reakce probíhá na úrovni membrány, která přímo ovlivňuje reakci. Enzym se tedy nachází přímo v membráně. Enzym neboli katalyzátor můžeme tedy najít v gelové vrstvě, na povrchu membrány, v porézní struktuře nebo může být vázán ke stěně póru kovalentní nebo iontovou vazbou. Membránové bioreaktory se v mlékárenském průmyslu využívají ve velkém měřítku. Můžeme využít při hydrolýze laktózy v mléku nebo syrovátce a odstraňování peroxidů z mléčných výrobků [1].

## 2 APLIKACE MEMBRÁNOVÝCH PROCESŮ V MLÉKÁRENSKÉM PRŮMYSLU

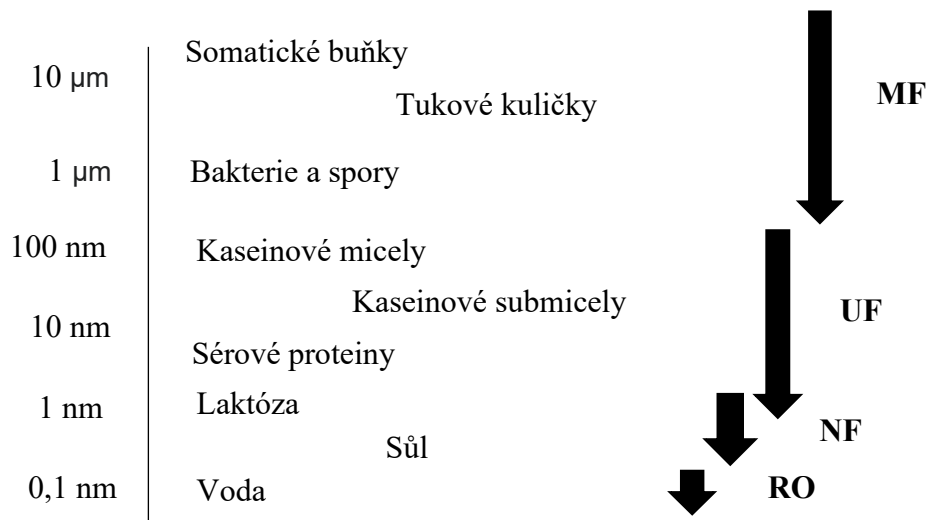
Membránové technologie (především tlakové membránové procesy), které jsou využívány v potravinářství, jsou vhodnou a energeticky úspornou alternativou k tradičním procesům. Využití membránových procesů v mlékárenském průmyslu za posledních 20 let výrazně vzrostlo. Stávají se stále více uplatňující i v průmyslovém měřítku, a to zejména při úpravě vody, v biotechnologiích a při zpracování potravin. Membránové separace se také stávají součástí technologických procesů pro výrobu nových produktů s velmi vysokou čistotou. Mléko je však složitá tekutina, která představuje výzvu pro membránové procesy, protože mnoho z jeho složek způsobuje zanášení membrán [16,19,25].



Obrázek 10: Klasické membránové procesy pro potravinářské aplikace

Mléko je sekret mléčné žlázy savců, který je určený k prvotní výživě jejich mláďat. Jedná se tedy o komplexní potravinu, která obsahuje všechny nutričně významné látky. Ve výživě člověka je nejdůležitější především jako zdroj vápníku. Součástí kravského mléka je v průměru 4 % tuku, 3,2 % bílkovin (2,6 % kaseinu a 0,6 % sérových bílkovin), 4,6 % laktózy a 0,7 % popelovin. Mléko představuje polydisperzní systém. Mléčný tuk je přítomen ve formě emulze v tzv. mléčné plazmě. Kasein, jako hlavní mléčná bílkovina, je v mléce přítomen

ve formě koloidní disperze v tzv. mléčném séru. Součástí tohoto séra je koloidní roztok sérových bílkovin a pravý roztok laktózy, minerálních látek a dalších složek [16,25,19].



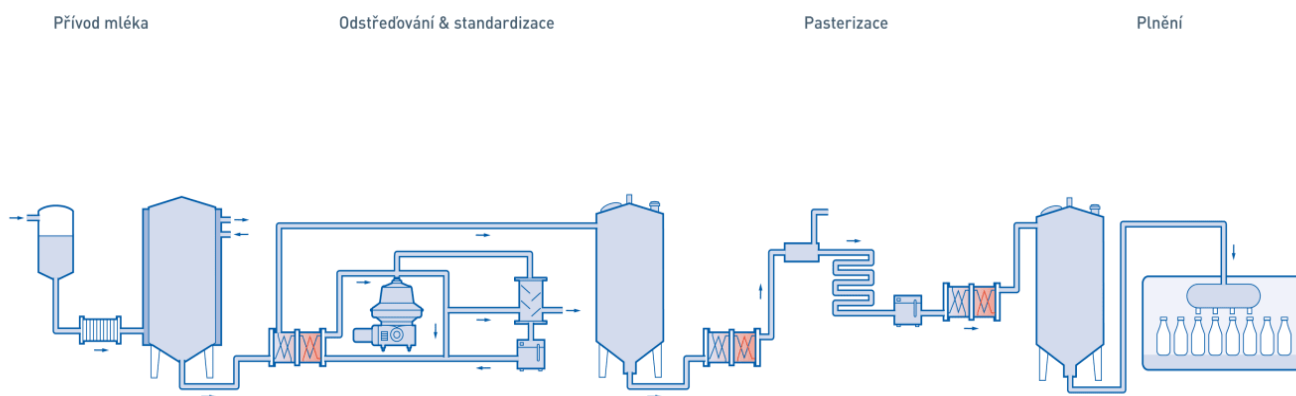
Obrázek 11: Srovnání velikosti složek mléka a velikosti póru membrán

Tabulka 2: Složení kravského mléka a jejich koncentrace

<b>SLOŽKY PLNOTUČNÉHO MLÉKA</b>	<b>KONCENTRACE V PLNOTUČNÉM MLÉCE (g/l)</b>
<b>Voda</b>	87,1
<b>Tukové globule</b>	4,0
<b>Kasein (v micelách)</b>	2,6
<b>Sérové proteiny</b>	0,7
<b><math>\alpha</math>-Laktalbumin</b>	0,12
<b><math>\beta</math>-Laktoglobulin</b>	0,32
<b>BSA</b>	0,04
<b>Proteáza-pepton</b>	0,88
<b>Imunoglobuliny</b>	0,08
<b>Laktoferin</b>	0,01
<b>Transferin</b>	0,01
<b>Laktóza</b>	4,6
<b>Minerální látky</b>	0,7
<b>Organické kyseliny</b>	0,17
<b>Jiné</b>	0,15

Mléko se tradičně zpracovává za účelem získání široké škály mléčných výrobků. Například běžné plnotučné mléko, které je standardizováno, aby obsahovalo správné množství tuku, nejsou zvláštní nároky na úpravu a separaci. U polotučného a odtučněného mléka zahrnuje zpracování větší množství operací. Je potřeba odstranit velké množství mléčného tuku nebo dokonce všechny tuk, abychom dosáhli požadovaného procenta tuku ve výrobku. Pokud uvažujeme o složitějších mléčných výrobcích (např. sýr), nedochází k využití celého mléka, ale pouze jeho části, a tím vznikají cenné vedlejší produkty [19].

V České republice je mléko velmi využívaný produkt. Avšak spotřeba mléka a mléčných výrobků každým rok o určitou část klesá. Důvodem poklesu může být například vyšší cena výrobků v obchodech. Cena mléka a mléčných výrobků je stále mnohem vyšší než v sousedních zemích. Proto se mlékárny snaží snižovat ceny svých produktů. Průměrná cena za mléko v roce 2022 zaznamenala výrazný meziroční nárůst, přičemž v listopadu 2022 dosáhla 12,81 Kč/l, což představuje meziroční zvýšení o 34,3 % oproti září 2021, kdy byla cena 9,54 Kč/l. Spotřeba mléka a mléčných výrobků v České republice v roce 2023 poklesla o 6,4 % na 249,9 kilogramů na osobu za rok. V roce 2021 produkovala jedna dojnice v průmyslových chovech až 12 000 litrů mléka ročně, což odpovídá průměrně 20 litrům denně, přičemž během prvních 100 dnů laktace se vyprodukuje 50 % mléka a až 50 litrů denně. Moderní plemena dojnic, chovaná speciálně pro maximalizaci produkce mléka, významně zvýšila průměrnou dojivost, což vedlo ke snížení počtu krav na mléčných farmách, ale zároveň ke zvýšení celkového objemu vyprodukovaného mléka [20,24].



Obrázek 12: Výroba čerstvého mléka

## 2.1 Čištění a separace mléka

Čištění a separace mléka pomocí membránových procesů je klíčovým krokem v moderním mlékárenském průmyslu, který zajišťuje odstranění nežádoucích složek a mikroorganismů, což vede k produkci bezpečnějších a kvalitnějších mléčných produktů. MF je nejčastěji používanou technologií pro tuto aplikaci, protože její pórovitost umožňuje efektivní odstranění bakterií a somatických buněk, aniž by došlo ke ztrátě důležitých mléčných složek, jako jsou bílkoviny a tuky. Tento proces nejen zlepšuje hygienu a bezpečnost mléka, ale také

prodlužuje jeho trvanlivost tím, že snižuje bakteriální zátěž. Navíc MF může být použita jako předběžný krok před dalšími membránovými procesy, jako je UF a NF, čímž se zvyšuje celková efektivita a kvalita výsledných produktů [21,22].

Separace mléka pomocí membránových technologií zahrnuje procesy zaměřující se na selektivní separaci a koncentraci specifických složek mléka, například bílkovin, tuků a laktózy. UF umožňuje oddělení větších molekul, jako jsou bílkoviny a tuky, zatímco menší molekuly, jako je laktóza a minerály, procházejí membránou. Tento proces je široce využíván při výrobě sýru, kde pomáhá zvyšovat výtěžnost a kvalitu produktu tím, že koncentruje mléčné bílkoviny a zlepšuje texturu a chuť výsledného sýru. Na druhé straně je NF účinná při odstraňování solí a nízkomolekulárních organických sloučenin, což je důležité pro dosažení požadované čistoty a složení mléčných produktů. Implementace těchto membránových procesů nejen zvyšuje efektivitu a výtěžnost mlékárenské výroby, ale také přispívá k udržitelnosti tím, že snižuje potřebu chemických látek a energetických nákladů [21,22].

MF můžeme tedy využívat k odstraňování bakterií a spor z mléka, aby nám bylo umožněno vyrábět další mléčné výrobky. V mlékárenském průmyslu je velké využití pro mléko, které je bez bakterií (např. výroba sýrů). Důvodem je, že mléko s nízkým obsahem bakterií nám velmi zlepšuje kvalitu sýra nebo může i odstranit jeho nežádoucí chuť. Pozitivní je také fakt, že při výrobě koncentrátu a izolátu syrovátkových bílkovin k odstraňování bakterií pomocí MF nám značně zvyšuje kvalitu výrobku a tím pádem omezuje tepelné zpracování na minimum. Což lépe zachovává funkční vlastnosti syrovátkových bílkovin, které se dále využívají. I když pro odstraňování bakterií a spor v mléce nejčastěji využíváme membránovou techniku MF, můžeme využít i UF, která nám zachycuje makromolekuly (bílkoviny, viry, bakterie, polysacharidy atd.) [7,19].

Tabulka 3: Zpracovatelské kroky při přípravě sýra včetně vedlejších produktů

Kroky pro zpracování/ separace	Produkt	Vedlejší produkty
Oddělení smetany od zbytku a standardizace obsahu tuku	Mléko	Smetana nebo odstředěné mléko v závislosti na obsahu tuku
Srážení přidáním syřidla, CaCl <sub>2</sub> a zákysu	Želírované mléko	
Krájení tvarohu	Tvaroh	Syrovátka
Lisování částic tvarohu	Tvarovaný sýr	
Solný nálev	Slaný sýr	Solný nálev se sýrovými složkami
Zrání	Zralý sýr	

## 2.2 Koncentrace a separace složek mléka (bílkovin, tuků a sacharidů)

Kravné mléko je jedním z hlavních zdrojů bílkovin pro člověka. Obsahuje cca 3,2 % (hm.) bílkovin, 3,4 % tuku, 4,9 % laktózy a 0,7 % popela ve vodě. Hodnoty se mohou lišit díky zdroji mléka. Mléčné bílkoviny můžeme dělit na dvě kategorie podle chemického složení a fyzikálních vlastností: kaseinové bílkoviny a syrovátkové bílkoviny. Kaseinové bílkoviny obsahují fosfor a koaguluji při pH 4,6, což je izoelektrický bod bílkovin. Syrovátkové bílkoviny neobsahují fosfor a zůstávají rozpustné při pH 4,6. Kaseinové bílkoviny se využívají na výrobu sýrů. Pokud do mléka přidáme syřidlo nebo kyselinu, kaseinové bílkoviny srazí a vznikne pevná sýřenina a roztok, který obsahuje syrovátkové bílkoviny a laktózu. Syrovátka se následně využívá v plné řadě výrobků: kojenecká výživa, potravinové doplňky, energetické tyčinky a sportovní nápoje [9].

Membránové separace představují alternativní způsob pro zpracování syrovátkových bílkovin. Kaseinové bílkoviny jsou zachyceny na retentátové straně membrány (včetně  $\beta$ -laktoglobulinu,  $\alpha$ -laktalbuminu a hovězího sérového albuminu (BSA)) a syrovátkové bílkoviny procházejí membránou. Nativní syrovátkové bílkoviny se získávají odlišným

postupem a jejich složení je rozdílné od tradičních syrovátkových bílkovin. Proces MF u nativních syrovátkových proteinů zajistí, že výsledný produkt neobsahuje kasein a jen minimum tuku. Díky MF nedochází k žádné fyzikální a ani chemické změně bílkovin. Rozpustné sérové bílkoviny, které jsme získali na straně permeátu, mají stejné pH jako kravské mléko. Na rozdíl od tradiční syrovátky, která je kyselá. Sérové bílkoviny mají také vyšší výživovou hodnotu než syrovátka. Důvodem je odlišné aminokyselinové složení [9].

Separace kaseinových a sérových bílkovin pomocí mikrofiltrace je založena na fyzikálních a chemických vlastnostech obou typů proteinů. V tabulce č. 2 jsou uvedeny složení a molekulová hmotnost hlavních kaseinových a sérových bílkovin v mléce. Většina kaseinových proteinů má relativně nízkou molekulovou hmotnost, proto cca 95 % kaseinu v mléce je ve formě suspendovaných koloidních částic (kaseinových micel). Micely jsou kulovitěho tvaru s průměrem 50-600 nm. S touto velikostí jsou kaseinové micely mnohonásobně větší než syrovátkové bílkoviny. Proto jsou membránou snadno zadrženy a ostatní bílkoviny procházejí [9].

Tabulka 4: Složení a molekulová hmotnost hlavních mléčných bílkovin

Bílkoviny	Koncentrace [g/l]	Molekulární hmotnost [Da]
<b><math>\alpha_{S1}</math>-KASEIN</b>	10,0	24 000
<b><math>\alpha_{S2}</math>-KASEIN</b>	2,6	25 000
<b><math>\beta</math>-KASEIN</b>	9,3	24 000
<b>K-KASEIN</b>	3,3	19 000
<b><math>\gamma</math>-KASEIN</b>	0,8	12 000 – 20 000
<b><math>\beta</math>-LAKTOGLOBULIN</b>	3,2	18 000
<b><math>\alpha</math>-LAKTALBUMIN</b>	1,2	14 000
<b>BSA</b>	0,4	66 000
<b>IMUNOGLOBULINY</b>	0,7	150 000 – 900 000

Pro separaci kaseinu je lepším výchozím materiálem odtučněné mléko. Toto mléko vzniká odstraněním smetany (nebo tuku) z plnotučného mléka. Důvodem je, že kapičky tuku mnohem rychleji zanášejí membrány. Nejprve odtučněné mléko přivedeme do MF systému. Dojde k zahuštění odstředěného mléka na určitou redukci objemu. Část sérových bílkovin společně s laktózou přechází do permeátu, zatímco kaseinové bílkoviny zůstávají v retentátu. Můžeme zde mluvit o kontinuálním režimu procesu, kdy budou existovat dva výstupy: průtok permeátu a průtok retentátu. Do vstupního bočního proudu přidáme diafiltrační vodu, která zabrání zvýšení koncentrace během filtrace. Posledním krokem je spojení obou permeátů a k následnému zpracování [9].

Membrána tukových částic mléka (MFGM – Milk Fat Globule Membrane) je součástí kravského mléka. To obsahuje mléčný tuk, který je rozptýlen ve formě drobných kapiček. Každá kapička je obalena tenkou vrstvou (membránou), která je složena z velkého množství bioaktivních látek. MFGM jsou zajímavou složkou především díky své výživové hodnotě a funkčním vlastnostem. Bylo zjištěno, že MF je velmi efektivní metodou pro separaci tukových globulí mléka, což vede ke zvýšené koncentraci fragmentů MFGM v sušině podmásli a tím se stává vhodnější pro průmyslové využití. Hlavní překážkou frakcionace byla podobnost velikosti micel kaseinu a fragmentů MFGM. Membránová filtrace umožňuje oddělení bílkovin ze smetany před výrobou másla pro efektivnější využití surovin [14].

Systémy membránové separace mléka jsou využívány mlékárenským průmyslem pro frakcionaci mléčných bílkovin a odstranění mikroorganismů. MF lze aplikovat na separaci mléčného tuku zatím v omezeném rozsahu. Důvodem je vliv mléčného tuku na zanášení membrán. Zanášení souvisí s ukládáním vrstvy na povrchu membrány a následným zužováním pórů membrány, což negativně ovlivňuje filtrační výkon snížením toku. Koncentrační polarizace neboli vytváření husté, multikomponentní vrstvy na stěnách filtrační membrány, zůstává jedním z nejvýznamnějších problémů při tlakové membránové filtraci. Jedním způsobem, jak zabránit ukládání částic a minimalizovat zanášení, je použití vysokých rychlostí příčného toku. Dále může být výkon MF ovlivněn transmembránovým tlakem (TMP). Zanášení membrány lze předcházet snížením tlaku a koncentrací podávaného materiálu a v případě MF s mlékem snížením viskozity podávaného materiálu (např. provozní teplota nad 50 °C) [14,27].

## 2.3 Odstraňování nežádoucích látek a kontaminantů z mléka

Nejvýznamnějším požadavkem na jakost syrového mléka je mikrobiální čistota. Má vliv nejen na trvanlivost, ale také na technologické vlastnosti surovin. Pokud chceme docílit odstranění nežádoucích látek z mléka, použijeme tepelné ošetření. Dle legislativy musí být veškeré mléko, které je zpracováváno v mlékárenském závodě tepelně ošetřeno. A v důsledku toho je pak zajištěna jeho zdravotní nezávadnost a trvanlivost. Dochází k tomu dvěma způsoby: pasterace (ohřev do 100 °C) a sterilizace (ohřev nad 100 °C). Mléko se stává vhodným prostředím pro růst mikroorganismů a podléhá snadno zkáze díky svému složení (hodně vody a živin). Důležitým požadavkem je vychlazení mléka na teplotu 4-8 °C nebo nižší, pokud není mléko do 2 h od nadojení sváženo k mlékárenskému ošetření. Během přepravy mléka do podniku se musí hlídat teplota zchlazení mléka, která nemůže přesáhnout 10 °C. Veškeré výrobní zařízení je nutné opakovaně čistit a dezinfikovat. I zbytky mléka mohou být zdrojem častého výskytu mikroorganismů (např. koliformní bakterie). Kontaminace z ovzduší se často neděje, ale i tak může dojít ke kontaminaci plísněmi nebo kvasinkami. U obchodníků a spotřebitelů je velmi důležité, aby bylo dodrženo nízké skladovací teploty, aby nedocházelo k pomnožení mikroorganismů. Aby se co nejvíce eliminovala rizika ze syrového mléka je důležitá kontrola zdravotního stavu dojnice, důsledná hygiena dojení, ustájení dojnice a dezinfekce veškerého zařízení, s kterým přichází mléko do kontaktu [16,17].

Jediným bezpečným způsobem, jak zaručit zdravotní nezávadnost mléka, je jeho vhodné tepelné ošetření pasterizací (= pasterací). Jejím úkolem je zničení vegetativních forem patogenní a toxigenní mikroflóry, devitalizace většiny ostatní mikroflóry a deaktivace části enzymů. Nejnovější technologie pasterace nám v dnešní době umožní, že nedochází ke změně sensorických vlastností. A zároveň dochází k velmi malým změnám biologických, fyzikálních a chemických vlastností. Legislativa rozumí pasterací záhřev do 100 °C. Předpisy v České republice nařizují veškeré mléko, které je určeno k lidské spotřebě, ošetřovat pasterizací. Mléko se ošetří na krátkodobý záhřev na teplotu 72 °C po dobu 15 sekund. Závěrem se dělá fosfatázový test, který musí vykazovat negativní reakci. Redukce mikroorganismů touto metodou je až na 95 až 99,9 %. Pasterizací dochází i k redukci technologicky nežádoucích skupin mikroorganismů jako psychotrofních a částečně termorezistentních bakterií. V současnosti je nejznámější deskový průtočný pastér. Proces pasterizace je velmi často v dnešní moderní době řízen plně automaticky [17,18].

Dost často se využívá tzv. krátkodobá vysoká pasterace. V ní dochází k zahřevu mléka na teplotu 85 °C po dobu cca 5–8 sekund. Můžeme využít i krátkodobou šetrnou pasteraci, kdy se mléko zahřívá na teplotu 72–74 °C po dobu 30–40 sekund. Tento druh se používá při zpracování mléka na sýry. Třetím typem je dlouhodobá pasterace, která se využívá především u tvrdých sýrů. Dochází zde k zahřevu mléka na teplotu 63–65 °C po dobu minimálně 20–30 minut. Nejnovějším způsobem tepelného ošetření mléka je tzv. ESL zahřev. Využívá se teplota od 85 °C do 129 °C v kombinaci s nižším časem (0,2 – 2 sekundy). Takto ošetřené mléko si zachovává původní vůni, chuť a neporušenou výživovou hodnotu [16,17].

Pasteraci mléka přežijí jen sporotvorné MO a některé termorezistentní bakterie. Dochází k inaktivaci enzymů, čehož se využívá k průkazu pasterace (důkaz inaktivace enzymu fosfatázy – šetrná pasterace a laktoperoxidázy – vysoká pasterace. Některé enzymy jsou inaktivovány jen částečně (mikrobiální enzymy psychotrofních mikroorganismů). Denaturace syrovátkových bílkovin při pasteraci nastává do 15 %. Chuť a vlastnosti mléka jsou ovlivněny minimálně. Pasterace může mít i některé negativní vlastnosti. Způsobuje zanedbatelné snížení thiaminu, vitamínu B<sub>12</sub> a vitamínu C. Nikdy však nebyl vědecky podložen negativní účinek na výživovou hodnotu jiných složek mléka. Mnoho studií nikdy neprokázalo v lidské výživě žádné výhody syrového mléka před mlékem pasterovaným [17,18].

Druhým neméně důležitým ošetřením je sterilace a ultra tepelné ošetření mléka. Prodloužit trvanlivost mléka z několika dnů (pasterace) na několik týdnů až měsíců má za důsledek sterilace mléka. Prodloužení trvanlivosti se dosáhne odstraněním téměř veškerých mikroorganismů v něm přítomných (tedy i spor). Značné rozšíření má způsob tzv. ultra tepelného ošetření (UHT). Principem je kontinuální průtokový zahřev mléka po velmi krátkou dobu. Lze dosáhnout zvýšení sterilizačního účinku a zároveň snížení nebezpečí narušení biologických a nutričních vlastností mléka. Takto ošetřené mléko u nás nazýváme „trvanlivé mléko“. Dochází k zahřívání mléka na vysokou teplotu (u mléka 137–150 °C, u smetany 140–150 °C) na velmi krátkou dobu, kdy dojde k odstranění většiny mikroorganismů včetně spor. Základním požadavkem je dosažení tzv. praktické sterility, která nám říká, že četnost spor musí být menší než 1 zárodek v 10 000 litrech mléka. Do mléka se v žádném případě nepřidávají jakékoliv konzervační látky. Jednou z podmínek dosažení dlouhé trvanlivosti UHT mléka je následné aseptické plnění do sterilního tzv. „Tetra Pak“ obalu [17].

Při UHT záhřevu dochází k mnohem výraznějším změnám než u pasterovaného mléka. Dochází k denaturaci bílkovin mléka. Nejedná se však o jakoukoliv závadu jejich výživové hodnoty. K žádným změnám nedochází ani u mléčného tuku. Velmi malá část mléčného tuku laktózy je částečně přeměněna na disacharid laktulózu. Tento disacharid má mnohem větší sladivost, proto je možné UHT mléko vnímat jako nasládlé. Díky Miliardovým reakcím je typické pro takto upravené mléko karamelová chuť a lehké zbarvení do světle hnědé. K marginálním ztrátám dochází u kyseliny octové, vitamínu B<sub>12</sub>, B<sub>1</sub>, B<sub>6</sub> a vitamínu A a C. Můžeme zde zmínit i několik faktorů na tepelnou odolnost termorezistentních mikroorganismů. Např. pH mléka, druh mikroorganismů, viskozita mléka nebo počet spor [17].

Odstraňování nežádoucích látek a kontaminantů z mléka je klíčovou aplikací membránových procesů v mlékárenském průmyslu. Procesy zahrnují zejména mikrofiltraci, ultrafiltraci a nanofiltraci, které umožňují účinné odstranění mikroorganismů, somatických buněk, endotoxinů a dalších nežádoucích složek. MF se využívá především k eliminaci bakterií a somatických buněk, čímž zvyšuje hygienu a bezpečnost mléka a prodlužuje jeho celkovou trvanlivost. Tento proces se často používá jako předúprava před dalšími technologiemi, což zlepšuje celkovou kvalitu a stabilitu mléčných produktů. Například studie provedená Mauboisem a Mocquotem (1975) ukázala, že mikrofiltrace může efektivně odstranit až 99 % bakterií z mléka [22].

UF a NF jsou dále používány pro odstranění nízkomolekulárních kontaminantů, (př. pesticidy, antibiotika a mykotoxiny). Procesy fungují na principu velikostní selektivity, kde UF zachytává větší molekuly, jako jsou bílkoviny, zatímco NF je schopna odstranit i velmi malé molekuly, což zahrnuje různé chemické kontaminanty a ionty těžkých kovů. Výzkumy ukazují, že NF je zvláště účinná při odstranění mikrobiologických a chemických kontaminantů, což zajišťuje vysokou kvalitu a bezpečnost mléčných výrobků. Implementace těchto pokročilých membránových technologií v mlékárenském průmyslu tak představuje důležitý krok ke zlepšení bezpečnosti potravin a ochrany zdraví spotřebitelů [22].

## **2.4 Zvýšení výtěžnosti při výrobě sýrů a tvarohů**

Sýr se vyrábí koagulací mléčného kaseinu. Velmi užitečný je vyšší obsah kaseinu v mléce. Díky obohacení kaseinem dojde ke zlepšení srážlivosti syřidla a tím pádem se optimalizuje proces syření. Syřenina je tedy mnohem pevnější a vede k získání menšího množství jemných částic v syrovátce. Využívá se zde stupeň MF. Odstředěné mléko je

cirkulováno podél MF membrány o průměru pórů 0,2  $\mu\text{m}$  (homogenní membrána  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Čímž vznikne permeát bohatý na sladkou syrovátku a retentát obohacený o roztok nativního micelárního fosfokaseinátu vápenatého (NCCP). Může být také označený jako MCC neboli micelární kaseinový koncentrát. Úprava tohoto retentátu se provádí čištěním pomocí diafiltrace. Velkou výhodou NCCP jsou excelentní syřidlové koagulační schopnosti. Doba koagulace roztoku NCCP (3 %) se zkrátí o 53 %. Příprava NCCP však vyžaduje speciální konstrukci membrán [7].

Můžeme využít i MF k zahušťování mléka při výrobě sýrů. Získá se retentát (koncentrát kaseinu), který se přidá do mléka, čímž se docílí zvýšení výtěžnosti sýrů a sníží se odcházející množství syrovátky. Tento postup je především zajímavý při výrobě čerstvých sýrů. Mikrofiltrační permeát je velmi zajímavým vedlejším produktem. Důvodem je, že membránou procházejí ve velké míře funkční frakce syrovátkových bílkovin. Jeho využití je např. do některých výrobků jako náhrada části odtučněného mléka. Tím se dá ušetřit 10–25 % podílu odtučněného mléka. Další úpravou, zahuštěním nebo UF permeátu lze možnosti jeho použití ještě více zvýšit [17].

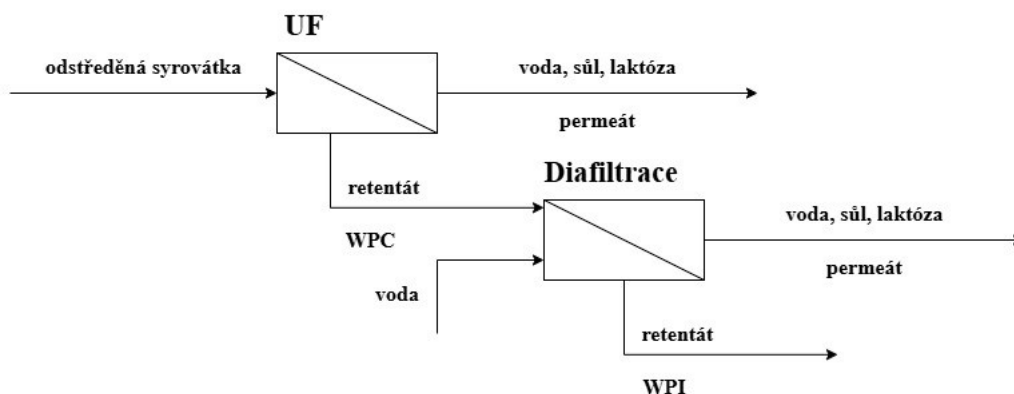
V některých zemích se používá syrovátka k výrobě produktů podobných sýru (např. ricotta). Sýrová syrovátka vznikne pomocí zahřívání směsi syrovátky a mléka při teplotách okolo 80–100 °C. Je možné buďto bez okyselení nebo s okyselením. Při teplotě okolo 85 °C dojde ke koagulaci sérové bílkoviny. Na konce celého procesu můžeme na povrchu získat malé vločky syřeniny. Nevýhodou je velmi vysoká spotřeba energie vzhledem k nízkému obsahu sušiny v syrovátce (6–7 %). Výtěžnost můžeme díky využití mléka zvýšit až na 12 %. Za zmínku stojí i výtěžnost bílkovin v konečných produktech, která se pohybuje okolo 30–40 %. Může dojít i ke skoro dvojnásobnému zvýšení na 78 % díky přidání vápenatých solí. Soli (dvojmocné kationty) mají za následek podporu agregace. Důvodem je odstínění záporných nábojů sérových proteinů. Ke zvýšení výtěžnosti je potřeba okyselení kyselinou mléčnou nebo citrónovou na požadované pH 5–6. Bylo zjištěno, že parametry procesu (koncentrace bílkovin a soli, teplota ohřevu, pH atd.) jsou velmi podstatnými faktory, které ovlivňují výtěžnost syrovátky [11].

## **2.5 Membránové procesy při zpracování syrovátky**

Při výrobě sýra vzniká syrovátka neboli tekutá frakce. Nejdůležitější složkou syrovátky jsou snadno stravitelné bílkoviny, vitamíny a minerální látky. Zároveň obsahuje minimální

množství tuku a energie. Nejdříve musí dojít k zahuštění syrovátky. Ta obsahuje okolo 94 % vody, a proto je velmi důležité provést zahušťování. K obvyklým postupům zahušťování syrovátky patří UF a RO. Na celkových vlastnostech mléka a použití technologií závisí složení syrovátky. Obsah sušiny se pohybuje okolo 5,5 až 6,5 %. V tomto případě tvoří laktóza cca 70-80 % sušiny syrovátky, 10 % bílkoviny, minerální látky, dusíkaté prvky, kyseliny, tuky a vitamíny rozpustné ve vodě. V dnešní době je syrovátka využívána jako obrovský zdroj bílkovin a využívá se např. při výrobě doplňků stravy. Využití syrovátky v dnešní moderní době patří jednoznačně k obrovskému trendu. Produkty dodávají vysokou výživovou hodnotu a velmi širokou paletu fyzikálně-chemických vlastností, které jsou velkou předností nově vyvíjených produktů. Získávají se nejrůznější inovace v sortimentu mléčných výrobků, dezertů, pomazánek, pekařských výrobků, nápojů atd. Je pravděpodobné, že se pro lidskou výživu využívá až 70 % vyrobené syrovátky. Dříve však byla považována za neužitečnou pro člověka a používala se např. jako krmivo pro zvířata. Prvním hlavním problémem je přítomnost tuku v syrovátce, který snižuje její funkční vlastnosti. Legislativa vymezuje pojem „syrovátka“ jako mléčný výrobek vznikající jako vedlejší produkt při výrobě sýrů, včetně tvarohů a kaseinu. Syrovátka nám vzniká při výrobě sýrů, kdy různé druhy nám dávají různou syrovátku. Můžeme ji rozdělit na dva typy. Prvním je sladká syrovátka (pH 6,0), která vzniká při výrobě polotvrdých a tvrdých sýrů (např. ementál, eidam, čedar). Druhým typem je kyselá syrovátka (pH 4,6), která vzniká při výrobě tvarohů a sýrů typu cottage nebo žervé. Zpracování tohoto typu syrovátky je mnohem obtížnější než zpracování sladké syrovátky [7,17].

Syrovátkové bílkoviny jsou důležitou složkou sladké a kyselé syrovátky. Ze syrovátkových bílkovin můžeme získat dva produkty: koncentrát syrovátkových bílkovin (Whey Protein Concentrate – WPC), což je koncentrovaný roztok bílkovin (80 %) a izolát syrovátkových bílkovin (WPI), který lze vyrobit oddělením laktózy a cukru z koncentráту syrovátkových bílkovin. WPC, který má 35 % bílkovin v sušině, je jak sušinou, tak i obsahem bílkovin velmi podobný odtučněnému mléku. K výrobě 1 litru WPC35 je potřeba 5,5 kg syrovátky. Můžeme vyrábět i WPC 50 nebo 60. K přípravě výroby mnohem více koncentrovanějších produktů musí být do procesu zařazena DF. Tím dojde k vymytí laktózy. Syrovátkových bílkovin můžeme využít jako stabilizátor do různých produktů (např. v množství 3 až 5 % do jogurtů). Díky vysoké schopnosti vázat vodu je třeba snížit podíl sušiny odtučněného mléka a případně dalších stabilizátorů. UF má velké využití pro výrobu sýrů, kde se jako retentát používaly koncentráty syrovátkových bílkovin [17,7].



Obrázek 13: Výroba WPC a WPI pomocí UF a diafiltrace z odstředěné syrovátky

Můžeme však použít i jiný postup pro redukci tuku ze syrovátky, kdy využijeme schopnost fosfolipidů agregovat se vazbou vápníku při mírném tepelném zpracování (8 min při 50 °C). Odtučněnou syrovátku lze získat pomocí MF s velikostí pórů 1,4 µm k oddělení vzniklé sraženiny. Dalším krokem odtučněné syrovátky je filtrace pomocí RO. Díky které se obsah bílkovin zkoncentruje na 18-27 % a odstraní se i nežádoucí látky. Po procesu RO dojde k získání přečištěné odstředěné syrovátky [7].

Retentát z RO, který jsme získali, můžeme využít k výrobě sušené syrovátky nebo k frakcionaci syrovátkových bílkovin. Za tímto účelem lze přečištěnou odstředěnou syrovátku (RO koncentrát) dále přečistit pomocí UF membrány s následnou diafiltrací. PO dokončení procesu UF se v retentátu získá WPC, které má více než 77 % obsahu bílkovin. UF se optimalizuje na určitý výkon v závislosti na požadované kvalitě koncentráту (např. WPC s 30-80 % celkových bílkovin v sušině). UF je selektivní frakcionační krok, při němž se používá tlak 10 barů a teplota 10–50 °C. UF nám může zajistit zahuštění 5 až 45krát. Tím získáme částice o molekulové hmotnosti 1 000 – 10 000. Filtrem prochází voda, soli, cukry a aminokyseliny. Oddělují se bílkoviny, polysacharidy, pevné a koloidní částice a bakterie. Při výrobě izolátů se UF velmi často zkombinuje s MF. Je potřeba předběžná úprava syrovátky, aby byla zajištěna co nejvyšší kvalita výsledného produktu. Syrovátka by měla obsahovat maximálně 0,06 % tuku. PH 5,9 je velmi důležité, protože jinak by docházelo k vysrážení fosforečnanu vápenatého, který by během půl hodiny zalepil membránu a muselo by být použito následné čištění kyselinou. Je možno získat i WPI v proudu retentátu diafiltračního procesu, který obsahuje více než 90 % bílkovin. V této fázi jsou oba permeátové proudy (nanofiltrovaný i diafiltrovaný) velmi cennými produkty díky vysoké koncentraci laktózy [7,17].

Můžeme získat i sušenou syrovátku. Tento druh má velmi vysoký podíl laktózy a kyseliny mléčné. Sušená syrovátka má krémově béžovou barvu, její chuť je lehce nasládlá a dobře sypká. Ve vlhkém prostředí však dochází k absorpci vlhkosti a v důsledku toho se vytváří hrudky. Stejně jako u mléka je dvoustupňová. Výroba je vcelku jednoduchá. Vyrábí se pomocí elektrodialýzy. Díky které získáme minerální látky z tekuté syrovátky za pomoci membránového procesu. Následně působením tepla a částečného vakua vznikne sušená syrovátka. Díky těmto postupům se zvýší obsah sušiny na 50 a více procent. Sušení se provádí rozprašováním nebo za pomoci bubnů. Za pomoci rozprašování získáme světle zabarvený produkt. Bubnové sušení je méně nákladný postup sušení. Pro pasteraci syrovátky se využívají nižší teploty (do 85 °C), krystalizace probíhá při teplotě 30–35 °C 2-8 hodin, kdy je cca 70 % laktózy ve formě malých krystalků [17].

NF se s velkou výhodou využívá k demineralizaci syrovátky. NF může být zajímavou alternativou k iontové výměně a elektrodialýze. Pokud jde o mírnou demineralizaci neboli snížení obsahu soli o max. 35 %. Díky využití diafiltrace je možné zvýšit úroveň demineralizace až na 45 %. Proces, který nejvíce uplatňujeme z elektromembránových procesů v mlékárenském průmyslu, je elektrodialýza, která se využívá k demineralizaci mléčné syrovátky (sladká, kyselá). Technologie nám může umožnit vysokou demineralizaci (cca 70 %, 90 %) všech typů syrovátky v rozdílně zahuštěných formách [10].

Velmi oblíbená je také výroba tzv. „ideální syrovátky“ systémem Pro-Frac. Permeát, který je získaný pomocí membrán přímo z mléka a je ideálním zdrojem pro získání vysoce kvalitní bílkovinných izolátů. Vedle toho se při procesu mléko obohacuje o složku kasein, což umožňuje optimalizaci výroby sýrů a vývoj nových ingrediencí do mléčných výrobků a nutraceutik. Pro-Frac je koncepce frakcionace mléčných bílkovin pomocí membrán. Na jedné straně se získá mléko, které je bohaté na kasein (retentát) a na druhé straně krystalicky čistý permeát obsahující syrovátkové bílkoviny. Celý systém je v principu založen na rozdílné velikosti kaseinových micel a molekul syrovátkových bílkovin. Výsledný permeát se označuje jako „ideální syrovátka“, která se od klasické syrovátky liší vyšší kvalitou a funkčními vlastnostmi. Získává se bez použití syřidla nebo bez tepelného ošetření. Ideální syrovátka se z hlediska čistoty řadí mezi prakticky sterilní, bez tuku, bez zbytků kaseinu, bez syřidla, bez startovací kultury a aditiv. Stala se tak ideálním zdrojem pro vysoce kvalitní bílkovinné izoláty. Nazýváme je jako „mléčné syrovátkové bílkovinné izoláty“ (MWPI) [17].

Součástí systému Pro-Frac je mikrofiltrační frakcionace při 50 °C. Na straně retentátu vzniká mléko, které je obohacené o kasein a na straně permeátu jsou čistě syrovátkové bílkoviny. Systém může být doplněn o diafiltraci a ultrafiltraci. Pro-Frac se tak stalo velmi oblíbeným řešením při výrobě většiny sýrů, v nichž je velký obsah syrovátkových bílkovin nevýhodný. Výsledné syrovátkové koncentráty a izoláty vyrobené systémem Pro-Frac mohou získat mnohem lepší funkční vlastnosti (např. gelotvornost, rozpustnost, vaznost vody, emulzifikace a tvorba pěny) [17].

Můžeme zde využít i membránovou destilaci (MD). Jedná se o membránový postup, který je založený na odpařování těkavého rozpouštědla. Hydrofobní membrána zajišťuje, že membránou projde jenom voda v parním stavu páry z teplejšího roztoku přecházejí přes membránu do prostoru s nižší teplotou. MD používá hydrofobní porézní membrány, které brání prostupu kapalin. A umožňují prostup pouze parní fáze. Výsledné sušení je velmi energeticky náročná operace v mlékárenském průmyslu. Zahušťování odstředěného mléka a syrovátky pomocí membránové destilace má velký potenciál. Důvodem je vykázání vysoké rejeckce (>99 %) všech mléčných složek a tlaků (<10 kPa) [13].

Schopnost MD pracovat při nízkých teplotách může být výhodná i pro mléčné složky citlivé na teplo, když to porovnáme s odpařováním. Důvodem je, že membránou prochází pouze pára, což umožňuje membránové destilaci produkovat vodu vysoké čistoty, aniž by byla zásadně ovlivněna koncentrací vstupního proudu. V případě čištění a opakovaného využití vstupních vod je odpařovanou složkou právě voda. Cílem celého procesu je snížit objem (za koncentrování) znečištění a/nebo získání vody, která je vhodná pro recirkulaci. Výkonnost RO je naproti tomu přímo ovlivněna koncentrací, pokud jde o tok i retenci. Voda, která vzniká při běžném odpařování je velmi často kontaminovaná. Pára může nést malé kapičky kapaliny, které dost často obsahují kontaminanty. MD má mnohem větší plochu pro odpařování. Uzavřený přívodní kanál vede k rychlostem kapaliny, které lze udržet bez povrchových nestabilit [13].

## **2.6 Zpracování odpadních vod v mlékárenství**

Potravinářský průmysl je odvětví, kde se spotřebovává největší množství vody a produkuje vysoce znečištěné odpadní vody. Ta je využívána jako procesní voda, voda pro chlazení/ohřev a voda pro obecné účely využitá v různých stupních zpracování a výroby potravin. Důležité je sériové předčištění odpadních vod pro odstranění tuku a úpravy pH, anaerobní anebo aerobní biologické procesy pro snížení organického zatížení a živin a použití

membrán pro případy, kdy má být získaná voda znovu použita. Často se využívá aplikace cross-flow nanofiltrace jako třetího stupně úpravy vody v mlékárenství. Pro přípravu velmi čisté vody z před upravené znečištěné vody z mlékárenství se využívá reverzně osmotických spirálně vinutých modulů, čímž se snižuje vodivost a dochází k velmi výraznému poklesu organických látek. Ve zpracování odpadních vod v mlékárenství se dá využít i kombinace srážení, UF, NF a fermentačního procesu pro recyklaci vody a získání bílkovin a kyseliny mléčné. Syrovátkové bílkoviny však i přesto v omezené míře způsobují zanášení PES membrán [15,26].

Sladká syrovátka (Sweet Condensed Whey – SCW) je vedlejším produktem při výrobě sýrů a tvarohů, kterou většinou nelze zužitkovat. SCW je odpadní voda při výrobě sýřeniny, která obsahuje mnoho organických látek, má vysoký obsah laktózy a je velmi bohatá na minerální soli (NaCl), vitamíny a volné aminokyseliny. Jako odpadní voda významně přispívá k negativnímu dopadu na životní prostředí. Provoz NF může mnohokrát snížit organické zatížení odpadních vod a zároveň přispět ke zhodnocení vedlejších produktů výroby sýra a tvarohu. Např. v současné době většina výroben sýrů „Serpa“ (sýr z ovčího mléka), které zpracovávají SCW jako běžný odpad se mísí s odpadními vodami z domácností a jinými méně znečišťujícími odpadními vodami bez žádného procesu čištění. Tím pádem jsou odpadní vody z výroby sýrů silně znečišťujícími odpadními vodami [12].

NF je možnou ekonomickou variantou při zpracování SCW. NF membrány mají vysokou propustnost monovalentních solí (NaCl a KCl), ale nízkou propustnost pro dvojmocné soli a velké organické sloučeniny, které jsou rozpuštěné v SCW. Provoz NF nám zpracovává kombinovaný přívod SCW a permeátu syrovátky UF. Důvodem je podobné kvalitativní složení obou proudů. Můžeme zde uvést dvě velké výhody, které zpracování pomocí NF nabízí. Hlavním je produkce čistých vod a zároveň snížení množství odpadních vod díky opětovnému použití části vody z procesu. Zadruhé je to výroba koncentráту laktózy, která se může potenciálně dále využít ve farmaceutickém a potravinářském průmyslu. Proces NF má velkou výhodu v tom, že současně koncentruje a demineralizuje syrovátku, což vede ke snížení celkových nákladů (zařízení, energie, ...) a hlavně k omezení odpadních vod [12].

### 3 VÝHODY A OMEZENÍ MEMBRÁNOVÝCH PROCESŮ

Začala bych pozitivně a tím jsou výhody využití membránových separačních procesů v potravinářském průmyslu, které jsou velmi značné. Membránové technologie jsou „čistou“ a částečně i energeticky úspornou alternativou k tradičním procesům. Jedná se o nízké provozní náklady, například v porovnání s tepelnými separačními technikami. Samotný proces probíhá v mírných podmínkách, a tím nedojde ke změně nutriční hodnoty a ani kvality samotné potraviny. Další výhodou je efektivní využití energie, nižší pracovní a provozní náklady, a navíc dochází k velmi jednoduché instalaci. Samotný proces probíhá bez využití přídavné látky. Dochází k úspěšné a efektivní separaci různých složek bez jakýkoliv vedlejších dopadů na samotnou kvalitu produktu (např. vůně, barva, obsah vitamínů). Membránové separace mají tedy velmi kvalitní dělicí schopnost, která se dosahuje při správném nastavení podmínek. Umožňují zvýšení efektivity procesů zpracování mléčných výrobků. Další velkou výhodou je kombinovatelnost s dalšími separacemi. Provoz je ekologičtější oproti starším metodám, které byly využívány v minulosti. Pomocí membránových technologií lze také dosáhnout zlepšení udržitelnosti výroby (např. snížením množství odpadů a obnovou a zhodnocením vedlejších produktů). Umožňuje recyklaci a znovupoužití vody a surovin v rámci výrobních procesů. Díky tomu dochází k minimalizaci odpadních vod a snižují tak spotřebu nových surovin, která přispívá k udržitelnému provozu mlékárenského zařízení. Důležité také je, že vedlejší produkty vznikající během procesu, můžeme využít dále ke zpracování v dalších výrobních procesech (např. bílkoviny, tuky nebo laktóza). Můžeme tedy říct, že membránové separace jsou nedílnou součástí technologických procesů, které poskytují nové produkty s unikátními vlastnostmi. Membrány jsou podstatné i při hledání alternativních zdrojů energie, protože jsou důležitou součástí palivových článků budoucnosti [1,3,7,8].

Provozní náklady jsou sice nižší, ale pořizovací náklady jsou poměrně vysoké (např. u velkokapacitních zařízeních a anorganických membrán). Další velkou nevýhodou je zanášení membrán, díky kterým dochází ke snížení jejich doby pracovního výkonu, tím zvýšení dalších nákladů. Můžeme tomuto problému předejít, a to pravidelným čištěním membrán, výběrem vhodné membrány a samotného navržení kvalitních provozních podmínek. Životnost membrán je i přesto za těchto podmínek omezená a dochází ke snižování efektivity procesu. Nevýhodou může být i u značně heterogenních materiálů problém separovat v jednom stupni [1,3].

## ZÁVĚR

V závěru bakalářské práce jsem dospěla k následujícím zjištěním ohledně tří stanovených cílů. Prvním cílem bylo analyzovat využití různých membránových procesů v mlékárenském průmyslu. Zjistila jsem, že mikrofiltrace, ultrafiltrace, nanofiltrace a reverzní osmóza hrají klíčovou roli při čištění a separaci mléka, koncentraci a separaci složek jako jsou bílkoviny, tuky a sacharidy, a také při odstraňování nežádoucích látek a kontaminantů. Tyto procesy umožňují efektivnější a hygieničtější výrobu mléčných produktů.

Druhým cílem bylo hodnotit efektivitu membránových procesů při zvyšování výtěžnosti mléčných produktů. Výsledky ukazují, že membránové procesy výrazně zvyšují výtěžnost při výrobě sýrů a tvarohů a jsou také efektivní při zpracování syrovátky, což přispívá k celkovému zvýšení efektivity výroby a snížení odpadů v mlékárenském průmyslu.

Třetím cílem bylo identifikovat výhody a omezení membránových procesů. Zjistila jsem, že mezi hlavní výhody patří technologická a ekonomická efektivita, zlepšená kvalita produktů a pozitivní environmentální dopady díky snížení odpadů. Na druhou stranu, omezení zahrnují vysoké počáteční investice, poměrně vysokou energetickou náročnost a potenciální problémy se zanášením membrán, které vyžadují pravidelnou údržbu a čištění.

## POUŽITÁ LITERATURA

1. MIKULÁŠEK, Petr; DOLEČEK, Petr; JIRÁNKOVÁ, Hana; KINČL, Jan; KOČIŘÍK, Milan; POSPÍŠIL, Petr a SCHAUER, Jan. *Tlakové membránové procesy*. 1st ed. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2013. ISBN: 978-80-7080-862-7.
2. PALATÝ, Zdeněk (ed.). *Membránové procesy*. 1st ed. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2012. ISBN: 978-80-7080-808-5.
3. KADLEC, Karel; KMÍNEK, Miloš; KADLEC, Pavel a kolektiv. *Měření a řízení v potravinářských a biotechnologických výrobcích: Technologie potravin*. 1st ed. Ostrava: KEY Publishing s.r.o., 2015. ISBN 978-80-7418-232-7.
4. KADLEC, Pavel; MELZOCH, Karel; VOLDŘICH, Michal a kolektiv. *Procesy a zařízení potravinářských a biotechnologických výrob. Technologie potravin*. 1st ed. Ostrava: KEY Publishing s.r.o., 2012. ISBN:978-80-7418-086-6.
5. JELÍNEK, Luděk a kol. *Desalinační a separační metody v úpravě vody*. 1st ed. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2009. ISBN: 978-80-7080-705-7.
6. CARDEW, Peter T. *Membrane Technologies. Membrane Processes – A Technology Guide*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1998, s. 20-40. ISBN 978-0854044542.
7. REIG, Mónica; VECINO, Xanel; CORTINA, Jóse Luis. *Use of Membrane Technologies in Dairy Industry: An Overview*. *Foods*. 2021, 10, 2768. DOI: <https://doi.org/10.3390/foods10112768>.
8. KADLEC, Pavel; MELZOCH, Karel; VOLDŘICH, Michal a kolektiv. *Procesy a zařízení v potravinářství a biotechnologiích. Technologie potravin*. 1st ed. Ostrava: KEY Publishing s.r.o., 2013. ISBN: 978-80-7418-163-4.
9. KANG, Hu a DICKSON, James H (ed.). *Membrane processing for dairy ingredient separation*. 1st ed. IFT Press series. Chichester, West Sussex, UK: IFT Press, 2015. ISBN: 978-1-118-590171.
10. NOVÁK, Luboš (ed.). *Elektromembránové procesy*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2014. ISBN 978-80-7080-865-8.
11. RIERA, Francesco; GONZÁLES, Pablo; MURO, Claudia. *Whey cheese: membrane technology to increase yields*. *Journal of Dairy Research*. 2016, 83 (1), 96-103. DOI: 10.1017/s0022029915000679.
12. MINHALMA, Miguel; MAGUEIJO, Vítor; QUEIROZ, P. Denise; NORBERTA DE PINHO, Maria. *Optimization of „Serpa“ cheese whey nanofiltration foreffluent*

- minimization and by-products recovery. *Journal of Environmental Management*. 2007, 82, 200-206. DOI: 10.1016/j.jenvman.2005.12.011.
13. HAUSMANN, Angela; SANCILOLO, Peter; VASILJEVIC, Todor; KULOZIK, Ulrich; DUKE, Mikel. Performance assessment of membrane distillation for skim milk and whey processing. *Journal of Dairy Science*. 2014, 97 (1), 56-71. DOI: 10.3168/jds.2013-7044.
  14. JUKKOLA, A.; PARTANEN, R.; ROJAS, O. J.; HEINO, A. Separation of milk fat globules via microfiltration: Effect of diafiltration media and opportunities for stream valorization. *Journal of Dairy Science*. 2016, 99 (11), 8644-8654. DOI: 10.3168/jds.2016-11422.
  15. HASSAN, Ashraf N.; NELSON, Brandon K. Invited review: Anaerobic fermentation of dairy food wastewater. *Journal of Dairy Science*. 2012, 95 (11), 6188-6203. DOI: 10.3168/jds.2012-5732.
  16. KADLEC, Pavel; MELZUCH, Karel; VOLDŘICH, Michal a kol. *Přehled tradičních potravinářských výroby: Technologie potravin*. 1st ed. Ostrava, 2012. ISBN:978-80-7418-145-0.
  17. ŠUSTOVÁ, Květoslava; SÝKORA, Vladimír. *Mlékárenské technologie*. 1st ed. Mendelova univerzita v Brně, 2013. ISBN: 978-80-7375-704-5.
  18. FORMAN, Ladislav a kolektiv. *Mlékárenské technologie II*. 1st ed. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 1996. ISBN: 80-7080-214-6.
  19. PEINEMANN, K. V.; PEREIRA NUNES, S., GIORNO L. (ed.) *Membranes for Food Applications: Membrane Technology*. 3th ed. Weinheim, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010. ISBN: 978-3-527-31482-9.
  20. STRAKOVÁ, Karolína; KOPÁČEK, Jiří. *Situační a výhledová zpráva: Mléko*. Ministerstvo zemědělství: Praha 1, 2022. ISBN: 978-80-7434-682-8.
  21. TAMINE, Adnan Y. (ed.) *Milk Processing and Quality Management*. 3th ed. Blackwell Publishing Ltd., 2009. ISBN: 978-1-405-14530-5.
  22. MAUBOIS, J. L.; MOCQUOT, G. Application of membrane ultrafiltration to the treatment of milk and dairy products. *Journal of Dairy Science*. 1975, 58 (7), 1001-1009. DOI: 10.3168/jds.S0022-0302(75)84642-3.
  23. CHEN, George Q.; GRAS, Sally L.; KENTISH, Sandra E. The application of forward osmosis to dairy processing. *Separation and Purification Technology*. 2020, 246, DOI: 10.1016/j.seppur.2020.116900.

24. KYTNEROVÁ. *KROHNE CZ*. Online. Brno: 2020. Dostupné z: <https://cz.krohne.com/cs/prumyslova-odvetvi/potravinarsky-prumysl/vyroba-cerstveho-mleka-smetany-potravinarskem-napojovem-prumyslu>. [cit. 2024-06-23].
25. CHARCOSSET, Catherine. Classical and Recent Applications of Membrane Processes in the Food Industry. *Springer science*. 2021, 13, 322-343. DOI: 10.1007/s12393-020-09262-9.
26. GARNIER, Céline; LAMELOISE, Marie-Laure; FARGUES, Claire. Water reuse in the food processing industries: A review on pressure-driven membrane processes as reconditioning treatments. *Journal of Food Engineering*. 2023, 344, 111-397. DOI: 10.1016/j.foofeng.2022.111397.
27. ÇINAR, Kadir. Membrane Filtration of Milk: Separation and Fractionation of Milk Proteins. *Journal of Innovative Science and Engineering*. 2022, 6 (1), 61-75. DOI: 10.38088/jise.951179.