

ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ ΤΕΙ ΚΑΛΑΜΑΤΑΣ

ΤΜΗΜΑ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΓΕΩΡΓΙΚΩΝ ΠΡΟΙΟΝΤΩΝ



ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**«Η ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΣΗ ΤΩΝ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ
ΣΤΗΝ ΓΑΛΑΚΤΟΚΟΜΙΑ»**

ΣΕΜΠΙΝ ΑΛΕΞΑΝΔΡΟΣ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΒΑΡΖΑΚΑΣ ΘΕΟΔΩΡΟΣ

ΚΑΛΑΜΑΤΑ, ΟΚΤΩΜΒΡΙΟΣ 2013

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. ΠΕΡΙΛΗΨΗ	3
1.1 SUMMARY	5
2. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	7
3. MEMBRANES	9
3.1 Ορισμός-Αρχή λειτουργίας των μεμβρανών	9
3.2 Γενικά χαρακτηριστικά των μεμβρανών	8
3.2.1 Βιομηχανικές εφαρμογές της τεχνολογίας των μεμβρανών	11
3.2.2 Κατηγορίες μεμβρανών	12
3.2.3 Υλικά Κατασκευής μεμβρανών	13
3.2.4 Τύποι βασικών μονάδων μεμβρανών	14
4. ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΑΠΟΔΟΣΗΣ MEMBRANΩΝ	16
5. Η ΧΡΗΣΗ MEMBRANΩΝ ΣΤΗΝ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ ΓΑΛΑΚΤΟΣ	19
5.1 Η χρήση μεμβρανών στην παραγωγή γαλακτοκομικών προϊόντων	19
5.1.1 Διεργασίες μεμβρανών	19
5.1.2 Η υπερδιήθηση	20
5.1.2.1 Πρωτεϊνική Ανάκτηση με Υπερδιήθηση	21
5.1.3 Η αντίστροφη ώσμωση	23
5.1.4 Η νανοδιήθηση	25
5.1.4.1 Μερική Απομεταλλοποίηση με Νανοδιήθηση	27
5.1.5 Η Μικροδιήθηση	28
5.1.5.4 Η εφαρμογή της μικροδιήθησης στην βιομηχανία γάλακτος	31
5.1.5.5 Σύγκριση μεμβρανών υπερδιήθησης-μικροδιήθησης	32

5.2 Απομάκρυνση των βακτηρίων και σωματικών κυττάρων του γάλακτος.....	33
5.3 Επιλεκτικός διαχωρισμός των μικκυλίων των καζεϊνών.....	35
5.4 Επιλεκτική κλασμάτωση των λιποσφαιρίων του γάλακτος.....	36
5.5 Απομάκρυνση του λίπους του τυρογάλακτος.....	37
5.6 Καθαρισμός της άλμης.....	37
5.7 Επίδραση στις μικροβιακές ζυμώσεις.....	38
5.8 Παραγωγή τυριών.....	40
5.9 Παραγωγή γιαουρτιού.....	42
5.10 Εφαρμογές της μικροδιήθησης στην βιομηχανία άλλων τροφίμων και ποτών.....	43
5.10.1 Τα προβλήματα της μικροδιήθησης.....	45
7. ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ.....	47
8. ΞΕΝΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	50
9. ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	54
10. ΙΣΤΟΣΕΛΙΔΕΣ.....	55

1. ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Ο ανθρώπινος οργανισμός χρειάζεται τρεις μερίδες γαλακτοκομικών την ημέρα. Το γάλα, το γιαούρτι και το τυρί είναι από τις πλουσιότερες πηγές πρόσληψης ασβεστίου, ενώ είναι συνυφασμένα με τα ην ύπαρξη του ανθρώπου. Αρχαία κείμενα που χρονολογούνται από το 1600 π.χ. τονίζουν τη σημασία τους στον ανθρώπινο οργανισμό. Ακόμη και ιστορικοί, όπως ο Ηρόδοτος, περιγράφουν στα κείμενά τους τη διαδικασία παραγωγής βουτύρου ή τη διαδικασία παραγωγής. Το γάλα, ο σημαντικότερος εκπρόσωπος και κύριο συστατικό των γαλακτοκομικών προϊόντων, είναι μία από τις πληρέστερες φυσικές τροφές που έχει ο άνθρωπος στη διάθεσή του. Είναι η πλέον ενδεδειγμένη για την περίοδο που ο οργανισμός αναπτύσσεται και αποτελεί την τροφή με τη μεγαλύτερη βιολογική σημασία για τον άνθρωπο, από την πρώτη κιόλας στιγμή της γέννησής του. Για να καταλάβει κανείς την αξία του αρκεί να σκεφτεί ότι αποτελεί τη μοναδική τροφή για το νεογέννητο τους πρώτους έξι μήνες της ζωής του. Δεν είναι τυχαίο λοιπόν που καταλαμβάνει σημαντική θέση στην καθημερινή διατροφή κάθε ανθρώπου και ιδιαίτερα των αθλούμενων και των παιδιών. Το γάλα είναι το μοναδικό τρόφιμο στη φύση που περιέχει την υψηλής σημασίας πρωτεΐνη, καζεΐνη. Τα πεπτίδια που προέρχονται από την καζεΐνη ενισχύουν τη φυσική άμυνα του οργανισμού, ρυθμίζουν την πίεση του αίματος, βοηθούν στην αντιμετώπιση του στρες και έχουν καταπραϊντικές ιδιότητες. Επίσης περιέχει μείγμα πρωτεϊνών υψηλής βιολογικής αξίας, απαραίτητα αμινοξέα και σημαντικές ποσότητες ανόργανων αλάτων, όπως ο φώσφορος και το ασβέστιο που αποτελούν δομικά υλικά για τον σκελετό. Το γιαούρτι είναι εύπεπτη, ελαφριά και θρεπτική τροφή, ιδανική για όλες τις ηλικίες. Διαθέτει όλα τα θρεπτικά συστατικά του γάλακτος αλλά επειδή είναι σε συμπυκνωμένη μορφή περιέχει περισσότερο ασβέστιο και πρωτεΐνες. Επιπλέον, το γαλακτικό οξύ που υπάρχει στη σύστασή του έχει αντισηπτικές ιδιότητες για το πεπτικό σύστημα, εμποδίζοντας την ανάπτυξη επιβλαβών μικροοργανισμών. Οι μεταβολές που υφίσταται το γιαούρτι λόγω των ζυμώσεων το καθιστούν πλήρως αφομοιώσιμο από τον οργανισμό (οι πρωτεΐνες που περιέχει είναι αφομοιώσιμες σε ποσοστό 93%!) και αποτελεί μια καλή εναλλακτική λύση παροχής ασβεστίου σε περίπτωση στομαχικών προβλημάτων όπως π.χ. γι' αυτούς που παρουσιάζουν δυσανεξία στη λακτόζη. Το γιαούρτι με χαμηλά λιπαρά χάρη στα συστατικά του, όπως πρωτεΐνες, κάλιο, ασβέστιο, βιταμίνη D, παίζει σημαντικό ρόλο και στην

αύξηση και την ανθεκτικότητα της μυϊκής μάζας κάτι που το κάνει ιδιαίτερα χρήσιμο στους αθλούμενους. Σημαντικό είναι επίσης ότι αποτελεί από μόνο του ένα πλήρες γεύμα που μπορεί κάλλιστα να αντικαταστήσει ένα από τα δύο ενδιάμεσα γεύματα ιδιαίτερα σε περιπτώσεις ενός διατροφικού προγράμματος για μείωση βάρους, ενώ η απαλή και δροσιστική γεύση του το κάνει ιδιαίτερα ευχάριστο στα παιδιά. Τα τελευταία χρόνια στη βιομηχανία τροφίμων βιομηχανία γάλακτος γίνεται εφαρμογή μεμβρανών για τη διήθηση συστατικών των τροφίμων. Ανάλογα με το είδος των μεμβρανών, το μέγεθος των πόρων των μεμβρανών, την ασκούμενη πίεση και το είδος των σωματιδίων που έχουμε και τις ανάλογες διηθήσεις που είναι οι εξής: αντίστροφη ώσμωση (Reverse Osmosis, RO), νανοδιήθηση (Nanofiltration, NF), υπερδιήθηση (Ultrafiltration, UF) και η μικροδιήθηση (Microfiltration, MF). Η υπερδιήθηση βρίσκει μεγάλη εφαρμογή κατά την παρασκευή γιαουρτιού, στο άπαχο γάλα και τυρόγαλα και για την παρασκευή φρέσκων τυριών και τυριών άλμης διότι οδηγεί σε αύξηση στην απόδοση του παραγόμενου τυριού. Η επεξεργασία της αντίστροφης ώσμωσης βρίσκει εφαρμογή κυρίως στο άπαχο γάλα, τυρόγαλα και σε υγρά απόβλητα υψηλού ρυπαντικού φορτίου με σκοπό την συμπύκνωσή τους. Η νανοδιήθηση βρίσκει εφαρμογή στην μερική αφαλάτωση και συμπύκνωση του ορού του γάλακτος με αποτέλεσμα την κατακράτηση μεγάλων ποσοτήτων λακτόζης, ενώ μπορεί να χρησιμοποιηθεί και από τη βιομηχανία παρασκευής γιαουρτιού για παρασκευή γιαουρτιού με λιγότερη λακτόζη. Οι βασικές εφαρμογές της μικροδιήθησης στην βιομηχανία γάλακτος είναι: η απομάκρυνση των βακτηρίων και των σωματικών κυττάρων από το γάλα, ο επιλεκτικός διαχωρισμός των μικκυλίων των καζεϊνών από τις πρωτεΐνες ορού στο άπαχο γάλα, η επιλεκτική κλασμάτωση των λιποσφαιρίων του γάλακτος, η απολίπανση του τυρογάλακτος, ο καθαρισμός της άλμης, η ζύμωση υγρών θρεπτικών υλικών και η παραγωγή τυριών και γιαουρτιού.

1.1 SUMMARY

The human body needs three servings of dairy a day . Milk, yogurt and cheese are among the richest sources of calcium intake and is not inherent in the existence of man. Ancient texts dating from 1600 BC emphasize their importance in the human body. Even historians like Herodotus , Thu rigrafoun their texts butter production process or production process. Milk, the most important representative and main ingredient of dairy products , is one of the most complete natural foods that man has at his disposal. Is the most appropriate for the period that the body grows and is the food with the highest biological significance to humans, from the first moment of his birth. To understand its value enough to think that is the only food for the newborn in the first six months of life . It is no coincidence therefore that occupies an important place in the daily diet of every human being , especially of athletes and children. The milk is unique in nature foodstuff containing the high importance protein, casein. Peptides derived from casein enhance the body's natural defenses, regulate blood pressure, help in dealing with stress and have a calming idiotites.Episis mixture contains high quality protein, essential amino acids and significant quantities of minerals, such as phosphorus and calcium which are structural materials for the frame. Yogurt is digestible, light and nutritious food, perfect for all ages. It has all the nutrients of milk but because it is in concentrated form contains more calcium and protein. Moreover, the lactic acid present in the composition has antiseptic properties to the digestive system, preventing the growth of harmful microorganisms. The changes there yogurt because of fermentations make fully absorbed by the body (the proteins it contains are gobbled up 93%) And is a good alternative to provide calcium if stomach problems such as for those who are intolerant to lactose. To low fat yoghurt thanks to ingredients like protein, potassium, calcium, vitamin D, plays an important role in the growth and strength of muscle mass which makes it particularly useful to athletes. it is also important that in itself is a complete meal that may well replace one of the two intermediate meals especially in cases of a dietary program for weight reduction while the gentle and refreshing flavor makes it particularly pleasing to children in recent years in food industry application is milk membranes for filtering food ingredients. Depending on the type of membrane, the pore size of the membrane the pressure applied and the kind of particles that have similar infiltrates and which are:Reverse osmosis (Reverse Osmosis, RO), nanofiltration (Nanofiltration, NF), ultrafiltration (Ultrafiltration, UF) and microfiltration (Microfiltration, MF). Ultrafiltration finds wide application in the manufacture of yogurt , skim milk and the whey and the manufacture of fresh cheeses and cheese brine because it leads to increase in the yield of the produced cheese. The process of reverse osmosis is applied mainly in skim milk, whey and wastewater with high pollutant load to condensation. The nanofiltration is applied to a partial desalting and concentrating whey resulting in the retention of large amounts of lactose, and can be used by the industry for manufacturing yoghurt yogurt with less lactose. The main applications of microfiltration in the dairy industry are: the removal of bacteria and somatic cells of the milk, the selective separation of casein micelles from serum proteins in skim milk,

the selective fractionation of the liposomes of the milk, the defatting of whey the purification of the brine, the fermentation liquid nutrient materials and the production of cheese and yoghurt .

2. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα γαλακτοκομικά προϊόντα είναι από τα σημαντικότερα τμήματα του κλάδου τροφίμων. Βρίσκονται στην δεύτερη θέση μετά το κρέας και τα αλλαντικά. Οι πρωταγωνιστές του κλάδου είναι και από τις σημαντικότερες Ελληνικές βιομηχανικές επιχειρήσεις. Η Ελληνική αγορά γαλακτοκομικών προϊόντων παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Η κατανάλωσή τους παρουσιάζει σταθερή αύξηση, η εγχώρια βιομηχανία έχει αναβαθμιστεί σημαντικά, ενώ η ένταξη μας στην Ε.Ε θέτει σημαντικούς περιορισμούς στην παραγωγή της βασικής πρώτης ύλης(αγελαδινό γάλα). Ιστορικά, η εγχώρια παραγωγή χαρακτηρίζεται από μεγάλο αριθμό μικρών μονάδων που δραστηριοποιούνται σε τοπικό επίπεδο. Οι διασπορά αυτή χαρακτηρίζει τόσο την παραγωγή πρώτης ύλης όσο και τα παρασκευάσματά της. Αντιθέτως, τα τελευταία χρόνια παρατηρείται τάσεις συγκέντρωσης σας μονάδες επεξεργασίας(γαλακτοκομία). Έχουν γίνει σημαντικές επενδύσεις στις μονάδες αυτές που επιτρέπουν την παραγωγή γαλακτοκομικών προϊόντων με σταθερή ποιότητα και γεύση. Η διαφημιστική υποστήριξη των προϊόντων είναι ένας παράγοντας που κατευθύνει την ζήτηση γαλακτοκομικών προς συγκεκριμένα εμπορικά σήματα της αγοράς. Μεγάλες εταιρίες δαπανούν σημαντικά ποσά με την διαφήμισή τους, με σκοπό τον επηρεασμό των τελικών καταναλωτών. Το σύνολο της διαφημιστικής δαπάνης κατά το 2009 ανήλθε σε 810.929 χιλ. Ευρώ. Το μεγαλύτερο μερίδιο αναλογεί στο γάλα(45,7%), ενώ ακολουθούν η γιαούρτη και το παγωτό με 22%. Η ζήτηση και η κατανάλωση αυτών των προϊόντων μπορούν να επηρεαστούν και από δημογραφικούς παράγοντες, το μέγεθος και την σύνθεση του πληθυσμού καθώς και τον αριθμό των νοικοκυριών. Η αύξηση του αριθμού των **νοικοκυριών, παρά την σταθερότητα του πληθυσμού, επηρεάζει θετικά την ζήτηση για είδη διατροφής και κατά συνέπεια και για γαλακτοκομικά προϊόντα.** Μία, ως επί το πλείστον αειφορική τεχνολογία για την επίτευξη διαχωρισμών, θεωρείται η τεχνολογία των μεμβρανών. Η τεχνολογία των μεμβρανών περιλαμβάνει διεργασίες ισόθερμες, οι οποίες κυρίως συντελούνται σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος αποφεύγοντας έτσι τις μετατροπές φάσεως ή τη χρήση χημικών ουσιών, όπως συμβαίνει με άλλες ανταγωνιστικές μεθόδους. Παραδείγματα διαχωρισμών που χρησιμοποιούν μεμβράνες είναι η διάλυση, η μικροδιήθηση, η αντίστροφη όσμωση, η ηλεκτροδιάλυση, η νανοδιήθηση, η διεξάτμιση και η υπερδιήθηση. Η τελευταία χρησιμοποιείται με μεγάλη επιτυχία στην αξιοποίηση του ορού του γάλακτος με την

παραγωγή συμπυκνωμάτων πολύτιμων πρωτεϊνών. Η μεμβράνη (membrane) είναι μια επιφάνεια (υμένας), πάχους 0,01 έως 0,2mm, η οποία όταν παρεμβληθεί μεταξύ δύο ρευστών με διαφορετική σύσταση επιτρέπει την επιλεκτική μεταφορά ορισμένων μορίων από το ένα ρευστό στο άλλο. Με βάση τη χημική τους σύσταση οι μεμβράνες διακρίνονται σε μεμβράνες οξικής κυτταρίνης, σε μεμβράνες πολυμερών και σε σύνθετες ή κεραμικές μεμβράνες ενώ όσον αφορά την διάταξη τους έχουμε α) την ελικοειδή, β) την δέσμη κοίλων ινών, και γ) τη πτυχωτή. Η συμπύκνωση με ημιπερατές μεμβράνες παρουσιάζει σημαντικά πλεονεκτήματα σε σχέση με την εξάτμιση. Το σπουδαιότερο πλεονέκτημα είναι η καλύτερη ποιότητα του συμπυκνωμένου προϊόντος επειδή α) οι θερμοκρασίες που εφαρμόζονται είναι πολύ χαμηλές, β) δεν συμβαίνει απώλεια πτητικών αρωματικών ουσιών, και γ) δεν παρατηρούνται μεταβολές στα θρεπτικά στοιχεία του προϊόντος. Επί πλέον με την εφαρμογή των ημιπερατών μεμβρανών οι απαιτήσεις σε ενέργεια είναι μειωμένες, το κόστος εργασίας χαμηλότερο και οι απαιτήσεις σε ωφέλιμο χώρο δαπέδου μικρότερες. Η τεχνολογία των μεμβρανών, η οποία τα τελευταία 30 χρόνια βρίσκει εφαρμογή στην βιομηχανία τροφίμων, αποτελεί μια συνεχώς αναπτυσσόμενη τεχνολογία που είναι αρκετά αποτελεσματική από άποψη κόστους και έχει την ιδιότητα του διαχωρισμού των συστατικών. Αρχικά, οι μεμβράνες έβρισκαν εφαρμογή μόνο για τον διαχωρισμό προϊόντων υψηλής ποιότητας, διότι είχαν πολύ υψηλό κόστος. Η πρώτη μεμβράνη κατασκευάστηκε το 1920 με κύριο υλικό κατασκευής την οξική κυτταρίνη και η χρήση της περιορίστηκε σε εργαστηριακό επίπεδο. Οι μεμβράνες διακρίνονται σε βιολογικές ή φυσικές και σε συνθετικές. Οι φυσικές μεμβράνες προέρχονται από βιολογικές πηγές, ενώ οι συνθετικές μπορεί να είναι από πολυμερή, μεταλλικές ή κεραμικές (Reif, 2006).

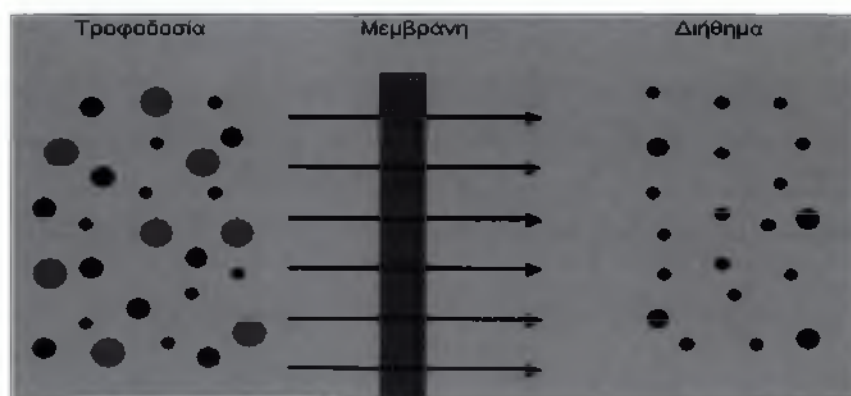
3. MEMBRANES

3.1. Ορισμός-Αρχή λειτουργίας των μεμβρανών

Η μεμβράνη αποτελεί τη βάση για μια διεργασία διαχωρισμού. Είναι ένα υλικό που επιτρέπει επιλεκτικά την διέοδο ενός ή περισσοτέρων συστατικών του διερχόμενου ρεύματος, ενώ παράλληλα δυσχεραίνει την διέλευση των υπολοίπων συστατικών του ρεύματος. Η διήθηση με χρήση μεμβράνης είναι μια τεχνική διήθησης κατά την οποία η μεμβράνη δρα ως εκλεκτικό εμπόδιο μεταξύ δύο φάσεων (Mulder,1997). Το ρεύμα που διαπερνάει τη μεμβράνη ονομάζεται διήθημα, ενώ το ρεύμα που κατακρατείται ονομάζεται συμπύκνωμα. Ο διαχωρισμός του διηθήματος από το συμπύκνωμα επιτυγχάνεται λόγω της διαφοράς πίεσης που αναπτύσσεται μεταξύ του ρεύματος τροφοδοσίας, στην είσοδο της μεμβράνης, και του διηθήματος στην έξοδο η οποία δίνει την ώθηση ώστε να υπάρξει ροή διαμέσου της μεμβράνης. Στην περίπτωση καθαρισμού υγρών αποβλήτων, η μεμβράνη θα διαχωρίσει τα στερεά συστατικά που περιέχονται στο υπό επεξεργασία υγρό απόβλητο και το επιθυμητό διήθημα θα είναι το νερό. Στις περισσότερες διεργασίες, η μεμβράνη συγκρατεί τα στερεά τα οποία είναι διαλυμένα ή βρίσκονται αιωρούμενα στο υγρό απόβλητο και «αφήνει» το απαλλαγμένο από στερεά σωματίδια διαυγές νερό να περάσει διαμέσου της.

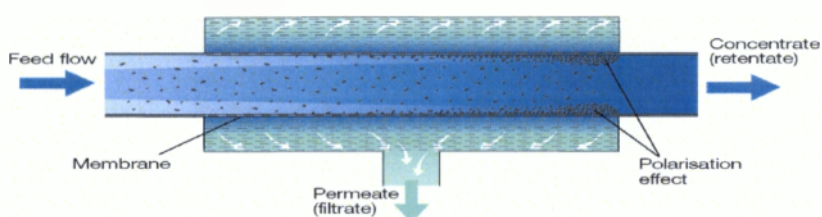
3.2 Γενικά χαρακτηριστικά των μεμβρανών

Η λειτουργία του συστήματος των μεμβρανών είναι παρόμοια με την συμπεριφορά ενός διαλύματος που περιορίζεται από ένα σύστημα ημιπερατής μεμβράνης, με αποτέλεσμα ορισμένα από τα συστατικά του διαλύματος να μπορέσουν να διαπεράσουν την μεμβράνη και άλλα όχι (Εικόνα 3.2).



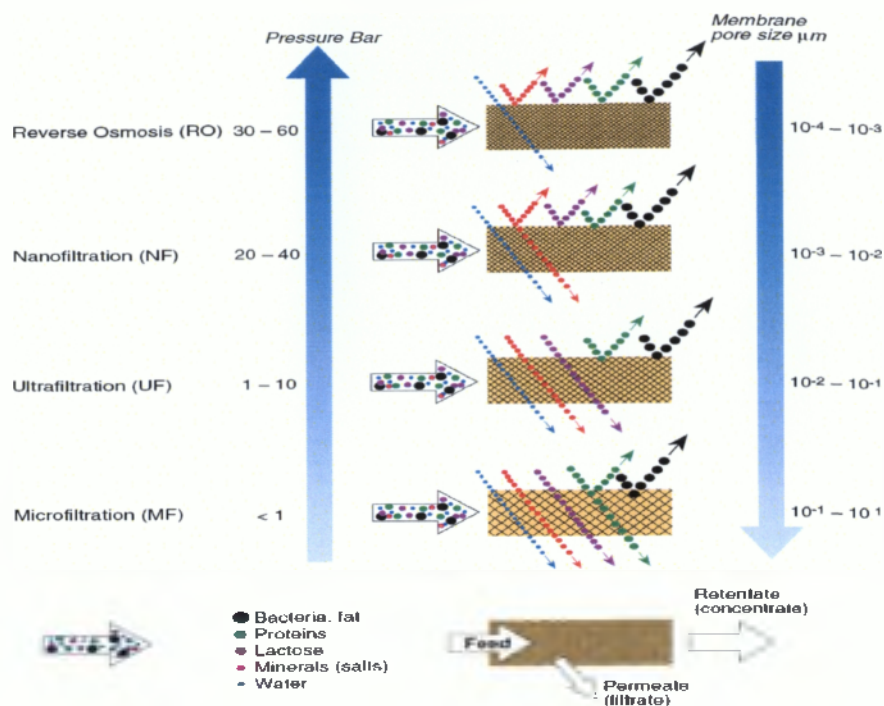
Εικόνα 3.2 Σχηματική απεικόνιση της λειτουργίας διαχωρισμού των μεμβρανών (Reif, 2006)

Η κινητήρια δύναμη για την παραπάνω λειτουργία μπορεί να είναι η εφαρμογή πίεσης, ανάλογα με το είδος των μεμβρανών που χρησιμοποιούνται και η διαφορά ηλεκτρικού δυναμικού. Στην τελευταία περίπτωση πρόκειται για την πιο πρόσφατη εφαρμογή, την ηλεκτροδιάλυση. Το υγρό που περνά από την μεμβράνη ονομάζεται διήθημα (permeate), ενώ το υγρό που δεν την διαπερνά ονομάζεται κατακράτημα ή συμπόκνωμα (retentate) (Walstra κ.ά., 1999). Η σχηματική απεικόνιση της ροής μέσα από ένα σύστημα μεμβρανών φαίνεται στη εικόνα 3.3.



Εικόνα 3.3 Σχηματική απεικόνιση της ροής μέσα από ένα σύστημα μεμβρανών (Bylund, 1995)

Ανάλογα με το είδος των μεμβρανών, το μέγεθος των πόρων των μεμβρανών, την ασκούμενη πίεση και το είδος των σωματιδίων που κατακρατούν (Εικόνα 3.4) έχουμε και τις ανάλογες διηθήσεις που είναι οι εξής: αντίστροφη ώσμωση (Reverse Osmosis, RO), νανοδιήθηση (Nanofiltration, NF), υπερδιήθηση (Ultrafiltration, UF), μικροδιήθηση (Microfiltration, MF) και η ηλεκτροδιάλυση. Όλες οι παραπάνω διηθήσεις βρίσκουν εφαρμογή στην βιομηχανία τροφίμων και στη γαλακτοκομία και θα περιγραφεί παρακάτω.



Εικόνα 3.4 Τα είδη των μεμβρανών (Bylund, 1995)

3.2.1 Βιομηχανικές εφαρμογές της τεχνολογίας των μεμβρανών

Η βιομηχανία τροφίμων με την κατ' εξοχή επιτυχημένη χρήση μεμβρανών είναι η γαλακτοκομία, σε βαθμό που να δικαιολογείται μίανποδιαίρεση των βιομηχανικών εφαρμογών των μεμβρανών στα τρόφιμα, γαλακτοκομικές και μη γαλακτοκομικές εφαρμογές. Ένα σπουδαίο υποπροϊόν της γαλακτοκομικής βιομηχανίας είναι το τυρόγαλο, το οποίο πριν μερικά χρόνια αποτελούσε σοβαρότατο πρόβλημα μόλυνσης για το περιβάλλον λόγω του υψηλού δείκτη BO D (Biological Oxygen Demand). Σήμερα γίνεται εκμετάλλευση του και αναμένονται και πολλές άλλες εφαρμογές του, στην παρασκευή παιδικών τροφών, διαιτητικών προϊόντων, κρεμών, γιαούρτης κ.τ.λ. Όπως είναι γνωστό ο ορός του γάλακτος, περιέχει πρωτεΐνες, όπως την α-λακταλμπουμίνη, τη β-λακτογλομπουλίνη τις γ-ιμμουνογλομπουλίνες, σάκχαρα (λακτόζη), λίπη και διάφορα άλατα. Η δανέζικη εταιρία DANSK PROTEIN A/S παράγει με τη βοήθεια μεμβρανών προϊόντα συμπύκνωσης των πρωτεϊνών που περιέχονται στον ορό σε διαφορετικές συγκεντρώσεις και φέρουν την ονομασία WPC (Whey Protein Concentrates). Για την παραγωγή του WPC 35, δηλαδή του προϊόντος με συγκέντρωση 35%, ο ορός του γάλακτος υποβάλλεται αρχικά σε

αντίστροφηόσμωση, έτσι ώστε ο όγκος του να μειωθεί στο μισό και επομένως η συγκέντρωση των πρωτεϊνών που περιέχει να διπλασιαστεί. Στο υπόλειμμα της αντίστροφης όσμωσης περιέχονται όμως η λακτόζη και το μεγαλύτερο μέρος των αλάτων, τα οποία σε επόμενο στάδιο, με υπερδιήθηση, διαχωρίζονται από τις πρωτεΐνες, οι οποίες παραμένουν κύρια στο υπόλειμμα. Ακολουθεί παραπέρα συμπύκνωση του τελευταίου με εξάτμιση και τελικά παραλαμβάνεται το πρωτεϊνικό προϊόν με μορφή σκόνης με ξήρανση. Οι πρωτεϊνικές συμπυκνώσεις μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε διάφορες εφαρμογές στα τρόφιμα, μιας και μπορούν να λειτουργήσουν σαν γαλακτωματοποιητές, σαν πηκνοματοποιητές, να λειτουργήσουν σαν θρεπτικά συμπληρώματα, ή να βελτιώσουν το ιξώδες του τροφίμου. Έχει υπολογισθεί ότι εάν 1% των μη αλκοολούχων ποτών που πωλούνται στις Ηνωμένες Πολιτείες ενισχυθεί στο 3% σε πρωτεϊνικό επίπεδο με την πρωτεϊνική συμπύκνωση ορού γάλακτος 35%, θα υπήρχε μια απαίτηση για 45 εκατομμύρια κιλά πρωτεϊνικής συμπύκνωσης ορού γάλακτος ετησίως. Εφαρμογές βρίσκουν επίσης οι πρωτεΐνες που παράγονται από το τυρόγαλο στη παραγωγή βρεφικών τροφών καθώς και η λακτόζη που προκύπτει μετά την αφαίρεση, με υπερδιήθηση, των πρωτεϊνών και του λίπους. Η λακτόζη υδρολύεται περαιτέρω ενζυμικώς προς μίγμα γλυκόζης-γαλακτόζης και χρησιμοποιείται για βελτίωση της γλυκαντικής ικανότητας ποτών (χρήση σε πορτοκαλάδες κ.λ.π.) Μη γαλακτοκομικές εφαρμογές της τεχνολογίας των μεμβρανών θα μπορούσαμε να αναφέρουμε την χρήση των μεμβρανών στην επεξεργασία του χυμού της τομάτας πριν την παραγωγή του τοματοπολιτού. Χρησιμοποιούνται μεμβράνες κυλινδρικής διαμόρφωσης και αυξάνουν την αρχική περιεκτικότητα στερεών του τοματοχυμού από 5% στο 8%. Ακολουθεί περαιτέρω επεξεργασία με εξάτμιση. Άλλη εμπορική επιτυχία της τεχνολογίας των μεμβρανών έχουμε στην διαύγαση της δεξτρόζης με μικροδιήθηση και στην προσυμπύκνωση της φρουκτόζης για την παραγωγή γλυκού σιροπιού με βάση το καλαμπόκι.

3.2.2 Κατηγορίες μεμβρανών

Η κατηγοριοποίηση των μεμβρανών μπορεί να γίνει βάσει τριών παραμέτρων:

- Του μεγέθους των πόρων της μεμβράνης ή των μορίων που
- απομακρύνονται καθώς το διαφορετικό μέγεθος των πόρων των

- μεμβρανών είναι αυτό που σε μεγάλο βαθμό καθορίζει ποιες ουσίες διαπερνούν τη μεμβράνη και ποιες συγκρατούνται και, επομένως,
- προσδιορίζει το είδος της διεργασίας που λαμβάνει χώρα.
- Του υλικού κατασκευής των μεμβρανών όπου είναι αυτό που καθορίζει
- τις ιδιότητες της μεμβράνης και τον τρόπο με τον οποίο αντιδρά όταν
- έρχεται σε επαφή με το τροφοδοτούμενο ρεύμα.
- Της διάταξης των ιών των μεμβρανών όπου έχουν κατασκευασθεί

διάφορες διατάξεις για τις μονάδες των μεμβρανών που εμφανίζουν ποικίλα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα.

3.2.3 Υλικά Κατασκευής Μεμβρανών

Το υλικό κατασκευής των μεμβρανών πρέπει να είναι τέτοιο ώστε να επιτρέπει τη διέλευση του διηθήματος με ικανοποιητικά γρήγορο ρυθμό και ταυτόχρονα να έχει υψηλή αντίσταση σε παραμορφώσεις που οφείλονται στη διαφορά πίεσης μεταξύ του τροφοδοτούμενου ρεύματος και του διηθήματος. Για αυτό το λόγο, οι μεμβράνες που έχουν πρακτική εφαρμογή είναι συνήθως συνθετικές μεμβράνες αλλά και κάποιες φυσικές όπως οι μεμβράνες κυτταρίνης (Seader & Henley, 1998). Στη μεγάλη πλειοψηφία τους, οι μεμβράνες είναι κατασκευασμένες από πολυμερή. Στα συστήματα MBR, οι περισσότερες μεμβράνες είναι κατασκευασμένες από πολυμερή, όμως υπάρχουν και εφαρμογές συστημάτων με μεταλλικές και κεραμικές μεμβράνες. Τη βασική επιδίωξη κατά την κατασκευή των μεμβρανών αποτελεί η δημιουργία των πόρων στη μεμβράνη με την απαιτούμενη ομοιομορφία και συχνότητα. Το κόστος παραγωγής των μεμβρανών εξαρτάται όχι μόνο από το κόστος της πρώτης ύλης αλλά και από την ευκολία με την οποία μπορούν να εισαχθούν πόροι του επιθυμητού μεγέθους και της επιθυμητής συχνότητας. Γενικά η παραγωγή μεμβρανών από πολυμερή είναι πολύ πιο οικονομική σε σύγκριση με την παραγωγή μεμβρανών από ανόργανα συστατικά (Baker, 2000). Τα κεραμικά υλικά έχουν περιορισμένες εφαρμογές στα συστήματα MBR, γιατί παρουσιάζουν αυξημένες απαιτήσεις σε ενέργεια καθώς χρησιμοποιούνται μόνο σε εξωτερικές διατάξεις, με αποτέλεσμα να απαιτείται ανακυκλοφορία της βιομάζας και υψηλή ταχύτητα σταυρωτής ροής ώστε να περιορισθεί η έμφραξη της μεμβράνης. Τα πλεονεκτήματά τους σε σύγκριση με τις

μεμβράνες από πολυμερή είναι ότι παρουσιάζουν μεγαλύτερη αντοχή στις πιέσεις και καλύτερη χημική σταθερότητα σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες χρήσιμα κυρίως στη βιοτεχνολογία και σε φαρμακευτικές εφαρμογές (Xu et al,2003).

3.2.4 Τύποι βασικών μονάδων μεμβρανών

Για την καλύτερη εκμετάλλευση των ιδιοτήτων των μεμβρανών αλλά και για τηναποδοτικότερη λειτουργία των εγκαταστάσεων που χρησιμοποιούνται, οι μεμβράνες παράγονται και διατίθενται στο εμπόριο σε διάφορες μορφές οι οποίες είναι (Γκέκας και Πρωιμάκη, 2002):

α. τύπου πλακών

β. ελικοειδής ή σπειροειδής

γ. σωληνοειδής

δ. υπό τη μορφή διάτρητων ινών

α) **τύπου πλακών**: αποτελείται από στρώματα μεμβρανών τα οποία χωρίζονται απόαυλακωμένα δομικά φύλλα. Στα κύρια πλεονεκτήματα περιλαμβάνονται ο εύκολος καθαρισμός και αντικατάσταση των μεμβρανών ενώ στα μειονεκτήματα η πολύ μικρή ενεργή επιφάνεια μεμβράνης ανά μονάδα όγκου διαχωριστή και το υψηλό αρχικό κόστος. Η ηλεκτροδιάλυση και οι ηλεκτροχημικές μεμβράνες χρησιμοποιούν μόνο αυτήν την διαμόρφωση.

β) **ελικοειδής ή σπειροειδής**: αποτελείται από ένα σάντουιτς 4 φύλλων τυλιγμένων γύρω από έναν κεντρικό πυρήνα ενός διάτρητου συλλεκτικού σωλήνα. Το ολικόσπειροειδές στοιχείο είναι τοποθετημένο εσωτερικά σε ένα μεταλλικό κέλυφος. Τουγγρό τροφοδοσίας ρέει κατά μήκος του σωλήνα. Το πέρασμα διασχίζει τη μεμβράνη, ρέει κατά μήκος της σπείρας στο κέντρο της διάταξης και μεταφέρεται στον κεντρικόσωλήνα. Αυτό παρέχει μια ρύθμιση εφαπτομενικής τροφοδοσίας. Τα πλεονεκτήματα περιλαμβάνουν την αυξημένη ενεργή επιφάνεια της μεμβράνης ανά μονάδα όγκου διαχωριστή και το σχετικά χαμηλότερο αρχικό κόστος. Τα μειονεκτήματα περιλαμβάνουν προβλήματα διαχείρισης των απορριπτόμενων.

γ) **σωληνοειδής:** Η ημιπερατή μεμβράνη εισάγεται στο εσωτερικό ή επικαλύπτει την επιφάνεια ενός σωληνοειδούς σωλήνα, ο οποίος έχει τέτοια κατασκευή που να αντιστέκεται στην εφαρμοζόμενη πίεση λειτουργίας. Αποτελείται από ένα σύνολο παράλληλων σωλήνων οι οποίοι βρίσκονται μέσα σε ένα μεγαλύτερο σωλήνα. Έχει εφαπτομενική τροφοδοσία και έξοδο του διηθήματος από τα πλάγια, οπότε το διήθημα συλλέγεται στον εξωτερικό σωλήνα ενώ το συμπύκνωμα περνά έξω από το άλλο άκρος των σωλήνων. Τα κύρια πλεονεκτήματα του σωληνοειδούς σχεδιασμού περιλαμβάνουν την τυρβώδη ροή (η οποία παρέχει καλή επαφή μεμβρανών/διαλύματος και αντοχή στο σχηματισμό πλακών), τον σχετικά εύκολο καθαρισμό, τον εύκολο χειρισμό των απορριπτόμενων στερεών και τη δυνατότητα αντικατάστασης σωλήνων που δεν λειτουργούν ενώ το υπόλοιπο σύστημα λειτουργεί. Τα μειονεκτήματα περιλαμβάνουν το υψηλό αρχικό κόστος, τη σχετικά μικρή επιφάνεια μεμβράνης ανά όγκο στοιχείου, τις υψηλές δαπάνες άντλησης, και τις περιορισμένες επιτεύξιμες συγκεντρώσεις.

δ) **υπό τη μορφή διάτρητων ινών:** Χιλιάδες λεπτοί σωλήνες είναι τοποθετημένοι εντός ενός σωληνοειδούς φύλλου σε δέσμη, το οποίο περιβάλλεται από ένα μεταλλικό κέλυφος. Γενικά, η τροφοδοσία υψηλής πίεσης μπαίνει στο κέλυφος πλευρικά από το ένα άκρο και βγαίνει από το άλλο. Οι κοίλες ίνες είναι κλειστές στο ένα άκρο της δέσμης των σωλήνων (σχήμα 6.7). Τα κύρια πλεονεκτήματα περιλαμβάνουν τη χαμηλή ενέργεια άντλησης, το μεγαλύτερο λόγο εμβαδού ανά μονάδα όγκου και τη δυνατότητα να επιτευχθούν υψηλές συγκεντρώσεις στο συμπύκνωμα. Τα μειονεκτήματα περιλαμβάνουν το εύθραυστο των ινών, την ανικανότητα διαχείρισης των ανακτημένων στερεών και τον δύσκολο καθαρισμό.

4. ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΑΠΟΔΟΣΗΣ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ

Υλικό κατασκευής: Οι μεμβράνες MF και UF μπορούν να κατασκευαστούν από μια ευρεία ποικιλία υλικών, όπως, φθοριούχα πολυβινυλιδίνη (PVDF), πολυακρυλονιτρίλιο (PAN), πολυπροπυλένιο (PP), πολυσουλφόνη (PS), ή άλλα πολυμερή, κάθε ένα από τα οποία έχει διαφορετικές ιδιότητες όσον αφορά το επιφανειακό φορτίο, το βαθμό υδροφοβικότητας, το pH, την αντοχή και την ευελιξία ενώ, οι μεμβράνες NF και RO κατασκευάζονται γενικά από κυτταρίνη άλατος οξικού οξέος ή πολυαμιδικά υλικά (και τα αντίστοιχα παράγωγά τους) με διάφορα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα συνδεδεμένα με το κάθε ένα υλικό (EPA, 2005).

Μοριακό Βάρος Διαλύματος: Οι μεμβράνες κατηγοριοποιούνται ανάλογα με το μοριακό βάρος των διαχωρισθέντων συστατικών, υποθετικά με το μοριακό βάρος του μικρότερου μορίου που δεν θα περάσει διαμέσου της μεμβράνης. Ωστόσο, λόγω ποικίλων αλληλεπιδράσεων, μια μεμβράνη δεν μπορεί να επιλεγεί αυστηρά μόνο με βάση το μοριακό βάρος. Οι ιδιότητες του υλικού από το οποίο είναι παρασκευασμένη η μεμβράνη και ειδικότερα το επιφανειακό φορτίο και η υδροφοβία του, παίζουν σημαντικό ρόλο στα χαρακτηριστικά απόρριψης ορισμένων συστατικών, καθώς οι μεμβράνες μπορούν να απομακρύνουν ρύπους και μέσω προσρόφησης. Το μέγιστο μοριακό βάρος που απορρίπτεται και το μέγεθος των πόρων της μεμβράνης επηρεάζουν σημαντικά την αποτελεσματικότητα της. Συμμετρία Μεμβρανών: Ένα χαρακτηριστικό που επηρεάζει την απόδοση όλων των μεμβρανών είναι η συμμετρία, μια ιδιότητα που περιγράφει το επίπεδο ομοιομορφίας σε όλη τη διατομή της μεμβράνης. Υπάρχουν τρεις τύποι κατασκευών που χρησιμοποιούνται συνήθως στην παραγωγή των μεμβρανών: συμμετρική, ασυμμετρική, και σύνθετη. Οι συμμετρικές μεμβράνες κατασκευάζονται από ένα ενιαίο (δηλ., ομοιογενές) υλικό, ενώ οι σύνθετες μεμβράνες χρησιμοποιούν διαφορετικά (δηλ., ετερογενή) υλικά. Οι ασυμμετρικές μεμβράνες μπορούν να είναι είτε ομοιογενείς είτε ετερογενείς. Σε μια συμμετρική μεμβράνη, η μεμβράνη είναι ομοιόμορφη σε πυκνότητα ή στη δομή των πόρων σε όλη τη διατομή, ενώ σε μια ασυμμετρική μεμβράνη υπάρχει μια αλλαγή στην πυκνότητα του υλικού των μεμβρανών δια μέσου της διατομικής περιοχής. Η κατασκευή των μεμβρανών NF και RO είναι συνήθως είτε ασυμμετρική είτε σύνθετη, ενώ οι περισσότερες μεμβράνες MF και UF είναι είτε συμμετρικές είτε ασυμμετρικές (EPA, 2005).

Θερμοκρασία: Επίσης σημαντική παράμετρος είναι και η θερμοκρασία. Χαμηλές θερμοκρασίες του υγρού απόβλητου, έχουν ως αποτέλεσμα να ελαττώνουν την πυκνότητα ροής σε οποιαδήποτε πίεση εφαρμογής, με επακόλουθο την αύξηση των λειτουργικών δαπανών επειδή απαιτείται μεγαλύτερη διαμεμβρανική πίεση για να διατηρηθεί σταθερή η ροή. Αντίθετα εάν η θερμοκρασία είναι πάρα πολύ υψηλή, η μεμβράνη μπορεί να λειώσει και να φθαρεί αμετάκλητα. Πυκνότητα Ροής: Μια από τις κρίσιμες παραμέτρους σχεδιασμού είναι η πυκνότητα ροής ή απλώς ροή και ορίζει την ποσότητα του περάσματος στη μονάδα του χρόνου και την επιφάνεια της μεμβράνης. Σχετίζεται με τη δρώσα δύναμη με ένα απλό μοντέλο αναλογίας : Ροή = Διαπερατότητα x Δρώσα Δύναμη ή Ροή περάσματος $J_w = \text{όγκος περάσματος (l}^3\text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}) \text{ επιφάνεια μεμβράνης} \cdot \text{χρόνο όπου εναλλακτικά μερικές φορές αντί της διαπερατότητας της μεμβράνης χρησιμοποιείται το αντίστροφο της αντίστασης, εφόσον ισχύει: Διαπερατότητα} = 1/\text{Αντίσταση}$ Εκτός από τη ροή του περάσματος που συνήθως εκφράζεται σε λίτρα ανά ώρα και ανά τετραγωνικό μέτρο επιφάνειας της μεμβράνης, ένας άλλος σημαντικός συντελεστής απόδοσης είναι ο συντελεστής συγκράτησης ή απόρριψης. Αποτελεί μία σχέση συγκεντρώσεων του συστατικού στο υπόλειμμα και στο πέρασμα και δίνεται ως ποσοστό επί τοις εκατό (Jeantet et al., 2000).

Φαινόμενο Fouling: Ένα σημαντικό εμπόδιο στην εφαρμογή της τεχνολογίας των μεμβρανών στην επεξεργασία του ορού γάλακτος είναι η πτώση της ροής διαπέρασης κατά τη διάρκεια λειτουργίας της μεμβράνης. Η πτώση της ροής διαπέρασης αποδίδεται στην πόλωση της συγκέντρωσης και το λέρωμα των μεμβρανών (fouling). Στην πόλωση της συγκέντρωσης η διαλυτή ουσία που απορρίπτεται από τη μεμβράνη επαυξάνεται στην επιφάνειά της σε μια συγκέντρωση CW. Ως αποτέλεσμα αυτής της επίδρασης στην επιφάνεια, η μεμβράνη υπόκειται σε μια υψηλότερη συγκέντρωση τροφοδοσίας με συνέπεια τη μειωμένη ροή καθώς επίσης και τη μειωμένη φαινομενική απόρριψη. Το λέρωμα είναι ένα φαινόμενο οριακού στρώματος, που προκαλείται ή που επιδεινώνεται από την πόλωση της συγκέντρωσης, κατά το οποίο οι διάλυτες ουσίες εναποτίθενται στην επιφάνεια της μεμβράνης και μειώνουν τη ροή και την επιλεκτικότητα των μεμβρανών. Η πόλωση της συγκέντρωσης προκαλεί μια γρήγορη πτώση στη ροή, συνήθως σε λιγότερο από ένα λεπτό, ενώ το fouling μια βαθμιαία, μακροπρόθεσμη εξασθένηση. Η ροή διαπέρασης μειώνεται από την αρχή της διήθησης, αρχικά πέφτοντας γρήγορα και αργότερα εξισορροπώντας σε ένα

ρυθμό που εξαρτάται από τη συγκέντρωση του μέσου, το MWCO της μεμβράνης και τις συνθήκες ροής συμπεριλαμβανομένων της εφαπτομενικής ταχύτητας και της διαμεμβρανικής πίεσης (Li et al., 2006). Τα δύο φαινόμενα πτώσης της ροής παρουσιάζονται στο σχήμα 6.8 (Jonsson & Tragbirdh, 1990). Η διατήρηση της ροής των μεμβρανών μπορεί να επιτευχθεί με :

ελαγιστοποίηση λερώματος: Η προεπεξεργασία μειώνει το φορτίο των στερεών που εφαρμόζεται στη μεμβράνη, επιτρέποντας τη χρήση μεγαλύτερης ροής, μειώνοντας έτσι την απαιτούμενη επιφάνεια της μεμβράνης. Εναλλακτικά, το μικρότερο φορτίο των στερεών επιτρέπει την εφαρμογή μικρότερης διαμεμβρανικής πίεσης, μειώνοντας το λειτουργικό κόστος. Επίσης, η προεπεξεργασία της τροφοδοσίας έχει ως πλεονέκτημα μακρύτερους χρόνους λειτουργίας μεταξύ των καθαρισμών. Οι συνηθέστερα χρησιμοποιημένες προγενέστερες επεξεργασίες είναι ο διαχωρισμός των μορίων του λίπους και της καζεΐνης, η παστερίωση και η ρύθμιση του pH.

αποφυγή πύκνωσης της συγκέντρωσης: Η πύκνωση της συγκέντρωσης εμφανίζεται όταν ένα στρώμα πύκνωσης των διατηρημένων διαλυτών ουσιών συσσωρεύεται στην επιφάνεια της μεμβράνης. Αυτό το στρώμα μπορεί πραγματικά να ελέγξει τη ροή. Οι θεραπείες περιλαμβάνουν μείωση της πίεσης και της συγκέντρωσης της τροφοδοσίας, αύξηση της ανατάραξης, έκπλυση με αντίστροφη ροή, ή περιστροφή της μεμβράνης. Το μικρό μέγεθος πόρων των μεμβρανών νανοδιήθησης και αντίστροφης ώσμωσης, τις καθιστούν ευάλωτες στην απόφραξη, σε αντίθεση με τις μεμβράνες χαμηλής πίεσης, που γενικά έχουν μεγαλύτερο μέγεθος πόρων. Η παρουσία ιόντων ασβεστίου μπορεί να φράζει τις μεμβράνες, όπως επίσης και η παρουσία οργανικών ενώσεων, σιδήρου και μαγγανίου. Στην εφαπτομενική διήθηση του ορού γάλακτος με τη χρήση οργανικών μεμβρανών, τα σημαντικότερα συστατικά που προκαλούν το λέρωμα είναι οι πρωτεΐνες του ορού, οι οποίες προσροφούνται στη μεμβράνη και μέσα στους πόρους. Τα μεταλλικά στοιχεία του ορού όπως το ασβέστιο και το φωσφορικό άλας προκαλούν σοβαρό λέρωμα, ειδικά στην περίπτωση του όξινου ορού, λόγω της παρουσίας υψηλότερου περιεχομένου αδιάλυτων αλάτων (Jeantet et al., 2000).

5. Η ΧΡΗΣΗ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ ΣΤΗΝ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ ΓΑΛΑΚΤΟΣ

5.1 Η χρήση μεμβρανών στην παραγωγή γαλακτοκομικών προϊόντων

Η ορολογία «Τεχνολογία Μεμβρανών» περιλαμβάνει συγκεντρωτικά όλες τις τεχνολογικές εφαρμογές στις οποίες χρησιμοποιούνται ημιπερατές μεμβράνες προκειμένου να επιτευχθεί διαχωρισμός ή κλασματοποίηση συστατικών σε ένα διάλυμα. Το στοιχείο που επιτυγχάνει το διαχωρισμό σε κάθε τέτοια διαδικασία είναι η ημιπερατή μεμβράνη, η οποία επιτρέπει επιλεκτικά σε κάποια είδη (μόρια, σωματίδια, μικροοργανισμούς) με συγκεκριμένα χαρακτηριστικά να τη διαπεράσουν, ενώ απορρίπτει κάποια άλλα. Προκειμένου να επιτευχθεί αυτός ο διαχωρισμός θα πρέπει ανάμεσα στις δύο πλευρές να υπάρξει μία δρώσα δύναμη, η οποία μπορεί να είναι η πίεση, η συγκέντρωση, το ηλεκτροχημικό δυναμικό ή και η θερμοκρασία. Η τεχνολογία μεμβρανών είναι χρήσιμη στον επιλεκτικό εμπλουτισμό κάποιων συστατικών. Για την παρασκευή γιαουρτιού χρησιμοποιούνται η αντίστροφη ώσμωση, η νανοδιήθηση, η υπερδιήθηση και η μικροδιήθηση προκειμένου να αυξηθούν τα στερεά συστατικά μέσω της αφαίρεσης νερού κυρίως. Η χρήση τους περιορίζεται στη συμπύκνωση του άπαχου γάλακτος, το οποίο και θα αποτελέσει την πρώτη ύλη για την παρασκευή διάφορων τύπων γιαουρτιού ή οξυγαλάτων. Με κάποιες από τις μεθόδους αυτές αφαιρείται και μέρος της λακτόζης και των ανόργανων αλάτων (μέταλλα) του γάλακτος με αποτέλεσμα να αυξάνει το πρωτεϊνικό του περιεχόμενο. Βέβαια αυτές μπορούν να εφαρμοστούν για να συμπυκνώσουν μόνο άπαχο γάλα που περιέχει κατ' ανώτερο 9-12% στερεά συστατικά. Στο κατακράτημα παραμένει αρκετή λακτόζη για την επίτευξη των ζυμώσεων. Από το συμπυκνωμένο αυτό γάλα με το υψηλό πρωτεϊνικό περιεχόμενο προκύπτει ένα πιο συμπαγές όξινο πήγμα στο παραγόμενο γιαούρτι (Kilara, 2006).

5.1.1 Διεργασίες μεμβρανών

Οι διεργασίες μεμβρανών χρησιμοποιούνται ευρέως σε πληθώρα εφαρμογών, και κάθε μια χαρακτηρίζεται από τη κινητήρια δύναμη της και συγκεκριμένα χαρακτηριστικά διαχωρισμού.

Οι διεργασίες μεμβρανών ταξινομούνται στις παρακάτω κατηγορίες:

- Διεργασίες με κινητήρια δύναμη τη διαφορά πίεσης

- αντίστροφη όσμωση (reverse osmosis)
 - υπερ-, μικρο- και νανο-διήθηση (ultra-, micro-, nano-filtration)
 - Διεργασίες με κινητήρια δύναμη τη διαφορά συγκέντρωσης
 - διάλυση (dialysis)
 - διεξάτμιση (pervaporation)
 - διαχωρισμός αερίων (gas separation)
 - Διεργασίες με κινητήρια δύναμη το ηλεκτρικό φορτίο
 - ηλεκτροδιάλυση (electrodialysis)
 - Διεργασίες με κινητήρια δύναμη τη διαφορά θερμοκρασίας
 - απόσταξη με μεμβράνες (membrane distillation)

Οι διεργασίες μεμβρανών με κινητήρια δύναμη τη διαφορά πίεσης, υποδιαιρούνται στη μικρο-, υπερ- και νανο- διήθηση και την αντίστροφη όσμωση.

5.1.2 Η υπερδιήθηση

Με την υπερδιήθηση μπορούν να συμπυκνωθούν μόρια όπως πεπτίδια, πρωτεΐνες ή άλλα σωματίδια. Οι μεμβράνες της έχουν κατασκευαστεί με τέτοιο τρόπο ώστε να επιτρέπουν να τις διαπερνούν μόρια μέχρι ενός συγκεκριμένου μοριακού βάρους και το μέγεθος των πόρων της είναι περίπου 0,1 μm (Rosenberg, 1995). Οι πιέσεις που εφαρμόζονται στην υπερδιήθηση κυμαίνονται από 1-6 bar με αποτέλεσμα την συμπύκνωση μορίων μοριακού βάρους 1000-50000 Da. Επίσης, η ταχύτητα τροφοδοσίας στην υπερδιήθηση είναι υψηλή με στόχο να αποτραπεί το φράξιμο των πόρων της μεμβράνης. Το υλικό κατασκευής που κυριαρχεί στις μεμβράνες της υπερδιήθησης είναι η κυτταρίνη μαζί με κάποια παράγωγά της όπως η οξική κυτταρίνη και κάποια θερμοανθεκτικά πολυμερή όπως η πολυαιθεροσουλφώνη και πολυσουλφώνη. Η υπερδιήθηση διαχωρίζει αποτελεσματικά μακρομόρια (πρωτεΐνες) και σωματίδια (μικύλλια καζεϊνών, λιποσφαίρια, σωματικά κύτταρα και βακτήρια) του γάλακτος. Ο κύριος στόχος της είναι η αύξηση της συγκέντρωσης των πρωτεϊνών και η επεξεργασία βρίσκει εφαρμογή κυρίως σε άπαχο γάλα και τυρόγαλα. Αρχικά, μπορεί να προκαλέσει σημαντικές μεταβολές στην σύσταση των γαλακτοκομικών προϊόντων που παράγονται με υπερδιηθημένο γάλα και για τον λόγο αυτό επιτρέπει

την παραγωγή πρωτότυπων προϊόντων. Εναλλακτικά, το γάλα μπορεί να συμπυκνωθεί ως ένα βαθμό μέχρι να προσεγγίσει την σύσταση του τυροπήγατος και στην συνέχεια να ακολουθήσει η πήξη του (Walstra κ.ά., 1999). Η υπερδιήθηση εφαρμόζεται σε άπαχο γάλα και τυρόγαλα και για την παρασκευή φρέσκων τυριών και τυριών άλμης διότι οδηγεί σε αύξηση στην απόδοση του παραγόμενου τυριού, μείωση της ποσότητας της προστιθέμενης πυτιάς και καλύτερη ποιότητα του παραγόμενου τυριού. Η υπερδιήθηση βρίσκει μεγάλη εφαρμογή κατά την παρασκευή γιαουρτιού. Το γάλα μετά την υπερδιήθηση έχει αυξημένα στερεά συστατικά εξαιτίας της συμπύκνωσης των μακρομορίων του (λίπος και πρωτεΐνες) (Kilara, 2006). Τα γιαούρτια αυτά έχουν μεγαλύτερη συνεκτικότητα, απαλό άρωμα, ευχάριστη γεύση, αυξημένη περιεκτικότητα σε πρωτεΐνες έως 50% και μειωμένη περιεκτικότητα σε λακτόζη κατά 50% περίπου σε σύγκριση με τα γιαούρτια του εμπορίου, ενώ έχουν αυξημένη συγκέντρωση σε ασβέστιο και ο σίδηρο, τα οποία προσδίδουν ιδιαίτερα χαρακτηριστικά και υψηλή εμπορική αξία στο προϊόν (Rinaldoni κ.ά. , 2009). Τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα της υπερδιήθησης είναι οι μοναδικές ικανότητες διαχωρισμού, η μικρή κατανάλωση ενέργειας και η ευελιξία στις θερμοκρασίες λειτουργίας. Οι εγκαταστάσεις υπερδιήθησης μπορούν λειτουργήσουν από σχεδόν 0oC έως περίπου 80oC, ανάλογα με την ευαισθησία του διαλύματος στη θερμότητα και το υλικό των μεμβρανών. Αν και η κατανάλωση ενέργειας από την υπερδιήθηση είναι πολύ χαμηλότερη από αυτή της εξάτμισης, το κυρίως κόστος για μια μεγάλη εγκατάσταση υπερδιήθησης είναι σημαντικό. Αυτό κάνει την υπερδιήθηση μια εναλλακτική λύση της εξάτμισης κυρίως για μικρού και μεσαίου μεγέθους εγκαταστάσεις, όταν η υπάρχουσα ικανότητα εξάτμισης είναι περιορισμένη, ή πρόκειται να αντιμετωπιστούν θερμοευαίσθητα προϊόντα (Jonsson & Tragbirdh, 1990).

5.1.2.1 Πρωτεϊνική Ανάκτηση με Υπερδιήθηση

Σήμερα, μετά από τη σκόνη και την αφαιρωμένη σκόνη ορού γάλακτος, το τρίτο σημαντικό προϊόν που λαμβάνεται από τον ορό γάλακτος είναι τα συμπυκνώματα πρωτεϊνών του ορού (Domingues et al., 2001). Οι πρωτεΐνες του ορού γάλακτος σε μια συμπυκνωμένη κονιοποιημένη μορφή είναι η πιο οικονομική και ποιοτική διαθέσιμη εμπορικά πρωτεϊνική πηγή (Anandharamakrishnan et al., 2005). Κατά τον κλασικό τρόπο παρασκευής σκόνης τυρογάλακτος με ξήρανση, το προϊόν που

λαμβάνεται έχει πολύ υψηλή περιεκτικότητα σε λακτόζη που περιορίζει τις χρήσεις του. Με υπερδιήθηση του τυρογάλακτος είναι δυνατόν να παραχθούν συμπυκνώματα, τα οποία με ξήρανση δίνουν προϊόντα με αυξημένη περιεκτικότητα σε πρωτεΐνες, που είναι γνωστά στο εμπόριο ως «πρωτεϊνικά συμπυκνώματα ορού γάλακτος» (Whey Protein Concentrates-WPC). Ο Οργανισμός Τροφίμων και Φαρμάκων των Η.Π.Α. ορίζει ως «πρωτεϊνικά συμπυκνώματα ορού γάλακτος» προϊόντα που λαμβάνονται με απομάκρυνση επαρκούς ποσότητας μη πρωτεϊνικών συστατικών από το τυρόγαλα, ούτε ώστε το τελικό ξηρό προϊόν να περιέχει τουλάχιστον 25% πρωτεΐνες. Η περιεκτικότητα των προϊόντων αυτών σε πρωτεΐνες εξαρτάται από το βαθμό συμπύκνωσης του τυρογάλακτος και εάν γίνεται ή όχι επαναδιήθησή του και κυμαίνεται από 30 ως 90%. Τα συμπυκνώματα πρωτεϊνών του ορού παρουσιάζουν διάφορα πλεονεκτήματα από

τα οποία τα πιο σημαντικά είναι (Ανυφαντάκης, 2004):

- Μικρή περιεκτικότητα σε λακτόζη
- Μικρή θερμιδική ενέργεια
- Μικρή λιποπεριεκτικότητα
- Μεγάλη περιεκτικότητα σε αμινοξέα και ισορροπημένη μεταξύ τους σχέση
- Μικρή περιεκτικότητα σε άλατα
- Καλή γαλακτοματοποιητική ικανότητα

Τα θρεπτικά και ιατρικά χαρακτηριστικά των WPC γίνονται γενικά αποδεκτά και η αγορά αυξάνεται όχι μόνο για το συμπύκνωμα ως σύνολο, αλλά και για μεμονωμένες πρωτεΐνες ή ακόμα και πεπτίδια τα οποία προκύπτουν με πρωτεϊνική υδρόλυση (Domingues et al., 2001). Οι περισσότερες από τις μη διατροφικές χρήσεις των πρωτεϊνών του ορού αφορούν συγκεκριμένες ιδιότητες μεμονωμένων πρωτεϊνών οι οποίες χρησιμοποιούνται στην τέχνη της αισθητικής και τη φαρμακολογία π.χ. η α-λακτογλοβουλίνη και η β-λακταλβουμίνη χρησιμοποιούνται ως μέσα ενυδάτωσης και αντιγήρανσης ενώ η λακτοφερρίνη μπορεί να αποτρέψει το σχηματισμό ελεύθερων ριζών (Audic et al., 2003). Για να ληφθεί ένα πρωτεϊνικό προϊόν 35% ο υγρός ορός γάλακτος συμπυκνώνεται σε μια κατά προσέγγιση συνολική περιεκτικότητα σε ξηρά στερεά 9%. Για παράδειγμα, 100 κιλά ορού γάλακτος παράγουν περίπου 17 κιλά συμπυκνώματος και 83 κιλά διηθήματος με 6 φορές συμπύκνωση. Στο συμπύκνωμα

το μεγαλύτερο μέρος της πρωτεΐνης, >99%, διατηρείται μαζί με σχεδόν το 100% του λίπους. Οι συγκεντρώσεις της λακτόζης, του μη πρωτεϊνικού αζώτου και της τέφρας στο συμπύκνωμα και στο διήθημα είναι γενικά οι ίδιες όπως στον αρχικό ορό γάλακτος, αλλά παρατηρείται μια μικρή κατακράτηση αυτών των συστατικών. Οι συνολικοί αριθμοί κατακράτησης, εντούτοις, εξαρτώνται πάρα πολύ από τον τύπο της μεμβράνης, τη ροή και τον τύπο της τροφοδοσίας. Για να ληφθεί ένα πρωτεϊνικό συμπύκνωμα 85% ο υγρός ορός γάλακτος συμπυκνώνεται αρχικά 20–30 φορές με άμεση υπερδιήθηση σε μια περιεκτικότητα στερεών περίπου 25%. Αυτό θεωρείται ως το μέγιστο για μια οικονομική λειτουργία. Έπειτα είναι απαραίτητο το συμπύκνωμα να επαναδιηθηθεί για να αφαιρεθεί περισσότερη λακτόζη και τέφρα και να αυξηθεί η συγκέντρωση της πρωτεΐνης σε σχέση με τη συνολική ξηρά ουσία. Η επαναδιήθηση είναι μια διαδικασία κατά την οποία προστίθεται νερό στην τροφοδοσία καθώς συνεχίζεται η διήθηση προκειμένου να ξεπλυθούν τα μικρότερα μοριακά συστατικά τα οποία θα περάσουν μέσω των μεμβρανών, βασικά η λακτόζη και τα μεταλλικά στοιχεία.

5.1.3 Η ώσμωση και η αντίστροφη ώσμωση

Ωσμωση ονομάζεται το φαινόμενο της διέλευσης περισσότερων μορίων διαλύτη, μέσω ημιπερατής μεμβράνης, από τον διαλύτη στο διάλυμα ή από το διάλυμα μικρότερης συγκέντρωσης (αραιότερο) προς το διάλυμα μεγαλύτερης συγκέντρωσης σε διαλυμένη ουσία (πυκνότερο). Πρόκειται για μια φυσική διαδικασία κατά την οποία μόνο τα μόρια του διαλύτη διαπερνούν την μεμβράνη, ενώ τα μόρια της διαλυμένης ουσίας όχι. Χωρίς την ύπαρξη της μεμβράνης θα συνέβαινε απλή ανάμιξη των δύο διαλυμάτων ή του διαλύτη και του διαλύματος. Αν από την ημιπερατή μεμβράνη περνά και διαλυμένη ουσία, τότε η διαδικασία παύει να είναι ώσμωση και γίνεται μεταξύ των δύο διαλυμάτων. Η ώσμωση πραγματοποιείται με σκοπό να εξισωθούν οι συγκεντρώσεις των διαλυμάτων από τις δύο πλευρές της ημιπερατής μεμβράνης. Το φαινόμενο της ώσμωσης είναι πολύ σημαντικό στα διάφορα βιολογικά συστήματα, καθώς πολλές βιολογικές μεμβράνες είναι ημιπερατές. 'Ωσμωτική πίεση (Π) διαλύματος, που διαχωρίζεται με ημιπερατή μεμβράνη από τον καθαρό διαλύτη, ονομάζεται η ελάχιστη πίεση που πρέπει να ασκηθεί εξωτερικά στο διάλυμα, ώστε να εμποδιστεί το φαινόμενο της ώσμωσης, χωρίς να μεταβληθεί ο όγκος του διαλύματος. Η ωσμωτική πίεση (Π) σε ορισμένη θερμοκρασία εξαρτάται

από τον αριθμό γραμμομορίων ή μορίων του διαλυμένου σώματος σε ορισμένο όγκο διαλύματος και επομένως είναι μια προσθετική ιδιότητα. Όταν ένα διάλυμα αραιώνεται, η συγκέντρωσή του ελαττώνεται και επομένως η ωσμωτική του πίεση επίσης ελαττώνεται. Το αντίθετο συμβαίνει σε διάλυμα που συμπυκνώνεται. Ισοτονικά ονομάζονται αν έχουν την ίδια τιμή ωσμωτικής πίεσης. Υποτονικό ονομάζεται το διάλυμα που έχει τη μικρότερη τιμή ωσμωτικής πίεσης. Υπερτονικό ονομάζεται το διάλυμα που έχει τη μεγαλύτερη τιμή ωσμωτικής πίεσης. Όταν στο διάλυμα που έρχεται σε επαφή μέσω της ημιπερατής μεμβράνης με τον καθαρό διαλύτη ασκηθεί πίεση μικρότερη από την ωσμωτική πίεση του διαλύματος, τότε στο διάλυμα θα συνεχίσει να εισέρχεται διαλύτης, αλλά με μικρότερο ρυθμό. Όταν στο διάλυμα ασκηθεί εξωτερική πίεση μεγαλύτερη από την ωσμωτική πίεση του διαλύματος, τότε το φαινόμενο αντιστρέφεται και μόρια διαλύτη θα εξέρχονται από το διάλυμα προς τον καθαρό διαλύτη (ή από το πυκνότερο προς το αραιότερο διάλυμα). Το φαινόμενο αυτό λέγεται **αντίστροφη ώσμωση**. Το φαινόμενο της αντίστροφης ώσμωσης βρίσκει εφαρμογή στην αφαλάτωση του θαλασσινού νερού για την αντιμετώπιση του προβλήματος της λειψυδρίας. Όταν ένα φυτικό κύτταρο βυθιστεί σε υποτονικό διάλυμα (νερό), μόρια νερού διαπερνούν την κυτταρική μεμβράνη και εισέρχονται στο εσωτερικό του κυττάρου και το κύτταρο διογκώνεται. Με τη διόγκωση όμως του κυττάρου, το τοίχωμά του τεντώνεται και μπορεί να σπάσει. Όταν το φυτικό κύτταρο βρεθεί σε υδατικό διάλυμα μεγαλύτερης ωσμωτικής πίεσης, δηλ. σε υπέρτονο διάλυμα, το νερό θα βγαίνει από το κύτταρο με αποτέλεσμα τη συρρίκνωση του κυττάρου (αιμόλυση ερυθρών αιμοσφαιρίων). Όταν ένα φυτικό κύτταρο βυθιστεί σε ισοτονικό διάλυμα, το κύτταρο διατηρεί το μέγεθός του. Η αντίστροφη ώσμωση (reverse osmosis) αποτελεί μια μέθοδο διαχωρισμού νερού από τα διαλύματά του με την χρήση μεμβρανών χωρίς ή με ελάχιστους πόσους πολύ μικρής διαμέτρου. Ιδιαίτερη σημασία στην περίπτωση αυτή έχει η χημική σύσταση των μεμβρανών, η οποία και προσδιορίζει την επιλεκτικότητά τους. Ο ρυθμός διήθησης είναι μικρός και απαιτούνται υψηλές πιέσεις (Ανυφαντάκης, 2004). Η αντίστροφη ώσμωση έχει την ιδιότητα να απομακρύνει το νερό και αποτελεί μια εναλλακτική διαδικασία συμπύκνωσης, γιατί καταναλώνει λιγότερη ενέργεια. Ωστόσο, χαρακτηρίζεται από υψηλό κόστος αγοράς και συντήρησης, ενώ η αποδοτικότητά της εξαρτάται από τις συνθήκες λειτουργίας (Walstra κ.ά., 1999). Παρά το γεγονός ότι η αντίστροφη ώσμωση αναπτύχθηκε πριν από την υπερδιήθηση, οι εφαρμογές της στις γαλακτοβιομηχανίες εξελίσσονται με βραδύτερο ρυθμό. Αυτό,

γιατί αποτελεί αποκλειστικά μέθοδο συμπύκνωσης και την ανταγωνίζονται άλλες σχετικές μέθοδοι (Ανυφαντάκης, 2004).

Η επεξεργασία της αντίστροφης ώσμωσης βρίσκει εφαρμογή κυρίως στο άπαχο γάλα, τυρόγαλα και σε υγρά απόβλητα υψηλού ρυπαντικού φορτίου με σκοπό την συμπύκνωσή τους. Τα πλεονεκτήματά της είναι η λειτουργία της σε χαμηλές θερμοκρασίες και η συγκράτηση πτητικών ουσιών. Το μειονέκτημά της είναι ότι το γάλα δεν μπορεί να συμπυκνωθεί σε υψηλό βαθμό και το διήθημα είναι καθαρό νερό (Walstra κ.ά., 1999). Οι μεμβράνες της αντίστροφης ώσμωσης συγκρατούν σωματίδια μοριακού βάρους μέχρι 100 Da και οι τιμές της εφαρμοζόμενης πίεσης είναι 5-10 φορές μεγαλύτερη από αυτές της υπερδιήθησης (Rosenberg, 1995). Η αντίστροφη ώσμωση του γάλακτος και τυρογάλακτος απομακρύνει μόνο το νερό και είναι παρόμοια με την θερμική συμπύκνωση (Mistry και Maubois, 1992). Η αντίστροφη ώσμωση εφαρμόζεται στην περίπτωση του τυρογάλακτος κατά την παρασκευή σκόνης. Αρχικά, γίνεται συμπύκνωση του τυρογάλακτος μέχρι τα στερεά συστατικά του να φθάσουν στο 25% και ακολουθεί εξάτμιση μέχρι το 50% και στη συνέχεια κονιοποίηση. Επιπλέον, η αντίστροφη ώσμωση εφαρμόζεται για την συμπύκνωση του τυρογάλακτος πριν από την ηλεκτροδιάλυση (Ανυφαντάκης, 2004) και του διηθήματος που προκύπτει από την υπερδιήθηση (Tamime και Robinson, 1999). Η συμπύκνωση του γάλακτος με την τεχνική της αντίστροφης ώσμωσης χρησιμοποιείται και κατά την παρασκευή γιαουρτιού γιατί αυξάνει την απόδοση. Όμως, δεν χρησιμοποιείται για την παρασκευή στραγγιστού γιαουρτιού διότι δημιουργεί προβλήματα λόγω αυξημένου ποσοστού λακτόζης και αλάτων στο τελικό προϊόν (Tamime & Robinson, 1999).

5.1.4 Η νανοδιήθηση

Η νανοδιήθηση έχει την ιδιότητα να διαχωρίζει μείγματα πρωτεϊνών και πεπτιδίων μοριακού βάρους από 300-3000 Da. Η νανοδιήθηση μπορεί να συμπυκνώσει οργανικές ενώσεις με την απομάκρυνση μονοσθενών ιόντων, όπως του νατρίου και του χλωρίου με αποτέλεσμα την αφαλάτωση (Kilara, 2006). Ορισμένες μεμβράνες νανοδιήθησης μπορεί να χρησιμοποιηθούν για αφαλάτωση όταν εφαρμοσθούν υψηλές πιέσεις και αυτό αποτελεί μια εναλλακτική μέθοδο διαχωρισμού για την ηλεκτροδιάλυση (Walstra κ.ά., 1999). Η νανοδιήθηση ανήκει

στην κατηγορία της τεχνολογίας των μεμβρανών που εφαρμόζεται πίεση και η ειδικότητά της είναι η μικρή κατακράτηση μονοσθενών ιόντων (Kelly κ.ά., 1992). Τα χαρακτηριστικά διαχωρισμού της νανοδιήθησης βρίσκονται μεταξύ της αντίστροφης ώσμωσης και της υπερδιήθησης (Jelen, 1992). Οι πιέσεις που εφαρμόζονται κυμαίνονται από 6-40 bar, ενώ στην αντίστροφη ώσμωση είναι μέχρι 40 bar, και στην υπερδιήθηση κυμαίνονται κάτω από 10 bar (Jeantet κ.ά., 2000). Ο μηχανισμός διαχωρισμού των μεμβρανών της νανοδιήθησης βασίζεται στο ταυτόχρονο αποτέλεσμα του ηλεκτρικού διαχωρισμού και του διαχωρισμού με βάση το μέγεθος των σωματιδίων. Οι μεμβράνες της νανοδιήθησης δεν έχουν ορατούς πόρους, αλλά διαθέτουν ελεύθερους πόρους με διαφορετική δομή και άνοιγμα (Nystrom κ.ά., 1995). Οι περισσότερες εμπορικές μεμβράνες νανοδιήθησης είναι λεπτές συνθετικές μεμβράνες που φέρουν μια ενεργή στρώση που αποτελείται από αρωματικά πολυαμίδια και επηρεάζονται αρνητικά σε ουδέτερες τιμές pH (Yagoshchuk κ.ά., 2000). Η νανοδιήθηση βρίσκει εφαρμογή στην μερική αφαλάτωση και συμπύκνωση του ορού του γάλακτος με αποτέλεσμα την κατακράτηση μεγάλων ποσοτήτων λακτόζης, γεγονός που έχει θετικές οικονομικές και περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Με την μερική αφαλάτωση του τυρογάλακτος επιτυγχάνεται η αύξηση της διατροφικής του αξίας ενώ παράλληλα με την συμπύκνωσή του μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρόσθετο για την ανθρώπινη διατροφή ή και ως ζωοτροφή. Με την νανοδιήθηση το τυρόγαλα συμπυκνώνεται περίπου 15-25% και ταυτόχρονα τα ολικά ανόργανα συστατικά μειώνονται 40-50% ενώ οι απώλειες σε λακτόζη κυμαίνονται από 1-5% (Van der Horst κ.ά., 1995, Vasilievic και Jelen, 2000). Επίσης, η νανοδιήθηση εφαρμόζεται στην παραγωγή φρέσκων τυριών τυρογάλακτος (Zambrini κ.ά., 1990) και στην ανάκτηση αμινοξέων και πεπτιδίων από την υδρόλυση της β-λακτογλοβουλίνης (Wijers κ.ά., 1998). Άλλες εφαρμογές της νανοδιήθησης είναι η προσυμπύκνωση και μερική αφαλάτωση του γλυκού τυρογάλακτος με σκοπό την κονιοποίηση, η συμπύκνωση και η μερική αφαλάτωση διηθημάτων υπερδιήθησης τυρογάλακτος πριν την επεξεργασία τους για παραγωγή λακτόζης και ο καθαρισμός της άλμης με σκοπό την επαναχρησιμοποίησή της (Ανυφαντάκης, 2004). Η νανοδιήθηση μπορεί να χρησιμοποιηθεί από τη βιομηχανία παρασκευής γιαουρτιού για την απομάκρυνση μέρους της λακτόζης από το διήθημα της υπερδιήθησης του γάλακτος, το οποίο θα χρησιμοποιηθεί εν συνεχεία για την παρασκευή του γιαουρτιού, διότι το προϊόν θα έχει λιγότερη λακτόζη, γεγονός που το καθιστά πιο εύπεπτο (Rinaldoni κ.ά., 2009).

5.1.4.1 Μερική Απομεταλλοποίηση με Νανοδιήθηση

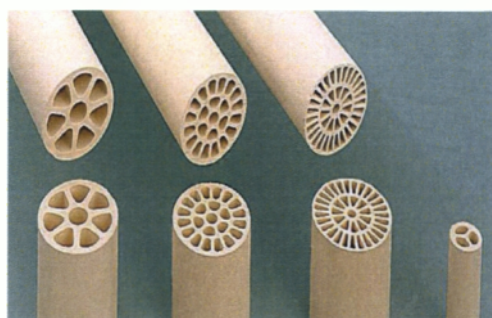
Οι μεμβράνες νανοδιήθησης οι οποίες είναι κατάλληλες για γαλακτοκομικές εφαρμογές γενικά παρουσιάζουν υψηλή διαπερατότητα για τα μονοσθενή ιόντα (μεταξύ 40–90%), και χαμηλή ή πολύ χαμηλή διαπερατότητα για τα πολυσθενή ιόντα (μεταξύ 5–20%) και τις οργανικές ενώσεις (πρωτεΐνες, λακτόζη, ουρία). Εντούτοις, η λειτουργία των μεμβρανών NF δεν είναι πάντα αποδοτική, και υπάρχουν συχνά προβλήματα με την επιλεκτικότητα (απώλειες λακτόζης στο διήθημα) και την παραγωγικότητα (απαξίωση, μείωση της διάρκειας λειτουργίας) (Jeantet et al., 2000). Μια κρίσιμη πτυχή της νανοδιήθησης στην επεξεργασία του ορού γάλακτος είναι ότι η διαρροή της λακτόζης πρέπει να περιορίζεται στο ελάχιστο (<0,1%) για να αποφεύγονται προβλήματα λόγω υψηλού BOD στα υγρά απόβλητα (διήθημα) (Tetrapac, 1995). Η απώλεια λακτόζης στο διήθημα εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά της μεμβράνης και μπορεί επίσης να επηρεαστεί από την προγενέστερη επεξεργασία της τροφοδοσίας και τις συνθήκες της διαδικασίας. Όσον αφορά τα χαρακτηριστικά των μεμβρανών παράμετροι μεγάλης σπουδαιότητας είναι η διάμετρος και η διανομή των πόρων και το υλικό των μεμβρανών. Αφ' ετέρου, χαρακτηριστικά της τροφοδοσίας, π.χ. ιοντική δύναμη, ιοντικό σθένος, σύσταση, ιξώδες, θερμοκρασία και pH επίσης έχουν επιπτώσεις στο διαχωρισμό (Horst et al., 1995; Alkhatim et al., 1998). Όταν ο ορός γάλακτος υποβάλλεται σε νανοδιήθηση, η συγκέντρωση των πρωτεϊνών κοντά στην επιφάνεια της μεμβράνης αυξάνεται με την πίεση λόγω του σχηματισμού ενός στρώματος πόλωσης της συγκέντρωσης. Εάν η συγκέντρωση είναι αρκετά υψηλή, ένα στρώμα πόλωσης διαμορφώνεται, το οποίο αντιπροσωπεύει πρόσθετη αντίσταση στη ροή διαπέρασης. Αύξηση της πίεσης προκαλεί μια αύξηση στο πάχος του στρώματος πόλωσης και, επομένως, η ροή διαπέρασης δεν αυξάνεται. Αντίθετα η ροή διαπέρασης αυξάνεται με τη θερμοκρασία λόγω μείωσης του ιξώδους (Suárez et al., 2006). Το ποσοστό απομεταλλοποίησης με τη χρήση της νανοδιήθησης δεν υπερβαίνει το 40% (Kelly & Kelly, 1995) ενώ με τη συνδυασμένη διαδικασία της εξάτμισης/ηλεκτροδιάλυσης ανέρχεται στο 60% (Alkhatim et al., 1998). Η μείωση της περιεκτικότητας σε χλώριο στον γλυκό ορό μπορεί να είναι τόσο υψηλή έως 70% και σε νάτριο και κάλιο 30–35%. Ο λόγος για αυτήν την διαφορά στην αποβολή ιόντων είναι η ανάγκη διατήρησης μιας

ηλεκτροχημικές ισορροπίας μεταξύ των αρνητικών και θετικών ιόντων (Tetrapas, 1995; Suárez et al., 2006). Η διείσδυση του χλωρίου κατά τη διάρκεια της NF μπορεί να εξηγηθεί από την επίδραση Donnan που προκαλείται από την αρνητική φόρτιση των πρωτεϊνών στο pH του ορού γάλακτος. Σε τιμές του pH 6,2–6,8, η μεμβράνη φορτίζεται αρνητικά επίσης. Λόγω της αρνητικής φόρτισης της επιφάνειας της μεμβράνης και των πρωτεϊνών οι οποίες διαμορφώνουν το στρώμα πόλωσης, ευννοείται η διείσδυση των μονοσθενών κατιόντων Προκειμένου να διατηρηθεί η ηλεκτρική ουδετερότητα του συστήματος, παρατηρείται μια ισοδύναμη διείσδυση αρνητικά φορτισμένων ιόντων (ομο-ιόντα). Τα κύρια ανιόντα τα οποία μπορεί να βρεθούν στον ορό γάλακτος είναι τα χλωρίδια, τα φωσφορικά, τα κιτρικά και τα θειικά. Λόγω του μικρού μεγέθους του, το χλωρίδιο είναι το μόνο ανιόν που μπορεί εύκολα να περάσει τη μεμβράνη, ενώ τα υπόλοιπα ανιόντα απορρίπτονται λόγω στερεοχημικής παρεμπόδισης. Επομένως, λόγω της επίδρασης Donnan, ευννοείται η διαπέραση των χλωριδίων (Suárez et al., 2006). Η χρήση της νανοδιήθησης αντί της διαδικασίας εξάτμισης/ηλεκτροδιάλυσης έχει το πλεονέκτημα της ταυτόχρονης συμπύκνωσης και απομεταλλοποίησης του ορού γάλακτος σε μόνο μια διαδικασία. Αυτό οδηγεί σε σημαντική μείωση των δαπανών κατανάλωσης ενέργειας, της διάθεσης των υδάτινων αποβλήτων και των συνολικών δαπανών (van der Horst et al., 1995 Alkhatim et al., 1998 Rektor & Vatai, 2004).

5.1.5 Η Μικροδιήθηση

Η μικροδιήθηση είναι μια τεχνική διαχωρισμού που έχει την ιδιότητα να απομακρύνει μικρού μεγέθους σωματίδια, όπως βακτήρια, κύτταρα ζυμών, κολλοειδή σωματίδια και σωματίδια καπνού. Οι πόροι των μεμβρανών της μικροδιήθησης έχουν μέγεθος περίπου από 0,1-10 μm και είναι διαπερατοί στην ροή, με αποτέλεσμα να συγκρατούν τα παραπάνω σωματίδια και να προκαλούν τον διαχωρισμό τους (Huisman, 2000). Οι πιέσεις που εφαρμόζονται στην μικροδιήθηση είναι μικρότερες από αυτές της υπερδιήθησης, από 0,1-8 bar, και παρατηρείται ταυτόχρονα μεγαλύτερη ροή (Rosenberg, 1995). Η μικροδιήθηση αποτελεί την πρώτη διαδικασία διήθησης που αναπτύχθηκε εμπορικά στην Γερμανία το 1929 από τον Sartorius-Werke. Αρχικά, είχε ερευνητική εφαρμογή, αλλά κατά τη διάρκεια του δευτέρου

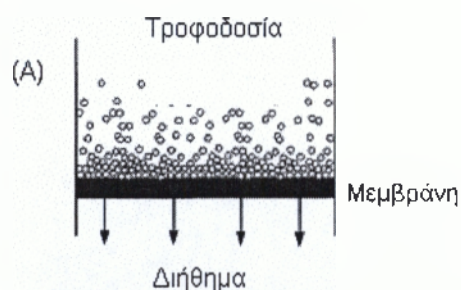
Παγκοσμίου Πολέμου προσαρμόστηκε για βακτηριολογική ανάλυση αποθεμάτων νερού. Μέχρι το 1963 το υλικό κατασκευής των μεμβρανών μικροδιήθησης ήταν η νιτροκυτταρίνη ή ένα μίγμα από εστέρες κυτταρίνης (Merin and Daufin, 1990). Σήμερα οι μεμβράνες κατασκευάζονται από γυαλί, από κεραμικά υλικά, όπως αλουμίνα, διοξείδιο του τιτανίου και οξείδιο του ζirkονίου (Εικόνα 5.1.4.1), και μέταλλα, όπως άργυρος και ανοξείδωτο ατσάλι. Το πλεονέκτημα αυτών των ανόργανων συστατικών είναι η σταθερότητά τους έναντι ακραίων συνθηκών κατά την διάρκεια της επεξεργασίας των τροφίμων, όπως υψηλές τιμές θερμοκρασίας, ακραίες τιμές pH και η επαφή με διαλύματα που είναι διαφορετικά ως προς την σύστασή τους από το νερό. Σύμφωνα με τους Espina et. al (2010), οι κεραμικές μεμβράνες στη μικροδιήθηση αποδίδουν καλύτερα από τις οργανικές μεμβράνες κατά διαχωρισμός των μικκυλίων των καζεϊνών από τις πρωτεΐνες ορού στο άπαχο γάλα. Οι περισσότερες μεταλλικές και ορισμένες κεραμικές μεμβράνες παράγονται με συμπύκνωση των υλικών χωρίς λιώσιμό τους, αν και οι υπόλοιπες κεραμικές μεμβράνες κατασκευάζονται με την τήξη ενός υγρού κολλοειδούς συστήματος ή με ανοδική οξείδωση. Επίσης, ορισμένες νέες μεμβράνες κατασκευάζονται με λιθογραφικές τεχνικές. Η μικροδιήθηση αποτελεί την μεγαλύτερη βιομηχανική αγορά στο σύνολο των μεμβρανών και είναι υπεύθυνη σε ποσοστό 40% του συνόλου των πωλήσεων σε Ευρώπη και Αμερική. Το 2002 η αγορά των μεμβρανών της μικροδιήθησης εμφάνισε σημαντικά κέρδη της τάξεως των 400 εκατομμυρίων δολαρίων και ο ετήσιος ρυθμός ανάπτυξης ήταν 6,6% (Huisman, 2000).



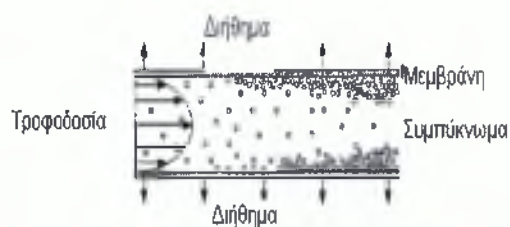
Εικόνα 5.1.5.1 Κεραμικές μεμβράνες μικροδιήθησης

Η μικροδιήθηση μπορεί να εκτελεστεί με δύο διαφορετικούς τρόπους: α) με την κατά μήκος μικροδιήθηση (dead end filtration, in line filtration) (Εικόνα, 5.1.5.2.) κατά την οποία η διεύθυνση της ροής είναι κάθετη στην μεμβράνη και β) την εφαπτομενική μικροδιήθηση (cross-flow or tangential microfiltration) (Εικόνα,

5.1.5.3), κατά την οποία η κατεύθυνση ροής είναι συμπτωματική με την μεμβράνη. Στην κατά μήκος μικροδιήθηση, τα αιωρούμενα σωματίδια συνεχώς κινούνται προς την κατεύθυνση της μεμβράνης και καθιζάνουν στην επιφάνειά της ή μέσα στους πόρους της μεμβράνης. Η απόθεση των σωματιδίων στην μεμβράνη οδηγεί σε μια συνεχώς αυξανόμενη αντίσταση στη ροή με αποτέλεσμα την συνεχή μείωση του ρυθμού ροής του διηθήματος. Η μείωση της απόθεσης ιζήματος επιτυγχάνεται με την εφαρμογή της εφαπτομενικής μικροδιήθησης. Η ροή της με την συμπτωματική κατεύθυνση προς τη μεμβράνη απομακρύνει τα σωματίδια από την επιφάνεια της μεμβράνης και επιπλέον ελαχιστοποιεί την απόθεση σωματιδίων (Huisman, 2000).



Εικόνα 5.1.5.2 Κατά μήκος μικροδιήθηση



Εικόνα 5.1.5.3 Εφαπτομενική μικροδιήθηση

Η μικροδιήθηση εφαρμόζεται για την παραγωγή πόσιμου γάλακτος, τυριών ή παραγωγής προϊόντων που έχουν μεγάλη χρονική διάρκεια ζωής, όπως σκόνης γάλακτος και πρωτεϊνών γάλακτος διότι μειώνει τους πληθυσμούς των βακτηρίων και αυξάνει τη διάρκεια ζωής των προϊόντων αυτών. Στη βιομηχανία παρασκευής γιαουρτιού η μικροδιήθηση μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε συνδυασμό με την υπερδιήθηση διότι όταν προηγείται της υπερδιήθησης του γάλακτος συμβάλλει στο να συντηρούνται οι πόροι της μεμβράνης της υπερδιήθησης καθαροί ελαχιστοποιώντας την απόθεση σωματιδίων στην μεμβράνη και να αποδίδουν καλύτερα κατά τη διήθηση, διατηρώντας τη ροή σε υψηλούς ρυθμούς. Επιπλέον η μικροδιήθηση μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην διαδικασία παρασκευής σκόνης ορού γάλακτος διότι μπορεί να κατακρατήσει τα λιποσφαίρια μικρής διαμέτρου που έχουν διαφύγει της φυγοκέντρησης (Rinaldoni, 2009) και συμβάλλει στην αύξηση της καθαρότητας.

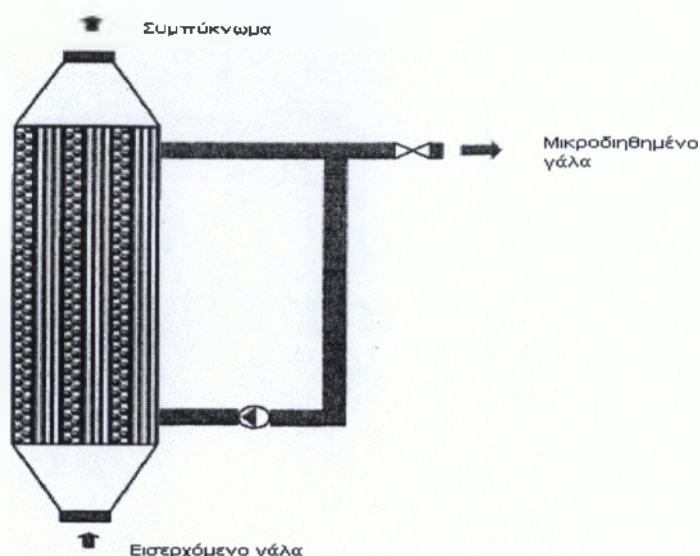
5.1.5. 4 Η εφαρμογή της μικροδιήθησης στην βιομηχανία γάλακτος

Η μεγάλη πρόοδος της μικροδιήθησης στην βιομηχανία γάλακτος παρατηρήθηκε το 1980 με την εισαγωγή των νέων κεραμικών μεμβρανών που αποτελούνταν από μεγάλο αριθμό εσωτερικών καναλιών και αυλακώσεων. Η διάμετρος των πόρων της μεμβράνης της μικροδιήθησης κυμαίνονται από 10-0,1 μm με αποτέλεσμα να μπορεί να εφαρμοστεί για συγκεκριμένους διαχωρισμούς σωματιδίων που βρίσκονται σε διασπορά σε υγρά. Τα σωματίδια που περιέχονται στο γάλα με βάση το μέγεθος τους (Πίνακας 5.1.5.4.1) μπορούν να διαχωριστούν σχετικά εύκολα και η κατάταξή τους κατά μειωμένο μέγεθος είναι οι εξής: σωματικά κύτταρα (15-6 μm), λιποσφαίρια (15-0,2 μm), βακτήρια (6-0,2 μm) και μικκύλια καζεϊνών (0,3-0,03 μm) (Pierre et al., 1998).

Συστατικό γάλακτος	Μέγεθος (μm)
Μικκύλια καζεϊνών	0,300-0,032
Βακτήρια	15,000-0,200
Λιποσφαίρια	6,000-0,200
Σωματικά κύτταρα	15,000-6,000

Πίνακας 5.1.5.4.1 Σχετική διάμετρος των σωματιδίων του γάλακτος (Pierre et al., 1998)

Η έναρξη της μικροδιήθησης του γάλακτος πρέπει να γίνεται με προσοχή με σκοπό να αποφευχθεί το γρήγορο φράξιμο των πόρων των μεμβρανών. Αρχικά, η συσκευή θα πρέπει να ξεπλυθεί με ζεστό νερό (52 °C) και με τις βαλβίδες εξάτμισης να είναι ανοιχτές με σκοπό την απομάκρυνση των φυσαλίδων αέρα. Στην συνέχεια ακολουθεί θέρμανση του γάλακτος στους 50 °C για 20 λεπτά με στόχο την εξασφάλιση της φυσικοχημικής ισορροπίας του γάλακτος. Η συσκευή της μικροδιήθησης που χρησιμοποιείται στην περίπτωση του γάλακτος φαίνεται παρακάτω (Εικόνα 5.1.5.4.2) (Saboya and Maubois, 2000).



Εικόνα 5.1.5.4.2 Μικροδιήθηση του γάλακτος (Saboya and Maubois, 2000)

Μια εναλλακτική τεχνική της μικροδιήθησης του γάλακτος είναι ο βακτηριοκαθαρισμός (bactofugation). Με την τεχνική αυτή, ειδικά σχεδιασμένοι φυγοκεντρικοί διαχωριστήρες φυγοκεντρούν το γάλα στους 73 °C οπότε τα βακτήρια που είναι λίγο πιο βαρύτερα από το γάλα απομακρύνονται μαζί με μικρή ποσότητα άπαχου γάλακτος. Με τον βακτηριοκαθαρισμό έχουμε και απομάκρυνση των σπορίων που υπάρχουν στο γάλα (Walstra et al., 1999). Βέβαια η τεχνική αυτή απαιτεί υψηλά ποσά κατανάλωσης ενέργειας και η μείωση του συνολικού αριθμού των σπορίων κυμαίνεται σε ποσοστό 90-95% (Guerra et al., 1998). Οι βασικές εφαρμογές της μικροδιήθησης στην βιομηχανία γάλακτος είναι: η απομάκρυνση των βακτηρίων και των σωματικών κυττάρων από το γάλα, ο επιλεκτικός διαχωρισμός των μικκυλίων των καζεϊνών από τις πρωτεΐνες ορού στο άπαχο γάλα, η επιλεκτική κλασμάτωση των λιποσφαιρίων του γάλακτος, η απολίπανση του τυρογάλακτος, ο καθαρισμός της άλμης, η ζύμωση υγρών θρεπτικών υλικών και η παραγωγή τυριών. Οι εφαρμογές αυτές περιγράφονται αναλυτικά παρακάτω.

5.1.5.5 Σύγκριση μεμβρανών υπερδιήθησης-μικροδιήθησης

Οι μεμβράνες μικροδιήθησης και υπερδιήθησης λειτουργούν κάτω υπό παρόμοιες συνθήκες, αλλά διαφέρουν ως προς το μέγεθος των πόρων τους (Durham et al., 2001, Kunikane et al., 1995, Wakeman and Williams, 2002, Wiesner and Aptel, 1996). Μια μεμβράνη υπερδιήθησης, λόγω του μικρότερου μεγέθους των πόρων της, μπορεί να

χρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση μικρότερων μορίων σε σχέση με μια μεμβράνη μικροδιήθησης. Οι μεμβράνες υπερδιήθησης χρησιμοποιήθηκαν για την πλήρη απόρριψη παθογόνων οργανισμών ενώ οι μεμβράνες μικροδιήθησης δεν είναι ικανές να τους αφαιρούν εντελώς (Madaeni et al., 1995 Madaeni, 1999). Οι μεμβράνες υπερδιήθησης χρησιμοποιούνται στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων λόγω της υψηλής ικανότητάς τους για αφαίρεση ρυπαντικών ουσιών και για την πλήρη απομάκρυνση των παθογόνων οργανισμών που περιέχονται σε αυτά, έναντι των μεμβρανών μικροδιήθησης.

5.2 Απομάκρυνση των βακτηρίων και σωματικών κυττάρων του γάλακτος

Η κύρια εφαρμογή της μικροδιήθησης στην βιομηχανία γάλακτος είναι η απομάκρυνση των βακτηρίων και των σωματικών κυττάρων από το γάλα με σκοπό την παραγωγή μιας πρώτης ύλης με πολύ μικρό αριθμό μικροοργανισμών που στην συνέχεια μπορεί να επεξεργαστεί για την παραγωγή πόσιμου γάλακτος, τυριών ή παραγωγής προϊόντων που έχουν μεγάλη χρονική διάρκεια ζωής, όπως σκόνης γάλακτος και πρωτεϊνών γάλακτος. Το γάλα κατά την συλλογή του πάντα περιέχει μικροβιακό φορτίο που περιλαμβάνει αρκετά είδη μικροοργανισμών που προέρχονται από επιμολύνσεις του γάλακτος από τον μαστό, την αμελκτική μηχανή, το γενικότερο περιβάλλον άμελης, τις συνθήκες μεταφοράς του γάλακτος και τις δεξαμενές αποθήκευσης. Ωστόσο, το γάλα κατά την συλλογή του όποιες και αν είναι οι συνθήκες υγιεινής πάντα θα περιέχει μικροοργανισμούς. Επιπλέον, το γάλα μπορεί να περιέχει και παθογόνα βακτήρια, όπως *Listeria*, *Brucella*, *Mycobacterium* ή *Salmonella*, αφού οι συνθήκες δεν είναι ασηπτικές κατά την άμελη, συλλογή και μεταφορά (Saboya and Maubois, 2000). Η καταστροφή της ενδεχομένως επικίνδυνης μικροβιακής χλωρίδας του γάλακτος λαμβάνει χώρα με κατάλληλη θερμική επεξεργασία, όπως με την παστερίωση Υψηλής Θερμοκρασίας Μικρού Χρόνου (HTST, High Temperature Short Time) και την αποστείρωση σε άκρως υψηλή θερμοκρασία (UHT, Ultra High Temperature). Η οποιαδήποτε θερμική επεξεργασία μπορεί να θανατώνει το μεγαλύτερο ποσοστό των μικροοργανισμών, ωστόσο τα νεκρά κύτταρα παραμένουν στο γάλα μαζί με τα ένζυμά τους που ενδεχομένως να παραμένουν ενεργά, με αποτέλεσμα η μεταβολική δραστηριότητά τους να αναπτύσσεται παράλληλα με την ανάπτυξη των βακτηρίων

που είναι ανθεκτικά στην παστερίωση γεγονός που προκαλεί μεταβολές στο γάλα κατά την αποθήκευσή του και μειώνει τον χρόνο ζωής του (Saboya and Maubois, 2000). Τα τελευταία χρόνια γίνονται προσπάθειες για την αύξηση της διάρκειας ζωής του πόσιμου γάλακτος. Έντονη είναι η τάση για την παραγωγή γάλακτος υψηλής παστερίωσης το οποίο θα έχει διάρκεια ζωής 60-90 ημέρες υπό ψύξη. Ωστόσο, ο ανασταλτικός παράγοντας για την αύξηση του χρόνου ζωής του γάλακτος είναι η αλλοίωσή του από την ανάπτυξη βακτηρίων με αποτέλεσμα η διάρκεια ζωής του γάλακτος υψηλής παστερίωσης να είναι περίπου 14 ημέρες (Boor, 2001). Η εφαρμογή της υπερπαστερίωσης μπορεί να επεκτείνει τον χρόνο διάρκειας του γάλακτος στις 45 ημέρες αν στην συνέχεια αποθηκευτεί σε συνθήκες ψύξης. Το βασικό μειονέκτημα της τεχνολογίας αυτής είναι ότι το παραγόμενο γάλα έχει έντονο ευδιάκριτο άρωμα και γεύση βρασμένου προϊόντος, με αποτέλεσμα να μην είναι αποδεκτό από τους καταναλωτές, παρόλο που μειώνει αρκετά τον αριθμό των μικροβίων (Charman and Boor, 2001). Ένας τρόπος για την αύξηση της διάρκειας ζωής του γάλακτος είναι και η μικροδιήθηση. Ο συνδυασμός της μικροδιήθησης και της υψηλής παστερίωσης αποτελεί μία εναλλακτική λύση για την αύξηση της διάρκειας ζωής του γάλακτος. Αρχικά, το γάλα αποκορυφώνεται και στην συνέχεια το άπαχο γάλα περνά από κεραμικές μεμβράνες μικροδιήθησης με μέγεθος πόρων 1,4 μm. Το συμπύκνωμα της μικροδιήθησης αναμειγνύεται με την κρέμα γάλακτος και θερμαίνεται στους 130 °C για 3 δευτερόλεπτα και στην συνέχεια αναμειγνύονται με το μικροδιηθημένο γάλα και γίνεται τυποποίηση της λιποπεριεκτικότητας. Τέλος, ακολουθεί συσκευασία υπό ασηπτικές συνθήκες (Hoffman et al., 2006). Στη χώρα μας, η εφαρμογή της μικροδιήθησης για παραγωγή γάλακτος γίνεται μόνο από την βιομηχανία Λαρίσης Α.Ε Όλυμπος. Οι μεμβράνες της μικροδιήθησης προσφέρουν μια εναλλακτική μέθοδο που μπορεί να αντικαταστήσει την θερμική επεξεργασία. Το μικροδιηθημένο γάλα σε σύγκριση με το κανονικό περιέχει περίπου κατά 3,5 δεκαδικούς λογαρίθμους λιγότερο μικροβιακό φορτίο. Επίσης, τα σπορογόνα βακτήρια που επιβιώνουν από την παστερίωση μπορούν να κατακρατηθούν καλύτερα με την μικροδιήθηση εξαιτίας του μεγάλου κυτταρικού όγκου τους. Με την μικροδιήθηση ο αριθμός σπορίων μειώνεται κατά 4,5 δεκαδικούς λογαρίθμους. Σε ότι αφορά την επίδραση της μικροδιήθησης σε ορισμένα παθογόνα βακτήρια όπως *Listeria monocytogenes*, *Brucella abortus*, *Salmonella typhimurium* και *Mycobacterium tuberculosis* ο αριθμός τους μειώνεται κατά 3,4, 4, 3,5 και 3,7

αντίστοιχα δεκαδικούς λογαρίθμους. Τέτοια αποτελέσματα εξασφαλίζουν ότι το μικροδιηθημένο άπαχο γάλα περιέχει λιγότερο από 1cfu/L από αυτά τα παθογόνα βακτήρια (Madec et al., 1992). Ακόμη, σύμφωνα με τη Ζώτου (2009)σε μελέτη για το αγελαδινό γάλα, όσον αφορά τους παθογόνους μικροοργανισμούς, ενώ στο νωπό γάλα βρίσκονταν σε αρκετά υψηλούς πληθυσμούς οι Σταφυλόκοκοι (+) σε Πηκτάση και απουσίαζαν οι Λιστέρια και Σαλμονέλλα, αυτοί απουσίαζαν εξ' ολοκλήρου από το παστεριωμένο και μικροδιηθημένο γάλα (Ζώτου, 2009). Επίσης, με την μικροδιήθηση επιτυγχάνεται πλήρης απομάκρυνση των σωματικών κυττάρων με αποτέλεσμα το μικροδιηθημένο γάλα να μην περιέχει τα ανθεκτικά στην παστερίωση ένζυμά τους (Law and Goadehough, 1995).

5.3 Επιλεκτικός διαχωρισμός των μικκυλίων των καζεϊνών

Τα τελευταία χρόνια η μικροδιήθηση βρίσκει εφαρμογή στον διαχωρισμό των καζεϊνικών μικκυλίων από τις πρωτεΐνες ορού στο άπαχο γάλα (Rosenberg, 1995). Η μικροδιήθηση σε αντίθεση με τις κλασικές μεθόδους, όπως είναι η οξίνιση και η πήξη του γάλακτος με πυτιά, δεν καταστρέφει την δομή των καζεϊνών (Al-Akoum et al., 2002). Η χρήση μεμβρανών μικροδιήθησης με πόρους 0,1 μm επιτρέπει την τυποποίηση του λόγου καζεΐνες : πρωτεΐνες ορού, κατακρατώντας τα μικκύλια των καζεϊνών και επιτρέποντας την διέλευση υδατοδιαλυτών πρωτεϊνών (Maubois, 1991). Αρκετοί παράμετροι επηρεάζουν τον βαθμό διαχωρισμού των καζεϊνών και των πρωτεϊνών ορού. Το μέγεθος των καζεϊνικών μικκυλίων κυμαίνεται από 0,01-0,3 μm και βρίσκεται μέσα στα όρια των πόρων των μεμβρανών της μικροδιήθησης (Zydney, 1996). Επίσης, το μέγεθος των μικκυλίων συσχετίζεται με την συγκέντρωση των ιόντων ασβεστίου και μειώνεται με την προσθήκη κιτρικών αλάτων και αυξάνεται με την προσθήκη αλάτων ασβεστίου και φωσφόρου (Le Berre and Daufin, 1998). Επιπρόσθετα, τα μικκύλια της υδρόφοβης β-καζεΐνης μικραίνουν σε μέγεθος με την μείωση της θερμοκρασίας (Bylund, 1995). Η β-καζεΐνη διαχωρίζεται από το καζεϊνικό μικκύλιο στους 4 °C και η εφαρμογή κρύας μικροδιήθησης παράγει εμπλουτισμένο κλάσμα β-καζεΐνης (Van Hekken and Holsinger, 2000).

5.4 κλασμάτωση των λιποσφαιρίων του γάλακτος

Στο γάλα, το λίπος παρουσιάζεται με την μορφή σφαιρικών λιποσφαιρίων με την διάμετρο να ποικίλει από 0,1-15 μm . Ο αριθμός λιποσφαιρίων ανά ml γάλακτος κυμαίνεται μεταξύ 10^{10} - 10^{11} και η επιφάνεια που καλύπτουν στο γάλα είναι από 5-11 m^2 ανά 100 ml γάλακτος (Walstra et al., 1999). Τα λιποσφαίρια με διάμετρο μικρότερη από 1 μm απαντώνται σε ποσοστό 80% του συνολικού αριθμού των λιποσφαιρίων, αλλά περιέχουν μικρή ποσότητα λίπους σε σχέση με την συνολική. Αντίθετα, τα λιποσφαίρια με διάμετρο από 1-8 μm περιέχουν πάνω από 90% της συνολικής ποσότητας λίπους (Walstra et al., 1999). Είναι γνωστό πως με την τεχνική της ομογενοποίησης επιτυγχάνεται αύξηση του αριθμού των λιποσφαιρίων με ταυτόχρονη μεταβολή της αίσθησης της γεύσης κατά την κατανάλωση ομογενοποιημένου γάλακτος σε σύγκριση με μη ομογενοποιημένο. Το ομογενοποιημένο είναι πιο γλυκό και έχει υψηλότερο ιξώδες σε σχέση με το αναφερόμενο. Επίσης, η μικροδομή και η συνοχή ορισμένων γαλακτοκομικών προϊόντων επηρεάζεται από την αλληλεπίδραση των καζεϊνών και της μεμβράνης των λιποσφαιρίων. Συνεπώς, ένας τρόπος μείωσης ή αύξησης της αλληλεπίδρασης αυτής είναι η τροποποίηση των λιποσφαιρίων του γάλακτος συγκεκριμένης λιποπεριεκτικότητας (Goudégranche et al., 2000). Επίσης, η αύξηση του αριθμού των λιποσφαιρίων, πχ. η παραγωγή γάλακτος με την παρουσία μικρού μεγέθους λιποσφαιρίων επηρεάζει το προφίλ των λιπαρών οξέων μεταξύ μικρού και μεγάλου μεγέθους λιποσφαιρίων (Timmen and Patton, 1988). Τέτοια ρύθμιση του αριθμού των λιποσφαιρίων δεν μπορεί να γίνει με την ομογενοποίηση επειδή προκαλεί διάσπαση της μεμβράνης των λιποσφαιρίων με αποτέλεσμα τις περισσότερες φορές να επιταχύνει την λιπόλυση. Η εφαρμογή της μικροδιήθησης μπορεί να διαχωρίσει μικρού (διάμετρος < 2 μm) και μεγάλου μεγέθους λιποσφαίρια (διάμετρος > 2 μm) χωρίς να προκαλέσει ζημιά στην μεμβράνη των λιποσφαιρίων. Η χρήση κεραμικών μεμβρανών μικροδιήθησης με πόρους 2 μm οδήγησε στην παραγωγή γάλακτος που περιείχε λιποσφαίρια με διάμετρο μικρότερη από 2 μm με αποτέλεσμα τα παραγόμενα γαλακτοκομικά προϊόντα να εμφανίσουν πιο ευχάριστη γεύση και καλύτερα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά σε σχέση με τα προϊόντα που

παρασκευάστηκαν από γάλα κανονικό και γάλα που περιείχε λιποσφαίρια με διάμετρο μεγαλύτερη από 2 μm (Goudédranche et al., 2000).

5.5 Απομάκρυνση του λίπους του τυρογάλακτος

Η απολίπανση του τυρογάλακτος είναι μια διαδικασία που έχει ερευνηθεί διεξοδικά. Ένας από τους προτεινόμενους τρόπους εφαρμογής της είναι η χρήση της τεχνολογίας των μεμβρανών και ειδικότερα της μικροδιήθησης. Αρκετές έρευνες έχουν γίνει για την βελτιστοποίηση της απομάκρυνσης του υπολειμματικού λίπους του τυρογάλακτος με την επίδραση της μικροδιήθησης ύστερα από μια συνολική προεργασία. Η διαδικασία προεργασίας περιλαμβάνει: α) επίδραση της υπερδιήθησης σε θερμοκρασία των 50 °C με σκοπό την συμπύκνωση του τυρογάλακτος κατά 25%, β) χρήση μεμβρανών μικροδιήθησης με μέγεθος πόρων 0,8 μm με σκοπό την απομάκρυνση των μικροοργανισμών, γ) ρύθμιση της θερμοκρασίας στους 55 °C και της τιμής του pH στο 7,5 και δ) διαχωρισμός των συμπλόκων φωσφολιπιδίων του ασβεστίου με την εφαρμογή μικροδιήθησης με πόρους 0,1 μm (Maubois and Ollivier, 1997).

5.6 Καθαρισμός της άλμης

Ο αποτελεσματικός καθαρισμός της άλμης απαιτείται στην βιομηχανία γάλακτος με σκοπό την πρόληψη από επιμολύνσεις των τυριών κατά το στάδιο του αλατίσματος. Η άλμη μπορεί να περιέχει ανεπιθύμητους μικροοργανισμούς, όπως λακτοβάκιλλοι που παράγουν αέρια, παθογόνα βακτήρια (σταφυλόκοκκοι, λιστέρια και άλλα), ζύμες και μύκητες (Ottosen and Konigsfeld, 1999). Η μικροδιήθηση είναι μια πολύ σημαντική τεχνική για τον καθαρισμό της άλμης των τυριών, καθώς απομακρύνει τους μικροοργανισμούς και φυσικούς επιμολυντές της άλμης. Η επίδραση της μικροδιήθησης με μέγεθος πόρων 1,4 μm ή 0,8 μm σε άλμη οδήγησε σε ολοκληρωτική απομάκρυνση μυκήτων και ζυμών, μείωση των βακτηρίων κατά 99,9% και σε μείωση των αλάτων ασβεστίου μόνο κατά 6,7% και του περιεχομένου αζώτου κατά 2-3% (Pedersen, 1992). Επιπλέον, η θερμοκρασία που συνιστάται για την μικροδιήθηση της άλμης είναι 20 °C με αποτέλεσμα να αποφεύγονται

μεταβολές στην χημική σύσταση και στην ισορροπία των ανόργανων συστατικών που συνέβαιναν κατά τη θερμική επεξεργασία της (ιζηματοποίηση του φωσφορικού ασβεστίου, κατακρήμνιση των πρωτεϊνών) (Bintsis, 2006 Αν η θέρμανση της άλμης γινόταν σε θερμοκρασία 40-50 °C, όπως γίνεται κατά τη μικροδιήθηση του γάλακτος, θα προκαλούσε κατακρήμνιση των συμπλόκων του φωσφορικού ασβεστίου στην μεμβράνη και προκαλεί φράξιμο των πόρων καθώς η διαλυτότητα των συμπλόκων μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Αντίθετα, η θερμοκρασία των 20 °C προκαλεί τις λιγότερες μεταβολές στην ισορροπία των ανόργανων συστατικών της άλμης κατά τη διάρκεια της μικροδιήθησης (Pedersen, 1992).

5.7 Επίδραση στις μικροβιακές ζυμώσεις

1. Κανονικές ζυμώσεις. Το γάλα όταν παραμένει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος θολώνει από μόνο του εξαιτίας της μικροβιακής και ενζυμικής δράσεις, οπότε έχουμε σύμπλοκες ενώσεις οι οποίες προκαλούν βασικές μεταβολές στα συστατικά του γάλακτος.

Γαλακτική Ζύμωση Είναι το φαινόμενο κατά το οποίο το γάλα ξινίζει και η λακτόζη μετατρέπεται σε γαλακτικό οξύ.

2. Ανώμαλες ζυμώσεις

Στο γάλα ανώμαλες ζυμώσεις είναι η πίκραση, η γλοιώδης ζύμωση, η γλυκιά πήξη, η ζύμωση που εκλύει αέρια, κλπ.

α. Αεριογόνοι ζυμώσεις

Προκαλούνται από μικροοργανισμούς E.coli και κλωστρίδια. Παράγεται άφθονο CO₂ και προκαλείται αφρισμός. Το υλικό από τα δοχεία ξεχειλίζει και αναπτύσσεται δυσάρεστη οσμή. Εμφανίζονται κύρια το καλοκαίρι.

β. Ιξώδης ζύμωση

Σε αυτήν αυξάνει το ιξώδες του γάλακτος

γ. Γλυκιά πήξη

Το γάλα πήζει, αν και δεν υπάρχει σε αυτό η κατάλληλη οξύτητα, ελαττώνεται η περιεκτικότητά του σε ασβέστιο και το φαινόμενο προκαλείται από ένζυμα μικροβιακής προέλευσης. Συμβαίνει κύρια σε παστεριωμένο γάλα το καλοκαίρι.

δ. Πρωτεολυτική ζύμωση

Σε αυτήν αποικοδομείται η καζεΐνη.

ε. Λιπολυτική ζύμωση

Οι σχιζομύκητες υδρολύουν τις λιπαρές ουσίες του γάλακτος σε γλυκερίνη και λιπαρά οξέα. Προκαλείτε κακοσμία στο γάλα.

στ. Ζυμώσεις που αλλάζουν το χρώμα του γάλακτος

Κυανό γάλα προκαλείτε από την *Pseudomonascyanogens*, το κίτρινο γάλα προκύπτει από την *Pseudomonassyxantha*, το ερυθρό το ερυθρό γάλα οφείλεται είτε σε μικροβιακή δράση είτε σε τροφές(φυτά), που δίνουν κόκκινο χρώμα στο γάλα, είτε λόγω παρουσίας ερυθρών αιμοσφαιρίων.

ζ. Ζυμώσεις που προκαλούν την παραγωγή πηκτικών οξέων

Είναι η βουτυρική και η προπιονική ζύμωση

3. Ανώμαλες γεύσεις στο γάλα

Αυτές προκαλούνται:

α. Από μικροβιακή δράση

β. Από κακοσμία του χώρου, από τροφές, από το ότι δεν εφαρμόζονται κανόνες υγιεινής στο στάβλο.

γ. Από φυσικοχημικά αίτια, πχ. οξείδωση, επίδραση ηλιακού φωτός στο λίπος

δ. Από προσθήκη κάκοσμων ουσιών, υπολείμματα σαπουνιού από τα μη καλά πλυμένα σκεύη

Η τεχνολογία των μεμβρανών και κυρίως η μικροδιήθηση μπορεί να εφαρμοστεί στην ζύμωση υγρών θρεπτικών υλικών είτε πρόκειται για ασυνεχή ή συνεχή ζύμωση με σκοπό τον διαχωρισμό της βιομάζας από τους παραγόμενους μεταβολίτες (Kulozik, 1992). Η σύνδεση του ζυμωτήρα με συσκευή μικροδιήθησης με μέγεθος πόρων 0,1 μm βρήκε εφαρμογή για την ασηπτική εισαγωγή ασταθών στην θέρμανση συστατικών, όπως βιταμινών και αλάτων. Επίσης, η χρήση κεραμικών μεμβρανών

μικροδιήθησης με μέγεθος πόρων 1,4 μm οδήγησε στην συλλογή κυττάρων των εναρκτήριων βακτηρίων με την τελική συγκέντρωση της βιομάζας να αυξάνεται σε 10^{12} - 10^{13} cfu/ml (Saboya and Maubois, 2000).

5.8 Παραγωγή τυριών

Απαραίτητη προϋπόθεση για την παραγωγή τυριών από νωπό γάλα είναι ότι η πρώτη ύλη πρέπει να είναι απαλλαγμένη από παθογόνα βακτήρια τα οποία προσβάλλουν τον άνθρωπο. Πρακτικά αυτό σημαίνει ότι τα ζώα είναι απαλλαγμένα από μεταδοτικά στον άνθρωπο νοσήματα και οι συνθήκες διαχείρισης της εκτροφής που αφορούν την υγιεινή και την άλμεξη βρίσκονται σε εξαιρετικό επίπεδο. Είναι γνωστό ότι η αλάτιση, η μείωση της υγρασίας του τυριού κατά την ωρίμανση, η αύξηση της οξύτητας (πτώση pH) αποτελούν τα στάδια εκείνα της διαδικασίας παραγωγής κατά την οποία κάποιος παθογόνος μικρο-οργανισμός που βρίσκεται στο τυρί προερχόμενος από το γάλα θα εξαλειφθεί ή θα μειωθεί σε ασφαλή επίπεδα. Αυτό όμως, δεν είναι πάντα αρκετό ώστε να εξυγιανθεί το προϊόν. Εάν υπάρχει έστω και η παραμικρή αμφιβολία για την μι-κροβιολογική ποιότητα του γάλακτος δεν θα πρέπει να χρησιμοποιείται χωρίς την προηγούμενη εξυγιάνσή του με θερμική επεξεργασία, όπως ορίζεται από την Αρμόδια Αρχή της χώρας. Στην Ελλάδα λόγω της μη πλήρους εξυγιάνσης των κοπαδιών της χώρας από μεταδοτικά στον άνθρωπο νοσήματα, επιτρέπεται η παραγωγή τυριών μόνο από παστεριωμένο γάλα. Οι καταναλωτές τυριών επιθυμούν την κατανάλωση προϊόντων υψηλής ποιότητας σε συνδυασμό με ελάχιστο κίνδυνο υγιεινής. Τέτοιες προϋποθέσεις απαιτούν πλήρη έλεγχο της διαδικασίας τυροκόμησης ξεκινώντας από το γάλα που συλλέγεται προς τυροκόμηση. Η χρήση γάλακτος που έχει αρχικά επεξεργαστεί με την εφαρμογή της μικροδιήθησης, εξασφαλίζει στους παραγωγούς τυριών πλήρη έλεγχο του παραγόμενου προϊόντος. Για την τυροκόμηση χρησιμοποιείται μείγμα άπαχου μικροδιηθημένου γάλακτος και παστεριωμένης κρέμας γάλακτος. Τα τυριά που παράγονται από μικροδιηθημένο γάλα είναι πιο ασφαλή από υγιεινής πλευράς σε σχέση με τα τυριά που παράγονται από παστεριωμένο γάλα. Επίσης, αν και με την μικροδιήθηση απομακρύνονται σπορογόνα βακτήρια όπως το *Clostridium tyrobutyricum*, εν τούτοις η προσθήκη νιτρικών αλάτων εφαρμόζεται σε πολύ λίγες

χώρες (Klantschitsch et al., 2000). Επιπροσθέτως, η μερική απομάκρυνση των πρωτεϊνών του ορού με την μικροδιήθηση, μειώνει σημαντικά την επιζήμια δράση της θερμικής επεξεργασίας στην δράση της πυτιάς και στην πήξη του γάλακτος. Η μείωση του λόγου κ-καζεΐνης: β-λακτογλοβουλίνης, μειώνει προφανώς τον βαθμό σχηματισμού του συμπλόκου τους κατά την θερμική επεξεργασία γεγονός που επηρεάζει τα χαρακτηριστικά του παραγόμενου τυριού (Maubois et al., 2000). Το παραπάνω πρόβλημα μπορεί να λυθεί με την χρήση σκόνης από καζεΐνες από μικροδιηθημένο γάλα. Αυτό δεν εφαρμόζεται σε βιομηχανικό επίπεδο, αλλά η εφαρμογή της θα οδηγούσε στην παραγωγή τυριών με υψηλότερη απόδοση και καλύτερα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά (Garem et al., 2000). Το συμπύκνωμα της μικροδιήθησης είναι πλούσιο σε καζεΐνες και χρησιμοποιείται για την παραγωγή τυριών (Neocleous et al., 2002) με αποτέλεσμα η απόδοση σε τυρί να είναι υψηλότερη σε σχέση με την παραγωγή τυριού από κανονικό γάλα (Vivekanand et al., 2004). Αντίθετα, το μικροδιήθημα του γάλακτος είναι πλουσιότερο σε πρωτεΐνες ορού σε σχέση με το τυρόγαλα (Brans et al., 2004). Επίσης, πήζει πιο γρήγορα και δίνει ένα πιο σκληρό και σταθερό τυρόπηγμα (Saint-Gelais et al., 1998). Επιπλέον, σύμφωνα με τη Ζώτου (2009), οι αποδόσεις σε τυρί αλοιφώδους υφής ήταν υψηλότερες και η περιεκτικότητά τους σε πρωτεΐνες μεγαλύτερη όταν αυτό παρασκευάστηκε από παστεριωμένο και μικροδιηθημένο γάλα σε σχέση με αυτό που παρασκευάστηκε από νωπό γάλα. Η διαφορά αυτή οφείλεται στη μετουσίωση των πρωτεϊνών του ορού, και κυρίως της β-λακτογλοβουλίνης, και τη δημιουργία συμπλόκων με την κ-καζεΐνη, στο τυρί από παστεριωμένο γάλα, εξ' αιτίας της υψηλής θερμοκρασίας που εφαρμόζεται και στη συμπύκνωση που υφίσταται το κλάσμα των καζεϊνών στο κατακράτημα κατά την εφαρμογή της μικροδιήθησης στο τυρί από μικροδιηθημένο γάλα. Σχετικά με τα ποσοστά των αλάτων στα τρία αυτά τυριά παρατηρήθηκε ότι δεν υπάρχουν σημαντικές διαφορές κατά τη διάρκεια της συντήρησής τους στο ψυγείο. Η μόνη κάπως σημαντική διαφορά που παρατηρήθηκε στην περιεκτικότητά τους σε άλατα ασβεστίου, μεταξύ του τυριού από νωπό και του τυριού από μικροδιηθημένο γάλα. Το ποσοστό του Ca στο τυρί από μικροδιηθημένο γάλα εμφανίζεται αυξημένο κατά 5-6% σε σχέση με το N, το οποίο μπορεί να δικαιολογηθεί από τις αυξημένες ποσότητες κολλοειδούς φωσφορικού ασβεστίου που επιτυγχάνονται στο μικροδιηθημένο γάλα, λόγω της συμπύκνωσής του με τη χρήση της τεχνολογίας της μικροδιήθησης. Τα μικροβιολογικά και οργανοληπτικά χαρακτηριστικά τους ήταν παρόμοια στα τυριά από παστεριωμένο και

μικροδιηθημένο γάλα, ενώ ήταν υποβαθμισμένα στο τυρί από νωπό γάλα, γεγονός που καθιστά τα τυριά που παράγονται από γάλα που έχει επεξεργαστεί με την τεχνολογία της μικροδιήθησης είναι ισάξια σε ποιότητα και ασφάλεια με τα τυριά που παράγονται από παστεριωμένο γάλα. Η μικροδιήθηση του γάλακτος επηρεάζει την αρχική φυσική μικροβιακή χλωρίδα γεγονός που θα επηρεάσει τα χαρακτηριστικά των ΠΟΠ τυριών (αρωματικά χαρακτηριστικά και δομή). Επίσης, σύμφωνα με την παρούσα τεχνολογία η απομάκρυνση των βακτηρίων με την μικροδιήθηση λαμβάνει χώρα στους 35 °C και η κρέμα παστεριώνεται σε υψηλές θερμοκρασίες (90-95 °C για 2-3 λεπτά) χωρίς να είναι γνωστή η επίδραση της θέρμανσης στο λίπους, στην κατάσταση της μεμβράνης των λιποσφαιρίων και στην δομή του καζεϊνικού συμπλόκου κατά την διάρκεια της ωρίμανσης των τυριών σε σχέση με τα τυριά που παράγονται από κανονικό γάλα (Maubois et al., 2000). Επιπλέον ο ρόλος κάθε είδους μικροοργανισμού κατά την διάρκεια της ωρίμανσης των τυριών (πχ. Οξυγαλακτικά βακτήρια, μη εναρκτήριοι οξυγαλακτικές καλλιέργειες, προπιονικά βακτήρια, ζύμες και μύκητες) δεν έχει μελετηθεί ακόμη.

5.9 Παραγωγή γιαουρτιού

Η εφαρμογή της μικροδιήθησης στην παρασκευή γιαουρτιού δεν έχει μελετηθεί εκτεταμένα. Σε πρόσφατη μελέτη στο Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών παρασκευάστηκαν γιαούρτη παραδοσιακού τύπου και πόσιμο γιαούρτι (ρευστό γιαούρτι) από μικροδιηθημένο αγελαδινό γάλα (Βιταλιώτη Κ., 2012). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η χημική σύσταση, η μικροβιακή χλωρίδα, το pH και η οξύτητα, καθώς και ζύμωση της λακτόζης δεν διέφερε στατιστικά σημαντικά από γιαούρτια παρασκευασμένα από μη μικροδιηθημένο γάλα. Στη βιομηχανία παρασκευής γιαουρτιού η μικροδιήθηση μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε συνδυασμό με την υπερδιήθηση διότι όταν προηγείται της υπερδιήθησης του γάλακτος συμβάλλει στο να συντηρούνται οι πόροι της μεμβράνης της υπερδιήθησης καθαροί ελαχιστοποιώντας την απόθεση σωματιδίων στην μεμβράνη και να αποδίδουν καλύτερα κατά τη διήθηση, διατηρώντας τη ροή σε υψηλούς ρυθμούς. Επιπλέον η μικροδιήθηση μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην διαδικασία παρασκευής σκόνης ορού γάλακτος διότι μπορεί να κατακρατήσει τα λιποσφαίρια μικρής διαμέτρου που

έχουν διαφύγει της φυγοκέντρωσης (Rinaldoni, 2009) και συμβάλλει στην αύξηση της καθαρότητας.

5.10 Εφαρμογές της μικροδιήθησης στην βιομηχανία άλλων τροφίμων και ποτών

Η μικροδιήθηση δεν βρίσκει εφαρμογή μόνο στην γαλακτοβιομηχανία, αλλά γενικότερα στην βιομηχανία υγρών τροφίμων. Παρακάτω αναλύονται οι εφαρμογές της μικροδιήθησης στην βιομηχανία τροφίμων. Μία σημαντική εφαρμογή της μικροδιήθησης είναι σε χυμούς φρούτων. Αρκετοί ερευνητές έχουν κάνει εργασίες στην επίδραση της μικροδιήθησης σε χυμούς πορτοκαλιού και μήλου αλλά και σε τροπικά φρούτα. Το βασικό στοιχείο των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών των χυμών των φρούτων είναι το άρωμα, που εξαρτάται από πτητικά συστατικά τα οποία επηρεάζονται σημαντικά από την θερμική επεξεργασία. Παρόμοια με το άρωμα, και οι βιταμίνες είναι ευαίσθητες στην θερμική επεξεργασία και στην παρουσία οξυγόνου με αποτέλεσμα να μειώνεται ή και να χάνεται η δραστηριότητά τους κατά την θερμική επεξεργασία. Με σκοπό την εξασφάλιση της μικροβιακής σταθερότητας του χυμού, ο χυμός παστεριώνεται σε θερμοκρασίες περίπου 90 °C, με αποτέλεσμα να αυξάνεται η διάρκεια ζωής του προϊόντος και ταυτόχρονα να επηρεάζονται αρνητικά τα οργανοληπτικά του χαρακτηριστικά. Μια εναλλακτική μέθοδος επεξεργασίας των χυμών είναι η μικροδιήθηση (Matta et al., 2004). Είναι γνωστό πως με την θερμική επεξεργασία του χυμού του μήλου τα φυσικά πτητικά αρωματικά συστατικά μειώνονται γεγονός που υποβαθμίζει την διατροφική του αξία (Perédi et al. 1981). Κατά την δειγματοληψία από την γραμμή παραγωγής χυμού μήλου παρατηρήθηκε πως με την μικροδιήθηση αυξήθηκαν οι συγκεντρώσεις όλων των αρωματικών συστατικών εκτός από το ισο-βουτυλο-οξικό οξύ, ενώ η παστερίωση του μικροδιηθημένου χυμού μείωσε αισθητά τις συγκεντρώσεις τους (Su και Wiley,1998). Επίσης, με την χρήση μεμβρανών μικροδιήθησης απομακρύνθηκαν πλήρως ζύμες και μύκητες σε χυμό μήλου και επετεύχθη η διαύγασή του με την απομάκρυνση των στερεών συστατικών (Matta et al, 2004). Η μικροδιήθηση εφαρμόζεται και στην ζυθοποιία. Ο καθαρισμός της παραγόμενης μύρας είναι σημαντικός για την σταθερότητα του προϊόντος επιτυγχάνεται με την απομάκρυνση των ενεργών κυττάρων των ζυμών (μικροβιακή σταθερότητα) και μεγαλομορίων που σχηματίζονται με την

αλληλεπίδραση φαινολικών και πρωτεϊνικών σωματιδίων κατά τον καθαρισμό της μύρας σε χαμηλές θερμοκρασίες (κολλοειδής σταθερότητα). Επιπλέον είναι σημαντική η συγκράτηση αρωματικών συστατικών και η μείωση του δεσμευμένου οξυγόνου στην μύρα για να διατηρηθεί το άρωμα σταθερό (Gana et al., 2001). Από τα παραπάνω φαίνεται πως ο καθαρισμός της μύρας είναι σημαντικός κατά την διάρκεια της ζύμωσης. Η συνηθισμένη τεχνολογία φίλτραρίσματος της μύρας είναι η διύληση Kieselguhr. Ωστόσο, το υψηλό κόστος αποτελεί περιοριστικό παράγοντα με αποτέλεσμα την ανάγκη χρήσης άλλων μεθόδων. Μια τέτοια εναλλακτική λύση είναι οι μεμβράνες μικροδιήθησης. Οι κεραμικές μεμβράνες με πόρους 0,2-1,3 μm έχουν το πλεονέκτημα της απομάκρυνσης των στερεών συστατικών και ζυμών, της μείωσης της απώλειας στην παραγωγή μύρας και την παραγωγή προϊόντος καλής ποιότητας με μειωμένο ενεργειακό κόστος (Kiefer, 1991). Στην βιομηχανία παραγωγής κρασιού και ξυδιού η μικροδιήθηση χρησιμοποιείται σαν μία προεργασία για την απομάκρυνση στερεών συστατικών και την αποστείρωση του προϊόντος. Επίσης, άλλα πλεονεκτήματα της μικροδιήθησης στην οινοποιία είναι: α) η διευκόλυνση της σταθεροποίησης του κρασιού με την απομάκρυνση των κολλοειδών σωματιδίων, β) η αποφυγή δευτερογενών ζυμώσεων με την απομάκρυνση ζυμών και βακτηρίων και γ) η διαύγαση του κρασιού (Van der Horst et al., 1990). Επιπρόσθετα, η μικροδιήθηση βρίσκει εφαρμογή στην απομάκρυνση της οβομουκίνης από το ασπράδι του αυγού. Η οβομουκίνη, είναι μια γλυκοπρωτεΐνη υψηλού μοριακού βάρους που επηρεάζει το ιξώδες του ασπραδιού του αυγού (Powrie and Nakai, 1986). Η χρήση μεμβρανών μικροδιήθησης με πόρους 1,4 μm μείωσε τον αριθμό των μικροοργανισμών στο ασπράδι του αυγού και παράλληλα διαχώρισε επιτυχώς την οβομουκίνη χωρίς να εμφανισθούν προβλήματα φραξίματος στους πόρους των μεμβρανών (Ferreira et al., 1999). Τέλος, η μικροδιήθηση τα τελευταία χρόνια χρησιμοποιείται για την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων. Ο διαχωρισμός του νερού από τα διάφορα γαλακτώματα λαδιού είναι πολύ σημαντική επεξεργασία για ορισμένες βιομηχανίες. Η κλασική μέθοδος που εφαρμόζεται είναι η χημική απογαλακτωματοποίηση και ακολουθεί καθίζηση. Η τεχνική αυτή απαιτεί μεγάλο αριθμό χημικών ουσιών, κατανάλωση ενέργειας και υψηλό κόστος. Για τον λόγο αυτό εναλλακτικές τεχνικές μπορούν να εφαρμοστούν, όπως είναι η μικροδιήθηση (Hu and Scott, 2007). Αρκετές έρευνες έχουν γίνει για την χρήση της μικροδιήθησης στην μείωση του ρυπαντικού φορτίου γαλακτωμάτων νερού-λαδιού. Οι Anderson et al. (1987),

διαχώρησαν επιτυχώς γαλακτώματα λαδιού με την χρήση της μικροδιήθησης και στα ίδια συμπεράσματα κατέληξαν και οι Lee et al. (2002). Επίσης, η μικροδιήθηση μπορεί να εφαρμοστεί σαν μια προεργασία για την περαιτέρω επεξεργασία υγρών αποβλήτων. Οι Li et al. (2008) χρησιμοποίησαν μεμβράνες μικροδιήθησης για την απομάκρυνση στερεών αιωρούμενων σωματιδίων από υγρά απόβλητα βιομηχανίας επεξεργασίας ιχθύων και στην συνέχεια ακολούθησε υπερδιήθηση του διηθήματος για περαιτέρω επεξεργασία. Είναι γνωστό πως με την μικροδιήθηση δεν απομακρύνεται το 100% των βακτηρίων. Αυτό μπορεί να γίνει με την χρήση ενός βακτηριοστατικού παράγοντα. Ο άργυρος έχει βακτηριοστατικές ιδιότητες και σε μικρές συγκεντρώσεις προκαλεί θανάτωση των βακτηρίων καταστρέφοντας της μεμβράνες των κυττάρων (Luisville, 2005). Η εφαρμογή μικροδιήθησης με παράλληλη χρήση διαλυμάτων αργύρου στην επιφάνεια της μικροδιήθησης μείωσε τους πληθυσμούς του *E. coli* σε υγρά απόβλητα τυροκομείων (Haneda et al., 2006).

5.10.1 Τα προβλήματα της μικροδιήθησης

Ένα από τα σημαντικότερα προβλήματα της μικροδιήθησης στην βιομηχανία τροφίμων είναι το φράξιμο των μεμβρανών και αποδίδεται σε τρεις διαφορετικούς μηχανισμούς: α) Στην προσρόφηση των διαλυτών συστατικών (πρωτεΐνες, κολλοειδή, λίπος) και στην προσκόλληση των βακτηρίων στην επιφάνεια της μεμβράνης και στο εσωτερικό των πόρων, β) Στη συμπύκνωση των προσκολλούντων σωματιδίων που λαμβάνει χώρα με αποτέλεσμα τον σχηματισμό μιας συμπαγούς μάζας και γ) Στο φράξιμο των πόρων (Van der Horst et al., 1990). Αρχικά, το φράξιμο της μεμβράνης ξεκινά με την προσρόφηση των συστατικών και την προσκόλληση των βακτηρίων στην επιφάνεια της μεμβράνης. Το φαινόμενο αυτό οφείλεται σε ασθενείς δυνάμεις, όπως υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις, χημικούς δεσμούς, αλληλεπιδράσεις μεταξύ διπόλων και ιόντων-διπόλων, γέφυρες υδρογόνου, καθώς και σε ισχυρές δυνάμεις όπως είναι οι δυνάμεις Van Der Waals, ηλεκτρικές δυνάμεις έλξης και απώθησης και ο σχηματισμός γεφυρών (Van der Horst et al., 1990). Ένας από τους παράγοντες που προάγουν την προσρόφηση των συστατικών στην μεμβράνη της μικροδιήθησης είναι η συμπύκνωση των προσκολληθέντων σωματιδίων. Η συμπύκνωση των τελευταίων κοντά στην επιφάνεια της μεμβράνης αυξάνει την πιθανότητα προσρόφησης. Υψηλά επίπεδα συμπύκνωσης στην επιφάνεια της μεμβράνης οδηγούν σε κρυσταλλοποίηση

πχ. αλάτων, ή σε προσρόφηση πρωτεϊνών και κολλοειδών που συνοδεύεται με τον σχηματισμό μιας συμπαγούς μάζας στην επιφάνεια της μεμβράνης. Η στρώση αυτή αυξάνει την αντίσταση στην μεταφορά μάζας. Για τον λόγο αυτό είναι επιβεβλημένο το φαινόμενο αυτό να περιοριστεί βελτιστοποιώντας την δυναμική του συστήματος της μεμβράνης (Van der Horst et al., 1990). Αυτό επιτυγχάνεται με αύξηση του στροβιλισμού και των δυνάμεων συνοχής στην επιφάνεια της μεμβράνης με σκοπό την αύξηση του συντελεστή μεταφοράς μάζας (Merin et al., 1990). Η μορφολογία των μεμβρανών αποτελεί παράγοντα ανίχνευσης του παραπάνω προβλήματος. Αρχικά, οι πόροι θα πρέπει να έχουν τέτοια δομή, ώστε τα σωματίδια που διαπερνούν το ανώτατο στρώμα της μεμβράνης να μην εγκλωβίζονται στο εσωτερικό της.

7. ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ

Ανεξάρτητα από την κατασκευή του συστήματος των μεμβρανών, των λειτουργικών παρεμβάσεων και την προεπεξεργασία του τροφοδοτούμενου υγρού, πρέπει απαραίτητα να πραγματοποιείται περιοδικός καθαρισμός των μεμβρανών, ώστε να περιορισθεί η έμφραξη των μεμβρανών και να μεγιστοποιηθεί ο χρόνος ζωής των μεμβρανών. Σημαντική παράμετρος στον καθαρισμό αποτελεί η συχνότητα καθαρισμού, η οποία υπολογίζεται ώστε να βελτιστοποιείται η λειτουργία του συστήματος. Υπάρχουν τέσσερις βασικές κατηγορίες καθαρισμών που μπορούν να εφαρμοσθούν (Noble & Stern, 1995):

- Υδραυλικός
- Μηχανικός
- Ηλεκτρικός
- Χημικός

Ο υδραυλικός καθαρισμός περιλαμβάνει μια σειρά από μεθόδους, όπως η πλύση των μεμβρανών με αντιστροφή της ροής του διηθήματος (backflushing), η στιγμιαία πλύση με αντιστροφή της ροής (back-shock treatment) και η εναλλαγή συνθηκών συμπίεσης (pressurizing) και αποσυμπίεσης (depressurizing) με κατάλληλη διακύμανση της ροής. Η αντίστροφη πλύση πραγματοποιείται μόνο στις διεργασίες μικροδιήθησης και υπερδιήθησης κυρίως για διατάξεις κοίλων ινών και σωληνοειδείς, καθώς και για διατάξεις στις οποίες χρησιμοποιούνται μεμβράνες από κεραμικό υλικό. Η αντίστροφη πλύση πραγματοποιείται περιοδικά με την άσκηση μιας αρνητικής διαφοράς πίεσης ώστε το διήθημα να κινηθεί στην αντίθετη κατεύθυνση από αυτή που κινείται κατά τη διάρκεια της λειτουργίας του. Η μέθοδος αυτή μπορεί να εφαρμοσθεί είτε κατά τη διάρκεια της λειτουργίας των μεμβρανών, είτε σε ένα ξεχωριστό κύκλο κατά τον οποίο οι μεμβράνες ξεπλένονται με νερό ή με διάλυμα χημικών. Η περιοδική αποσυμπίεση (relaxation) του συστήματος των μεμβρανών συντελείται με την παύση της διαδικασίας της διήθησης για ένα μικρό χρονικό διάστημα. Δηλαδή εφαρμόζεται διακοπτόμενη λειτουργία διήθησης στο σύστημα. Συνήθως αυτή η μέθοδος μειώνει μόνο τη συγκέντρωση πόλωσης, με την επαναιώρηση στο τροφοδοτούμενο υγρό των σωματιδίων που είχαν επικαθίσει στην επιφάνεια της μεμβράνης, αλλά δεν συμβάλει στη μείωση της έμφραξης στο

εσωτερικό της μεμβράνης. Η στιγμιαία αντιστροφή της ροής είναι μια πιο πρόσφατη παραλλαγή του κλασικού συστήματος πλύσης κατά την οποία η αντίστροφη πλύση είναι στιγμιαία (διαρκεί λιγότερο από 1 sec), αλλά πραγματοποιείται πάρα πολύ συχνά (περίπου κάθε 10-30sec) κατά τη διάρκεια της λειτουργίας του συστήματος (Zeman & Zydney, 1996; Van der Roest et al. 2002). Στο μηχανικό καθαρισμό ασκούνται διατμητικές τάσεις με μηχανικά μέσα (rubber sponge balls) στην επιφάνεια της μεμβράνης, ώστε να διαταραχθεί η συσσώρευση των σωματιδίων στην επιφάνεια της μεμβράνης. Ο μηχανισμός αυτός συνήθως χρησιμοποιείται σε σωληνοειδείς διατάξεις και είναι αποτελεσματικός για την αφαίρεση μαλακών βιολογικών και οργανικών ουσιών που έχουν συσσωρευτεί στην επιφάνεια της μεμβράνης, αλλά αδυνατεί να αφαιρέσει υλικό που έχει προσροφηθεί στο εσωτερικό των πόρων της μεμβράνης. Εναλλακτικά μπορεί η διάταξη να είναι τέτοια ώστε να επιτρέπει την ταλάντωση των μεμβρανών σε γρήγορο ρυθμό, ώστε να δημιουργούνται οι απαιτούμενες διατμητικές τάσεις. Ο μηχανικός καθαρισμός χρησιμοποιείται σπάνια για καθαρισμό συστημάτων MBR (Humphrey & Keller II, 1997). Ο ηλεκτρικός καθαρισμός είναι μια σχετικά καινούργια μέθοδος, κατά την οποία εφαρμόζεται παλμικό ηλεκτρικό πεδίο το οποίο επιτυγχάνει κίνηση των φορτισμένων σωματιδίων ή μορίων μακριά από τη μεμβράνη. Αυτή η μέθοδος καθαρισμού μπορεί να πραγματοποιηθεί χωρίς να διακόπτεται η λειτουργία του συστήματος των μεμβρανών και είναι αποτελεσματική στην αφαίρεση συγκεκριμένων σωματιδίων που αποκτούν το ίδιο φορτίο με τη μεμβράνη. Όμως οι εφαρμογές της μεθόδου αυτής περιορίζονται σε μεμβράνες που είναι καλοί αγωγοί του ηλεκτρισμού όπως οι μεταλλικές μεμβράνες. Η μέθοδος αυτή δεν χρησιμοποιείται για τον καθαρισμό των συστημάτων MBR. Ο χημικός καθαρισμός αποτελεί την πιο ευρέως εφαρμοζόμενη μέθοδο καθαρισμού των μεμβρανών, κυρίως λόγω της αποτελεσματικότητάς της. Τα χημικά μέσα που εφαρμόζονται είναι με τη μορφή διαλυμάτων τα οποία ονομάζονται 'διαλύματα καθαρισμού' και τα οποία περιορίζουν την έμφραξη με διάφορους μηχανισμούς όπως είναι το εκτόπισμα των συσσωρευμένων ουσιών της μεμβράνης, η διαλυτοποίηση τους και η χημική τροποποίησή τους (π.χ. οξείδωση των πρωτεϊνών). Ο αποτελεσματικός μηχανισμός καθορίζεται από τις χημικές και φυσικές ιδιότητες τόσο του διαλύματος καθαρισμού όσο και των συσσωρευμένων ουσιών (Zeman & Zydney, 1996). Ένας μεγάλος αριθμός διαλυμάτων καθαρισμού έχει αναπτυχθεί για τον καθαρισμό των μεμβρανών.

Αυτά κατατάσσονται σε τέσσερις γενικές κατηγορίες:

- Οξέα
- Αλκάλια
- Επιφανειοδραστικά
- Ένζυμα

Παρότι οι βασικές αρχές των διαφορετικών μεθόδων καθαρισμού είναι σήμερα γνωστές, λίγες είναι οι ερευνητικές προσπάθειες που συγκρίνουν την απόδοση διαφορετικών μεθόδων καθαρισμού με ποσοτικά στοιχεία και ακόμα λιγότερες οι ερευνητικές δημοσιεύσεις με εξισώσεις που προβλέπουν την επίπτωση του καθαρισμού στη ροή του διηθήματος (Zeman & Zydney, 1996; Van der Roest et al.2002). Η επιλογή των κατάλληλων χημικών για τον καθαρισμό των μεμβρανών εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το είδος των συσσωρευμένων ουσιών. Σχεδόν σε όλες τις εφαρμογές η έμφραξη οφείλεται στις παρουσία πολλών ανόργανων και οργανικών ουσιών, και όχι μιας συγκεκριμένης ουσίας. Αυτό δυσκολεύει ιδιαίτερα την επιλογή του κατάλληλου καθαριστικού και χρειάζονται πρακτικές δοκιμές για την εύρεση του κατάλληλου χημικού για κάθε περίπτωση. Για παράδειγμα οι Daufin et al., μετά από πειραματικές μετρήσεις κατέληξαν ότι για μεμβράνες υπερδιήθησης οξειδίου του ζirkονίου (ZrO_2), το πιο αποδοτικό χημικό καθαρισμού είναι το υποχλωριώδες νάτριο ($NaOCl$) όταν το τροφοδοτούμενο ρεύμα είναι γάλα, και νιτρικό οξύ όταν το τροφοδοτούμενο ρεύμα είναι τυρόγαλο . Από τα παραπάνω φαίνεται ότι ο καθαρισμός των μεμβρανών και οι διάφοροι παράμετροι που συνδέονται με αυτόν εξαρτώνται άμεσα από τη συγκεκριμένη εφαρμογή.

8. ΞΕΝΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Al-Akoum O., Ding L.H., Jaffrin M.Y. (2002). Microfiltration and ultrafiltration of UHT skim milk with a vibrating membrane module. *Separation and Purification Technology*, 28, 219-234.
- Anandharamakrishnan, C., Raghavendra, S. N., Barhate, R. S., Hanumesh U., Raghavarao, K.S.M.S., 2005, *Aqueous Two-Phase Extraction For Recovery Of Proteins From Cheese Whey. Food and Bioproducts Processing*, vol.83,191–197.
- Bintsis T. (2006). In *Brined Cheese*, edited by Tamime A.Y., published by:Blackwell Publishing. Chapter 9:264-297.
- Boor, K. J. (2001). Fluid dairy product quality and safety: Looking to the future. *Journal of Dairy Science* 84, 1–11.
- Bylund G. (1995). *Dairy Processing Handbook*, Tetra Pak Processing Systems, Lund, Sweden.
- Chapman, K. W., and Boor K. J.. (2001). Acceptance of 2% ultrapasteurized milk by consumers, 6–11 years old. *Journal of Dairy Science* 84:951–954.
- Espina V., Jaffrin M.Y. , Frappart M., Ding L.H. (2010).Separation of casein from whey proteins by dynamic filtration. *Desalination* 250, pp.1109–1112
- Ferreira M, Fernanda A.R. and Jost R. (1999). Application of microfiltration to egg white depleted in ovomucin. *International Journal of Food Science Technology*, 34, 27-32.
- Garem A., Schuck P., Maubois J. L. (2000). Cheesemaking properties of a new dairy-based power made by a combination of microfiltration and ultrafiltration. *Lait* 80 25–32.
- Goudédranche H., Fauquant J., Maubois J.-L. (2000). Fractionation of globular milk fat by membrane microfiltration, *Lait* 80, 93–98.

- Guerra A., Jonsson G., Rasmussen A., Nielsen E.W., Edelsten D. (1998). Low cross flow velocity microfiltration of skim milk for removal of bacterial spores. *International Dairy Journal*, 7, 849-861.
- (Humphrey & Keller II, 1997 Hoffman W., Kiesner C., Martin D., Einhoff K., Lorenzen P., Hammer P., Teufue P., 2006). Processing of extended shelf life using microfiltration. *International Journal of Dairy Technology*, 59, pp: 229-235.
- Huisman H. I. (2000). Membrane separations. II Microfiltration. pp: 1764-1777. Published by Academic Press.
- Jelen P. (1992). Pressure-driven membrane processes: principles and definitions, in: *New Applications of Membrane Processes, Special Issue 9201, International Dairy Federation, Brussels, Belgium, , pp. 7-14.*
- Jeanet R., Rodriguez J., Garen A. (2000). Nanofiltration of sweet whey by spiral wound organic membranes. Impact of hydrodynamics. *Lait*, 80,155-163
- Kelly P.M., Horton B.S., Burling H. (1992). Partial demineralization of whey by nanofiltration. *International Dairy Federation Special Issue 9201* 130-140.
- Kilara A (2006). Basic Dairy Processing Principles. In Chandan R.H., White C.H., Kilara A., Hui Y.H. (Ed.) *Manufacturing Yoghurt and Fermented Milks*. pp. 73-87. Blackwell Publishing, Ltd, Oxford, UK.
- Kiefer J. (1991). Cross-flow filtration of beer, in: *Proceedings of the European Brewery Convention Congress, Lisbon*, pp. 657-664.
- Klantschitsch T., Bachmann H. P., Zdenko P. (2000). Influence of milk treatment and ripening conditions on quality of Raclette cheese. *Lait*, 80, 51-67.
- Kulozik U. (1992). Membranes in microbial fermentations, *Bulletin of International Dairy Federation. Special issue 9201*, 141-160.
- Le Berre O. and Daufin G. (1998). Skimmilk crossflow microfiltration performance versus permeation flux to wall shear stress ratio. *Journal of Membrane Science*, 117, 261-270.
- Madec M.N., Méjean S., Maubois J.-L. (1992). Retention of *Listeria* and *Salmonella* cells contaminating skim milk by tangential membrane microfiltration (Bactocach process), *Lait* 72 327-332.

- Matta V.M., Moretti R.H., Cabral L.M.C. (2004). Microfiltration and reverse osmosis for clarification and concentration of acerola juice. *Journal of Food Engineering* 61, 477–482.
- Maubois J.-L., Ollivier G. (1997). Extraction of milk proteins, in: Damodaran S., Paraf A. (Eds.), *Food proteins and their applications*, Marcel Dekker, Inc., New York, pp. 579–595.
- Merin U., Gordin S., and Tanny G.B. (1983). Microfiltration of cheese brine. *Journal of Dairy Research*, 50, 503-509.
- Merin U. and Dafin G. (1990). Cross flow microfiltration in the dairy industry: state-of-the-art. *Le Lait* 70, 281-291.
- Mistry V.V. and Maubois J.L. (1992). In *Advanced Dairy Chemistry Vol 1* (Fox P.F., ed) pp. 493-369-404, Chapman and Hall.
- Neocleous M., Barbano D. M. and Rudan M. A. (2002). Impact of Low Concentration Factor Microfiltration on the Composition and Aging of Cheddar Cheese. *Journal of Dairy Science*, Vol. 85, 2425-2437.
- Nyström M., Kaipia L., Luque S. (1995). Fouling and retention of nanofiltration membranes, *Journal of Membrane Science* 98 249–262.
- Ottosen N., Konigsfeld P. (1999). Microfiltration of cheese brine. *European Dairy Magazine*, 4, 22–24.
- Pedersen P.J. (1992). Microfiltration for the reduction of bacteria in milk and brine, *Bulletin of International Dairy Federation*, Special issue 9201 (1992) 33–50.
- Perédi, K., Vamos-Vigyazo, L., and Kiss-Kutz, N. (1981). Flavor losses in apple juice manufacture. *Nahrung. Food.* 25: 573-582
- Pierre A., Goudédranche H., Garem A., Daufin G., *Industrie Laitière*, in: Daufin D., René F., Aymar P. (Coords.) (1998). *Les séparations par membrane dans les procédés de l'industrie alimentaire*, Tec. Doc. Lavoisier, Paris, 1998, pp. 282–371.
- Reif O.W. (2006). Microfiltration membranes: characteristics and manufacturing. *Advances in Biochemichal Engineering/Biotechnology* 98, 73– 103.
- Rinaldoni A.N., Campderros M., Menendez C.J., Prez Padilla A. (2009). Fractionation of skim milk by an integrated membrane process for yoghurt

- elaboration and lactose recuperation. *International Journal of Food Engineering*, 5 (3), art. no. 1, Cited 1 time.
- Saint-Gelais D., Roy D., Audet P. (1998). Manufacture and composition of low fat Cheddar cheese from milk enriched with different protein concentrate powders, *Food Saint-Gelais Res. Int.* 31 137–145.
- Saboya L.V. and Maubois J.L. (2000). Current developments of microfiltration technology in the dairy industry. *Lait* 80, 541-553.
- Timmen H., Patton S. (1988). Milk fat globules: fatty acid composition, size and in vivo regulation of fat liquidity. *Lipids*, 7, 685–689.
- Van der Horst H.C. and Hanemaaijer J.H. (1990). Cross flow microfiltration in the food industry. State of the art. *Desalination*, 77, 235-258.
- Van der Horst H.C., Timmer J.M.K., Robbertsen T., Leenders J. (1995). Use of nanofiltration for concentration and demineralization in the dairy industry: Model for mass transport, *Journal of Membrane Science* .104, 205–218.
- Van Hekken D.L., Holsinger V.H. (2000). Use of cold microfiltration to produce unique β -casein enriched milk gels. *Lait* 80, 69-76.
- Vasiljevic T., Jelen P. (2000). Comparison of nanofiltration and high pressure ultrafiltration of cottage cheese whey and whey permeate, *Milchwissenschaft*. 55, 145–149.
- Walstra P., Geurts T.J., Noomen A., Jellema A., Van Boeckel M.A.J.S. (1999). Dairy Technology-Principles of Milk Properties and Processes. Εκδόσεις: Marcel Dekker Inc. pp: 517-537.
- Wijers M.C., Pouliot Y., Gauthier S.F., Pouliot M., Nadeau L. (1998). Use of nanofiltration membranes for the desalting of peptide fractions from whey protein enzymatic hydrolysates, *Lait* 78 621–632.
- Yaroshchuk A.E., Makovetskiy A.L., Boiko Y.P., Galinker E.W. (2000). Non-steady-state membrane potential: theory and measurements by a novel technique to determine the ion transport numbers in active layers of nanofiltration membranes, *Journal of Membrane Science*. 172. 203–221.

(Zeman & Zydney, 1996, Van der Roest et al. 2002 Zydney A.L. (1996).
Microfiltration and Ultrafiltration: Principles and Applications, Mercei Dekker.

9. ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ανυφαντάκης Ε. (2004). Τυροκομία (Χημεία-Φυσικοχημεία-Μικροβιολογία). Β
έκδοση. Εκδόσεις Σταμούλη.

Ζώτου Α. (2009). Μελέτη της τεχνολογίας παρασκευής και φυσικοχημικών,
μικροβιολογικών και οργανοληπτικών χαρακτηριστικών φρέσκου μαλακού τυριού
από νοπό, παστεριωμένο και μικροδιηθημένο αγελαδινό γάλα. Μεταπτυχιακή
μελέτη, Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Αθήνα

Γκέκας, Β. & Μπαλά, Κ.,(2005), Βιομηχανία τροφίμων και περιβάλλον. Εκδόσεις
Τζιόλα, Θεσσαλονίκη.

Υπουργείο Οικονομικών, (2003), *Κώδικας Τροφίμων, Ποτών Και Αντικειμένων
Κοινής*

Χρήσης, άρθρο 83, σελ. 885-897. Γενικό Χημείο Κράτους, Αθήνα

10. ΙΣΤΟΣΕΛΙΔΕΣ

<http://www.codexalimentarius.net> Επίσημη ιστοσελίδα του Codex Alimentarius Commission

<http://www.Europa.eu.int> Επίσημη ιστοσελίδα της Ευρωπαϊκής Ένωσης

<http://www.eurostat.com> Επίσημη ιστοσελίδα του Eurostat

<http://www.fao.org> Επίσημη ιστοσελίδα του FAO. Thivend P., 1997. Use of whey in feeding ruminants, with particular reference to pollution problems. World Animal Review, 23: 20-24.

<http://niro.com>

<http://en.wikipedia.org/wiki/Cheese>

<http://www.nzifst.org>