



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
Π.Μ.Σ. : «Έλεγχος Ποιότητας & Διαχείριση Περιβάλλοντος»

Μεταπτυχιακή Διατριβή
ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΟΡΟΥ ΓΑΛΑΚΤΟΣ



Επιβλέπων καθηγητής
Καλογεράκης Νικόλαος

Εισηγήτρια
Μαλανδράκη Ελευθερία, Γεωπόνος
Γεωπονικού Πανεπιστημίου Αθηνών

Χανιά 2008

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα εργασία διαπραγματεύεται τις κυριότερες μεθόδους επεξεργασίας του ορού γάλακτος. Στο πρώτο μέρος αναφέρονται γενικά στοιχεία για την τυροκομία, τον ορό γάλακτος και τους τρόπους χρησιμοποίησής του ενώ στο δεύτερο μέρος αναλύονται οι πιο ευρείες μέθοδοι επεξεργασίας του ορού γάλακτος.

Πιο συγκεκριμένα, στο πρώτο κεφάλαιο γίνεται μια γενική αναφορά στην τυροκομία και τις πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται, με έμφαση στα συστατικά του γάλακτος του οποίου το μεγαλύτερο μέρος των συστατικών μεταφέρονται στον ορό, καθώς και στην διαδικασία παρασκευής των τυριών. Στη συνέχεια στο δεύτερο κεφάλαιο ορίζεται ο ορός γάλακτος ως προϊόν, περιγράφονται οι τύποι του ορού γάλακτος, τα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά τους, και δίνονται στοιχεία για την παραγωγή του. Στο τρίτο κεφάλαιο αναφέρονται οι πιο συνήθεις τρόποι χρησιμοποίησης του ορού γάλακτος, με καθόλου ή ελάχιστη περαιτέρω επεξεργασία οι οποίες είναι, η χρήση του ορού γάλακτος για τη διατροφή ζώων και η παρασκευή τυριών τυρογάλακτος.

Στο τέταρτο κεφάλαιο, με το οποίο αρχίζει η παράθεση των μεθόδων επεξεργασίας, αναλύεται η μέθοδος της βιοεπεξεργασίας από την οποία λαμβάνονται μια μεγάλη ποικιλία προϊόντων όπως βιομάζα (μονοκύτταρη πρωτεΐνη και ζύμη αρτοποιίας), αιθανόλη, οργανικά οξέα (γαλακτικό, οξικό, προπιονικό γλυκονικό κ.λ.π.), καροτινοειδή (β-καροτένιο, βιταμίνη B₁₂), ποτά ζυμώσεως ορού γάλακτος, εξωκυτταρικοί μικροβιακοί πολυσακχαρίτες. Στη συνέχεια, στο πέμπτο κεφάλαιο, περιγράφεται ειδικότερα η αναερόβια επεξεργασία του ορού γάλακτος με κύριο προϊόν το βιοαέριο (μεθάνιο).

Στο έκτο, και τελευταίο κεφάλαιο, περιγράφεται η επεξεργασία του ορού γάλακτος με μεμβράνες. Με την χρησιμοποίηση των μεμβρανών αντίστροφης ώσμωσης, υπερδιήθησης, νανοδιήθησης και μικροδιήθησης, μεμονωμένα ή σε συνδυασμούς τους, ο ορός γάλακτος μπορεί να συμπυκνωθεί και να ξηρανθεί, να ληφθούν συμπυκνώματα πρωτεϊνών, μεμονωμένες πρωτεΐνες ή λακτόζη και να αφαλατωθεί ώστε να επεκταθεί η χρησιμοποίησή του.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗΝ ΤΥΡΟΚΟΜΙΑ	6
1.1 ΙΣΤΟΡΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ	6
1.2 ΟΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΤΥΡΙΩΝ	8
1.3 ΠΡΩΤΕΣ ΎΛΕΣ ΤΥΡΟΚΟΜΗΣΗΣ	10
1.4 ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΓΑΛΑΚΤΟΣ	11
1.5 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΤΥΡΙΩΝ	16
1.5.1 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΓΑΛΑΚΤΟΣ ΤΥΡΟΚΟΜΗΣΗΣ	16
1.5.2 ΠΗΞΗ ΓΑΛΑΚΤΟΣ	16
1.5.3 ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΤΥΡΟΠΗΓΜΑΤΟΣ	18
1.5.4 ΩΡΙΜΑΝΣΗ ΤΥΡΙΩΝ	19
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. Ο ΟΡΟΣ ΓΑΛΑΚΤΟΣ	20
2.1 ΟΡΙΣΜΟΣ	20
2.2 ΤΥΠΟΙ ΟΡΟΥ ΓΑΛΑΚΤΟΣ	20
2.3 ΣΥΣΤΑΣΗ ΟΡΟΥ ΓΑΛΑΚΤΟΣ	21
2.3.1 ΛΑΚΤΟΖΗ	22
2.3.2 ΠΡΩΤΕΪΝΕΣ ΟΡΟΥ ΓΑΛΑΚΤΟΣ	24
2.3.2.1 ΑΜΙΝΟΞΕΑ ΠΡΩΤΕΪΝΩΝ ΟΡΟΥ ΓΑΛΑΚΤΟΣ	26
2.3.3 ΛΙΠΟΣ	27
2.4 Ο ΟΡΟΣ ΓΑΛΑΚΤΟΣ ΩΣ ΡΥΠΟΣ	28
2.5 ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΟΡΟΥ ΓΑΛΑΚΤΟΣ	29
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΟΡΟΥ ΓΑΛΑΚΤΟΣ	32
3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	32
3.2 ΔΙΑΤΡΟΦΗ ΖΩΩΝ ΜΕ ΤΥΡΟΓΑΛΑ	34
3.3 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΤΥΡΙΩΝ ΤΥΡΟΓΑΛΑΚΤΟΣ	36
3.4 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΕΛΛΗΝΙΚΩΝ ΤΥΡΙΩΝ ΤΥΡΟΓΑΛΑΚΤΟΣ	39
3.6 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΙΚΑ ΣΧΟΛΙΑ	41

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΒΙΟ-ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΟΡΟΥ ΓΑΛΑΚΤΟΣ 44

4.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	44
4.2 ΖΥΜΩΣΗ ΟΡΟΥ ΓΑΛΑΚΤΟΣ/ΛΑΚΤΟΖΗΣ	47
4.2.1 ΥΔΡΟΛΥΣΗ ΛΑΚΤΟΖΗΣ - ΠΑΡΑΓΩΓΗ Β-ΓΑΛΑΚΤΟΣΙΔΑΣΗΣ	49
4.3 ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΖΥΜΩΣΗΣ ΟΡΟΥ ΓΑΛΑΚΤΟΣ/ΛΑΚΤΟΖΗΣ	53
4.3.1 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΒΙΟΜΑΖΑΣ (<i>ΜΟΝΟΚΥΤΤΑΡΗ ΠΡΩΤΕΪΝΗ (SCP) & ΖΥΜΗ ΑΡΤΟΠΟΙΑΣ</i>)	53
4.3.2 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ (C ₂ H ₅ O)	61
4.3.3 ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΟΞΕΑ	67
4.3.3.1 <i>Γαλακτικό Οξύ</i>	68
4.3.3.2 <i>Οξικό οξύ (Ξίδι)</i>	75
4.3.3.3 <i>Προπιονικό Οξύ</i>	76
4.3.3.4 <i>Γλυκονικό Οξύ</i>	76
4.3.4 ΚΑΡΟΤΙΝΟΕΙΔΗ	77
4.3.4.1 <i>β-καροτένιο</i>	77
4.3.4.2 <i>Βιταμίνη B₁₂ (Κυανοκοβαλαμίνη)</i>	79
4.3.5 ΛΟΙΠΑ ΠΡΟΪΟΝΤΑ	80
4.3.5.1 <i>ΠΟΤΑ ΖΥΜΩΣΕΩΣ ΟΡΟΥ ΓΑΛΑΚΤΟΣ</i>	80
4.3.5.2 <i>ΕΞΩΚΥΤΤΑΡΙΚΟΙ ΜΙΚΡΟΒΙΑΚΟΙ ΠΟΛΥΣΑΚΧΑΡΙΤΕΣ (EXOPOLYSACCHARIDES)</i>	80
4.3.5.3 <i>ΠΑΡΑΓΩΓΑ ΛΑΚΤΟΖΗΣ ΜΕ ΧΗΜΙΚΗ & ΕΝΖΥΜΑΤΙΚΗ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ</i>	81
4.4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΙΚΑ ΣΧΟΛΙΑ	83

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΑΝΑΕΡΟΒΙΑ ΧΩΝΕΥΣΗ ΟΡΟΥ ΓΑΛΑΚΤΟΣ 86

5.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	86
5.2 ΑΝΑΕΡΟΒΙΑ ΧΩΝΕΥΣΗ	87
5.3 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΜΕΘΑΝΙΟΥ	90
5.3.1 ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΑ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ	92
5.4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΙΚΑ ΣΧΟΛΙΑ	99

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΟΡΟΥ ΓΑΛΑΚΤΟΣ ΜΕ ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ 101

6.1 Η ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΤΩΝ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ ΣΤΗΝ ΤΥΡΟΚΟΜΙΑ	101
6.1.1 ΤΥΠΟΙ ΒΑΣΙΚΩΝ ΜΟΝΑΔΩΝ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ	103
6.1.2 ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΑΠΟΔΟΣΗΣ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ	106
6.1.3 ΑΝΤΙΣΤΡΟΦΗ ΩΣΜΩΣΗ	110

6.1.4 ΝΑΝΟΔΙΗΘΗΣΗ	111
6.1.5 ΥΠΕΡΔΙΗΘΗΣΗ	111
6.1.6 ΜΙΚΡΟΔΙΗΘΗΣΗ	112
6.2 ΑΝΑΚΤΗΣΗ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΚΑΖΕΪΝΗΣ & ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΛΙΠΟΥΣ	112
6.3 ΣΥΜΠΥΚΝΩΣΗ & ΞΗΡΑΝΣΗ	114
6.4 ΑΝΑΚΤΗΣΗ ΠΡΩΤΕΪΝΩΝ	116
6.4.1 ΠΡΩΤΕΪΝΙΚΗ ΑΝΑΚΤΗΣΗ ΜΕ ΥΠΕΡΔΙΗΘΗΣΗ	116
6.4.2 ΑΠΟΒΟΥΤΥΡΩΣΗ ΠΡΩΤΕΪΝΙΚΩΝ ΣΥΜΠΥΚΝΩΜΑΤΩΝ ΟΡΟΥ ΓΑΛΑΚΤΟΣ	119
6.4.3 ΑΝΑΚΤΗΣΗ ΜΕΤΟΥΣΙΩΜΕΝΗΣ ΠΡΩΤΕΪΝΗΣ	121
6.4.4 ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΠΟΜΟΝΩΣΗ ΛΑΚΤΟΫΠΕΡΟΞΕΙΔΑΣΗΣ & ΛΑΚΤΟΦΕΡΡΙΝΗΣ	123
6.5 ΑΝΑΚΤΗΣΗ ΛΑΚΤΟΖΗΣ	125
6.5.1 ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗ	125
6.5.2 ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ & ΞΗΡΑΝΣΗ	128
6.6 ΑΦΑΛΑΤΩΣΗ ΟΡΟΥ ΓΑΛΑΚΤΟΣ	129
6.6.1 ΜΕΡΙΚΗ ΑΠΟΜΕΤΑΛΛΟΠΟΙΗΣΗ ΜΕ ΝΑΝΟΔΙΗΘΗΣΗ	130
6.6.2 ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑΛΥΣΗ	131
6.6.2.1 Αρχή Λειτουργίας	132
6.6.2.2 Παροχή Ηλεκτρικού Ρεύματος & Αυτοματοποίηση	134
6.6.2.3 Περιοριστικοί Παράγοντες	136
6.6.3 ΙΟΝΑΝΤΑΛΛΑΓΗ	137
6.6.3.1 Χαρακτηριστικά Ρητινών Ανταλλαγής Ιόντων	139
6.6.3.2 Συμβατική Ιονική Ανταλλαγή για Αφαλάτωση Ορού Γάλακτος	140
6.6.3.3 Περιοριστικοί Παράγοντες	143
6.6.3.5 Εναλλακτική Διεργασία Ιονικής Ανταλλαγής	143
6.6.3.4 Περιπτωσιολογική Μελέτη	147
6.7 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΙΚΑ ΣΧΟΛΙΑ	148
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	151
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	157

ΜΕΡΟΣ Α΄
ΤΥΡΟΚΟΜΙΑ - ΟΡΟΣ ΓΑΛΑΚΤΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗΝ ΤΥΡΟΚΟΜΙΑ

1.1 Ιστορικά Στοιχεία

Η ακριβής προέλευση της τυροκομίας είναι άγνωστη, ενώ οι εκτιμήσεις κυμαίνονται περίπου από το 8.000 π.Χ. έως το 3.000 π.Χ. Η ανακάλυψή της οφείλεται πιθανότατα στις νομαδικές φυλές Turkic της Κεντρικής Ασίας ή σε ανθρώπους της Μέσης Ανατολής. Κατά μια εκδοχή το τυρί πρωτοπαρασκευάστηκε, συμπτωματικά, από έναν Άραβα έμπορο που θέλησε να μεταφέρει γάλα σε έναν ασκό από στομάχι προβάτου, κατά τη διάρκεια ταξιδιού του στην έρημο. Τα ένζυμα που υπήρχαν στα τοιχώματα του ασκού σε συνδυασμό με τη ζέστη που επικρατούσε στην περιοχή προκάλεσαν την πήξη του γάλακτος και το διαχωρισμό του σε τυρόπηγμα και τυρόγαλα. Εξαρχής διαπιστώθηκε ότι το πήγμα είχε ευχάριστη γεύση και ότι διατηρείται καλύτερα από το γάλα.

Από τη Μέση Ανατολή, η τυροκομία βρήκε τον δρόμο της προς την Ευρώπη, όπου τα πιο δροσερά κλίματα σήμαναν ότι χρειαζόταν λιγότερο αλάτισμα για συντήρηση. Με μετριασμένο το αλάτι και την οξύτητα, το τυρί έγινε κατάλληλο περιβάλλον για μια ποικιλία ευεργετικών μικροβίων και μυκήτων, τα οποία δίνουν στα ωριμασμένα τυριά τις έντονες και ενδιαφέρουσες γεύσεις τους.

Οι μετακινήσεις των Ρωμαίων στρατιωτών φαίνεται ότι συντέλεσαν στο να διαδοθεί η κατανάλωση τυριού σε όλο το γνωστό τότε κόσμο, και εισήγαγαν την τυροκομία σε περιοχές χωρίς προηγούμενη παράδοση. Καθώς η Ρώμη συρρικνώθηκε και το μεγάλης απόστασης εμπόριο κατέρρευσε, το τυρί στην Ευρώπη διαφοροποιήθηκε περαιτέρω, με διάφορες περιοχές να αναπτύσσουν τις δικές τους τυροκομικές παραδόσεις και προϊόντα. Η Γαλλία και η Ιταλία είναι τα έθνη με την μεγαλύτερη ποικιλομορφία σε τοπικά τυριά σήμερα, με περίπου 400 η καθεμία.

Το πρώτο εργοστάσιο για τη βιομηχανική παραγωγή τυριού άνοιξε στην Ελβετία το 1815, αλλά η παραγωγή σε μεγάλη κλίμακα βρήκε αρχικά πραγματική επιτυχία στις Ηνωμένες Πολιτείες. Η δεκαετία του 1860 συνοδεύτηκε από την μαζική παραγωγή τυτιάς, και από τη στροφή των επιστημόνων να παράγουν καθαρές μικροβιακές καλλιέργειες. Πριν, τα βακτήρια στην τυροκομία προέρχονταν από το περιβάλλον ή από την ανακύκλωση του τυρογάλακτος. Οι καθαρές καλλιέργειες

σήμαναν ότι μπορούσε να παραχθεί ένα πιο τυποποιημένο τυρί. Το βιομηχανοποιημένο τυρί υπερέκλυσε την παραδοσιακή τυροκομία την περίοδο του δεύτερου παγκόσμιου πολέμου, και τα εργοστάσια είναι η πηγή της μεγαλύτερης ποσότητας τυριού στην Αμερική και την Ευρώπη από τότε.

Στην σύγχρονη Ελλάδα η οργανωμένη τυροκομία αναπτύχθηκε μετά τη δεκαετία του 1960 με τη συνδρομή της Αγροτικής Τράπεζας, η οποία χρηματοδότησε την ίδρυση σύγχρονων τυροκομείων στα πλαίσια ανάπτυξης της εγχώριας κτηνοτροφίας. Ο κλάδος των τυροκομικών προϊόντων αποτελεί σημαντικό τομέα του ευρύτερου κλάδου των γαλακτοκομικών ειδών, με κύριο χαρακτηριστικό την υψηλή παραγωγική δυναμικότητα και τη σημαντική κατά κεφαλή κατανάλωση. Η τυροκομία στην Ελλάδα αποτελεί έναν παραδοσιακό τομέα δραστηριότητας, ο οποίος τα τελευταία χρόνια εκσυγχρονίζεται και αναδιοργανώνεται, αποκτώντας βιομηχανικό χαρακτήρα. Στην εξέλιξη αυτή συνέβαλε η είσοδος μεγάλων επιχειρήσεων γάλακτος στην παραγωγή τυροκομικών προϊόντων, οι οποίες απέσπασαν μερίδιο αγοράς από τις μικρές τυροκομικές μονάδες. Εντούτοις, ο κλάδος παραμένει κατακερματισμένος σε έναν μεγάλο αριθμό επιχειρήσεων, μεταξύ των οποίων παρατηρείται μεγάλη διαφοροποίηση, τόσο ως προς το μέγεθος της παραγωγής όσο και ως προς τον τρόπο οργάνωσης της παραγωγικής διαδικασίας και των δικτύων διανομής.

Το πρόβειο και γίδινο γάλα στη χώρα μας είναι εποχικό με συνέπεια και οι γαλακτοβιομηχανίες που το επεξεργάζονται να λειτουργούν εποχικά, γεγονός που επιβαρύνει σημαντικά το κόστος επεξεργασίας του. Το πρώτο παράγεται κατά κύριο από Δεκέμβριο μέχρι Ιούνιο με μέγιστο παραγωγής τον Απρίλιο, ενώ το δεύτερο από Φεβρουάριο έως Ιούλιο με μέγιστο παραγωγής το Μάιο.

1.2 Ορισμός και Ταξινόμηση Τυριών

Σύμφωνα με τον κώδικα αρχών για τα γαλακτοκομικά προϊόντα των διεθνών οργανισμών FAO/WHO (Codex Stan A-6-1978), τυρί ορίζεται “το φρέσκο ή ωριμασμένο στερεό ή ημιστερεό προϊόν που λαμβάνεται:

α) με πήξη γάλακτος, άπαχου γάλακτος, μερικά αποκορυφωμένου γάλακτος, κρέμας, κρέμας τυρογάλακτος ή βουτυρογάλακτος ή από κάθε συνδυασμό των παραπάνω υλών, με τη δράση πυτιάς ή άλλων κατάλληλων ενζύμων που προκαλούν πήξη και με μερική στράγγιση του τυρογάλακτος που προέρχεται από την πήξη ή

β) με τεχνικές επεξεργασίες που περιλαμβάνουν την πήξη γάλακτος και/ή ουσιών που λαμβάνονται από γάλα οι οποίες δίδουν ένα τελικό προϊόν που έχει τις ίδιες βασικές φυσικές, χημικές, χημικές και οργανοληπτικές ιδιότητες όπως το προϊόν που ορίζεται στην παραπάνω παράγραφο (α)”.

Οι διαφορετικές μορφές και γεύσεις των τυριών είναι αποτέλεσμα της χρησιμοποίησης διαφορετικών ειδών βακτηρίων και μυκήτων, διαφορετικών επιπέδων λιπαρών ουσιών του γάλακτος, παραλλαγές στην περίοδο ωρίμανσης, διαφορετικών επεξεργασιών μεταχείρισης και διαφορετικών φυλών ζώων. Άλλοι παράγοντες περιλαμβάνουν τη ζωική διατροφή και την προσθήκη αρωματικών ουσιών όπως βότανα ή καρυκεύματα.

Σήμερα κυκλοφορούν στο εμπόριο πάρα πολλά είδη τυριών, γεγονός που καθιστά πολύ δύσκολη την ταξινόμησή τους. Η κατάσταση γίνεται πιο δύσκολη από το γεγονός ότι δεν χρησιμοποιούνται για το σκοπό αυτό κοινά κριτήρια. Ένα και το αυτό είδος τυριού είναι δυνατόν να ταξινομηθεί κατά διαφορετικό τρόπο από χώρα σε χώρα και από διαφορετικούς επιστήμονες.

Με βάση τα κοινά τους χαρακτηριστικά, τα τυριά διακρίνονται (ICAP, 2001):

1. Ανάλογα με το είδος του γάλακτος που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή τους σε αγελαδινά, πρόβεια, κατσικίσια, βουβαλίσια κλπ.
2. Ανάλογα με την υγρασία που περιέχεται στη μάζα τους και σύμφωνα με την κείμενη ελληνική νομοθεσία σε:
 - πολύ σκληρά τυριά (περιεχόμενη υγρασία λιγότερο από 32%)
 - σκληρά τυριά (περιεχόμενη υγρασία 32-38%)

- ημίσκληρα τυριά (περιεχόμενη υγρασία 38-46%)
 - μαλακά τυριά (περιεχόμενη υγρασία 46-58%)
 - φρέσκα τυριά (περιεχόμενη υγρασία 58-75%)
3. Ανάλογα με την περιεκτικότητα σε λίπος σε:
- άπαχα τυριά, όταν η περιεκτικότητα σε λίπος επί ξηρής ουσίας είναι χαμηλότερη του 25%
 - ημίπαχα τυριά, όταν η περιεκτικότητα σε λίπος επί ξηρής ουσίας κυμαίνεται μεταξύ 25-45%
 - λιπαρά, όταν η περιεκτικότητα σε λίπος επί ξηρής ουσίας ξεπερνά το 45%.
4. Ανάλογα με το χρόνο ωρίμανσής τους σε νωπά και ωριμάζοντα (βραχείας ωρίμανσης π.χ. φέτα, κασέρι, και μακράς ωρίμανσης π.χ. παρμεζάνα].
5. Ανάλογα με τα οργανοληπτικά τους χαρακτηριστικά σε τυριά με γλυκιά γεύση, με υφάλμυρη γεύση, πικάντικα, καπνιστά κλπ.
6. Ανάλογα με τον τρόπο χρήσης τους σε επιτραπέζια και τυριά για τυποποίηση ή μαγειρική χρήση.

Η κείμενη ελληνική νομοθεσία διακρίνει τα ακόλουθα είδη τυριών:

➤ **Κανονικά τυριά**

- τυριά από γάλα με ωρίμανση (πολύ σκληρά, σκληρά, ημίσκληρα, μαλακά και τυριά άλμης)
- τυριά από γάλα χωρίς ωρίμανση (φρέσκα τυριά με αλοιφώδη υφή ή τυριά κρέμα)
- τυριά από τυρόγαλο, με ή χωρίς ωρίμανση

➤ **Ανακατεργασμένα ή Τηγμένα τυριά**

- επώνυμα ανακατεργασμένα τυριά με ή χωρίς αλοιφώδη υφή
- ανακατεργασμένα τυριά με ή χωρίς αλοιφώδη υφή
- παρασκευάσματα ανακατεργασμένων τυριών με ή χωρίς αλοιφώδη υφή

➤ **Παραδοσιακά Ελληνικά Τυριά**

- σκληρά τυριά (γραβιέρα διάφορων τύπων, κεφαλοτύρι, λαδοτύρι)
- ημίσκληρα τυριά (κασέρι)
- μαλακά τυριά (κοπανιστή, τελεμές, φέτα)
- φρέσκα ανώριμα τυριά με αλοιφώδη υφή (γαλοτύρι)
- τυριά τυρογάλακτος (ανθότυρος, μανούρι, μυζήθρα, ξινομυζήθρα)

1.3 Πρώτες Ύλες Τυροκόμησης

Η βασική πρώτη ύλη των τυριών είναι το **γάλα**, ενώ το δεύτερο σημαντικότερο συστατικό είναι η **πυτιά** που συντελεί στην πήξη του γάλακτος. Στη χώρα μας ονομάζουν **πυτιά** όλα τα προϊόντα του εμπορίου που χρησιμοποιούνται για την πήξη του γάλακτος κατά την παρασκευή των τυριών. Σε διεθνές επίπεδο όμως έχει καθιερωθεί η ονομασία αυτή να δίδεται μόνον σε προϊόντα που λαμβάνονται με εκχύλιση από ήγνυστρα μη απογαλακτισμένων νεαρών μηρυκαστικών, κατά κύριο λόγο μοσχарιών. Τα σχετικά προϊόντα από άλλες πηγές χαρακτηρίζονται ως υποκατάστατά της ή απλά ως ένζυμα πήξης (Ανυφαντάκης, 2004).

Η πυτιά περιέχει κατά κύριο λόγο το ένζυμο ρεννίνη ή χυμοσίνη καθώς και άλλα σε πολύ μικρότερη αναλογία. Παράγεται σε υγρή και στερεή μορφή (σκόνη, πάστα, παστίλιες). Το κόστος της είναι υψηλό, αλλά έχει πηκτική δύναμη (ανάλογα με τον τύπο) πολλαπλάσια του όγκου της (π.χ. 1/5000, 1/8000), που σημαίνει ότι το κόστος της ανά λίτρο γάλακτος είναι ελάχιστο (πολύ μικρότερο του 1%).

Μικρή αύξηση της οξύτητας στο νωπό γάλα ευνοεί τη δράση της πυτιάς, ενώ μετά την πήξη του γάλακτος το τυρόπηγμα που λαμβάνεται πρέπει στα περισσότερα είδη να υποστεί ζύμωση, που εκδηλώνεται με τη δράση διαφόρων ενζύμων, τόσο στον τυρολέβητα όσο και μετέπειτα κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης. Με την παστερίωση του γάλακτος καταστρέφεται το μεγαλύτερο μέρος των μικροοργανισμών που περιέχει, ιδιαίτερα των οξυπαραγωγών, γι' αυτό προκειμένου να τυροκομηθεί, πρέπει να ενισχυθεί με ειδικές **μικροβιακές καλλιέργειες**.

Το επόμενο σημαντικό συστατικό είναι το **αλάτι**. Η προσθήκη του αλατιού συνήθως γίνεται με ανάμιξη με το αλεσμένο τυρόπηγμα, με επίπαση (ξηρό αλάτισμα) στην επιφάνεια του τυριού και με εμβάπτιση του τυριού σε άλμη. Ανάλογα με τον τύπο του τυριού, η περιεκτικότητα σε αλάτι μπορεί να διαφέρει σημαντικά. Το αλάτι συντελεί στη συντήρηση του τυριού, στην αποβολή υγρασίας από την τυρομάζα και στη βελτίωση της υφής και της γεύσης.

Άλλες βοηθητικές ύλες είναι το **χλωριούχο ασβέστιο** (διευκολύνει την επεξεργασία το τυροπήγματος), **συντηρητικές ουσίες**, **χρωστικές ή αποχρωστικές ουσίες** (β-καροτένιο, κρόκος, αννάτο, χλωροφύλλη κλπ.), **αρωματικές ύλες** (φυτικά αρτύματα), **προστατευτικές ύλες** της επιδερμίδας των τυριών (παραφίνη, κουκούτσια σταφυλιών κλπ).

1.4 Συστατικά Γάλακτος

Το γάλα αποτελεί πολυσύνθετη βιολογική έκκριση στην οποία απαντούν όλες οι μορφές διαμερισμού (αδρομερές, κολλοειδής, μοριακός). Περιλαμβάνει μεγάλη ποικιλία συστατικών, μερικά από τα οποία υπάρχουν σε σημαντικές ποσότητες και χαρακτηρίζονται ως κύρια, ενώ άλλα, πολύ περισσότερα σε αριθμό, απαντούν σε μικρές έως πολύ μικρές ποσότητες και ονομάζονται δευτερεύοντα (Πίνακας 1.1). Από την κατηγορία των δευτερευόντων ιδιαίτερο ενδιαφέρουν παρουσιάζουν από τυροκομικής πλευράς οι χρωστικές, οι αντιβακτηριακές ουσίες, τα σωματικά κύτταρα και τα ένζυμα.

Πίνακας 1.1: Τα συστατικά του αγελαδινού γάλακτος [Ανυφαντάκης, 2004].

Κύρια	Δευτερεύοντα
• Νερό (88%) • Λίπος (3,7%) • Πρωτεΐνες (3,2%) - Καζεΐνες - Πρωτεΐνες ορού • Υδατάνθρακες (4,7%) - Λακτόζη • Άλατα (0,75%) - Φωσφορικά - Θειικά - Χλωριούχα - Κιτρικά - Ανθρακικά	• Αέρια (οξυγόνο, άζωτο, διοξείδιο του άνθρακα) • Λιπίδια εκτός λίπους (φωσφολιπίδια, βιταμίνες D, E, K, A, στερόλες, καροτενοειδή, κερεβροσίνες) • Ένζυμα (καταλάση, υπεροξειδάση, ξανθίνη οξειδάση, φωσφατάσες, αμυλάσες, λιπάσες, εστεράσες, πρωτεάσες, αλδολάσες, καρβονική ανυδράση) • Υδατοδιαλυτές βιταμίνες (θειαμίνη, βιοτίνη, ριβοφλαβίνη, φολικό οξύ, νιασίνη, πυριδοξίνη, παντοθενικό οξύ, βιταμίνη B12 και C) • Μη πρωτεϊνικές αζωτούχες ουσίες (αμμωνία, αμινοξέα, ουρία, ουρικό οξύ) • Ίχνη μετάλλων (χαλκός, σίδηρος, ψευδάργυρος, μαγνήσιο, μόλυβδος κ.α.) • Ορμόνες • Αντιβακτηριακές ουσίες • Μικροοργανισμοί (βακτήρια, ζύμες, μύκητες) • Σωματικά κύτταρα (επιθηλιακά, λευκοκύτταρα)

Τα διάφορα είδη γάλακτος, ιδιαίτερα αυτά που χρησιμοποιούνται για την ανθρώπινη διατροφή, έχουν αποτελέσει κατά καιρούς αντικείμενο πολλών ερευνών, από τις οποίες αποδείχθηκε ότι περιέχουν τα ίδια συστατικά σε διαφορετικές όμως αναλογίες. Πολλοί παράγοντες που αναφέρονται στην κληρονομικότητα, στη

φυσιολογία, στη διατροφή, στην υγεία και στις συνθήκες διατήρησης των ζώων, επιδρούν και επηρεάζουν τη σύσταση του γάλακτος. Είναι αδύνατον, κατά συνέπεια, να παραθέσει κανείς μια σύσταση γάλακτος που να καλύπτει όλες τις περιπτώσεις.

Ενδεικτικά παρέχεται στον πίνακα 1.2 η μέση σύσταση, σε κύρια συστατικά, διάφορων ειδών γάλακτος που έχουν χρησιμοποιηθεί στη διατροφή του ανθρώπου.

Πίνακας 1.2: Μέση σύσταση του γάλακτος διάφορων ζώων [Ανυφαντάκης, 2004].

Είδος γάλακτος	Συστατικά %					
	Νερό	Λίπος	Πρωτεΐνη	Λακτόζη	Τέφρα	Ολικά στερεά
Γυναίκας	87,43	3,75	1,63	6,98	0,21	12,57
Αγελάδας	86,90	3,90	3,54	4,93	0,71	13,39
Κατσίκας	87,00	4,25	3,52	4,27	0,86	13,00
Προβάτου	80,71	7,90	5,23	4,81	0,90	19,29
Βουβάλου	82,09	7,96	4,16	4,86	0,78	17,91
Καμήλας	87,61	5,38	2,98	3,26	0,70	12,39
Φοράδας	89,04	1,59	2,69	6,14	0,51	10,96
Γαϊδούρας	89,03	2,53	2,01	6,07	0,41	10,97
Ελαφιού	63,30	22,46	10,30	2,50	1,44	36,70

1.4.1 Κύρια Συστατικά Γάλακτος

Νερό

Είναι το συστατικό που απαντά σε μεγαλύτερη αναλογία στο γάλα και αποτελεί μέσο διασποράς όλων των άλλων. Ένα μικρό ποσοστό απ' αυτό είναι δεσμευμένο στις πρωτεΐνες και στη λακτόζη του. Η τυροκόμηση του γάλακτος αποβλέπει, κατά κύριο λόγο, στην απομάκρυνση μέρους του νερού που περιέχει, ώστε να διατηρηθούν τα υπόλοιπα συστατικά του για μακρύτερο χρονικό διάστημα. Το πόσο νερό θα απομακρυνθεί προσδιορίζεται από το είδος του τυριού που κατά περίπτωση παρασκευάζεται.

Λίπος

Στη λιπαρή φάση του γάλακτος περιλαμβάνονται τρεις κατηγορίες ενώσεων, τα ουδέτερα λίπη (τριγλυκερίδια, διγλυκερίδια, μονογλυκερίδια), τα πολικά λιπίδια (φωσφολιπίδια, γλυκολιπίδια) και τα ασαπωνοποιητικά συστατικά (στερόλες, λιποδιαλυτές βιταμίνες, καροτενοειδή), που απαντούν σε αναλογία περίπου 98%, 1% και 1% αντίστοιχα. Το λίπος του γάλακτος, που είναι το δεσπόζων συστατικό της λιπαρής φάσης του, είναι μίγμα τριγλυκεριδίων (97-98%), διγλυκεριδίων (1-2%) και

μονογλυκεριδίων (ίχνη). Στη δομή του συμμετέχουν περισσότερα από 150 λιπαρά οξέα, από τα οποία άλλα σε σημαντική αναλογία και άλλα σε ίχνη.

Πρωτεΐνες

Το γάλα περιέχει μεγάλη ποικιλία αζωτούχων ενώσεων από τις οποίες το 95% περίπου είναι ουσίες πρωτεϊνικής φύσης και το 5% μη πρωτεϊνικής. Από τυροκομικής απόψεως ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι πρώτες (Πίνακας 1.3).

Πίνακας 1.3: Αζωτούχες ουσίες αγελαδινού γάλακτος [Ανυφαντάκης, 2004].

Αζωτούχες ουσίες	Ποσότητα (g/l)	% συνόλου αζωτούχων ουσιών	Σχετικές τιμές
I. Πρωτεΐνες	30,5	95	
1. Ισοηλεκτρική καζεΐνη	25	78	100
α ₁ -Καζεΐνη	7,5		30
α ₂ -Καζεΐνη	2,5		10
β-Καζεΐνη	7,5		30
κ-Καζεΐνη	3,8		15
γ-Καζεΐνη και άλλες	3,7		15
2. Πρωτεΐνες Ορού	5,4	17	100
β-λακτογλοβουλίνη	2,70		51
α-λακταλβουμίνη	1,20		22
Οροαλβουμίνη	0,25		5
Ανοσογλοβουλίνες	0,65		12
Πρωτεόζες-Πεπτόνες	0,60		10
II. Αζωτούχες ουσίες μη πρωτεϊνικής φύσεως	1,60	5	

Γύρω από την ονοματολογία των πρωτεϊνών του γάλακτος υπήρξε, για μεγάλο χρονικό διάστημα, σύγχυση που φαίνεται ότι έχει ξεπεραστεί. Σήμερα, είναι γνωστό ότι το γάλα περιέχει, σε σημαντική μάλιστα αναλογία, καζεΐνες (πρωτεΐνες που κατακρημνίζονται σε pH 4,6 και θερμοκρασία 20°C) και πρωτεΐνες του ορού (δεν κατακρημνίζονται σε pH 4,6 και θερμοκρασία 20°C). Πέραν της διαφορετικής τους συμπεριφοράς στο pH οι καζεΐνες διαφέρουν από τις πρωτεΐνες του ορού στο ότι τα πρωτεολυτικά τους ένζυμα προκαλούν πολύ μικρές αλλά εξειδικευμένες μεταβολές, που έχουν ως αποτέλεσμα την κατακρήμνισή τους (πήξη) παρουσία ιόντων ασβεστίου. Οι πρωτεΐνες του ορού δεν υφίστανται τέτοιες μεταβολές, παραμένουν διαλυτές και απομακρύνονται με το τυρόγαλα κατά την παρασκευή των τυριών. Τέλος, οι καζεΐνες δεν επηρεάζονται από τη θερμοκρασία. Είναι δυνατόν να θερμανθούν στους 100°C για 24 ώρες, χωρίς να κατακρημνιστούν. Αντίθετα, οι

πρωτεΐνες του ορού, με εξαίρεση τις πρωτεόζες-πεπτόνες, είναι πολύ ευαίσθητες και υφίστανται αλλοδομή μετά από θέρμανση στους 90°C για 5 λεπτά.

Καζεΐνες

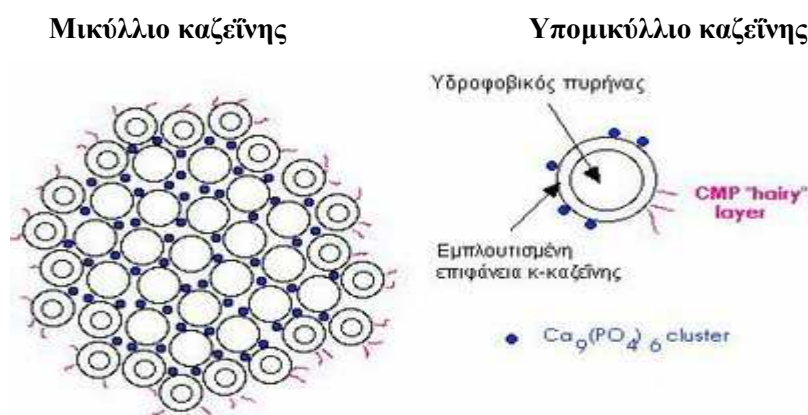
Περίπου το 80% των πρωτεϊνών στο αγελαδινό γάλα είναι καζεΐνες. Η καζεΐνη είναι χαρακτηριστική πρωτεΐνη του γάλακτος, στο οποίο απαντά με τη μορφή κολλοειδούς φωσφοροκαζεϊνικού ασβεστίου. Υπάρχουν πολλά κλάσματα καζεΐνης που διαφέρουν μεταξύ τους στη δομή, στην ηλεκτροφορητική κινητικότητα και στις τυροκομικές ιδιότητες ενώ έχει διαπιστωθεί η ύπαρξη και γενετικών παραλλαγών τους (Πίνακας 1.4). Από αυτές η κ-καζεΐνη δεν κατακρημνίζεται παρουσία ιόντων ασβεστίου και σταθεροποιεί όλες τις άλλες στο γάλα.

Οι καζεΐνες απαντιούνται στο γάλα ως πολυμερή, κατά κύριο λόγο σε μορφή μικροσκοπικών σφαιρικών τεμαχιδίων, των μικυλλίων, που απαρτίζονται από α_1 -, α_2 -, β - και κ-καζεΐνες, πεπτίδια που προέρχονται από τη δράση της πλασμίνης του επί της β -καζεΐνης (γ -καζεΐνες) και ανόργανα συστατικά, μεταξύ των οποίων δεσπόζουν το ασβέστιο και ο φώσφορος. Τα μικύλλια περιέχουν 70% νερό και 30% στερεά συστατικά από τα οποία 92% είναι καζεΐνες και 8% διάφορα άλατα.

Σε μορφή μικυλλίων απαντά στο γάλα το 90% περίπου της καζεΐνης. Το υπόλοιπο 10% βρίσκεται σε διαλυτή μορφή. Μεταξύ αυτών των δύο μορφών υπάρχει δυναμική σχέση που επηρεάζεται από την ποσότητα των ιόντων ασβεστίου και του φωσφόρου του γάλακτος. Με αυξομείωση των τελευταίων είναι δυνατόν να αυξομειωθεί η μια μορφή καζεΐνης έναντι της άλλης, γιατί η αντίδραση είναι αντιστρεπτή. Εάν μειωθεί η συγκέντρωση των ιόντων ασβεστίου, για παράδειγμα, το μέγεθος των μικυλλίων μειώνεται και αυξάνεται η περιεκτικότητα του γάλακτος σε διαλυτή καζεΐνη. Το αντίθετο συμβαίνει με αύξησή του.

Με τις εξελιγμένες μεθόδους ανάλυσης που υπάρχουν σήμερα έχουν προσδιοριστεί με ακρίβεια τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των μικυλλίων και οι παράγοντες που τα επηρεάζουν. Πως ακριβώς όμως τα συστατικά τους είναι «συναρμολογημένα» σε αυτά προς το παρόν τουλάχιστον είναι άγνωστο. Διάφορες θεωρίες έχουν κατά καιρούς διατυπωθεί για τη δομή τους. Η πλέον επικρατούσα σήμερα είναι αυτή του Schmidt, κατά την οποία αυτά αποτελούνται από ένα μεγάλο αριθμό μικρότερων μονάδων, τα υπομικύλλια, αποκλειστικά πρωτεϊνικής φύσης, που

ενώνονται μεταξύ τους με μεταλλικά συστατικά, κυρίως με ασβέστιο, μαγνήσιο και φώσφορο (Σχήμα 1.1).



Σχήμα 1.1: Καζεϊνικό μικύλλιο και δομή καζεϊνικού υπομικυλλίου [www.foodsci.uoguelph.ca, 2006].

Τα υπομικύλλια περιέχουν ένα υδροφοβικό πυρήνα, που καλύπτεται από ένα υδροφιλικό φλοιό ο οποίος τουλάχιστον εν μέρει αποτελείται από πολικά τμήματα της κ-καζεΐνης. Πολλές εκατοντάδες υπομικυλλίων ενώνονται μεταξύ τους με γέφυρες κολλοειδούς φωσφορικού ασβεστίου, κατά τρόπο που δεν έχει ακόμα διευκρινιστεί πλήρως και δημιουργούν τα μικύλλια. Τα υπομικύλλια με χαμηλή ή χωρίς κ-καζεΐνη είναι τοποθετημένα στο εσωτερικό του μικυλλίου, ενώ αυτά που είναι πλούσια σε κ-καζεΐνη βρίσκονται στην εξωτερική επιφάνειά του. Όταν καλυφθεί ολόκληρη η επιφάνειά τους, σταματά η ανάπτυξη του μικυλλίου.

Πρωτεΐνες Ορού

Οι πρωτεΐνες του ορού αντιπροσωπεύουν περίπου το 20% των πρωτεϊνών του γάλακτος. Σε αυτές ανήκουν οι πρωτεόζες-πεπτόνες, οι λακταλβουμίνες και οι λακτογλοβουλίνες. Οι σημαντικότερες πρωτεΐνες του ορού είναι η β-λακτογλοβουλίνη και η α-λακταλβουμίνη. Οι πρωτεόζες-πεπτόνες είναι πολυμερή αμινοξέων που κατατάσσονται στις πρωτεΐνες, γιατί στο σύνολό τους καταβυθίζονται με τριγλωροξικό οξύ 12%. Σε αντίθεση με τις άλλες πρωτεΐνες του ορού δεν αλλοδομούνται με θέρμανση σε υψηλές θερμοκρασίες. Περιέχουν στο μόριό τους σάκχαρα και φώσφορο και είναι μαζί με την κ-καζεΐνη τα μόνα συστατικά του γάλακτος που περιέχουν σιαλικό οξύ.

Λακτόζη

Η λακτόζη είναι χαρακτηριστικός υδατάνθρακας του γάλακτος, ο μόνος που υπάρχει ελεύθερος και σε σημαντικές ποσότητες σε αυτό. Αποτελείται από ένα μόριο d-γλυκόζης και ένα μόριο d-γαλακτόζης. Αποτελεί πηγή ενέργειας, πλην όμως, για να χρησιμοποιηθεί, πρέπει να διασπαστεί σε γλυκόζη και γαλακτόζη. Αυτό επιτυγχάνεται με τη συμβολή του ενζύμου της λακτάσης, που αφθονεί στο πεπτικό σύστημα των νεογνών και λαμβάνεται σήμερα σε βιομηχανική κλίμακα από καλλιέργειες επιλεγμένων μικροοργανισμών. Η παρουσία της λακτόζης στο γάλα αποτελεί προϋπόθεση για την παρασκευή διάφορων προϊόντων ζυμώσεως στα οποία υπάγονται και τα τυριά.

1.5 Παρασκευή Τυριών

1.5.1 Προετοιμασία Γάλακτος Τυροκόμησης

Κατά το στάδιο αυτό γίνονται χειρισμοί του γάλακτος που αποβλέπουν στη βελτίωση των τυροκομικών του ιδιοτήτων και στην προσαρμογή της σύστασής του στις απαιτήσεις του τυριού που πρόκειται να παρασκευαστεί. Συνήθως γίνεται καθαρισμός του γάλακτος, θέρμιση στις περιπτώσεις που καθυστερεί η τυροκόμησή του, τυποποίηση της σύστασής του, ομογενοποίηση σε ορισμένους τύπους τυριών, παστερίωση, χρώση αν χρειάζεται, εμπλουτισμός με ασβέστιο και οξυγαλακτικά βακτήρια. Μετά από τον εμβολιασμό με καλλιέργειες εκκίνησης, το γάλα διατηρείται για 45 έως 60 λεπτά στους 25 έως 30°C για να εξασφαλιστεί ότι τα βακτήρια είναι ενεργά, αυξάνονται και έχουν αναπτύξει οξύτητα. Αυτό το στάδιο καλείται ωρίμανση του γάλακτος και γίνεται πριν από την προσθήκη της πυτιάς.

1.5.2 Πήξη Γάλακτος

Το μόνο απολύτως απαραίτητο βήμα για την παραγωγή οποιουδήποτε είδους τυριού είναι ο διαχωρισμός του γάλακτος στο στερεό τυρόπηγμα και στον υγρό ορό του γάλακτος. Η πήξη είναι ουσιαστικά ο σχηματισμός ενός πηκτώματος από την αποσταθεροποίηση των καζεϊνών που προκαλεί τη συνάθροισή τους και διαμορφώνει ένα δίκτυο το οποίο ακινητοποιεί μερικώς το νερό και παγιδεύει τα λιπαρά σφαιρίδια

στην πρόσφατα διαμορφωμένη μήτρα. Συνήθως αυτό γίνεται με οξινισμό του γάλακτος ή την προσθήκη πυτιάς.

Ο οξινισμός ολοκληρώνεται άμεσα σε μερικές περιπτώσεις, αλλά συνήθως υιοθετούνται βακτήρια εκκινητές αντί αυτού από τις οικογένειες *Lactococci*, *Lactobacilli*, ή *Streptococci*. Αυτά τα βακτήρια εκκινητές μετατρέπουν τα σάκχαρα του γάλακτος (λακτόζη) σε γαλακτικό οξύ. Τα ίδια βακτήρια (και τα ένζυμα που παράγουν) επίσης διαδραματίζουν έναν σημαντικό ρόλο στην γεύση των ώριμων τυριών. Οι ελβετικές καλλιέργειες εκκινητών περιλαμβάνουν επίσης το *Propionibacter shermani*, το οποίο παράγει φουσκάλες αέριου διοξειδίου του άνθρακα κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης, δίνοντας στο Ελβετικό τυρί ή το Έμμενταλ τις τρύπες τους.

Μερικά φρέσκα τυριά πηζουν μόνο από την οξύτητα, αλλά για τα περισσότερα τυριά χρησιμοποιείται επίσης η πυτιά. Η πυτιά θέτει το τυρί σε ένα ισχυρό και ελαστικό πήκτωμα συγκρινόμενο με το εύθραυστο τυρόπηγμα που παράγεται από την όξινη πήξη. Επιτρέπει επίσης την πήξη σε χαμηλότερη οξύτητα, σημαντικό επειδή τα βακτήρια που δημιουργούν τη γεύση παρεμποδίζονται σε περιβάλλον υψηλής οξύτητας. Γενικά, τα μαλακότερα, μικρότερα, φρεσκότερα τυριά είναι πηγμένα με μεγαλύτερο ποσοστό οξέος προς πυτιά από τις σκληρότερες, μακριάς ωρίμανσης ποικιλίες.

Τα τυροπήγματα από όξινη πήξη εμφανίζουν στην αρχή αυτόματη και γρήγορη στράγγιση, η οποία όμως στη συνέχεια δεν προχωρεί σε μεγάλο βαθμό, εξαιτίας της περιορισμένης δυνατότητας συστολής τους. Τα πήγματα αυτά δεν έχουν συνοχή, με αποτέλεσμα ο διαχωρισμός του τυρογάλακτος από τη μάζα τους να είναι ατελής και η εμφάνισή του θολή, διότι αποβάλλονται σε αυτό μικροσκοπικά συσσωματώματα καζεϊνών. Χαρακτηριστικό τους είναι ότι αφαλατώνονται σε μεγάλο βαθμό και ότι η στράγγισή τους ευνοείται από υψηλές σχετικά θερμοκρασίες γύρω στους 30°C.

Η ενζυμική πήξη του γάλακτος οδηγεί σε πήγματα ασταθή, γιατί συνδυάζεται σε αυτά η δράση της πυτιάς και του γαλακτικού οξέος του γάλακτος. Τα πήγματα αυτά έχουν τη φυσική ικανότητα να συναιρούνται και να αποβάλουν από τη μάζα τους τυρόγαλα. Η στράγγισή τους επιταχύνεται σημαντικά με διαίρεσή τους και τη συνεχή ανάδευσή τους, ώστε να αποφευχθεί η συγκόλληση των τεμαχιδίων που προκύπτουν.

1.5.3 Επεξεργασία Τυροπήγματος

Αφότου το γάλα έχει πήξει και έχει αποκτήσει την επιθυμητή σταθερότητα, κόβεται προσεκτικά σε μικρά κομμάτια με λεπίδες μαχαιριών ή σύρματα. Αυτό αυξάνει τη διαθέσιμη περιοχή για να απελευθερωθεί ο ορός γάλακτος. Τα κομμάτια του τυροπήγματος αρχίζουν αμέσως να συρρικνώνονται και να αποβάλλουν το πρασινωπό υγρό που αποκαλείται τυρόγαλα. Αυτή η διαδικασία διαχωρισμού του νερού (syneresis) συνεχίζεται περαιτέρω από ένα στάδιο αναθέρμανσης. Η αύξηση της θερμοκρασίας αναγκάζει την πρωτεϊνική μήτρα να συρρικνωθεί λόγω αυξανόμενων υδροφοβικών αλληλεπιδράσεων, και αυξάνει επίσης το ποσοστό ζύμωσης της λακτόζης σε γαλακτικό οξύ. Η αυξανόμενη οξύτητα συμβάλλει επίσης στη συρρίκνωση των μορίων του τυροπήγματος. Η τελική περιεκτικότητα σε υγρασία εξαρτάται από το χρόνο και τη θερμοκρασία του σταδίου αναθέρμανσης και είναι σημαντικό να ελεγχθεί προσεκτικά επειδή η τελική περιεκτικότητα σε υγρασία του τυροπήγματος καθορίζει το εναπομείναν ποσό της ζυμώσιμης λακτόζης και έτσι το τελικό pH του τυριού μετά από την ωρίμανση.

Στις περιπτώσεις παρασκευής σκληρών και ημίσκληρων τυριών πραγματοποιείται πάντοτε και ανάδευση, μάλιστα σε τρεις φάσεις της παραγωγικής τους διαδικασίας, πριν, κατά και μετά την αναθέρμανση. Αντίθετα, στα μαλακά τυριά γίνεται πολύ ήπια ανάδευση ή δε γίνεται καθόλου. Με την ανάδευση εμποδίζεται η συγκόλληση των κόκκων του τυροπήγματος έτσι, η επιφάνειά τους από την οποία αποβάλλεται το τυρόγαλα διατηρείται μεγάλη, ενώ οι μεταξύ τους κρούσεις δημιουργούν κάποια πίεση που λειτουργεί προς την ίδια κατεύθυνση.

Όταν το τυρόπηγμα έχει αποκτήσει την επιθυμητή υγρασία και οξύτητα διαχωρίζεται από τον ορό του γάλακτος. Ο ορός γάλακτος μπορεί να αφαιρεθεί από την κορυφή ή να στραγγιχτεί με τη βαρύτητα. Το μίγμα τυροπήγματος-ορού γάλακτος μπορεί επίσης να τοποθετηθεί σε φόρμες για στράγγισμα. Μερικές ποικιλίες τυριών, όπως το γκούντα, περιλαμβάνουν πλύση του τυροπήγματος η οποία αυξάνει την περιεκτικότητα σε υγρασία, μειώνει την περιεχόμενη λακτόζη και την τελική οξύτητα, μειώνει τη σταθερότητα, και αυξάνει το χαλαρότητα της σύστασης. Ο χειρισμός του τυροπήγματος από αυτό το σημείο είναι πολύ συγκεκριμένος για κάθε ποικιλία τυριών.

1.5.4 Ωρίμανση Τυριών

Εκτός από το φρέσκο τυρί, το τυρόπηγμα ωριμάζει σε διάφορες θερμοκρασίες μέχρι να επιτευχθούν η χαρακτηριστική γεύση, σώμα και υφή. Τα τυριά αφήνονται να παραμείνουν υπό προσεκτικά ελεγχόμενες συνθήκες. Αυτή η περίοδος ωρίμανσης μπορεί να διαρκέσει από μερικές ημέρες έως αρκετά έτη. Καθώς ένα τυρί ωριμάζει, τα μικρόβια και τα ένζυμα μετασχηματίζουν τη σύστασή του και εντείνουν τη γεύση του. Αυτός ο μετασχηματισμός είναι κατά ένα μεγάλο μέρος αποτέλεσμα της διάσπασης των πρωτεϊνών της καζεΐνης και του λίπους του γάλακτος σε ένα σύνθετο μίγμα αμινοξέων, αμινών και λιπαρών οξέων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. Ο ΟΡΟΣ ΓΑΛΑΚΤΟΣ

2.1 Ορισμός

Σύμφωνα με τον κώδικα αρχών των διεθνών οργανισμών FAO/WHO για τον ορό γάλακτος (Codex Stan A-7-1978), **ορός γάλακτος (ή τυρόγαλο)** είναι το ρευστό γαλακτοκομικό προϊόν που λαμβάνεται κατά τη διάρκεια παρασκευής των τυριών, της καζεΐνης ή παρόμοιων προϊόντων με διαχωρισμό από το τυρόπηγμα μετά την πήξη του γάλακτος ή/και των προϊόντων που λαμβάνονται από το γάλα. Η πήξη επιτυγχάνεται μέσω της δράσης, κυρίως, ενζύμων τύπου πυτιάς.

Σύμφωνα με τον Κανονισμό 625/30-3-1978 της Ευρωπαϊκής Ένωσης, ορός γάλακτος ή τυρόγαλα είναι «το προϊόν που λαμβάνεται με τη χρήση οξέων, πυτιάς, και (ή) φυσικοχημικών μεθόδων, κατά την παραγωγή τυριών και καζεΐνης».

2.2 Τύποι Ορού Γάλακτος

Ανάλογα με τη μέθοδο που λαμβάνεται το τυρόγαλα, διακρίνεται σε «τυρόγαλο πυτιάς ή γλυκό τυρόγαλα» και σε «όξινο τυρόγαλο». Το γλυκό τυρόγαλο είναι συνήθως υποπροϊόν της τυροκομίας και λαμβάνεται μετά από πήξη του γάλακτος με πυτιά (pH 5.9-6.6) ενώ το όξινο (pH 4.3-4.6) λαμβάνεται κατά την παρασκευή καζεΐνης μετά από οξίνιση του γάλακτος με οξέα. Γλυκό τυρόγαλα λαμβάνεται επίσης από την παρασκευή καζεΐνης με χρήση πυτιάς και όξινο από την παρασκευή φρέσκων τυριών με βιολογική οξίνιση (Ανυφαντάκης, 2004).

Σύμφωνα με τον Κώδικα των Ομοσπονδιακών Κανονισμών των ΗΠΑ ο ορός γάλακτος που λαμβάνεται από μια διαδικασία κατά την οποία ένα σημαντικό ποσό λακτόζης μετατρέπεται σε γαλακτικό οξύ, ή από το σχηματισμό τυροπήγματος με άμεση οξίνιση του γάλακτος, είναι γνωστός ως όξινος ορός γάλακτος. Ο ορός γάλακτος που λαμβάνεται από μια διαδικασία στην οποία ασήμαντη ποσότητα λακτόζης μετατρέπεται σε γαλακτικό οξύ είναι γνωστός ως γλυκός ορός γάλακτος.

Ο γλυκός ορός γάλακτος είναι γενικότερα πλουσιότερος σε λακτόζη (Pintado et.al., 2001) ενώ το όξινο τυρόγαλα συνήθως έχει περισσότερη τέφρα και χαμηλότερο περιεχόμενο σε πρωτεΐνη από το γλυκό, κάνοντας τη χρήση του στη διατροφή πιο

περιορισμένη ακριβώς λόγω της όξινης γεύσης του και το υψηλό αλατούχο περιεχόμενο (Siso, 1996; Mawson, 1994).

2.3 Σύσταση Ορού Γάλακτος

Το τυρόγαλα περιέχει μεγάλη ποικιλία οργανικών και ανόργανων ουσιών και είναι ιδιαίτερα πλούσιο σε λακτόζη. Σε αυτό μεταφέρεται κατά την τυροκόμηση περίπου το 50% των στερεών συστατικών του αγελαδινού, το 45% του γίδινου και το 40% του πρόβειου γάλακτος. Κατά την τυροκόμηση αγελαδινού γάλακτος, το 10-20% των συνολικών συστατικών του μεταφέρεται στο τυρί και το 80-90% στο τυρόγαλα. Τα συστατικά αυτά δεν κατανέμονται κατά όμοιο τρόπο μεταξύ τυριού και τυρογάλακτος. Στο πρώτο μεταφέρονται σε μεγάλο ποσοστό οι πρωτεΐνες και το λίπος, ενώ στο δεύτερο το νερό και τα υδατοδιαλυτά συστατικά (Ανυφαντάκης, 2004).

Η αναλογία των στερεών συστατικών του ορού προσδιορίζεται, κατά κύριο λόγο, από τη σύσταση του γάλακτος από το οποίο προέρχεται συνεπώς, όλοι οι παράγοντες, που επηρεάζουν τη σύσταση του γάλακτος, συμπεριλαμβανομένων των τεχνολογικών επεμβάσεων που αυτό υφίσταται κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας του επηρεάζουν και αυτή του τυρογάλακτος που παράγεται (Ανυφαντάκης, 2004; Pintado *et al.*, 2001; Mawson, 1994).

Το περιεχόμενο σε ξηρή ουσία του ορού γάλακτος είναι πολύ χαμηλό (6.0-7.5%). Αποτελείται ουσιαστικά από λακτόζη (70-73%), πρωτεΐνες (12-13%) και μεταλλικά άλατα (7-11%). Περιέχει επίσης γαλακτικό οξύ σε μεταβλητή ποσότητα (0,5-10%), κιτρικό οξύ (περίπου 1%) και μη πρωτεϊνικό άζωτο (0.5-0.8%) και είναι σχετικά πλούσιο σε ασβέστιο, φώσφορο, νάτριο, κάλιο και χλώριο. Η συγκέντρωση αυτών των τελευταίων τριών στοιχείων στον ορό γάλακτος είναι σταθερή ανεξάρτητα από την προέλευση του προϊόντος, αλλά οι συγκεντρώσεις ασβεστίου και φωσφόρου είναι μεγαλύτερες στον όξινο απ' ό,τι στον γλυκό ορό (Thivend, 1977).

Στον πίνακα 2.1 δίνεται η μέση σύσταση του τυρογάλακτος ελληνικών τυριών πρόβειου και αγελαδινού γάλακτος, σύμφωνα με στοιχεία του Εργαστηρίου Γαλακτοκομίας του Γεωπονικού Πανεπιστημίου Αθηνών. Από τα στοιχεία αυτά προκύπτει ότι, για το ίδιο τυρί, το πρόβειο τυρόγαλα είναι σημαντικά πιο πλούσιο σε

πρωτεΐνες και λίπος από το αγελαδινό και ότι στην περίπτωση των σκληρών τυριών μεταφέρεται περισσότερο λίπος στο τυρόγαλα (Ανυφαντάκης, 2004).

Πίνακας 2.1: Σύσταση τυρογάλακτος ελληνικών τυριών πρόβειου και αγελαδινού γάλακτος [Ανυφαντάκης, 2004].

Συστατικά (%)	Λευκό τυρί άλμης		Κεφαλοτύρι		Γραβιέρα	
	Αγελαδινό	Πρόβειο	Αγελαδινό	Πρόβειο	Αγελαδινό	Πρόβειο
Ξηρή ουσία	6,44	7,87	6,55	8,10	6,90	8,74
Νερό	93,56	92,13	93,45	91,90	93,10	91,23
Λίπος	0,32	0,39	0,40	0,80	0,60	1,26
Πρωτεΐνες	0,82	1,61	0,80	1,55	0,90	1,52
Λακτόζη	4,80	5,33	4,85	5,25	4,90	5,27
Γαλακτ. Οξύ	0,12	0,14	0,11	0,14	0,12	0,14
Ανόργ. Άλατα	0,50	0,60	0,50	0,50	0,50	0,50

Ο πίνακας 2.2 δίνει μια πιο λεπτομερή κατανομή των συστατικών των δύο βασικών τύπων ορού γάλακτος. Οι βασικές διαφορές μεταξύ των δύο τύπων εντοπίζονται στο μεταλλικό περιεχόμενο, την οξύτητα και τη σύνθεση του πρωτεϊνικού κλάσματος του ορού. Αν και αυτές οι διαφορές είναι σχετικά ασήμαντες, έχουν έντονη επίδραση στις τεχνολογικές και θρεπτικές ιδιότητες του ορού γάλακτος και πρέπει να λαμβάνονται υπόψη στις διαθέσιμες εφαρμογές των διάφορων τεχνολογιών επεξεργασίας. Η όξινη προσέγγιση της πήξης (χρησιμοποιώντας τη μετατροπή ποσότητας της λακτόζης στο γάλα σε γαλακτικό οξύ από βακτήρια γαλακτικού οξέος ή/και την προσθήκη οξέων όπως θειικά, φωσφορικά, υδροχλωρικά, κιτρικά ή γαλακτικά) έχει ως αποτέλεσμα την αισθητά αυξανόμενη οξύτητα (pH περίπου 4.5) που είναι απαραίτητη για την κατακρήμνιση της καζεΐνης (Jelen, 2002).

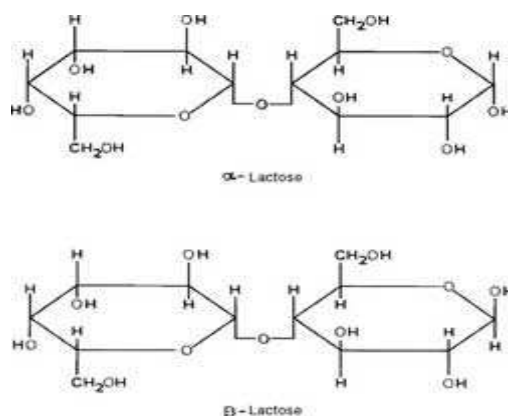
2.3.1 Λακτόζη

Η λακτόζη είναι, μετά το νερό, το συστατικό που αφθονεί στο τυρόγαλα, από το οποίο λαμβάνεται με κρυστάλλωση και αξιοποιείται στη συνέχεια με διάφορους τρόπους. Η μεγαλύτερη ποσότητα λακτόζης που παράγεται κάθε έτος ανακτάται από τον ορό γάλακτος (Mawson, 1994; Audic *et al.*, 2003).

Πίνακας 2.2: Τυπική σύνθεση γλυκού και όξινου ορού γάλακτος (gr l^{-1} ορού γάλακτος) [Jelen, 2002].

Συστατικό	Γλυκός ορός	Όξινος ορός
Ολικά στερεά	63.0- 70.0	63.0-70.0
Λακτόζη	46.0-52.0	44.0-46.0
Πρωτεΐνη	6.0-10.0	6.0-8.0
Ασβέστιο	0.4-0.6	1.2-2.6
Φωσφορικό άλας	1.0-3.0	2.0-4.5
Γαλακτικό οξύ	2.0	6.4
Χλωριούχο άλας	1.1	1.1

Η λακτόζη είναι ένα δισακχαρίδιο, από γλυκόζη και γαλακτόζη, αρκετά διαφορετικό στη συμπεριφορά από τα άλλα κοινά σάκχαρα. Ένα χαρακτηριστικό που την διαφοροποιεί είναι η εμφάνισή της με διαφορετικές τροποποιήσεις με φυσικοχημικές αλληλοσυσχετίσεις οι οποίες καθορίζονται από τη θερμοκρασία. Σε ένα διάλυμα ύδατος το μόριο της λακτόζης είναι παρόν σε δύο ισομερείς μορφές, α και β, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.1. Οι α και β μορφές βρίσκονται σε μια αντιστρέψιμη ισορροπία, δηλ. υπάρχει ένας συνεχής μετασχηματισμός της α μορφής στη β μορφή και αντίστροφα, αποκαλούμενος πολυστροφισμός. Η αναλογία της α και της β μορφής καθορίζεται από τη θερμοκρασία (Niro, 2006).



Σχήμα 2.1: Μόριο λακτόζης σε α και β διαμόρφωση [<http://niro.com>, 2006].

Η λακτόζη μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως συστατικό για να αυξήσει το ιξώδες και να βελτιώσει τη σύσταση διάφορων τροφίμων χωρίς να τα κάνει πάρα πολύ γλυκά, ως υλικό πληρώσεως ή μέσο επίστρωσης για ταμπλέτες στη φαρμακευτική βιομηχανία, ως πρώτη ύλη για παράγωγα της λακτόζης και υπόστρωμα για ζύμωση. Εντούτοις, η

χρήση της λακτόζης στα τρόφιμα είναι κάπως περιορισμένη λόγω της χαμηλής διαλυτότητας και της δυσπεψίας της από πολλά άτομα, και για αυτόν τον λόγο υδρολύεται συχνά πριν από τη χρήση της (Walzem *et al.*, 2002).

Η βιομηχανία τροφίμων χρησιμοποιεί μόνο ένα μικρό μέρος της λακτόζης που παράγεται κάθε έτος, κάνοντας τις μη τροφικές εφαρμογές της λακτόζης πρωταρχικού ενδιαφέροντος. Λαμβάνοντας υπόψη την υψηλή βιολογική απαίτηση σε οξυγόνο που έχει (BOD περίπου 35–45mg ανά λίτρο ορού γάλακτος) πρέπει να ανακαλυφθούν χρήσεις τόσο για την λακτόζη όσο και για τον ορό γάλακτος προκειμένου να απαλλαγούμε από αυτά τα ομοειδή προϊόντα με κάποιο περιβαλλοντικά αποδεκτό τρόπο. Αρκετά πολύτιμα προϊόντα από λακτόζη έχουν προταθεί προκειμένου να μειωθούν τα τεράστια ποσά των γαλακτοκομικών αποβλήτων όπως π.χ. ως πρώτη ύλη για παράγωγα λακτόζης και υπόστρωμα για ζύμωση, με το μεγαλύτερο μέρος των μη τροφικών χρήσεων της λακτόζης να σχετίζεται με τη ζύμωση ολόκληρου του ορού γάλακτος. Στη φαρμακευτική η λακτόζη χρησιμεύει ως αδρανές υλικό στην παρασκευή διάφορων φαρμάκων και ως θρεπτικό υλικό για την ανάπτυξη μυκήτων κατά την παρασκευή αντιβιοτικών (Audic *et al.*, 2003).

2.3.2 Πρωτεΐνες Ορού Γάλακτος

Αξιοσημείωτο είναι ότι στο πρωτεϊνικό τμήμα του ορού γάλακτος δεν περιλαμβάνεται καζεΐνη, γεγονός που έχει ιδιαίτερη σημασία από τεχνολογική και διατροφική άποψη. Στο τμήμα αυτό δεσπόζει η β-λακτογλοβουλίνη η οποία αποτελεί το 50,65% αυτού, ενώ σε μεγάλη αναλογία βρίσκονται επίσης η α-λακταλβουμίνη (17,32%) και οι ανοσογλοβουλίνες ή ανοσοσφαιρίνες (12,42%). Οι τρεις αυτές πρωτεΐνες, που αθροιστικά αποτελούν το 80,39% των αζωτούχων ουσιών του τυρογάλακτος, είναι θερμοευαίσθητες και κατακρημνίζονται σε υψηλές θερμοκρασίες, κάτι που δεν συμβαίνει με τις υπόλοιπες (Ανυφαντάκης, 2004).

Ο ορός γάλακτος είναι επίσης άφθονος σε άλλες πρωτεΐνες (Πίνακας 2.3), συμπεριλαμβανομένων της οροαλβουμίνης, της γαλακτοπεροξειδάσης, και της λακτοφερρίνης, και περιέχει πεπτίδια τα οποία διαμορφώνονται από την υδρόλυση άλλων πρωτεϊνών του γάλακτος, συμπεριλαμβανομένων των καζεϊνών. Το πιο σημαντικό αυτών των πεπτιδίων είναι το καζεϊνογλυκομακροπεπτίδιο (CGMP) (Walzem *et al.*, 2002). Το γλυκομακροπεπτίδιο αποτελεί περίπου το 20% του

πρωτεϊνικού μέρους του γλυκού, βασισμένου στην πυτιά, τυρογάλακτος, αλλά δεν απαντάται στο όξινο τυρόγαλα (Jelen, 2002).

Πίνακας 2.3: Φυσικά χαρακτηριστικά των κύριων πρωτεϊνών του ορού [Zydney, 1998].

Πρωτεΐνη	Συγκέντρωση (g/L)	Μοριακό (g/mol)	Βάρος	Ισοηλεκτρικό pH
β-λακτογλοβουλίνη	2.7	18,362		5.2
α-λακταλβουμίνη	1.2	14,147		4.5-4.8
Ανοσογλοβουλίνες	0.65	150,000-1,000,000		5.5-8.3
Οροαλβουμίνη	0.4	69,000		4.7-4.9
Λακτοφερρίνη	0.1	78,0000		9.0
Γαλακτοπεροξειδάση	0.02	89,000		9.5
Γλυκομακροπεπτίδιο		7,000		

Η χρήση των πρωτεϊνών του ορού γάλακτος ως λειτουργικά και θρεπτικά συστατικά σε τρόφιμα, φαρμακευτικά είδη, και καλλυντικά έχει κερδίσει σε σπουδαιότητα τις τελευταίες δύο δεκαετίες. Οι πρωτεΐνες του ορού έχουν υψηλή πεπτικότητα, άριστη μεταβολική αποδοτικότητα και επομένως υψηλή βιολογική αξία, η οποία είναι μια ένδειξη της υψηλής διαθεσιμότητας και χρησιμοποίησης του αζώτου από το ανθρώπινο σώμα, και μια άριστη ισορροπία αμινοξέων, συμπεριλαμβανομένων των βασικών αμινοξέων.

Οι λειτουργικές ιδιότητες των πρωτεϊνών του ορού γάλακτος οι οποίες σχετίζονται με τη χρησιμότητά τους στην επεξεργασία των τροφίμων, συμπεριλαμβανομένων εκείνων που επιτρέπουν τη χρήση τους στα τρόφιμα (π.χ., γαλακτωματοποίηση, ζελατινοποίηση, δέσμευση ύδατος, αύξηση διαλυτότητας, κτύπημα/άφρισμα, και η ανάπτυξη ιξώδους), έχουν ανασκοπηθεί εκτενώς. Οι απομονωμένες πρωτεΐνες και τα πρωτεϊνικά συμπυκνώματα του ορού γάλακτος είναι πολύτιμα ως συστατικά των τροφίμων, όχι μόνο για τη δυνατότητά τους να συναθροίζονται και να παρέχουν δομή στα τρόφιμα, αλλά επειδή είναι ιδιαίτερα διαλυτά σε μια ευρεία κλίμακα του pH. Αυτή η ιδιότητα τα κάνει κατάλληλα για χρήση σε εφαρμογές όπως τα υγρά υποκατάστατα γευμάτων. Η δυνατότητα των πρωτεϊνικών προϊόντων του ορού γάλακτος να δεσμεύουν νερό και τα χαρακτηριστικά τους ζελατινοποίησης προσδίδουν τη δυνατότητα εφαρμογής τους ως συστατικά σε ψημένα προϊόντα και επεξεργασμένα κρέατα. Ως γαλακτωματοποιητές, τα πρωτεϊνικά συμπυκνώματα του

ορού γάλακτος βρίσκουν ευρεία εφαρμογή στη παρασκευή σαλτσών σαλάτας και θρεπτικών πρωτεϊνούχων ποτών (Walzem *et al.*, 2002).

Οι φυσικές ιδιότητες των πρωτεϊνών του ορού γάλακτος στο έντερο είναι αρκετά ευδιάκριτες από τις ιδιότητες των καζεϊνών. Η μικυλλιακή καζεΐνη διαμορφώνει θρόμβους μέσα στο στομάχι, οι οποίοι επιβραδύνουν την έξοδό τους από αυτό και αυξάνουν την υδρόλυσή τους πριν την είσοδό τους στο λεπτό έντερο. Εναλλακτικά, οι πρωτεΐνες του ορού γάλακτος είναι "γρήγορες" πρωτεΐνες, και φθάνουν το λεπτό έντερο σχεδόν αμέσως μετά από την εισαγωγή τους στο στομάχι. Η υδρόλυσή τους μέσα στο έντερο, εντούτοις, είναι πιο αργή από αυτή των καζεϊνών, κατά συνέπεια η πέψη και η απορρόφησή τους λαμβάνουν χώρα σε μεγαλύτερο μήκος του εντέρου. Αυτή η πιο αργή υδρόλυση έχει υποστηριχτεί ότι παρέχει μια μοναδική απελευθέρωση αμινοξέων και πεπτιδίων (Walzem *et al.*, 2002).

Δυνάμει του περιεχομένου τους σε βασικά αμινοξέα, η βιολογική αξία των πρωτεϊνών του ορού γάλακτος είναι υψηλή έναντι αυτής άλλων διαιτητικών πρωτεϊνών. Η πρωτεϊνική ποιότητα αναφέρεται στη δυνατότητα μιας συγκεκριμένης πρωτεΐνης να παρέχει άζωτο σε ένα ισορροπημένο μοτίβο βασικών και δευτερευόντων αμινοξέων. Στους ανθρώπους, η αύξηση και η διατήρηση του αζώτου έχει χρησιμοποιηθεί για να αξιολογήσει την πρωτεϊνική ποιότητα για τα νήπια και την ισορροπία αζώτου για τους ενήλικες. Ο λόγος πρωτεϊνικής αποδοτικότητας (Protein Efficiency Ratio, PER) μιας πρωτεΐνης πηγής μετρά το αυξημένο βάρος των νέων ζώων ανά γραμμάριο πρωτεΐνης που καταναλώνεται κατά τη διάρκεια ενός δεδομένου χρονικού διαστήματος. Οι πρωτεϊνικές ανάγκες διαφέρουν καθ' όλη τη διάρκεια του κύκλου ζωής, και οι πρωτεΐνες διαφέρουν στη δυνατότητά τους να παρέχουν εύκολα χρησιμοποιούμενα αμινοξέα για αυτές τις διαφορετικές ανάγκες. Κατά συνέπεια, διαφορετικά ποσά και τύποι από πρωτεΐνες μπορεί καλύτερα να ικανοποιήσουν τις ανάγκες συγκεκριμένων ομάδων, παραδείγματος χάριν, νήπιων, αθλητών, ή ηλικιωμένων, και υπό διαφορετικές φυσιολογικές συνθήκες (π.χ., μετά από πίεση) (Walzem *et al.*, 2002).

2.3.2.1 Αμινοξέα Πρωτεϊνών Ορού Γάλακτος

Ιδιαίτερα σημαντικό στοιχείο όσον αφορά το τυρόγαλα είναι ότι στη δομή των πρωτεϊνών του συμμετέχουν όλα τα απαραίτητα αμινοξέα, στην ενδεδειγμένη

αναλογία και μεταξύ τους σχέσεις για τη διατροφή του ανθρώπου, γεγονός που του προσδίδει εξαιρετική βιολογική αξία (Thivend, 1977).

Οι πρωτεΐνες του ορού έχουν αναλογικά περισσότερα αμινοξέα που περιέχουν θείο (κυστεΐνη, μεθειονίνη) από τις καζεΐνες. Η υψηλή περιεκτικότητα σε αμινοξέα με θείο, είναι σημαντική για τη δυνατότητά τους να ενισχύουν την άνοση λειτουργία και την αντιοξειδωτική ιδιότητά τους. Επίσης, επειδή οι πρωτεΐνες του ορού γάλακτος έχουν ένα σχετικό πλεόνασμα μερικών βασικών αμινοξέων (λυσίνη, θρεονίνη, μεθειονίνη, ισολευκίνη), είναι αποτελεσματικά συμπληρώματα των φυτικών πρωτεϊνών, οι οποίες συχνά έχουν περιορισμένα αυτά τα αμινοξέα. Κατά συνέπεια, οι πρωτεΐνες του ορού γάλακτος έχουν ευνοϊκό αποτελέσματα σε πολλές κοινές πρωτεΐνες, συμπεριλαμβανομένης της σόγιας, των φιστικιών, του καλαμποκιού, και της γλουτένης του σίτου (Walzem *et al.*, 2002).

Μεταξύ όλων των πρωτεϊνικών πηγών, οι πρωτεΐνες του ορού γάλακτος περιέχουν την υψηλότερη συγκέντρωση στα διακλαδισμένα αμινοξέα L-ισολευκίνη, L-λευκίνη, και L-βαλίνη. Ουσιαστικά κάθε αμινοξύ παρόν στον γλυκό ορό γάλακτος υπερβαίνει τις διατροφικές συστάσεις ποσοτήτων του Οργανισμού Τροφίμων και Γεωργίας και της Παγκόσμιας Οργάνωσης Υγείας (FAO/WHO), για παιδιά ηλικίας 2 έως 5 και τους ενήλικες. Τα διακλαδισμένα αμινοξέα πρέπει να είναι παρόντα στα μυϊκά κύτταρα για να προωθείται η πρωτεϊνική σύνθεση. Εντούτοις, αυτά τα αμινοξέα είναι μοναδικά επειδή μεταβολίζονται για ενέργεια από τους μυς, παρά από το συκώτι. Μέσω αυτής της δράσης, θεωρείται ότι βοηθούν στην αύξηση της βιολογικής διαθεσιμότητας των υδατανθράκων ενώ παράλληλα βοηθούν τη διάσπαση των μυϊκών πρωτεϊνών κατά τη διάρκεια της άσκησης. Τα διακλαδισμένα αμινοξέα υποστηρίζεται ότι παρέχουν ασφαλή θρεπτική υποστήριξη στους αθλητές και τα άτομα που επιδιώκουν βέλτιστη μυϊκή μάζα. Κατάλληλα σχεδιασμένα προϊόντα ορού γάλακτος χαμηλής περιεκτικότητας σε λακτόζη αποτελούν πρωταρχική πηγή θρεπτικών ουσιών για τρόφιμα αθλητικής διατροφής και ποτά (Walzem *et al.*, 2002).

2.3.3 Λίπος

Αν και η συγκέντρωση των λιπιδίων στον ορό γάλακτος είναι χαμηλή, η ποσότητά τους εξαρτάται από την τεχνική διαχωρισμού κατά την προετοιμασία του. Σε μία ανάλυση των παρόντων λιπιδίων σε πρωτεϊνικό συμπύκνωμα ορού γάλακτος, η πιο σημαντικότερη κατηγορία λιπιδίων ήταν οι τριακυλιγλυκερόλες, ακολουθούμενες

από τα φωσφολιπίδια, τις διακυλιγλυκερόλες, τα ελεύθερα λιπαρά οξέα, τους εστέρες χοληστερόλης, τη χοληστερόλη, και τις μονοακυλιγλυκερόλες. Τρία σημαντικά φωσφολιπίδια που βρέθηκαν ήταν η σφινγκομυελίνη, η φωσφατιδυλοχολίνη ή λεκθίνη, και η φωσφατιδυλοαιθανολαμίνη, ακολουθούμενα από την φωσφατιδυλοσερίνη και λιπίδια νευρικού ιστού. Τα ελεύθερα λιπαρά οξέα στα πρωτεϊνικά συμπυκνώματα του ορού συμπεριλάμβαναν σημαντικά περισσότερο βουτυρικό οξύ και λιγότερο ελαϊκά, καπροϊκά, και καπρυλικά οξέα απ' ό,τι στο γάλα (Walzem *et al.*, 2002).

2.4 Ο Ορός Γάλακτος ως Ρύπος

Ορός γάλακτος παράγεται από την εποχή που πρωτοπαρασκευάστηκε το τυρί. Επί πολλούς αιώνες παραγόταν σε μικρές διάσπαρτες οικογενειακές εκμεταλλεύσεις, όπου χρησιμοποιούταν για τη διατροφή ζώων, κυρίως χοίρων, χωρίς να δημιουργεί κανένα ιδιαίτερο πρόβλημα. Καθώς όμως τον περασμένο αιώνα πραγματοποιήθηκαν ριζικές αλλαγές, τόσο στον τρόπο εκτροφής όσο και στον τρόπο επεξεργασίας του γάλακτος (δημιουργία μεγάλων κτηνοτροφικών χοιροτροφικών και αγελαδοτροφικών μονάδων, επεξεργασία του γάλακτος σε μεγάλες βιομηχανίες, αύξηση παραγωγής τυριών), η απόσταση μεταξύ των παραγωγών του τυρογάλακτος και των χρηστών του αυξήθηκε. Δημιουργήθηκε, έτσι, η ανάγκη μεταφοράς τεράστιων ποσοτήτων του, πολλές φορές με απαγορευτικό κόστος.

Οι δυσκολίες αυτές οδήγησαν αρχικά στην παρασκευή συμπυκνωμένου και/ή σκόνης τυρογάλακτος, ενώ τεράστιες ποσότητες άρχισαν να απορρίπτονται σε λίμνες, ποταμούς και θάλασσες. Η τελευταία πρακτική πολύ γρήγορα αποδείχθηκε ανεπιτυχής, καθώς η μαζική απόρριψη τυρογάλακτος σε ποταμούς και λίμνες είχε ως αποτέλεσμα τη δέσμευση σημαντικής ποσότητας οξυγόνου για την αποσύνθεση της οργανικής του ουσίας, με αποτέλεσμα να συμβαίνουν δραστικές μεταβολές στους οργανισμούς που ζουν στο νερό και να παρατηρείται η βαθμιαία αντικατάστασή τους από όχι τόσο επιθυμητούς. Στις συνθήκες αυτές το τυρόγαλα αποτελούσε ουσιαστικά ένα υποπροϊόν άνευ αξίας, ενοχλητικό για τις βιομηχανίες, καθώς απαιτούσε σημαντικό κόστος για την επεξεργασία του, πριν απορριφθεί στο περιβάλλον.

Από 10 κιλά γάλα παράγονται 1 κιλό τυρί και 9 κιλά ορού γάλακτος (Pintado *et al.*, 2001). Ένα γαλακτοκομικό αγρόκτημα που επεξεργάζεται 100 τόνους γάλακτος ανά ημέρα παράγει περίπου την ίδια ποσότητα οργανικών προϊόντων στα απόβλητά του όπως μια πόλη με 55.000 κατοίκους (Siso, 1996).

Τα μέσα αστικά υγρά απόβλητα έχουν BOD₅ 300 mg οξυγόνου ανά λίτρο. Ένα μέσο ποσό 200 λίτρων ανά άτομο ανά ημέρα αντιστοιχεί σε 60 γραμμάρια οξυγόνου. Για τον ορό γάλακτος το BOD₅ είναι περίπου 60 γρ. οξυγόνου/λίτρο, δηλ. 1 λίτρο ορού γάλακτος αντιστοιχεί σε 1 άτομο. Επομένως, ο ορός γάλακτος αντιπροσωπεύει ένα σημαντικό περιβαλλοντικό πρόβλημα λόγω των μεγάλων παραγόμενων ποσοτήτων του και του υψηλού περιεχομένου του σε οργανική ουσία, έχοντας BOD₅ = 30.000-50.000 ppm και COD = 60.000-80.000 ppm, με τη λακτόζη να είναι κατά ένα μεγάλο μέρος η αιτία για τα υψηλά BOD και COD, καθώς η πρωτεϊνική ανάκτηση μειώνει το COD του ορού γάλακτος μόνο κατά περίπου 10.000 ppm.

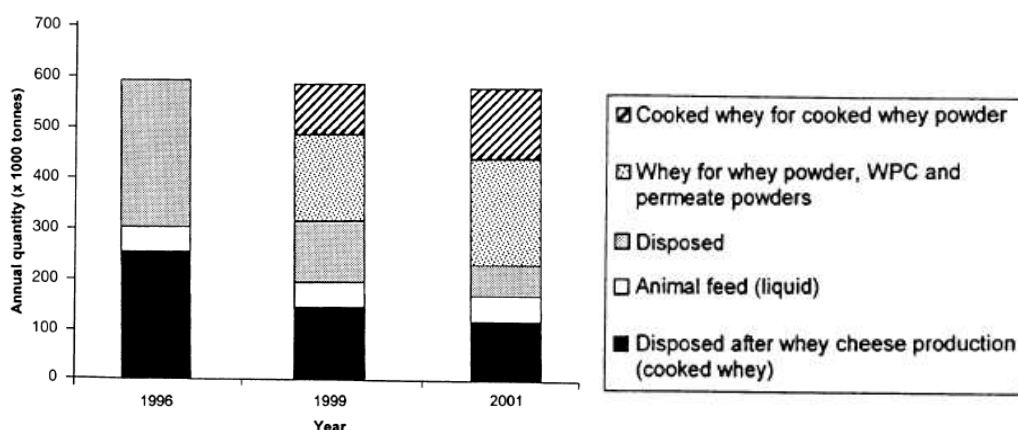
Αν και έχουν δοκιμαστεί διάφορες δυνατότητες για την εκμετάλλευση του ορού γάλακτος κατά τη διάρκεια των τελευταίων 50 ετών, περίπου η μισή από την παγκόσμια παραγωγή δεν επεξεργάζεται, αλλά απορρίπτεται ως απόβλητο (Siso, 1996). Υπάρχουν διάφοροι παράγοντες που παρεμποδίζουν τη χρήση του ορού στα ανθρώπινα τρόφιμα: παραδείγματος χάριν, η υπερβολική αλατούχα γεύση (υψηλή συγκέντρωση μεταλλικών αλάτων) η οποία αποτελεί ένα πρόβλημα στη χρησιμοποίηση του ορού γάλακτος κυρίως σε διαιτητικές ή παιδικές τροφές, η μικρή αναλογία πρωτεΐνης/σακχάρων, η χαμηλή ικανότητα γλύκανσης της λακτόζης (μόνο 40% όταν συγκρίνεται με τη σακχαρόζη) και η χαμηλή διαλυτότητά της (18% στο νερό σε θερμοκρασία δωματίου) (Siso, 1996).

2.5 Στοιχεία Παραγωγής Ορού Γάλακτος

Μια σημαντική ποσότητα ορού γάλακτος παράγεται στον κόσμο, η οποία αυξάνεται τα τελευταία χρόνια. Υπολογίζεται ότι, σε παγκόσμια κλίμακα, παράγονται σήμερα περίπου 120 εκατομμύρια τόνοι τυρογάλακτος το οποίο περιέχει περίπου 700 χιλιάδες τόνους πρωτεϊνών υψηλής βιολογικής αξίας.

Ο υπολογισμός της ποσότητας του τυρογάλακτος που παράγουν οι διάφορες χώρες γίνεται συνήθως με βάση την παραγωγή τους σε τυριά και καζεΐνη.

Χρησιμοποιούνται για αυτό συντελεστές μετατροπής που διαφέρουν από χώρα σε χώρα. Για να περιοριστούν οι διαφορές αυτές, προτείνονται οι συντελεστές μετατροπής, Kg τυρογάλακτος που προκύπτει από την παρασκευή 1Kg προϊόντος, 4.0 για τα φρέσκα τυριά, 7.5 τα μαλακά, 9.7 τα ημίσκληρα, 11.3 τα σκληρά, 16.5 τη σκόνη γάλακτος, 22.2 τη λακτόζη, 30.0 την καζεΐνη, 60.0 για τα συμπυκνώματα πρωτεϊνών τυρογάλακτος και 230.0 για την ξηρή λακταλβουμίνη (Ανυφαντάκης, 2004).



Σχήμα 2.2: Προορισμοί ορού γάλακτος στην Ελλάδα [Philippopoulos & Papadakis, 2001].

Η Ελλάδα παρουσιάζει ιδιαιτερότητα, όσον αφορά το τυρόγαλά της, καθώς το 90% περίπου της παραγωγής της σε τυριά προέρχεται από πρόβειο και γίδινο γάλα, που είναι σημαντικά πιο πλούσια σε λίπος και καζεΐνη. Κατά συνέπεια, σε κάθε κιλό τυρί αντιστοιχεί μικρότερη ποσότητα τυρογάλακτος. Υπολογίζεται ότι παράγουμε περί τους 700.000 τόνους τυρογάλακτος το χρόνο από τους οποίους, μέχρι το 1998, περίπου 250.000 χρησιμοποιούνταν για την παραγωγή τυριών τυρογάλακτος, 50.000 για τη διατροφή ζώων, ενώ οι υπόλοιποι 400.000, καθώς και ο ορός από την παραγωγή τυριών τυρογάλακτος, απορρίπτονταν ως απόβλητο (Σχήμα 2.2) (Ανυφαντάκης, 2004; Philippopoulos & Papadakis, 2001). Στο ποσό του ορού γάλακτος που απορρίπτεται άμεσα, έχει προστεθεί μια εκτίμηση του ποσού του μαγειρευμένου ορού γάλακτος (δηλ. ο ορός που παραμένει μετά από την παραγωγή των τυριών τυρογάλακτος). Με βάση τα στοιχεία αυτά, περίπου 19.000 τόνοι BOD5 παράγονται ετησίως ως απόβλητο, μια αξία ισοδύναμη με τη ρύπανση που παράγεται από 38.000 ανθρώπους καθημερινά.

Στο ίδιο σχεδιάγραμμα φαίνεται ότι η κατάσταση μεταβλήθηκε εντυπωσιακά όσον αφορά τον προορισμό του ορού γάλακτος όταν το 1998 η πρώτη εγκατάσταση επεξεργασίας ορού γάλακτος άρχισε να λειτουργεί και μέχρι το 2001 όπου ακόμα δύο μονάδες επεξεργασίας λειτούργησαν.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΟΡΟΥ ΓΑΛΑΚΤΟΣ

3.1 Εισαγωγή

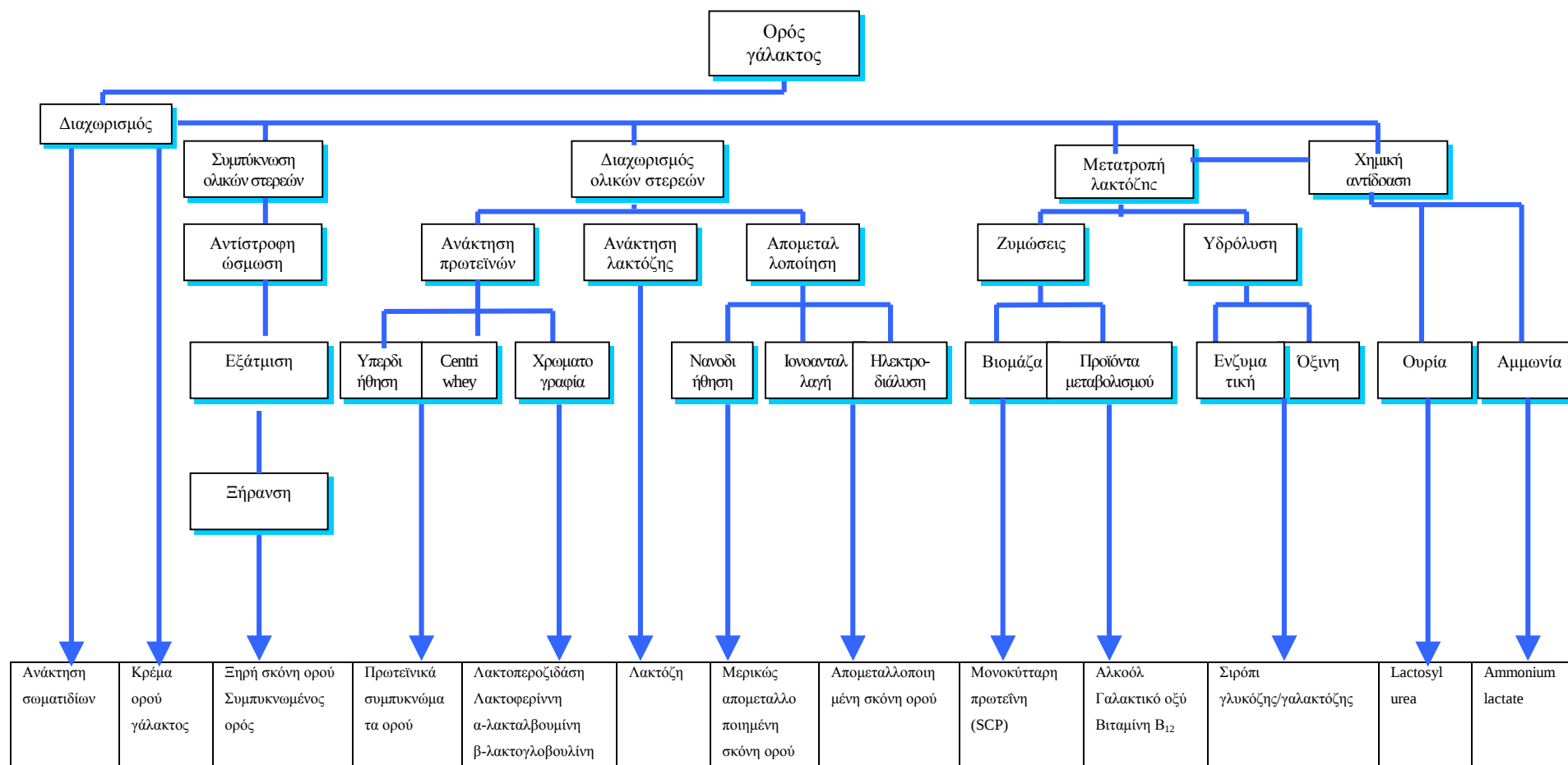
Διάφοροι τρόποι διάθεσης ή χρησιμοποίησης του ορού γάλακτος έχουν περιγραφεί σε πολλές εργασίες και μπορούν να ομαδοποιηθούν σε τρεις ευρείες κατηγορίες (Mawson, 1994):

(1) Άμεση χρήση ή διάθεση, όπου ο ορός γάλακτος χρησιμοποιείται με καθόλου ή ελάχιστη περαιτέρω επεξεργασία. Αυτή περιλαμβάνει την παραδοσιακή χρήση του ορού ως ζωική τροφή, την άμεση χρήση πλήρους ή απόπρωτεϊνωμένου ορού γάλακτος ως συστατικό σε τρόφιμα ή ποτά, την άρδευση με ψεκασμό του εδάφους, και τη διάθεση σε φυσικά υδάτινα κανάλια ή δημοτικά συστήματα υπονόμων.

(2) Άμεση σταθεροποίηση, κατά την οποία ο ορός γάλακτος αντιμετωπίζεται με φυσικά ή/και χημικά μέσα για να κατασταθεί αρκετά σταθερότερος στη μικροβιακή διάσπαση. Οι χρησιμοποιούμενες τεχνικές περιλαμβάνουν π.χ. πρωτεϊνική ανάκτηση με υπερδιήθηση ή θερμική μετουσίωση, συμπύκνωση με αντιστροφή όσμωση ή/και εξάτμιση, κρυστάλλωση της λακτόζης, ξήρανση. Σε πολλές από αυτές τις διαδικασίες οι σχετικές συγκεντρώσεις της λακτόζης και των αλάτων του γάλακτος που διατηρούνται στο προϊόν τροποποιούνται κατάλληλα για να επεκταθεί το πιθανό εύρος χρήσεως των προϊόντων.

(3) Διαδικασίες μετατροπής, στις οποίες η λακτόζη μετατρέπεται σε μια άλλη ένωση με την δράση μικροοργανισμών (bioconversion) ή με μια χημική αντίδραση.

Το διάγραμμα στο σχήμα 3.1 συνοψίζει τις διάφορες διαδικασίες που χρησιμοποιούνται για την επεξεργασία του ορού γάλακτος και τα τελικά προϊόντα τους. Ανεξάρτητα από την επακόλουθη επεξεργασία του ορού, το πρώτο στάδιο είναι ο διαχωρισμός των σωματιδίων του λίπους και της καζεΐνης εν μέρει για να αυξηθεί η οικονομική απόδοση και εν μέρει επειδή αυτά τα συστατικά παρεμποδίζουν την επακόλουθη επεξεργασία (Pisecky, 2005; Tetrapac, 1995).



Σχήμα 3.1: Εναλλακτικές λύσεις επεξεργασίας ορού γάλακτος [Tetrapac, 1995]

Από το 1998, οι διαδικασίες που εφαρμόζονται σε άλλες ευρωπαϊκές χώρες έχουν χρησιμοποιηθεί για τον πρόβειο και γιδίσιο ορό γάλακτος, καθώς και για τον μαγειρεμένο ορό. Η επεξεργασία του ορού προωθείται με τις διαδικασίες της εξάτμισης, της κρυστάλλωσης και της ξήρανσης. Η υπερδιήθηση εφαρμόζεται επίσης προκειμένου να παραχθούν πρωτεϊνικά συμπυκνώματα ορού γάλακτος και σκόνες από το διήθημα. Οι αναφερόμενες χρήσεις για τα προϊόντα του ορού γάλακτος στην Ελλάδα συνοψίζονται στον πίνακα 3.1 (Philippopoulos & Papadakis, 2001).

Πίνακας 3.1: Αναφερόμενες βιομηχανικές χρήσεις των σκονών ορού γάλακτος στην Ελλάδα [Philippopoulos & Papadakis, 2001].

Προϊόν	Αναφερόμενη βιομηχανική χρήση
Σκόνη ορού γάλακτος	Παραγωγή τυριών τυρογάλακτος Βιομηχανία αρτοποιίας, κρέατος, ζαχαρωδών προϊόντων
Συμπυκνώματα πρωτεϊνών του ορού	Παραγωγή τυριών τυρογάλακτος, επιδόρπια γιαουρτιού, γάλακτος, κρέμας, παγωτά
Σκόνη διηθήματος	Υλικό πληρώσεως σοκολάτας, ζωική τροφή
Μαγειρεμένη σκόνη ορού	Επεξεργασμένο τυρί, ζωική τροφή

Η άμεση χρήση ή διάθεση του ορού γάλακτος, με καθόλου ή ελάχιστη περαιτέρω επεξεργασία, και πιο συγκεκριμένα, η χρήση του ορού για τη διατροφή ζώων και η παρασκευή τυριών τυρογάλακτος περιγράφονται στη συνέχεια του κεφαλαίου 3 ενώ, στο δεύτερο μέρος της εργασίας αναλύονται οι καθαυτές μέθοδοι επεξεργασίας του ορού γάλακτος.

3.2 Διατροφή Ζώων με Τυρόγαλα

Μέρος του ορού γάλακτος χρησιμοποιείται άμεσα χωρίς επεξεργασία, ως γεωργικό λίπασμα, με σημαντικά μειονεκτήματα ότι η μεταφορά γίνεται πολύ ακριβή λόγω του μεγάλου όγκου όταν αυτός δεν συμπυκνώνεται αρκετά και ότι αφήνει αλατούχες εναποθέσεις στο έδαφος, και ως ζωική τροφή, καθώς αντιπροσωπεύει πλούσια πηγή πρωτεϊνών, λακτόζης και μεταλλικών στοιχείων.

Η χρήση του ορού γάλακτος ως λίπασμα δεν αποτελεί πλέον μια επιλογή, εξ' αιτίας των πρόσφατων περιβαλλοντικών κανονισμών. Λαμβάνοντας υπόψη τους κινδύνους ρύπανσης των υδάτων πρέπει να ασκείται προσοχή για να αποτραπεί οποιαδήποτε διαρροή σε νερά: είναι επιθυμητό για τον ορό γάλακτος να διαποτίσει αμέσως το χώμα και να μην παραμείνει στην επιφάνεια. Το υψηλό αλατούχο περιεχόμενο θα μπορούσε επίσης να δημιουργήσει προβλήματα αλατότητας και να θέσει πρακτικά όρια στη χρήση του ορού γάλακτος ως λίπασμα.

Στην πράξη το τυρόγαλα χρησιμοποιείται συνήθως στη διατροφή των χοίρων και των μηρυκαστικών. Έχει χρησιμοποιηθεί σε υγρή μορφή, κυρίως για χοίρους, όταν η διαθέσιμη ποσότητα δεν είναι μεγάλη, αλλά για πρακτικούς λόγους μεταφοράς και αποθήκευσης αυτός ο τρόπος χρήσης έχει εκτοπιστεί σταδιακά από την ξήρανση για ζωική τροφή. Αυτό περιλαμβάνει αυξανόμενες δαπάνες παραγωγής που περιορίζουν τη χρήση του στη σίτιση νέων ζώων (μόσχοι ή νέοι χοίροι) ή χοίρων προς πάχυνση (Thivend, 1977).

Η συμμετοχή του στη διατροφή των χοίρων, όταν γίνεται σωστά, έχει ευνοϊκή επίδραση στην ανάπτυξη και την υγεία τους, καθώς και στον συντελεστή εκμετάλλευσης του σιτηρεσίου. Απότομη χορήγηση μεγάλης ποσότητας προκαλεί πεπτικές διαταραχές που επηρεάζουν την ανάπτυξη των ζώων για αυτό συνίσταται η αναλογία του στο σιτηρέσιο να αυξάνεται σταδιακά, για μια περίοδο δύο εβδομάδων, μέχρι να επιτευχθεί το επιθυμητό, κατά περίπτωση, επίπεδο. Με αυτόν τον τρόπο, επιτυγχάνεται εθισμός τους στην κατανάλωσή του (Ανυφαντάκης, 2004).

Στα παχυνόμενα χοιρίδια το τυρόγαλα χορηγείται σε μορφή υγρού σιτηρεσίου, είτε αυτούσιο ή μετά από ανάμειξή του με ξηρή τροφή και νερό, σε ποσότητες που προσδιορίζονται από το σωματικό τους βάρος. Στις κυοφορούσες χοιρομητέρες, συνήθως, αντικαθιστά πλήρως το νερό και μπορεί να καλύψει μέχρι το 40% των αναγκών τους σε ξηρή ουσία. Αντίθετα, αν αυτές βρίσκονται στο στάδιο της γαλουχίας οι ανάγκες τους σε νερό αυξάνονται σημαντικά, με αποτέλεσμα να καταναλώνουν μεγάλες ποσότητες τυρογάλακτος, που περιορίζουν την κατανάλωση ξηρής τροφής, σε βαθμό που δεν καλύπτονται οι ανάγκες των ζώων σε ενέργεια και άλλα θρεπτικά συστατικά (Ανυφαντάκης, 2004).

Στην περίπτωση των μηρυκαστικών το τυρόγαλα μπορεί να υποκαταστήσει, μερικά ή ολικά, την κατανάλωση του νερού και να μειώσει τη κατανάλωση συμπυκνωμένων τροφών κατά τη θρεπτική του αξία. Το γλυκό τυρόγαλα

καταναλίσκεται σε μεγάλες ποσότητες, οι οποίες, στην περίπτωση των αγελάδων γαλακτοπαραγωγής, είναι δυνατόν να φθάσουν τα 130 λίτρα την ημέρα. Αντίθετα το όξινο είναι λιγότερο ελκυστικό και η ημερήσια κατανάλωσή του προσδιορίζεται από την οξύτητά του. Σε γενικές γραμμές συνίσταται η ημερήσια κατανάλωση λακτόζης κατά αγελάδα να μην ξεπερνά τα 2,5 Kg διαφορετικά είναι ενδεχόμενο να προκύψουν πεπτικές διαταραχές. Η συμμετοχή του τυρογάλακτος στη διατροφή των βοοειδών πρέπει να αυξάνεται προοδευτικά μέχρι τελικής ποσότητας 45 λίτρων/ημέρα/αγελάδα, έτσι ώστε να διασφαλιστεί στα ζώα μια περίοδος περίπου 3 εβδομάδων για εθισμό της λήψης του. Ο περιορισμός του νερού στο διάστημα αυτό βοηθά στον καλύτερο εθισμό των ζώων (Thivend, 1977).

Τα ευεργετικά αποτελέσματα του ορού γάλακτος στη σίτιση των μηρυκαστικών έχουν καταδειχθεί πλήρως, υπό τον όρο ότι ακολουθούνται ορισμένοι κανόνες για τη χρήση του (Thivend, 1977):

- Ο μικροβιακός πληθυσμός στο στομάχι πρέπει να έχει χρόνο για να προσαρμοστεί στη ζύμωση της λακτόζης με βαθμιαία αύξηση της ποσότητας του ορού γάλακτος που χρησιμοποιείται, για μία περίοδο τουλάχιστον μιας εβδομάδας.
- Οι βακτηριολογικές ιδιότητες της τροφής πρέπει να παρατηρηθούν προσεκτικά, ειδικά όταν δίνεται ορός γάλακτος σε υγρή μορφή.
- Το σιτηρέσιο πρέπει να ισορροπηθεί, προσοχή που λαμβάνεται για να αποφευχθεί η ταυτόχρονη χρήση ορού γάλακτος και άλλων τροφών που μπορεί να παραγάγουν περίσσεια γαλακτικού οξέος, όπως τεύτλα, λάχανο και ορισμένοι τύποι χορταριών.
- Η έλλειψη ισορροπίας των μεταλλικών στοιχείων που μπορεί να προκύψει από τις αρκετά παρατεταμένες περιόδους σίτισης με ορό γάλακτος, ειδικά στις γαλακτοκομικές αγελάδες, πρέπει να διορθωθεί.

3.3 Παρασκευή Τυριών Τυρογάλακτος

Τυριά ορού γάλακτος παρασκευάζονται σε όλο τον κόσμο, συνήθως σύμφωνα με παραδοσιακά πρωτόκολλα και σε μικρή κλίμακα, μέσω της μετουσίωσης των πρωτεϊνών του ορού γάλακτος. Αυτά τα τυριά φέρουν ευκρινές επωνυμίες, ανάλογα

με τη χώρα και την περιοχή όπου παρασκευάζονται (Πίνακας 3.2) (Pintado *et al.*, 2001).

Πίνακας 3.2: Τυριά ορού γάλακτος παραχθέντα παγκοσμίως [Pintado *et al.*, 2001].

Χώρα	Όνομα τυριού τυρογάλακτος
Νορβηγία	Mysost, Primost, Gjestost, Grubransdalsost
Ελβετία	Schottenziegr, Hudelziger, Mascarpone
Πορτογαλία	Requeijão
Ισπανία	Requesón
Γαλλία	Serac, Brousse, Broccio, Greuil
Γερμανία	Zieger, Schottenzieger, Schabzieger
Ελλάδα	Manouri, Myzithra, Anthotyros
Ιταλία	Ricotta (gentile, pecorina or romana)
Μάλτα	Cacio-ricotta
Κύπρος	Anari
Ρουμανία	Ziger, Urda
Μακεδονία	Urda
Τσεχοσλοβακία	Urda, Zincica
Πρώην Γιουγκοσλαβία	Scuta, Puina
Πρώην Σοβιετική Ένωση	Nadigi, Kaukaz
Τυνησία	Klila
Βόρεια Αφρική	Nicotta
Λίβανο	Kariche
Ισραήλ	Urda
Ιράκ	Lour
Αργεντινή	Ricotta
Βραζιλία	Requeijão do Norte, Ricotta fresca
UAS	Ricotone, Ricotta

Τα τυριά τυρογάλακτος παρασκευάζονται κυρίως από πρόβειο ορό γάλακτος στη λεκάνη της Μεσογείου, εξαιτίας όχι μόνο της οικονομικής σημασίας αυτών των μηρυκαστικών στην περιοχή, αλλά και της υψηλής περιεκτικότητας σε πρωτεΐνη. Το χαμηλότερο περιεχόμενο σε πρωτεΐνη των βοοειδών και γίδινων ορών γάλακτος οδηγεί σε χαμηλότερες αποδόσεις των αντίστοιχων τυριών του ορού (Pintado *et al.*, 2001). Τα πιο γνωστά από αυτά είναι τα Ricotta Ιταλίας, Serac Γαλλίας, Ziger

Γερμανίας, Scuta Ρουμανίας, Puina Γιουγκοσλαβίας, Nauligi Ρωσίας, Αναρή Κύπρου και τα δικά μας Μανούρι, Ανθότυρο και Μυζήθρα (Ανυφαντάκης, 2004).

Η θερμική μετουσίωση, η επακόλουθη συνάθροιση και τελικά η κατακρήμνιση των πρωτεϊνών του ορού γάλακτος χρησιμοποιείται στην παρασκευή των μαλακών και ημι-μαλακών τυριών τυρογάλακτος. Ο ορός μπορεί να χρησιμοποιηθεί όπως έχει, αλλά συχνά προστίθεται ένα μικρό ποσοστό γάλακτος. Ως εκ τούτου, λαμβάνει χώρα συνήθως συνκατακρήμνιση καζεϊνών. Η συνκατακρίμνιση της καζεΐνης μπορεί να βελτιωθεί με οξυνισμό, και η μέγιστη απόδοση λαμβάνεται όταν συνδέεται η προσθήκη του οξέος με τη συντήρηση χαμηλών επιπέδων χλωριδίου ασβεστίου (Pintado *et al.*, 2001).

Το Ricotta είναι το σημαντικότερο, και πιο ευρέως γνωστό, τυρί ορού γάλακτος στον κόσμο. Ήταν αρχικά ένα προϊόν της Ιταλίας, αλλά τα τελευταία έτη, το Ricotta έχει γίνει αρκετά δημοφιλές και στις ΗΠΑ. Οι βιομηχανικές διαδικασίες που συνήθως χρησιμοποιούνται για την παρασκευή του Ricotta ξεκινούν από την ανάμιξη γλυκού ορού γάλακτος με 5-10% (v/v) γάλα, που έχει θερμανθεί προηγουμένως στους 40–50°C. Έπειτα προστίθεται αλάτι περίπου 0,1% (w/v), και η θέρμανση συνεχίζεται μέχρι τους 80–85°C. Σε αυτή τη φάση, προστίθεται ένα μέσον οξυνισμού (συνήθως ένα υδατικό διάλυμα κιτρικού οξέος 0,11kg/L), και το μίγμα αναδεύεται ήπια. Η θέρμανση και η ανάδευση διακόπτονται όταν το τυρόπηγμα ανέβει στην ελεύθερη επιφάνεια του καυτού ορού, και το μίγμα αφήνεται να ξεκουραστεί για περίπου 5 λεπτά. Το τυρόπηγμα τοποθετείται έπειτα σε διάτρητους τενεκέδες. Τα τυριά αφήνονται να στραγγίξουν για 4–6 ώρες σε δροσερό χώρο, και έπειτα καλύπτονται με περγαμινή και πάγο. Συνήθως, 1 κιλό Ricotta μπορεί να ληφθεί από 15–20 λίτρα ορού γάλακτος, το οποίο αντιστοιχεί σε μια απόδοση περίπου 6% (w/v) (Pintado *et al.*, 2001).

Η χαμηλή απόδοση του τυριού Ricotta ώθησε μερικές τεχνολογικές αλλαγές. Γενικά, η προσθήκη γάλακτος ή η προσθήκη αλάτων ασβεστίου αυξάνει τη γενική πρωτεϊνική ανάκτηση. Μια εναλλακτική διαδικασία για να αυξήσει την απόδοση είναι η προκαταρκτική συμπύκνωση του ορού γάλακτος. Αντί του ορού γάλακτος που λαμβάνεται άμεσα από το τυρί, οι Streiff *et al.* (1979) προτίμησαν το συμπυκνωμένο ορό γάλακτος για να παράγουν Ricotta και με αυτόν τον τρόπο πέτυχαν υψηλότερες αποδόσεις, δηλ., αυξήσεις από 10,2% (w/v) σε 47,2% (w/w) ολικά στερεά. Εντούτοις, τα τυριά τυρογάλακτος, που χαρακτηρίζονται από συνολική

περιεκτικότητα σε στερεά επάνω από 21% (w/v), δεν ήταν οργανοληπτικά αποδεκτά γι' αυτό το λόγο συστάθηκε η παρασκευή του Ricotta με συμπυκνωμένο ορό γάλακτος περίπου 21% (w/v). Επιπλέον, ο οξυνισμός με οξικό οξύ παράγει υψηλότερες αποδόσεις και καλύτερα χαρακτηριστικά στα τελικά προϊόντα απ' ό,τι με τα κιτρικά και γαλακτικά οξέα, και η έμμεση θέρμανση παράγει μεγαλύτερες αποδόσεις και καλύτερης υφής τυρόπηγμα απ' ό,τι η άμεση θέρμανση. Επίσης, έχει παρατηρηθεί ότι το ποσοστό θέρμανσης του ορού γάλακτος δεν επηρεάζει σημαντικά τα χαρακτηριστικά του τελικού Ricotta, εκτός από όταν ήταν επάνω από 3,5°C/min. Σε αυτήν την περίπτωση, καταγράφηκε μια μικρή μείωση της απόδοσης, καθώς και υψηλότερη διατήρηση του λίπους (Pintado *et al.*, 2001).

3.4 Παρασκευή Ελληνικών Τυριών Τυρογάλακτος

Τα ελληνικά τυριά ορού γάλακτος παράγονται με ονόματα που περιέχουν μια ποιοτική έννοια (μανούρι είναι το υψηλότερο ποιοτικά τυρί τυρογάλακτος και η μυζήθρα το χαμηλότερο). Γίνονται από όλα τα είδη ορού γάλακτος, αλλά ιδιαίτερα από αυτόν που προέρχεται από πρόβειο γάλα κατά την παρασκευή των σκληρών και μαλακών τυριών. Σύμφωνα με την ποιότητα του τυριού που απαιτείται, ορισμένες ποσότητες γάλακτος ή κρέμας προστίθενται στον ορό γάλακτος. Παραδείγματος χάριν, το μανούρι θεωρείται ένα εξαιρετικής ποιότητας τυρί ορού γάλακτος όταν η περιεκτικότητα σε λίπος είναι 30%, ή 65% στην ξηρή ουσία του. Το ανθότυρο, αφ' ετέρου, είναι ένα τυρί τυρογάλακτος καλής ποιότητας με περιεκτικότητα σε λίπος 19-25%, ενώ η μυζήθρα θεωρείται κοινό τυρί τυρογάλακτος με περιεκτικότητα σε λίπος μέχρι 19% (Pintado *et al.*, 2001).

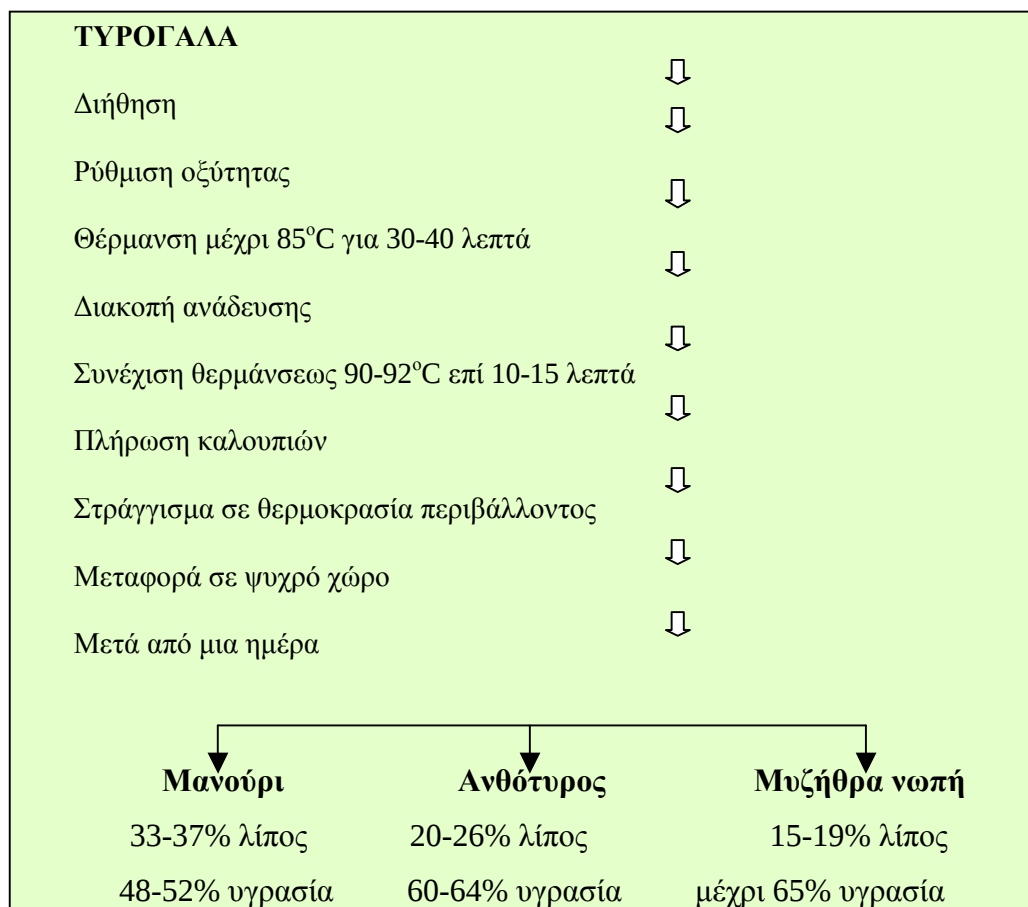
Η καθιερωμένη μέθοδος χρησιμοποίησης του ορού γάλακτος στην Ελλάδα, είναι η ανάκτηση των πρωτεϊνών του ορού, μαζί με κάποιο λίπος που παραμένει στον ορό, προκειμένου να παραχθούν τυριά ορού γάλακτος. Αυτή η διαδικασία ολοκληρώνεται ευρέως με θέρμανση προκειμένου να μετουσιωθούν και να πήξουν οι πρωτεΐνες (Philippopoulos & Papadakis, 2001; Pintado *et al.*, 2001).

Ο ορός γάλακτος θερμαίνεται σε δεξαμενές, χωρητικότητας μέχρι περίπου 1000 λίτρα, με τη χρήση ατμού, ο οποίος είτε κατευθύνεται στο διπλό τοίχωμα της δεξαμενής είτε εγχέεται άμεσα στον ορό. Ο ρυθμός θέρμανσης είναι τέτοιος ώστε να επιτευχθεί μια θερμοκρασία 88–90°C σε 40–45 λεπτά. Η διαδικασία παρασκευής

τυριών τυρογάλακτος περιλαμβάνει τον εμπλουτισμό του ορού με γάλα ή/και κρέμα, ανάλογα με την ποιότητα και τα χαρακτηριστικά του επιθυμητού τελικού προϊόντος, όταν είναι η θερμοκρασία του ορού είναι μεταξύ 40–72°C. Στο μανούρι και τον ανθότυρο, προστίθενται κρέμα και γάλα συνήθως, ενώ στη μυζήθρα, προστίθεται γάλα μερικές φορές. Το αλάτι προστίθεται στους 72–75°C σε αναλογία 10–15 g:kg ορού γάλακτος. Τα πρώτα μόρια τυροπήγματος εμφανίζονται στους 78–80°C, ανάλογα με το είδος του ορού, την οξύτητα και το ποσοστό του γάλακτος που προστίθεται. Η θέρμανση συνεχίζεται μέχρι τους 88–92°C, σύμφωνα με το τελικό προϊόν και την προοριζόμενη χρήση του. Το μανούρι και η μυζήθρα, τα οποία πρόκειται να καταναλωθούν φρέσκα, θερμαίνονται συνήθως σε χαμηλότερη θερμοκρασία, ενώ υψηλότερη θερμοκρασία επιλέγεται όταν το προϊόν πρόκειται να αφυδατωθεί κατόπιν. Το τυρόπηγμα παραμένει σε αυτές τις θερμοκρασίες για 10–15 λεπτά προκειμένου να αφαιρεθεί ένα μεγάλο μέρος της υγρασίας του (Philipporopoulos & Papadakis, 2001; Pintado *et al.*, 2001).

Μετά την αφαίρεση του τυροπήγματος από τη δεξαμενή, αυτό τοποθετείται σε ειδικές φόρμες, οι οποίες είναι διαφορετικές για κάθε είδος τυριού. Το τυρόπηγμα του μανουριού, παραδείγματος χάριν, εισάγεται σε υφασμάτινους σάκους τέτοιας μορφής και μεγέθους έτσι ώστε, μετά από το στράγγισμα, το τυρί να γίνεται ένας κύλινδρος με 10 εκατ. διάμετρο και 25 έως 30 εκατ. μήκος. Το τυρί καταναλώνεται σύντομα μετά από την παραγωγή (Kalogridou - Vassiliadou *et al.*, 1994). Το τυρόπηγμα της μυζήθρας, αφ' ετέρου, εισάγεται σε μεταλλικές φόρμες που διαμορφώνονται σε κώνους με διάμετρο 12,5 εκατ. στη βάση και 18 εκατ. στην κορυφή, με τρύπες και ρωγμές προκειμένου να διευκολυνθεί η αποξήρανση του ορού, ή σε υφάσματα που, όταν κρέμονται και δένονται κατάλληλα, δίνουν στο τυρί μια σφαιρική μορφή. Η αποξήρανση γίνεται μέσα σε 3–5 ώρες στο τυροκομείο. Μια μέθοδος που χρησιμοποιείται για την διατήρηση της μυζήθρας για έναν μάλλον μακροχρόνιο χρόνο είναι η μερική αφυδάτωσή της, η οποία μπορεί να επιτευχθεί σε ένα δωμάτιο ή στο ανοικτό περιβάλλον, σε συνδυασμό με αλάτισμα. Η αφυδάτωση μειώνει την υγρασία κάτω από 40% (w/w), έτσι το τυρί γίνεται αρκετά σκληρό. Τα κομμάτια της σκληρής Μυζήθρας καλύπτονται με παραφίνη, καπνίζονται ή εισάγονται σε πλαστικές τσάντες και συντηρούνται σε ψυχρή αποθήκευση (Pintado *et al.*, 2001).

Στη χώρα μας υπολογίζεται ότι παράγονται περίπου 15.000 τόνοι τυριά τυρογάλακτος το χρόνο, τα οποία καταναλίσκονται κατά κύριο λόγο φρέσκα ή μετά από μερική αφυδάτωση. Στο σχήμα 3.2 δίνεται συνοπτικά ο συνήθης τρόπος παρασκευής των τυριών αυτών στη χώρα μας (Ανυφαντάκης, 2004).



Σχήμα 3.2: Διάγραμμα παρασκευής διάφορων τύπων μυζήθρας [Ανυφαντάκης, 2004].

3.6 Συμπερασματικά Σχόλια

Στο παρελθόν, μια μεγάλη ποσότητα του παραγόμενου ορού γάλακτος κατά την παρασκευή των τυριών επέστρεφε στις φάρμες για χρήση ως ζωική τροφή (παραδοσιακά ως τροφή των χοίρων). Ωστόσο, οι αυξανόμενες δαπάνες μεταφοράς και η εναλλακτική χρήση της σόγιας έχει μειώσει αυτή τη χρήση. Η χρήση του ορού ως τροφή μπορεί να είναι κατάλληλη για μικρά γαλακτοκομεία τα οποία δεν διαθέχουν την κλίμακα λειτουργίας για άλλα προϊόντα.

Σε πολλά μέρη της Ευρώπης ο ορός έχει χρησιμοποιηθεί στην παραγωγή τυριών ορού γάλακτος της οποίας χαρακτηριστικά παραδείγματα είναι τα τυριά ricotta Ιταλίας και mysost Σκανδιναβίας. Τα τυριά ορού γάλακτος παρασκευάζονται με μια βασική διαδικασία, όπου ο ορός γάλακτος θερμαίνεται για να πήξει και επομένως κατακρημνίζονται οι παρούσες πρωτεΐνες. Η αγορά των τυριών ορού γάλακτος είναι μάλλον περιορισμένη, εξ αιτίας των ακόμα αρχικών προσπαθειών μάρκετινγκ, που συνδέονται με το γεγονός ότι τα φρέσκα τυριά ορού γάλακτος έχουν σύντομη ζωή στο ράφι. Εντούτοις, εάν νέες και εναλλακτικές χρήσεις των τυριών ορού γάλακτος επινοηθούν και ερευνηθούν κατάλληλα, η παραγωγή τυριών ορού γάλακτος θα αυξανόταν αρκετά.

Β' ΜΕΡΟΣ
ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΟΡΟΥ ΓΑΛΑΚΤΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΒΙΟ-ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΟΡΟΥ ΓΑΛΑΚΤΟΣ

4.1 Εισαγωγή

Ο ορός γάλακτος (CW) όπως έχει αναφερθεί είναι το σημαντικότερο υποπροϊόν που λαμβάνεται από την παρασκευή των τυριών και αντιπροσωπεύει το 85-90% του συνολικού όγκου του επεξεργασμένου γάλακτος. Μόνο ένα μικρό ποσοστό αυτού του υποπροϊόντος επαναχρησιμοποιείται ως συστατικό τροφίμων και ζωική τροφή ενώ το υπόλοιπο απαλλάσσεται στο περιβάλλον. Το τυρόγαλα όπως κοινώς ονομάζεται ο ορός γάλακτος αντιπροσωπεύει ένα σημαντικό περιβαλλοντικό πρόβλημα λόγω του υψηλού περιεχομένου σε οργανική ουσία. Η τιμή του BOD₅ για το πλήρες τυρόγαλα είναι 40–50kgm⁻³ ή έχει περίπου 100 φορές την δύναμη των αστικών λυμάτων. Σε συνδυασμό με τους μεγάλους όγκους που παράγονται και την όλο και περισσότερο αυστηρή νομοθεσία περιορισμού των απορρίψεων στο περιβάλλον, η αποτελεσματική επεξεργασία του τυρογάλακτος αποτελεί μια σημαντική πρόκληση.

Οι πιο σημαντικές δυσκολίες που αντιμετωπίζονται κατά την αξιοποίηση του τυρογάλακτος είναι (Ανυφαντάκης, 2004):

- Το μεγάλο μικροβιακό φορτίο που το καθιστά ευπαθές. Αν δεν παστεριωθεί αμέσως μετά την παραγωγή του, αλλοιώνεται σε σύντομο χρονικό διάστημα.
- Η σύστασή του δεν είναι σταθερή. Κυμαίνεται ανάλογα με τον τύπο του τυριού και το είδος του γάλακτος από τα οποία προέρχεται.
- Περιέχει χαμηλό σχετικά ποσοστό στερεών συστατικών, πράγμα που επιβαρύνει το κόστος επεξεργασίας του.
- Θεωρείται σαν προϊόν ευτελούς αξίας, γι' αυτό και συχνά δεν αξιοποιείται. Η άποψη αυτή αναθεωρήθηκε τελευταία.

Παρά ταύτα, από το τυρόγαλα παρασκευάζεται, σήμερα, με διαφορετικούς τρόπους μια μεγάλη ποικιλία προϊόντων, ο αριθμός των οποίων και οι χρήσεις αυξάνουν συνεχώς με την εφαρμογή νέων εξελιγμένων τεχνολογιών. Πιο συγκεκριμένα μπορούμε να πάρουμε (Siso, 1996):

- Υγρό τυρόγαλα: μπορεί να εισαχθεί στο πόσιμο νερό των ζώων ή μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως γεωργικό λίπασμα.

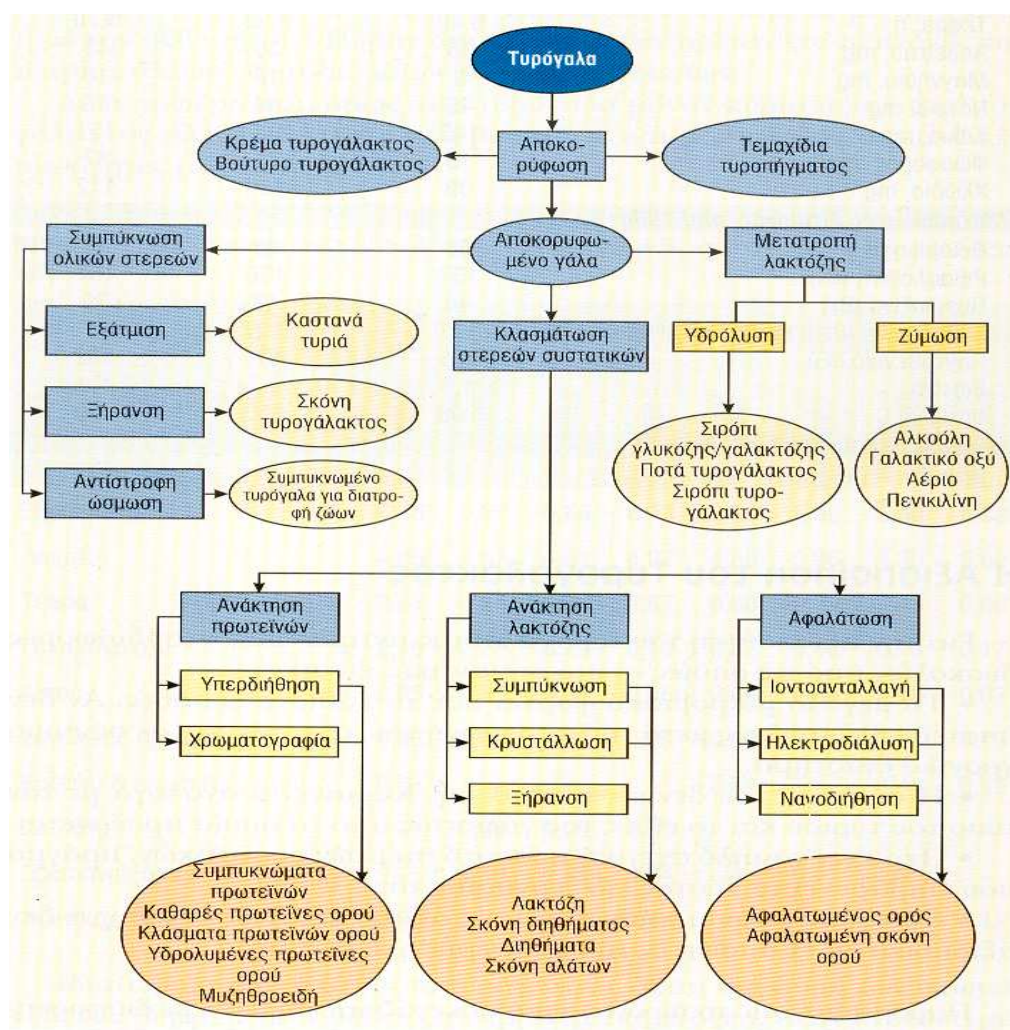
- Συμπυκνωμένο τυρόγαλα ή σκόνη τυρογάλακτος, αφαιρωμένη σκόνη τυρογάλακτος, σκόνη τυρογάλακτος χωρίς λακτόζη, εμπλουτισμένο με λίπος τυρόγαλα, τυρόγαλα απαλλαγμένο πρωτεϊνών κ.ά. τα οποία προορίζονται για ζωοτροφή σε μείγματα με μελάσα ή αλεύρι σόγιας ή συστατικά τροφίμων για τον άνθρωπο (σε παγωτά, ψημένα προϊόντα, γλυκά, σάλτσες κ.ά.).
- Τυριά τυρογάλακτος: Η ελληνική νομοθεσία ορίζει ως «*τυριά τυρογάλακτος, με ή χωρίς ωρίμανση, τα τυριά, τα οποία λαμβάνονται με ισχυρή θέρμανση του τυρογάλακτος (με ή χωρίς οξίνιση) και με ή χωρίς προσθήκη γάλακτος (πρόσγαλα), γάλακτος και κρέμα γάλακτος (αφρόγαλα), βρώσιμου χλωριούχου νατρίου (κ. αλάτι), τα οποία μπορούν να διατεθούν και με μερική αφυδάτωση (ξερά) και άλλα κατόπιν ωρίμανσης και των οποίων η υγρασία δεν υπερβαίνει το 7%*». Τα πιο γνωστά από αυτά είναι τα Ricotta Ιταλίας, Serac Γαλλίας, Ziger Γερμανίας, Scuta Ρουμανίας, Puina Γιουγκοσλαβίας, Naolugi Ρωσίας, Αναρή Κύπρου και τα δικά μας Μανούρι, Ανθότυρος και Μυζήθρα.
- Συμπυκνώματα πρωτεϊνών.
- Λακτόζη και τα παράγωγά της (λακτιτόλη, λακτουλόζη, γαλακτόζη, γλυκόζη).
- Βιοαέριο (π.χ. μεθάνιο, πτητικά οξέα κ.ά.).
- Αιθανόλη.
- Βιομάζα ή μονοκυτταρική πρωτεΐνη (SCP): Το τυρόγαλα μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως θρεπτικό μέσο για τη ανάπτυξη μονοκυτταρικών μικροοργανισμών, συνήθως ζυμών, που δίδουν προϊόντα με υψηλή βιολογική αξία, χρήσιμα στη διατροφή των ζώων.
- Άλλα υποπροϊόντα: αρκετά οργανικά οξέα με χρήσεις σε τροφές (οξικό, προπιονικό, γαλακτικό, γαλακτοβιονικό, κιτρικό, γλυκονικό και ιτακονικό), καροτινοειδή, αμινοξέα (γλουταμινικό, λυσίνη, θρεονίνη), 2,3 βουτανοδιόλη, γλυκερόλη, διφωσφορική φρουκτόζη, πτητικές ενώσεις αρωματικών ουσιών, και άλλα πολλά.

Οι βασικές μέθοδοι επεξεργασίας του ορού γάλακτος είναι οι αερόβιες και αναερόβιες επεξεργασίες ζυμώσεως της λακτόζης και η επεξεργασία με την τεχνολογία των μεμβρανών, η οποία βελτίωσε την αξιοποίηση και διαχείριση του

ορού γάλακτος (βλ. Κεφάλαιο 6). Οι κύριες χρησιμοποιούμενες τεχνολογίες δίνονται στο σχήμα 4.1.

Στις ενότητες που ακολουθούν αναλύονται οι κύριες διεργασίες επεξεργασίας του ορού γάλακτος και τα προϊόντα που προκύπτουν από αυτές.

Σχήμα 4.1: Τρόποι και προϊόντα αξιοποίησης τυρογάλακτος.



4.2 Ζύμωση Ορού Γάλακτος/Λακτόζης

Αν και υπάρχουν διαφορετικές αντιλήψεις για τη φύση της διαδικασίας, ζύμωση μπορεί να οριστεί ως η διάσπαση οργανικών ενώσεων από μικροοργανισμούς υπό αερόβιες και αναερόβιες συνθήκες. Αυτή η διάσπαση παράγει τελικά προϊόντα στα οποία περιλαμβάνονται οι ακόλουθοι τύποι:

- Μικροβιακά κύτταρα π.χ. βακτήρια, ζύμη, μυκητιακά σπόρια.
- Μικροβιακά ένζυμα π.χ. ένζυμα πήξης του γάλακτος ή πυτιά, ανασυνδυαζόμενα μυκητιακά και βακτηριακά ένζυμα θρόμβωσης γάλακτος για την παρασκευή τυριών.
- Μικροβιακοί μεταβολίτες π.χ. αλκοόλες (αιθανόλη, βουτανόλη, 2, 3-βουτανοδιόλη, ισοπροπανόλη), χημικές ουσίες (εστέρας γαλακτικού οξέος, προπιονικός εστέρας, πρωτεΐνες, βιταμίνες, αντιβιοτικά), και καύσιμα (μεθάνιο).
- Ανασυνδυαζόμενα προϊόντα (π.χ. ορμόνες).

Η ζύμωση του ορού γάλακτος αποτελεί εδώ και αρκετό καιρό ένα πολύ ενδιαφέρον θέμα για τις γαλακτοβιομηχανίες. Ο ορός γάλακτος σε διάφορες μορφές μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρώτη ύλη τροφοδοσίας για πολλές διαφορετικές ζυμώσεις. Αν και συνήθως επιλέγονται ο πλήρης ορός γάλακτος ή διηθήματά του, μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν συμπυκνωμένα διηθήματα καθώς και το υγρό απόβλητο από την επεξεργασία κρυστάλλωσης της λακτόζης (Audic *et al.*, 2003).

Ένα ευρύ φάσμα προϊόντων, τα οποία συνοψίζονται στον πίνακα 4.1, μπορούν να ληφθούν με ζύμωση της λακτόζης ή του ορού γάλακτος. Αυτά μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε 3 κατηγορίες (Audic *et al.*, 2003):

- (i) προϊόντα που λαμβάνονται σε *μεγάλη ποσότητα με χαμηλή αξία*: μεθάνιο, αιθανόλη, βιομάζα, ζωική τροφή,
- (ii) προϊόντα που λαμβάνονται σε *μεγάλη ποσότητα με ενδιάμεση αξία*: αμινοξέα, οργανικά οξέα, ζύμη αρτοποιίας και βιοπολυμερή,
- (iii) προϊόντα που λαμβάνονται σε *μικρή ποσότητα με υψηλή αξία*: αντιβιοτικά, προϊόντα υγειονομικής περίθαλψης, ένζυμα και βιταμίνες.

Η ζύμωση μπορεί έτσι να είναι μια λύση η οποία θα δώσει προστιθέμενη αξία στον ορό γάλακτος. Ορισμένες από τις ζυμώσεις αυτές έχουν ήδη πρακτική εφαρμογή στη βιομηχανία, ενώ άλλες βρίσκονται σε πειραματικό στάδιο.

Πίνακας 4.1: Προϊόντα ζύμωσης ορού γάλακτος/λακτόζης [Audic *et al.*, 2003]

Προϊόν	Οργανισμός	Σχόλιο
<u>Ζύμη</u>		
Μονοκύτταρη πρωτεΐνη	<i>Kluyveromyces fragilis</i> <i>Kluyveromyces lactis</i>	Εμπορική διαδικασία
Ζύμη αρτοποιίας	<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	μέσω γαλακτικού οξέος ή υδρολυμένης λακτόζης
<u>Διαλύτες</u>		
Αιθανόλη	<i>Kluyveromyces fragilis</i> <i>Candida pseudotropicalis</i>	Εμπορική διαδικασία
Βουτανόλη	<i>Zymomonas</i> <i>Clostridium acetobutylicum</i> <i>Clostridium butyricum</i>	Εμπορική διαδικασία βουτανόλη, ακετόνη, μεθανόλη
<u>Οργανικά οξέα</u>		
Γαλακτικά	Lactic acid bacteria <i>Candida</i>	Εμπορική διαδικασία
Κιτρικά	<i>Aspergillus niger</i>	μέσω πυρρουβικού οξέος ή από όξινο διήθημα
Οξικά	<i>Acetobacter</i> <i>Clostridium thermoaceticum</i>	Εμπορική διαδικασία
Γαλακτοβιονικά	<i>Pseudomonas</i> sp. <i>Aspergillus terreus</i>	
Ιτακονικά		Εμπορική διαδικασία
<u>Πολυσακχαρίτες</u>		
Xanthan	<i>Xanthomonas campestris</i> Προσαρμοσμένο στέλεχος του <i>X. Campestris</i>	Εμπορική διαδικασία Εξωετεροπολυσακχαρίτης
Pullulan		
Dextran	<i>Leuconostoc mesenteroides</i>	
Phosphomannan	<i>Hansenula</i> sp.	
Gellan	<i>Pseudomonas elodea</i>	
Άλλοι	<i>Streptococcus thermophilus</i> , <i>S. cremoris</i> , <i>S. lactis</i> , <i>Lactobacillus bulgaricus</i>	
<u>Άλλες βιοχημικές ουσίες</u>		
Βιταμίνες	<i>Propionibacterium</i> sp.	Βιταμίνη B ₁₂
2-3 butandiol	<i>Bacillus polymyxa</i>	Υψηλή αναλογία C/N
Έλαια		
<u>Βιοαέριο</u>		
Μεθάνιο	Μικτός πληθυσμός από αναερόβια βακτήρια	Αναερόβια ζύμωση Εμπορική διαδικασία

Εν τούτοις, ο ορός γάλακτος δεν είναι πάντα μια οικονομική ή ακόμα και μια εφικτή πρώτη ύλη τροφοδοσίας για βιομηχανικές ζυμώσεις. Ο ορός γάλακτος και, ιδιαίτερα, το διήθημα του ορού είναι ανεπαρκή σε οργανικές αζωτούχες πηγές οι οποίες χρειάζονται για την αύξηση πολλών βιομηχανικών μικροοργανισμών. Οι περισσότερες ζυμώσεις του ορού χρησιμοποιούν συμπληρώματα για να επιτευχθεί καλή αύξηση και παραγωγικότητα, αλλά τα ακινητοποιημένα κύτταρα μπορεί να

έχουν υψηλή παραγωγικότητα λόγω της υψηλής κυτταρικής πυκνότητας και τις μειωμένες απαιτήσεις αύξησης. Επίσης, η υδρόλυση των πρωτεϊνών στον πλήρη ορό μπορεί να παράσχει μια σύνθετη αζωτούχα πηγή κατάλληλη για την προώθηση της αύξησης, εξαλείφοντας ή μειώνοντας την ανάγκη για ακριβά συμπληρώματα. Η απομεταλλοποίηση μερικών ορών ενδέχεται να χρειάζεται, αλλά μερικές ζύμες αναπτύσσονται και στον αλμυρό ορό. Επίσης, η λακτόζη δεν αποτελεί για αρκετούς μικροοργανισμούς η προτιμώμενη πηγή άνθρακα ή ικανή να ζυμωθεί. Η υδρόλυση της λακτόζης μπορεί να λύσει αυτό το πρόβλημα, αλλά αυξάνει τις δαπάνες της διαδικασίας. Η χαμηλή συγκέντρωση της λακτόζης στον ορό γάλακτος καθιστά την ανάκτηση των προϊόντων δύσκολη και μερικές φορές αντιοικονομική (Yang & Silva, 1995).

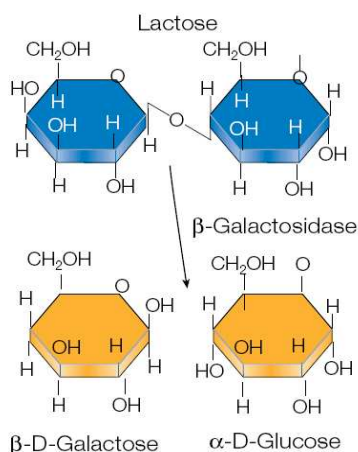
Η απόφαση για την παραγωγή ενός προϊόντος ζύμωσης ορού γάλακτος, εκτός από τις τεχνολογικές μελέτες, καθοδηγείται από τις απαιτήσεις της αγοράς και εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τις ειδικές συνθήκες της μονάδας. Εδώ, αναφέρουμε μόνο μερικά προϊόντα ζύμωσης και νέες τεχνολογίες οι οποίες προσφέρουν μοναδικές ευκαιρίες στην γαλακτοβιομηχανία.

4.2.1 Υδρόλυση Λακτόζης - Παραγωγή β-γαλακτοσιδάσης

Η υδρόλυση της λακτόζης είναι ένα συχνό βήμα πριν από τη ζύμωση καθώς μικροοργανισμοί, ανίκανοι να ζυμώσουν τη λακτόζη, είναι σε θέση να ζυμώσουν την υδρολυμένη λακτόζη, επιτρέποντας μια ευρεία ποικιλία προϊόντων. Η ικανότητα γλύκανσης και η διαλυτότητα της λακτόζης αυξάνονται μετά από την υδρόλυση, έτσι ευνοείται η χρήση του ορού γάλακτος στα τρόφιμα. Υδρολυμένα διαλύματα λακτόζης χρησιμοποιούνται στη ζαχαροπλαστική και στις βιομηχανίες παγωτού, αντικαθιστώντας τη σακχαρόζη ή το σιρόπι αμύλου. Το ένζυμο αυτό χρησιμοποιείται επίσης από τις γαλακτοβιομηχανίες για μείωση της περιεκτικότητας σε γαλακτόζη πολλών γαλακτοκομικών προϊόντων, που προορίζονται για καταναλωτές, οι οποίοι το στερούνται και έτσι αποφεύγονται τα προβλήματα δυσανεξίας που δημιουργεί η παρουσία της (Ανυφαντάκης, 2004). Για τις περισσότερες διαδικασίες όμως, η υδρόλυση της λακτόζης συνεπάγεται αύξηση των δαπανών της διαδικασίας (Siso, 1996).

Η υδρόλυση του β-γλυκοσιδικού δεσμού σε γλυκόζη και γαλακτόζη μπορεί να εκτελεσθεί είτε με ένζυμα όπως η β-γαλακτοσιδάση (λακτάση) ή με όξινη κατάλυση

(Audic *et al.*, 2003). Επειδή η διαδικασία της όξινης υδρόλυσης παρουσιάζει μερικά σημαντικά μειονεκτήματα όπως, πολύ σκληρές λειτουργικές συνθήκες που προκαλούν πρωτεϊνική αλλοίωση, ανάγκη αφαίρεσης των μεταλλικών αλάτων επειδή αδρανοποιούν το οξύ, εμφάνιση καφετιού χρώματος το οποίο απαιτεί μια διαδικασία αποχρωματισμού και ο σχηματισμός ανεπιθύμητων προϊόντων (Siso, 1996), η ενζυματική υδρόλυση είναι συνήθως η μέθοδος που επιλέγεται. Το σχήμα 4.2 παρουσιάζει τον ενζυματικό διαχωρισμό της λακτόζης σε γαλακτόζη και γλυκόζη.

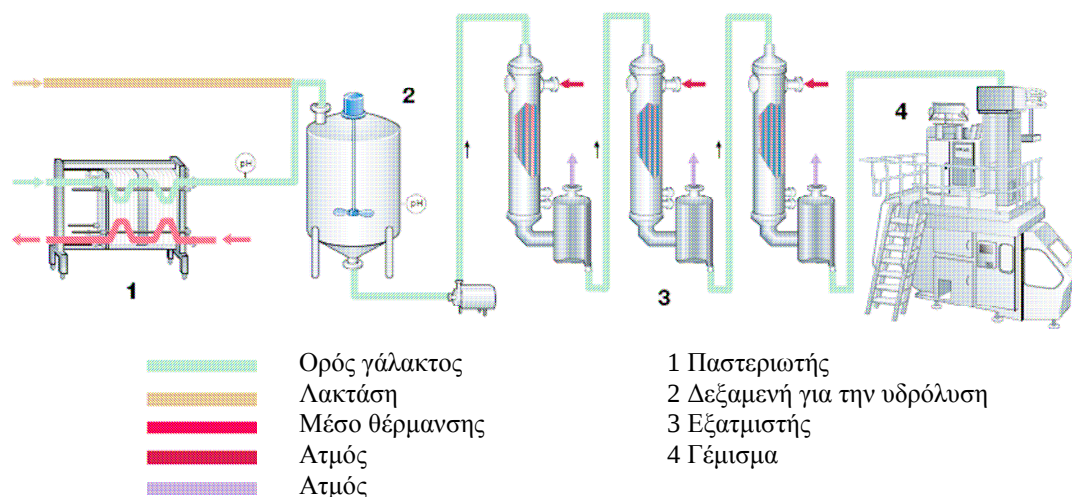


Σχήμα 4.2: Διαχωρισμός λακτόζης [Tetrapac, 1995].

Συχνότερα χρησιμοποιείται το ένζυμο λακτάση (β-γαλακτοσιδάση), το οποίο απαντάται σε ζώα, φυτά, βακτήρια, μύκητες και ζύμες. Όμως, τα παρασκευάσματα λακτάσης που είναι εμπορικά διαθέσιμα και ασφαλή για ανθρώπινη κατανάλωση προέρχονται μόνο από μερικά είδη ζυμών και μικρομύκητες, με πιο σημαντικά τα είδη *Aspergillus niger* και *A. oryzae*, *Kluyveromyces lactis* και *K. Fragilis* (Siso, 1994; Yang & Silva, 1995; Rech *et al.*, 1999). Οι βέλτιστες συνθήκες για την ενζυμική δραστηριότητα είναι pH 6–7 και 35–45°C, ενώ τα Mn^{2+} και Mg^{2+} είναι ισχυροί ενεργοποιητές (Mawson, 2003). Το 1990, ο Castillo αναγνώρισε τη ζύμη *Kluyveromyces lactis* ως την κυρίαρχη πηγή της λακτάσης για ενζυμική μετατροπή της λακτόζης στο τυρόγαλα (American Gastroenterological Association: www.gastro.org).

Η λακτάση από ζύμες είναι συνήθως προτιμότερη για υδρόλυση γιατί ενώ οι μικρομύκητες εκκρίνουν λακτάση εξωκυτταρικά και, επομένως, η ανάκτηση από το μέσο καλλιέργειας διευκολύνεται, εντούτοις, γενικά παράγουν μικρότερη ποσότητα ενζυματικών μονάδων. Επιπλέον, επειδή το βέλτιστο pH της λακτάσης από

μικρομύκητες είναι όξινο, και η δραστηριότητα σε τιμές του pH υψηλότερες από το βέλτιστο είναι αρκετά μειωμένη, η χρησιμοποίησή της περιορίζεται στο όξινο τυρόγαλα. Αντίθετα, το βέλτιστο pH της λακτάσης από ζύμες είναι κοντά στο ουδέτερο, κάνοντάς την συνεπώς κατάλληλη για τον γλυκό ορό (Siso, 1996).



Σχήμα 4.3: Εγκατάσταση ενζυματικής υδρόλυσης της λακτόζης σε ορό γάλακτος [Tetrapac, 1995].

Το Σχήμα 4.3 παρουσιάζει μια διαδικασία για την ενζυματική υδρόλυση της λακτόζης του ορού γάλακτος. Η προεπεξεργασία υπό τη μορφή απομεταλλοποίησης δεν είναι απαραίτητη, αλλά βελτιώνει την γεύση του τελικού προϊόντος. Μετά από την υδρόλυση ο ορός γάλακτος εξατμίζεται και έτσι λαμβάνεται ένα σιρόπι με περιεκτικότητα σε ξηρά στερεά 70-75%. Το 85% της λακτόζης σε αυτό το σιρόπι είναι υδρολυμένη και μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως γλυκαντική ουσία (Tetrapac, 1995).

Περιοριστικοί παράγοντες

Κύριοι περιοριστικοί παράγοντες της ενζυματικής υδρόλυσης αποτελούν:

- Η τάση πολυμερισμού της γαλακτόζης ή της λακτόζης κατά την υδρόλυση, διαμορφώνει ολιγοσακχαρίτες που καθιστούν δύσκολο να επιτευχθεί υδρόλυση σε ποσοστό μεγαλύτερο από 75%.
- Η εξαγωγή της λακτάσης από τα κύτταρα της ζύμης, η οποία αποτελεί έναν από τους καθοριστικούς παράγοντες της έλλειψης βιομηχανικά αναπτυγμένων

διαδικασιών στην επεξεργασία του ορού γάλακτος βασισμένη στην ενζυματική υδρόλυση της λακτόζης (Illanes *et al.*, 1990).

Η υδρόλυση της λακτόζης στην ομοιογενή φάση, με το ένζυμο ελεύθερο στο διάλυμα του ορού γάλακτος, είναι αντοικονομική εξαιτίας της λακτάσης που δεν μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί. Επομένως, συστήνονται διαδικασίες *ετερογενούς φάσης*, με το ένζυμο ακινητοποιημένο σε διάφορους μεταφορείς ή αδιαλυτοποιημένο με πολυμερισμό. Αυτές οι διαδικασίες μπορούν και εκτελούνται συνεχώς και προσφέρουν τη δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης του ενζύμου, συνεπάγοντας σημαντική μείωση του κόστους.

Ακινητοποιημένη λακτάση προετοιμάστηκε αρχικά το 1968. Από τότε έχει αναπτυχθεί ένας μεγάλος αριθμός παραλλαγών (Illanes *et al.*, 1990; Makkar, *et al.*, 1991; Siso *et al.*, 1994). Στις περισσότερες από αυτές το ένζυμο λαμβάνεται από το *Aspergilli* και μερικές χρησιμοποιούνται σε βιομηχανικές εγκαταστάσεις. Η συνθέςτερα χρησιμοποιημένη μέθοδος είναι ο συν-πολυμερισμός με τη γλουταραλδεύδη, η οποία δεν αποκλείει την επακόλουθη χρήση των προκύπτοντων προϊόντων στα τρόφιμα. Οι Chen & Wang (1991) έχουν μελετήσει τη χρήση της β-γαλακτοσιδάσης σε υδάτινα διφασικά συστήματα, τα οποία μοιάζουν με ακινητοποιημένα συστήματα αλλά δεν παρουσιάζουν απώλεια δραστηριότητας κατά τη διάρκεια του βήματος της ακινητοποίησης (Siso, 1996).

Με στόχο την αποφυγή εξαγωγής της λακτάσης, διάφοροι συντάκτες έχουν προτείνει τη χρησιμοποίηση ολόκληρου κυττάρου ως καταλυτικό μέσο (Siso & Doval, 1994). Ωστόσο, η μεταφορά της λακτόζης στο εσωτερικό των κυττάρων αποτελεί περιοριστικό βήμα στο ρυθμό υδρόλυσης των δισακχαριδίων λόγω της μειωμένης διαπερατότητας των κυτταρικών μεμβρανών στη λακτόζη, η οποία όμως μπορεί να αυξηθεί με μέσα όπως διαλύτες, απορρυπαντικά και κύκλοι παγώματος-ξεπαγώματος. Οι Declaire *et al.* (1986) αναφέρουν ότι η αύξηση της μεμβρανικής διαπερατότητας συσχετίζεται με μείωση της περιεκτικότητας σε φωσφολιπίδια (Siso, 1996).

Συγκριτική μελέτη για την αποτελεσματικότητα διάφορων μεθόδων διαπερατοποίησης κυττάρων του *K. lactis* επέτυχε τα καλύτερα αποτελέσματα με 70% αιθανόλη ως μέσο σε ήπιες συνθήκες (Siso *et al.*, 1992) με δύο πλεονεκτήματα: την υψηλή διαθεσιμότητα της αιθανόλης με χαμηλό κόστος και τη χρήση διαπερατοποιημένων κυττάρων στη βιομηχανία τροφίμων. Επιπλέον, έχει αποδειχθεί

ότι τα κύτταρα υδρολύουν τη λακτόζη σε γλυκόζη και γαλακτόζη χωρίς ζύμωση των μονοσακχαριδίων σε αιθανόλη (Siso *et al.*, 1992; Siso & Doval, 1994).

Η διαδικασία της διαπερατοποίησης με αιθανόλη έχει εφαρμοστεί επιτυχώς σε ομοιοπολικά ακινητοποιημένα κύτταρα. Η ακινητοποίηση των κυττάρων προσφέρει πρόσθετα πλεονεκτήματα (κυρίως, όπως σε αυτήν την περίπτωση, όταν το ένζυμο είναι ενδοκυτταρικό και ασταθές): όχι μόνο οι διαδικασίες εξαγωγής ή/και καθαρισμού του ενζύμου είναι περιττές, το οποίο οδηγεί σε μείωση του κόστους, αλλά και οι αποδόσεις της ενζυματικής δραστηριότητας και η λειτουργική σταθερότητα είναι υψηλότερες ενώ οι ζύμες μπορούν να επαναχρησιμοποιηθούν. Έχει αναπτυχθεί μια διαδικασία για την υδρόλυση της λακτόζης του ορού η οποία χρησιμοποιεί ολόκληρα κύτταρα *K. lactis* ακινητοποιημένα σε αλεύρι καλαμποκιού και διαπερατοποιημένα με αιθανόλη. Σε εργαστηριακή κλίμακας πεπληρωμένου υποστρώματος βιοαντιδραστήρες έχει επιτευχθεί υδρόλυση 90% σε 37°C (Siso & Doval, 1994).

4.3 Προϊόντα Ζύμωσης Ορού Γάλακτος/Λακτόζης

Στις ενότητες που ακολουθούν αναφέρονται ορισμένα από τα κυριότερα προϊόντα ζύμωσης του ορού γάλακτος.

4.3.1 Παραγωγή Βιομάζας (*Μονοκύτταρη Πρωτεΐνη (SCP) & Ζύμη Αρτοποιίας*)

Μικροβιακή βιομάζα παράγεται εμπορικά από ορό γάλακτος από τη δεκαετία του '40 έως σήμερα και χρησιμοποιείται συνήθως ως συμπλήρωμα ζωικών τροφών αλλά και για την παραγωγή ζύμης αρτοποιίας. Περαιτέρω, η βιομάζα μπορεί να διαχωριστεί μηχανικά ή βιολογικά και να απελευθερωθούν κυτταρικά συστατικά που μπορούν να καθαριστούν ή να μετασχηματιστούν σε μεγάλης αξίας προϊόντα όπως, νουκλεοτίδια, ένζυμα π.χ. β-γαλακτοσιδάση, και συστατικά κυτταρικών τοιχωμάτων. Η χρήση ορού για την παραγωγή βιομάζας έχει τα πλεονεκτήματα ότι είναι μια απλή διαδικασία επεξεργασίας, και η τελική διάθεση του ορού διευκολύνεται δεδομένου ότι το μολυσματικό φορτίο μειώνεται σημαντικά (Inchaurredo *et al.* 1994; Audic *et al.*, 2003).

Ο όρος SCP αναφέρεται στα ξηρά κύτταρα μικροοργανισμών όπως άλγη, ακτινομύκητες, βακτήρια, ζύμες, και μύκητες αυξημένα σε μεγάλης κλίμακας συστήματα μονοκαλλιέργειας για χρήση ως πρωτεϊνική πηγή σε ανθρώπινα τρόφιμα ή ζωικές τροφές. Το πιο σημαντικό χαρακτηριστικό αυτών των μονο-κυτταρωδών οργανισμών είναι η υψηλή περιεκτικότητα σε πρωτεΐνη, που κυμαίνεται από περίπου 40-80% του ξηρού βάρους τους σε μια βάση ακατέργαστης πρωτεΐνης, η οποία είναι υψηλής ποιότητας, περισσότερο μοιάζοντας με ζωική πρωτεΐνη παρά με φυτική, γενικά εύκολα διαθέσιμη θρεπτικά και θεωρείται ως φτηνή πηγή διαιτητικής πρωτεΐνης (Ghaly & Kamal, 2004).

Αν και στελέχη των *Kluyveromyces*, *Candida* και *Trichosporon*, αυξάνονται πιο συχνά εμπορικά για την παραγωγή βιομάζας (Mawson, 1988; 1994) έχει εξεταστεί η χρησιμοποίηση και άλλων ειδών ζύμης (Hosseini, 2003) ενώ διάφορες μικτές καλλιέργειες έχουν προταθεί (Carlotti *et al.*, 1991; Kallel-Mhiri *et al.*, 1994; Cristiani-Urbina *et al.*, 2000). Διάφορες εγκαταστάσεις που παράγουν μικροβιακή βιομάζα από ορό γάλακτος έχουν αναφερθεί στη Γαλλία, τις ΗΠΑ, τη Γερμανία και την Αυστρία (Mawson, 1994; Audic *et al.*, 2003).

Η μετατροπή της λακτόζης σε βιομάζα μπορεί να προσεγγιστεί με (Mawson, 1994):

- (1) Ζύμωση ενός σταδίου με τη χρήση ενός καθαρού στελέχους ζύμης.
- (2) Ζύμωση ενός σταδίου με τη χρήση μιας μικτής καλλιέργειας, με στόχο τη βελτιστοποίηση της χρησιμοποίησης όλων των διαθέσιμων πηγών άνθρακα κατά τη διάρκεια της ζύμωσης.
- (3) Ζύμωση δύο σταδίων κατά την οποία η λακτόζη μετατρέπεται αρχικά από μια καθαρή ή μικτή καλλιέργεια σε γαλακτικό οξύ, το οποίο καταναλώνεται από το στέλεχος της ζύμης. Αυτή η προσέγγιση επιτρέπει να παραχθούν ζύμες που δεν μπορούν να χρησιμοποιήσουν τη λακτόζη, όπως η *Saccharomyces cerevisiae* (ζύμη των αρτοποιιών).

Οι απαιτήσεις για ένα κατάλληλο στέλεχος ζύμης για την παραγωγή βιομάζας συνοψίζονται ως εξής (Mawson, 2003):

- (1) Υψηλός ρυθμός αύξησης και απόδοσης βιομάζας για να εξασφαλιστεί υψηλή παραγωγικότητα
- (2) Δεν πρέπει να επηρεάζεται από τις πρωτεΐνες του ορού γάλακτος εάν αυτές είναι παρούσες στον ορό

- (3) Πρέπει να προσαρμόζεται στη συνεχή καλλιέργεια
- (4) Πρέπει να είναι ανθεκτικό στα οξέα (για τον έλεγχο πιθανών μολύνσεων, είναι απαραίτητο η διαδικασία να λειτουργεί σε χαμηλό pH ή να πλένεται η ζύμη με οξύ ανά τακτά χρονικά διαστήματα για να αφαιρούνται οι μολυσματικοί παράγοντες)
- (5) Μεγάλο μέγεθος κυττάρων και ομοιόμορφη μορφολογία τα οποία ενισχύουν τον κυτταρικό διαχωρισμό και συμπύκνωση
- (6) Επαρκή περιεκτικότητα σε πρωτεΐνη και αποδοχή σε δοκιμές τροφοδοσίας

Βιομηχανικές Διεργασίες Παραγωγής Βιομάζας

Για την παραγωγή βιομάζας από ορό γάλακτος έχουν αναπτυχθεί διαλείποντος έργου και συνεχείς διεργασίες αλλά οι σημαντικότερες βιομηχανικές διεργασίες έχουν ευνοήσει τη συνεχή λειτουργία έναντι της ασυνεχούς. Ο ορός γάλακτος πρέπει να συμπληρωθεί με πρόσθετο άζωτο και άλλες θρεπτικές ουσίες για να προωθηθεί η βέλτιστη αύξηση της ζύμης. Η παροχή επαρκούς οξυγόνου για την αύξηση είναι μια επίσης σημαντική παράμετρος της διαδικασίας. Για να βοηθηθεί η εξισορρόπηση των ποσοστών ανεφοδιασμού οξυγόνου και λακτόζης ο ορός γάλακτος μπορεί να αραιωθεί, είτε με νερό είτε με χρησιμοποιημένο ορό που ανακτάται μετά από τη ζύμωση, ή να χρησιμοποιηθούν ζυμωτές ικανοί να επιτύχουν πολύ υψηλά ποσοστά μεταφοράς οξυγόνου. Σε καθεμία από τις περιπτώσεις επιτυγχάνεται μέγιστο ποσοστό παραγωγής βιομάζας περίπου 4-5 κιλά ξηρό βάρος (m^3 όγκου ζυμωτή) $^{-1} \text{h}^{-1}$ ουσιαστικά με πλήρη χρησιμοποίηση της λακτόζης (Mawson, 1994).

Ο χρόνος που απαιτείται για την ανώτατη παραγωγή κυττάρων ζύμης, η οποία είναι συνάρτηση της ποσότητας του εισαγόμενου εμβολίου, συνήθως είναι 4 ώρες. Η συνήθης πρακτική είναι παστερίωση του τυρογάλακτος στους 85-90°C για λίγα λεπτά, ενίσχυσή του με άζωτο και φώσφορο, εμβολιασμός του με τον κατάλληλο μικροοργανισμό και επώασή του στους 30-45°C μέχρι εξάντλησης του υποστρώματος (Ανυφαντάκης, 2004).

Η ανάκτηση της βιομάζας γίνεται με φυγοκέντρωση, οπότε λαμβάνεται παρασκεύασμα με 15-18% ξηρά ουσία. Το προϊόν αυτό μπορεί να υποστεί πλύση, μέχρις ότου αποκτήσει ευχάριστη οσμή, οπότε ακολουθεί ξήρανση σε εγκαταστάσεις αφυδάτωσης με ή δίχως προγενέστερη συμπύκνωση (Ανυφαντάκης, 2004; Mawson, 1994).

Μονοκύτταρη πρωτεΐνη παράγεται από ορό γάλακτος από ζύμες όπως οι *Kluyveromyces*, *Candida* και *Trichosporon*, δεδομένου ότι αυτές είναι φυσικά ικανές να μεταβολίσουν τη λακτόζη. Εντούτοις, έχει παρατηρηθεί ότι σε αεριζόμενες καλλιέργειες των *Kluyveromyces fragilis* και *K. lactis* μπορεί να εμφανιστεί μια αλλαγή στον κυτταρικό μεταβολισμό από οξειδωτικό σε μια μικτή οξειδωτική ζυμωτική κατάσταση. Αυτή η αλλαγή προκαλεί την παραγωγή υπο-μεταβολικών προϊόντων όπως οινόπνευμα, αλδεύδες, εστέρες, κ.λ.π., τα οποία μειώνουν την παραγωγή βιομάζας (Inchaurreondo *et al.*, 1994).

Μεταξύ των διεργασιών παραγωγής βιομάζας έχουν διακριθεί: η διεργασία Bel Fromageries και η διεργασία της Βιέννης (Audic *et al.*, 2003).

- Διεργασία Bel Fromageries

Η βιομηχανική μικροβιακή παραγωγή βιομάζας από ορό γάλακτος για χρήση ως τρόφιμο άρχισε στη Γαλλία στο Fromageries Le Bel περίπου το 1958 (το δίπλωμα ευρεσιτεχνίας για τη διαδικασία χρονολογείται το 1955). Η διαδικασία αποτελεί ένα κλασικό παράδειγμα παραγωγής μονοκύτταρης πρωτεΐνης η οποία αυξάνει την αξία τροφίμων και βιομηχανικών υποπροϊόντων. Τρία είδη ζυμών (*Kluyveromyces lactis*, *K. fragilis*, *Torulopsis bovina*) αναπτύσσονται σε ισορροπία μέσα σε διήθημα ορού γάλακτος. Επειδή οι εν λόγω μικροοργανισμοί δεν μπορούν να μεταβολίσουν τις πρωτεΐνες του αποφεύγεται η χρήση πλήρους ορού γάλακτος. Οι πρωτεΐνες προωθούν τη συνάθροιση των ζυμών, παρεμποδίζοντας τη ζύμωση. Ανάλογα με τον χρησιμοποιούμενο ορό, μερικές φορές μπορεί να είναι απαραίτητη η προσθήκη N και P (Siso, 1996).

Οι ζύμες, στην περίπτωση των Le Bel βιομηχανιών, αυξάνονται σε συνεχή καλλιέργεια για μία περίοδο περισσότερο από ένα έτος, χωρίς διακοπή, σε 3,5 pH και 38°C. Συνιστώνται υψηλή θερμοκρασία και χαμηλό pH επειδή μειώνουν τον κίνδυνο μόλυνσης (Siso, 1996). Το διήθημα του ορού παστεριώνεται εκ των προτέρων στους 80°C για να λάβει κατάλληλη βακτηριολογική ποιότητα. Στις δεξαμενές ζύμωσης πρέπει να επιτευχθούν υψηλοί ρυθμοί οξυγονομεταφοράς για να αποφευχθεί ο σχηματισμός αιθανόλης (Mawson, 1994). Ακόμα κι αν το οξυγόνο δεν είναι ο περιοριστικός παράγοντας, παρατηρείται κάποια παραγωγή αιθανόλης από το *Kluyveromyces* το οποίο χρησιμοποιείται από το *T. bovina*, η οποία είναι η μόνη ζύμη που δεν αυξάνεται άμεσα στη λακτόζη (Siso, 1996).

Η παραγωγή σε ξηρά ζύμη αποτελεί το 50% του βάρους της χρησιμοποιούμενης λακτόζης. Η βιομάζα της ζύμης ανακτάται με φυγοκέντριση, πλασμολύεται με θέρμανση στους 85°C και, τελικά, ξηραίνεται σε κυλίνδρους ή πύργους ψεκασμού. Η αποκτηθείσα βιομάζα περιέχει 48-52% πρωτεΐνες, με μια εξισορροπημένη σύσταση βασικών αμινοξέων, και είναι πλούσια σε λυσίνη και βιταμίνες της Β-ομάδας. "Protibel" ήταν το εμπορικό όνομα για αυτό το προϊόν. Από τις Fromageries Le Bel έχει αναφερθεί παραγωγή περίπου 2.300 τόνοι/έτος SCP, και το προϊόν έχει χρησιμοποιηθεί για περισσότερο από 10 έτη στην ανθρώπινη διατροφή (Siso, 1996).

- Διεργασία της Βιέννης

Στη διεργασία της Βιέννης, χρησιμοποιείται ένα μόνο είδος, το *Candida intermedia*, το οποίο χαρακτηρίζεται από τον αποκλειστικά οξειδωτικό μεταβολισμό της λακτόζης (Siso, 1996).

Για την παραγωγή **ζύμης των αρτοποιιών** προτιμάται η ζύμη *Saccharomyces cerevisiae* η οποία όμως δεν μπορεί να χρησιμοποιήσει τη λακτόζη (Adam *et al.*, 2004). Για να υπερνικηθεί αυτός ο περιορισμός της *Saccharomyces cerevisiae* έχουν αναπτυχθεί δύο διαδικασίες (Ferrari *et al.*, 2001). Στην πρώτη, η λακτόζη υδρολύεται χρησιμοποιώντας την β-γαλακτοσιδάση, και η γλυκόζη και η γαλακτόζη καταναλώνονται ταυτόχρονα από τη ζύμη σε ασυνεχή ή συνεχή καλλιέργεια. Η δεύτερη διαδικασία χρησιμοποιεί ένα σύστημα ζύμωσης δύο σταδίων. Στο αρχικό στάδιο, βακτήρια γαλακτικού οξέος μετατρέπουν τη λακτόζη σε άλας ή εστέρα γαλακτικού οξέος το οποίο καταναλώνεται στο επόμενο στάδιο από τη ζύμη. Αν και η παραγόμενη με αυτόν τον τρόπο ζύμη των αρτοποιιών εμφανίζεται συγκρίσιμη σε ποιότητα με αυτήν από τις συμβατικές διαδικασίες, μόνο πολύ περιορισμένες ποσότητες κατασκευάζονται με αυτές τις μεθόδους (Mawson, 2003).

Η αξία αυτής της ζύμης είναι χαμηλή λόγω του άφθονου ανεφοδιασμού της από άλλες πηγές, ιδιαίτερα τη ζυθοποιεία. Για να προστεθεί αξία σε αυτό το προϊόν έχει αναπτυχθεί ένα στέλεχος ζύμης αρτοποιίας το οποίο συνδυάζει δύο ιδιότητες: αποδοτική χρησιμοποίηση της λακτόζης και καλές ιδιότητες ψησίματος. Για να μεγιστοποιηθεί η αποδοχή αυτού του στελέχους ως συστατικό των τροφίμων, η κατασκευή του πραγματοποιήθηκε με μια διαδικασία η οποία περιλαμβάνει τη χρήση δύο γονιδίων *K. lactis*, τα οποία απαιτήθηκε να παρέχουν την ικανότητα να αφομοιώνουν τη λακτόζη ως το μόνο ετερόλογο υλικό. Επομένως, η χρήση DNA από

βακτήρια ή οποιαδήποτε άλλη ενδεχομένως παθογόνο πηγή, αποφεύχθηκε (Rubio-Teixeira *et al.*, 2000; Adam *et al.*, 2004) (βλ. κεφ.4.3.2).

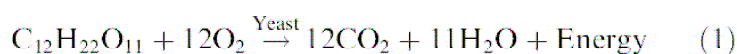
Απόβλητα Διεργασίας

Στοιχεία για τα απόβλητα της διαδικασίας παραγωγής βιομάζας από ορό γάλακτος έχουν αναφερθεί για μερικές από τις εμπορικές εγκαταστάσεις και για πολλές εργαστηριακές ή δοκιμαστικής κλίμακας μελέτες. Για βιομηχανική λειτουργία, λαμβάνεται ισχύς αποβλήτων 1-6 κιλά BODm³, η οποία αντιστοιχεί σε μια συνολική μείωση BOD περίπου 85-95%. Μεγαλύτερη μείωση από 80% της απαίτησης σε οξυγόνο (90-95%) παρατηρήθηκε επίσης στις περισσότερες εργαστηριακές και δοκιμαστικής κλίμακας εργασίες (Revillion *et al.*, 2003). Εντούτοις εάν στα απόβλητα περιέχεται αιθανόλη, λόγω ανεπαρκούς ανεφοδιασμού οξυγόνου, το φορτίο των αποβλήτων θα είναι αρκετά αυξημένο (Mawson, 1994).

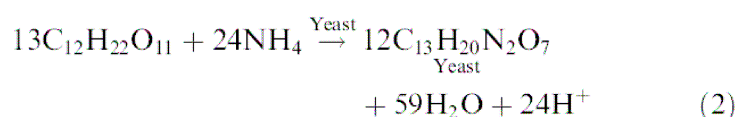
Άλλες Περιπτώσιολογικές Μελέτες

Η συνεχούς ροής αερόβια επεξεργασία έχει χρησιμοποιηθεί επιτυχώς για την παραγωγή μονοκύτταρης πρωτεΐνης από ορό γάλακτος με χρησιμοποίηση της ζύμης *Kluyveromyces fragilis*. Η διαδικασία μπορεί να περιγραφεί ως μια βιοχημική αντίδραση κυττάρων και λακτόζης για την παραγωγή μικροβιακών κυττάρων ως το κύριο προϊόν. Κατά τη διάρκεια της ζύμωσης, χρησιμοποιείται κάποια ποσότητα λακτόζης για την παραγωγή ενέργειας η οποία απαιτείται για την κυτταρική αύξηση. Μια τιμή 16,7kJ/g λακτόζης γίνεται αποδεκτή γενικά για τη θερμότητα της αντίδρασης. Οι διαδικασίες μπορούν να περιγραφούν ως εξής:

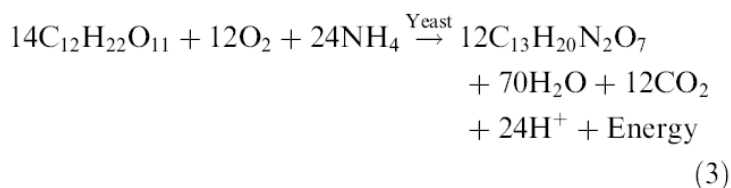
(a) αναπνοή



(b) αύξηση



Συνδυάζοντας τις εξισώσεις (1) και (2), μια χαρακτηριστική καθαρή αντίδραση αερόβιας μετατροπής της λακτόζης σε ενέργεια και νέα κύτταρα μπορεί να γραφτεί ως εξής:



Στη θεωρία, από τη ζύμωση 1 g λακτόζης (η οποία απαιτεί 0.08g O₂ και 0.09g NH₄) προκύπτουν 0.79g κύτταρα, 0.11g CO₂, 0.26g H₂O και 0,005g H⁺ και 82,5J ενέργειας (Ghaly *et al.*, 2005).

Κατά τη διαδικασία της ζύμωσης, τα συστατικά των μεμονωμένων μικροβιακών κυττάρων θα αυξηθούν πρώτα σε μέγεθος πριν πραγματοποιηθεί η κυτταροδιαίρεση. Ο χρόνος που απαιτείται για να αυξηθεί το κύτταρο και να διαιρεθεί σε δύο κύτταρα αναφέρεται ως χρόνος γέννησης “generation time” και εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά αύξησης των μικροοργανισμών και τις περιβαλλοντικές συνθήκες στις οποίες ζουν. Εντούτοις, η αύξηση των μικροοργανισμών μετριέται συνήθως από την πλευρά αύξησης του μικροβιακού πληθυσμού (δηλ. τον αριθμό των βιώσιμων κυττάρων) παρά την αύξηση σε μέγεθος ενός μόνο οργανισμού. Περαιτέρω, η βέλτιστη αύξηση εξαρτάται από τη βέλτιστη διατήρηση και μεταφορά των θρεπτικών ουσιών από το μέσο μέσα στο κύτταρο καθώς επίσης και τις περιβαλλοντικές παραμέτρους (Ghaly *et al.*, 2005).

Οι Ghaly & Kamal (2004) οι οποίοι χρησιμοποίησαν εργαστηριακής κλίμακας ασυνεχείς βιολογικούς αντιδραστήρες για να μελετήσουν την αποτελεσματικότητα ζύμωσης ορού γάλακτος για την παραγωγή SCP με τη ζύμη *Kluyveromyces fragilis* αναφέρουν ότι, για υψηλότερο ρυθμό μετατροπής της λακτόζης σε μικροβιακά κύτταρα μπορεί να χρησιμοποιηθεί χρόνος ζύμωσης 18–24 ώρες. Με μεγαλύτερο χρόνο ζύμωσης, ο μικροβιακός πληθυσμός θα μειωθεί και τα κυτταρικά οργανικά υλικά στον ζυμωμένο ορό γάλακτος θα μετατραπούν σε NH₄, CO₂ και H₂O. Μετά από 28 ώρες επιτεύχθηκε μείωση της λακτόζης κατά 99%. Η μείωση του διαλυτού COD ήταν 90,63% ενώ η μείωση του συνολικού COD ήταν 42,98%. Μόνο ένα ποσοστό κατ' εκτίμηση 41% της μείωσης του διαλυτού COD χρησιμοποιήθηκε για την αύξηση νέων κυττάρων ενώ το υπόλοιπο 59% μετατράπηκε σε ενέργεια, CO₂ και H₂O. Η συνολική συγκέντρωση αζώτου στον ορό γάλακτος παρέμεινε αμετάβλητη. Στο αέριο καυσαέριο δεν παρατηρήθηκε καθόλου NH₃. Η περιεκτικότητα σε τέφρα παρέμεινε αμετάβλητη ενώ παρατηρήθηκε μείωση 55,91% των πτητικών στερεών. Η ανάκτηση της βιομάζας της ζύμης με τη χρησιμοποίηση υπερδιήθησης μπορεί να

μειώσει το COD κατά 98% καθιστώντας τα υγρά απόβλητα κατάλληλα για διάθεση στο αποχετευτικό σύστημα.

Στην έρευνα των Hosseini *et al.* (2003) εξετάστηκε η δυνατότητα εφαρμογής και η απόδοση ενός βιοαντιδραστήρα στήλης φυσαλίδων χρησιμοποιώντας τη ζύμη *Trichosporon* και συγκρίθηκε με εκείνη ενός αντιδραστήρα αναδευόμενων δεξαμενών. Οι βέλτιστες τιμές για τις συνθήκες λειτουργίας λήφθηκαν ως εξής: αερισμός 7,5vvm, αναλογία *L/D* (length/diameter) 3,5 και pH 3,5. Υπό βέλτιστες συνθήκες, η ζύμωση αφαιρέμενου από πρωτεΐνες ορού οδήγησε σε 17,3g L⁻¹ βιομάζας και μείωση COD 86%. Το αποτέλεσμα της παραγωγής βιομάζας και μείωσης του COD έναντι προηγούμενης εργασίας σε βιολογικό αντιδραστήρα αναδευόμενων δεξαμενών παρουσιάζει την ανωτερότητα ενός βιολογικού αντιδραστήρα στήλης φυσαλίδων. Ο σημαντικότερος λόγος είναι ότι στον αντιδραστήρα στήλης φυσαλίδων τα κύτταρα δεν εκτίθενται σε μεγάλες μεταβολές των δυνάμεων συνάφειας και έτσι είναι σε θέση να αυξηθούν σε ένα σταθερότερο φυσικό περιβάλλον. Αντίθετα, στους αντιδραστήρες αναδευόμενων δεξαμενών, προκύπτουν υψηλές συνθήκες συνάφειας κοντά στο στροφείο, προκαλώντας ζημιά ή πίεση στα κύτταρα μειώνοντας κατά συνέπεια την παραγωγικότητα.

Όταν χρησιμοποιείται αραιωμένος ορός γάλακτος με διαφορετικές συγκεντρώσεις λακτόζης, έχει παρατηρηθεί ότι οι συνολικές αποδόσεις βιομάζας είναι υψηλότερες σε χαμηλές συγκεντρώσεις λακτόζης, υποδηλώνοντας ότι καθώς η συγκέντρωση της λακτόζης αυξάνεται, αυξάνεται επίσης η παραγωγή μεταβολικών προϊόντων (Moresi *et al.*, 1989). Αυτή η συμπεριφορά έχει παρατηρηθεί επίσης για τις αερόβιες καλλιέργειες των *Candida pseudotropicalis* (Bales & Castillo, 1979), *Torulopsis cremoris* (Cristiani *et al.*, 1997) και *Candida kefir* (Carlotti *et al.*, 1991). Για να αποφευχθεί αυτή η ανεπιθύμητη επίδραση, έχουν χρησιμοποιηθεί **ζύμες μικτής καλλιέργειας** (Carlotti *et al.* 1991; Cristiani- Urbina *et al.* 2000).

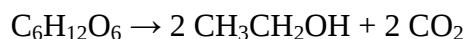
Οι Carlotti *et al.* (1991) ερεύνησαν τη μετατροπή ακατέργαστου γλυκού ορού γάλακτος σε μονοκύτταρη πρωτεΐνη από μια μικτή καλλιέργεια των ζυμών *Candida kefir* LY496 και *Candida valida* LY497 σε μη αποστειρωμένες συνθήκες. Σε σύγκριση με την "καθαρή καλλιέργεια" *Candida kefir* LY496, η συσσώρευση αιθανόλης κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας αποτράπηκε με τη χρήση μικτής καλλιέργειας. Η αποδοτικότητα της μετατροπής ορού γάλακτος σε βιομάζα αυξήθηκε έτσι τουλάχιστον κατά 20%.

Από τις μικτές καλλιέργειες ζυμών που δοκίμασαν οι Cristiani- Urbina *et al.* (2000), υψηλότερη παραγωγή βιομάζας λήφθηκε με τα *Torulopsis cremoris* και *Candida utilis*. Το *Candida utilis* κατανάλωσε κάποια από τα μεταβολικά υποπροϊόντα που παρήχθησαν από το *T. cremoris*. Επαναλαμβανόμενες καλλιέργειες ημιδιαλείποντος έργου των *T. cremoris* και *C. utilis*, εκτελούμενες σε έναν βιολογικό αντιδραστήρα “airlift” είναι μια πιθανή εναλλακτική για την επεξεργασία ορού γάλακτος, δεδομένου ότι παρουσιάζει υψηλή απόδοση βιομάζας (0,75 g βιομάζας/g λακτόζης) και μεγαλύτερη αποδοτικότητα αφαίρεσης COD (95,8%) από εκείνες που αναφέρονται στη λογοτεχνία.

Τα αποτελέσματα της μελέτης των Moeini *et al.* (2004) υποδηλώνουν ότι οι ζύμες *K. lactis* και *K. marxianus* θα μπορούσαν να είναι βιώσιμοι υποψήφιοι για την παραγωγή SCP και β-γαλακτοσιδάσης από ορό γάλακτος. Επίσης η μικτή καλλιέργεια των *K. lactis* και *K. marxianus* με το *S. cerevisiae* θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως ελκυστική εναλλακτική λύση για την αφαίρεση του BOD του ορού γάλακτος και τη λήψη πολύτιμης παραγωγής βιομάζας.

4.3.2 Παραγωγή Αιθανόλης (C₂H₅O)

Η αιθανόλη που χρησιμοποιείται σε οينوπνευματώδη ποτά, και η μεγάλη πλειοψηφία της αιθανόλης που χρησιμοποιείται ως καύσιμο, παράγεται με ζύμωση: όταν ορισμένα είδη ζύμης μεταβολίσουν σάκχαρα απουσία οξυγόνου, παράγουν αιθανόλη και διοξείδιο του άνθρακα. Η γενική χημική αντίδραση που διεξάγεται από τη ζύμη μπορεί να αντιπροσωπευθεί από τη χημική εξίσωση:



Η επεξεργασία ορού γάλακτος με ζύμωση της λακτόζης σε αιθανόλη έχει λάβει ευρεία προσοχή μέχρι σήμερα, και έχουν αναπτυχθεί διάφορες μεγάλης κλίμακας διεργασίες. Διάφορες οينوπνευματοποιίες που παράγουν αιθανόλη από ορό σε εμπορική λειτουργία βρίσκονται στην Ιρλανδία, τις ΗΠΑ και ιδιαίτερα στη Νέα Ζηλανδία, όπου 50% της παραγωγής του ορού γάλακτος χρησιμοποιείται για την παραγωγή αιθανόλης. Η αιθανόλη μπορεί να χρησιμοποιηθεί περαιτέρω ως πηγή ενέργειας (καύσιμα), βιομηχανικός διαλύτης, στην παραγωγή ποτών, ξιδιού, οξικού οξέος (Mawson, 1994; Audic *et al.*, 2003). Αν και η αγορά για την αιθανόλη ως καύσιμο είναι τεράστια, η παραγωγή αιθανόλης από τυρόγαλα ενδέχεται να μην είναι

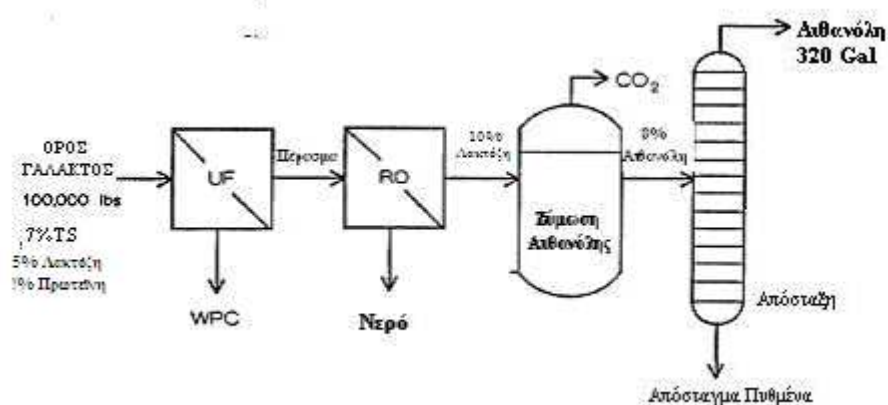
οικονομικώς ελκυστική εξαιτίας της χαμηλής συγκέντρωσης της λακτόζης και τον ανταγωνισμό από τα σιτηρά ως πρώτη ύλη. Η πόσιμη αιθανόλη μπορεί να έχει καλύτερο οικονομικό κέρδος επειδή μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως υπόστρωμα για την παραγωγή ξιδιού.

Ο αριθμός των ικανών μικροοργανισμών να μεταβολίζουν τη λακτόζη άμεσα σε αιθανόλη όχι μόνο είναι περιορισμένος, αλλά και εμποδίζονται από τα μέτρια σάκχαρα και τις συγκεντρώσεις της αιθανόλης. Η *Saccharomyces cerevisiae*, η ζύμη που χρησιμοποιείται περισσότερο στις ζυμώσεις του κρασιού και της μπύρας, στερείται τον μεταφορέα λακτόζης (που ελέγχει την είσοδο των σακχάρων στα κύτταρα), καθώς επίσης και το ενδοκυτταρικό ένζυμο για την υδρόλυση της λακτόζης, β-γαλακτοσιδάση, καθιστώντας την κατά συνέπεια ανίκανη να ζυμώσει τη λακτόζη άμεσα σε αιθανόλη. Μια ενδιαφέρουσα εναλλακτική λύση αποτελεί η υδρόλυση της λακτόζης από την β-γαλακτοσιδάση και η επακόλουθη ζύμωση από την *Saccharomyces cerevisiae*. Αυτή η διαδικασία μπορεί να αναπτυχθεί είτε σε δύο βήματα είτε μόνο σε ένα βήμα με μικτές καλλιέργειες ή με το ένζυμο και τη ζύμη ομο-ακινητοποιημένα. Εντούτοις, όταν η *S. cerevisiae* χρησιμοποιεί το μίγμα γλυκόζης και γαλακτόζης ως πηγή άνθρακα, παρουσιάζει χαμηλότερες αποδόσεις παραγωγής αιθανόλης. Άλλα μειονεκτήματα αυτών των διαδικασιών είναι η υψηλή τιμή της β-γαλακτοσιδάσης και η αποτυχία αυτού του ενζύμου να υδρολύει όλη τη λακτόζη, δημιουργώντας σημαντικά προβλήματα στη διάθεση του αποβλήτου των εν λόγω διαδικασιών (Siso, 1996).

Αν και υπάρχουν πολλές αναφορές σχετικά με την αναζήτηση μικροοργανισμών που έχουν την ικανότητα να παράγουν άμεσα αιθανόλη από λακτόζη ο μικροοργανισμός *Kluyveromyces fragilis* είναι ο μικροοργανισμός επιλογής για τις περισσότερες εμπορικές εγκαταστάσεις. Γενικά, επειδή η παραγωγή αιθανόλης από μη συμπυκνωμένο ορό γάλακτος δεν είναι οικονομικά εφικτή, καθώς τα αποκτηθείσα επίπεδα αιθανόλης φτάνουν μόνο περίπου το 2%, καθιστώντας τη διαδικασία απόσταξης πάρα πολύ ακριβή (Tin & Mawson, 1993), γι' αυτό επιλέγονται διάφορα στελέχη τα οποία είναι ικανά να ζυμώνουν συμπυκνωμένα διαλύματα λακτόζης και να παράγουν αιθανόλη με περισσότερο από 90% αποδοτικότητα μετατροπής (Siso, 1996; Grba *et al.* 2002). Εντούτοις, προβλήματα συνδεδεμένα με τη χρήση συμπυκνωμάτων ορού γάλακτος περιλαμβάνουν τη μειωμένη ανοχή των ζυμών στις αυξανόμενες ωσμωτικές πιέσεις και τη συσσώρευση αιθανόλης (Szczo-drak *et al.*,

1997). Οι δαπάνες μειώνονται σημαντικά με αύξηση της συγκέντρωσης της λακτόζης μέχρι περίπου $100\text{--}120\text{Kg m}^{-3}$ λακτόζης. Μέχρι αυτήν την συγκέντρωση δεν παρατηρείται καμία μείωση στην αποδοτικότητα της ζύμωσης ή τη χρησιμοποίηση της λακτόζης, και το συνολικό φορτίο των αποβλήτων από την άποψη του BOD ή τα στερεά που παράγονται σε μια καθημερινή βάση είναι πιθανό να είναι παρόμοια με όταν ζυμώνεται ορός γάλακτος φυσικής ισχύς (Mawson, 1994).

Στο σχήμα 4.4 παρουσιάζεται ένα σχεδιάγραμμα για την παραγωγή αιθανόλης από διήθημα ορού γάλακτος (Yang, 1989). Από τον ορό γάλακτος που χρησιμοποιείται ως υπόστρωμα, αρχικά με υπερδιήθηση αφαιρούνται οι πρωτεΐνες του ορού και στη συνέχεια με αντίστροφη ώσμωση συμπυκνώνεται ο ορός σε 10% λακτόζη. Για τη ζύμωση χρησιμοποιούνται ως επί το πλείστον στελέχη της ζύμης *Kluyveromyces marxianus* (συνώνυμα: *K. fragilis*, *Saccharomyces fragilis*). Η διαδικασία μπορεί να διεξαχθεί υπό αποστειρωμένες συνθήκες με τη χρήση παστεριωμένου ορού γάλακτος, αν και αυτό δεν είναι απαραίτητο υπό τον όρο ότι εφαρμόζονται καλές διαχειριζόμενες μέθοδοι. Η θερμοκρασία της ζύμωσης είναι συνήθως $24\text{--}34^{\circ}\text{C}$. Το pH δεν ελέγχεται και πέφτει στο 4,0 ή λιγότερο κατά τη διάρκεια της ζύμωσης, που μπορεί να πάρει 12–36 ώρες, ανάλογα με τις αρχικές συγκεντρώσεις λακτόζης και ζύμης. Η αιθανόλη ανακτάται με απόσταξη με τη χρήση των συμβατικών τεχνικών (Mawson, 2003).



Σχήμα 4.4: Παραγωγή αιθανόλης από διήθημα ορού γάλακτος [Yang, 1989]

Περιπτώσιολογικές Μελέτες

Για μια βελτιστοποιημένη επεξεργασία “batch” με ένα στέλεχος *Kluyveromyces fragilis* χρησιμοποιώντας ως υπόστρωμα συμπυκνωμένο διήθημα ορού γάλακτος με περιεκτικότητα σε λακτόζη 100g/l , λήφθηκε παραγωγικότητα $3,3\text{gL}^{-1}\text{h}^{-1}$ η οποία

αντιστοιχεί σε συγκέντρωση αιθανόλης 64gL^{-1} (Ferrari *et al.*, 1994). Για συνεχείς αντιδραστήρες, οι Ghaly & El-Taweel (1997) μελέτησαν τη ζύμωση του ορού γάλακτος σε αιθανόλη με διάφορους υδραυλικούς χρόνους παραμονής (HRT), από 18 έως 42 ώρες, και αρχική συγκέντρωση λακτόζης μεταξύ 50 και 150g l^{-1} . Η υψηλότερη συγκέντρωση αιθανόλης (58g l^{-1}) και η μέγιστη απόδοση επιτεύχθηκαν σε 42 ώρες HRT και αρχική συγκέντρωση λακτόζης 150g l^{-1} .

Οι Kargi and Ozmihci (2006) μελέτησαν τη ζύμωση διαλυμάτων CWP χρησιμοποιώντας ένα στέλεχος *K. marxianus* NRRL-1195. Ερευνήθηκαν η επίδραση σημαντικών λειτουργικών μεταβλητών όπως το αρχικό pH, οι εξωτερικές προσθήκες N και P και η CWP συγκέντρωση στο σχηματισμό αιθανόλης χρησιμοποιώντας πειράματα διαλείποντος έργου για ένα μεγάλο εύρος CWP ($50\text{--}300\text{g CWP l}^{-1}$). Το καταλληλότερο αρχικό pH για τη μέγιστη τελική συγκέντρωση αιθανόλης και ρυθμό σχηματισμού βρέθηκε ότι είναι 5. Η εξωτερική προσθήκη πηγών N και P δεν βελτίωσε το σχηματισμό αιθανόλης και τη χρησιμοποίηση της ζάχαρης υποδηλώνοντας ότι η CWP ήταν καλά ισορροπημένη σε N και P. Οι υψηλές αρχικές συγκεντρώσεις ζάχαρης, μεγαλύτερες από 100g l^{-1} , οδήγησαν σε μια φάση καθυστέρησης στο σχηματισμό αιθανόλης. Εντούτοις, η τελική απόδοση και ο ρυθμός σχηματισμού αιθανόλης αυξήθηκαν με τη συγκέντρωση CWP δείχνοντας ότι δεν υπήρξε παρεμπόδιση υποστρωμάτων και προϊόντων.

Πολλή έρευνα έχει κατευθυνθεί προς την αύξηση της παραγωγικότητας των ζυμώσεων του ορού γάλακτος σε αιθανόλη. Οι μέθοδοι που συστήνονται για την επίτευξη αυτού περιλαμβάνουν συμπλήρωση με θρεπτική ουσία (Janssens *et al.*, 1983), ή αύξηση της συγκέντρωσης των κυττάρων στον βιολογικό αντιδραστήρα μέσω κυτταρικής ανακύκλωσης ή της χρήσης ακινητοποιημένων κυττάρων (Cheryan & Mehaia, 1983; Marwaha & Kennedy, 1984; Mehaia και Cheryan, 1984; Teixeira *et al.*, 1990; Tin & Mawson, 1993; Nolan *et al.*, 1994; Kourkoutas *et al.* 2002). Για κυτταρική ανακύκλωση είναι διαθέσιμες τρεις κυρίως μέθοδοι: φυγοκέντρωση, κροκύδωση και μικροδιήθηση. Η φυγοκέντρωση και η κροκύδωση έχουν δοκιμαστεί σε διάφορες εμπορικές ζυμώσεις και χρησιμοποιούνται ως ένα ορισμένο βαθμό στις ζυμώσεις του ορού γάλακτος. Η σύζευξη της μικροδιήθησης εφαπτομενικής τροφοδοσίας με τη ζύμωση, έχει προσελκύσει πολύ ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια και έχουν αναφερθεί αρκετές μελέτες για την εφαρμογή μεμβρανών υπερδιήθησης κοίλων ινών ή πλακών (Tin & Mawson, 1993).

Η μελέτη των Vienne & von Stockar (1985) καθορίζει σαφώς τις βέλτιστες συνθήκες αύξησης του *K. fragilis* NRRL 665, οι οποίες επιτρέπουν την πλήρη και αποδοτική ζύμωση μη συμπυκνωμένου ορού γάλακτος (εκχύλισμα ζύμης $3,75\text{gl}^{-1}$, 38°C και $\text{pH } 4.00$) Επειδή όμως συγκέντρωση αιθανόλης 22gl^{-1} δεν είναι αρκετά υψηλή για να είναι οικονομικά εφικτή, εξετάστηκε η ζύμωση συμπυκνωμένου υποστρώματος. Αν και η ζύμωση συμπυκνωμένου διηθήματος ορού γάλακτος, είναι αρκετά επιτυχής σε “batch” επεξεργασία, εμφανίζεται να μην είναι τόσο αποδοτική όταν διεξάγεται συνεχή επεξεργασία. Τα πειράματα δείχνουν ότι η αυξανόμενη συγκέντρωση του υποστρώματος και της αιθανόλης οδηγούν σε μείωση του ρυθμού κατανάλωσης υποστρώματος. Επιπλέον, σε υψηλές συγκεντρώσεις αιθανόλης παρατηρήθηκε μια μείωση στην αποδοτικότητα μετατροπής της λακτόζης η οποία μείωσε τη μέγιστη εφικτή συγκέντρωση της αιθανόλης. Υψηλής πυκνότητας κύτταρα είναι μέσα που μπορεί να χρησιμοποιηθούν για να αυξηθεί η παραγωγικότητα και να επιτευχθεί πλήρης συνεχή ζύμωση του συμπυκνωμένου υποστρώματος. Για αυτό το σκοπό η χρήση κροκιδώματος κυττάρων του *K. lactis* NCYC 571 εμφανίζεται να είναι, από την απλότητά της χρήση της, η διαδικασία επιλογής.

Μια πρόσφατη εναλλακτική λύση είναι η χρησιμοποίηση **ανασυνδυαζόμενης ζύμης** η οποία αυξάνεται άμεσα στον ορό, επιτρέποντας την υψηλή παραγωγή αιθανόλης (Audic *et al.*, 2003). Οι Domingues *et al.* αναφέρουν παραγωγή αιθανόλης $10\text{gl}^{-1}\text{h}^{-1}$ (2001). Πρώτοι οι Sreekrishna & Dickson (1985) ανέφεραν την κατασκευή ενός στελέχους Lac^+ του *Saccharomyces* το οποίο έφερε τα γονίδια LAC4 και LAC12 του *Kluyveromyces lactis* τα οποία κωδικοποιούν στη *Saccharomyces cerevisiae* τη β-γαλακτοσιδάση και το σύστημα διαπέρασης της λακτόζης του *Kluyveromyces lactis*. Κατ' αυτό τον τρόπο, η *S. cerevisiae* μπορεί να αναπτυχθεί άμεσα στον ορό γάλακτος παράγοντας υψηλές αποδόσεις αιθανόλης ή άλλα εμπορικά χρήσιμα προϊόντα ζύμωσης (Porro *et al.*, 1992). Εντούτοις, οι ανασυνδυαζόμενες ζύμες που διαμορφώνεται μέχρι σήμερα έχουν πολύ αργή ανάπτυξη και μειωμένη γενετική σταθερότητα, έτσι οι αποδόσεις είναι χαμηλές ακόμα και όταν αυτές οι ανασυνδυαζόμενες ζύμες χρησιμοποιούνται σε ειδικά σχεδιασμένους βιολογικούς αντιδραστήρες (Siso, 1996).

Στα θερμά κλίματα, η παραγωγή αιθανόλης μέσω της ζύμωσης ζυμών γενικά δεν θεωρείται οικονομικά βιώσιμη εξ' αιτίας των υψηλών απαιτήσεων σε ενέργεια για να διατηρηθεί η θερμοκρασία της διαδικασίας μεταξύ 25°C και 35°C ώστε να

μεγιστοποιηθεί η παραγωγή αιθανόλης και να αποτραπεί η αμετάκλητη αδρανοποίηση των κυττάρων της ζύμης. Οι ζύμες, γενικά, αυξάνονται σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες σε σύγκριση με τα βακτήρια, με ανώτερα όρια θερμοκρασίας για θερμοανθεκτικές και θερμοφίλες ζύμες 42°C και 45°C αντίστοιχα. Λόγω των πλεονεκτημάτων αυτών των ζυμών στις βιομηχανικές ζυμώσεις, έχουν ερευνηθεί στελέχη ικανά να αυξάνονται και να παράγουν αιθανόλη επάνω από τους 40°C, κυρίως μέσω της εξέτασης υπαρχόντων στελεχών ή τον εμπλουτισμό και απομόνωση νέων στελεχών. Μέλη του γένους *Kluyveromyces* βρέθηκαν ότι είναι πιο θερμοανθεκτικά από στελέχη των *Saccharomyces* ή *Candida*. Εντούτοις, γενικά παρατηρήθηκε ότι όσο υψηλότερη ήταν η θερμοκρασία, τόσο μεγαλύτερα ήταν τα ανασταλτικά αποτελέσματα της αιθανόλης και επομένως χαμηλότερη η παραγωγή (Banat *et al.*, 1992).

Οι Banat *et al.* (1992) περιέγραψαν την απομόνωση πέντε διαφορετικών θερμοανθεκτικών στελεχών ζύμης από το γένος *Kluyveromyces* ικανά να αυξηθούν μέχρι τους 52°C και να παράγουν αιθανόλη μέχρι τους 50°C. Επόμενη εργασία για ένα από αυτά τα στελέχη (IMB3), έχει δείξει τη δυνατότητά του να παράγει αποτελεσματικά αιθανόλη από λακτόζη στους 45°C (Brady *et al.*, 1994). Τα χαρακτηριστικά των πέντε στελεχών και οι δυνατότητές τους αποτέλεσαν αντικείμενα περαιτέρω μελέτης από τους Banat & Marchant (1995).

Οι Ghaly & El-Taweel (1995) μελέτησαν τη δυνατότητα αύξησης της τελικής συγκέντρωσης της αιθανόλης ελαχιστοποιώντας την ανασταλτική επίδραση της αιθανόλης και του υποστρώματος στην κυτταρική αύξηση μέσω της χρήσης μιας **τεχνικής μικρο-αερισμού**, σε “batch” ζυμώσεις του *Candida pseudotropicalis*. Οι συγκεντρώσεις της λακτόζης κυμαίνονταν από 50 έως 200g l⁻¹ και το ποσοστό αερισμού από 0,05 έως 0,15 v v⁻¹ min⁻¹ (240-270 ml/min). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι ο μικροαερισμός επηρέασε τη μέγιστη απόδοση των κυττάρων και το ρυθμό αύξησής τους. Το βέλτιστο επίπεδο μικροαερισμού ήταν 0,1 v v⁻¹ min⁻¹ για συγκέντρωση λακτόζης 150g l⁻¹ παράγοντας μια μέγιστη συγκέντρωση αιθανόλης. Περαιτέρω αυξήσεις στο ρυθμό αερισμού οδήγησαν σε αύξηση της βιομάζας, αλλά σε μειωμένη παραγωγή αιθανόλης.

Οι Silveira *et al.* (2005) προκειμένου να ερευνήσουν την επίδραση της συγκέντρωσης της λακτόζης και του επιπέδου του οξυγόνου στην αύξηση και το μεταβολισμό του *Kluyveromyces marxianus* UFV-3 σε διήθημα ορού γάλακτος,

διεξήγαγαν “batch” καλλιέργειες υπό αερόβιες, υποξικές, και ανοξικές συνθήκες, με αρχική συγκέντρωση λακτόζης από 1 έως 240g^l⁻¹. Σε αυτές τις καλλιέργειες παρατηρήθηκε ότι αύξηση της συγκέντρωσης της λακτόζης αύξησε την παραγωγή αιθανόλης και μείωσε την παραγωγή κυττάρων. Όταν η συγκέντρωση της λακτόζης ήταν ίση ή μεγαλύτερη από 50g^l⁻¹ και τα επίπεδα οξυγόνου ήταν χαμηλά, η παραγωγή αιθανόλης ήταν κοντά στη θεωρητική τιμή της. Οι μέγιστες συγκεντρώσεις αιθανόλης που επιτεύχθηκαν σε αυτήν την μελέτη ήταν 76 και 80g^l⁻¹ σε υποξικές και ανοξικές συνθήκες αντίστοιχα. Ο ρυθμός κατανάλωσης λακτόζης υπό ανοξικές συνθήκες ήταν μεγαλύτερος απ' ό,τι στην αερόβια κατάσταση και σε υποξικές συνθήκες. Εντούτοις, υπό ανοξικές συνθήκες, το ποσοστό κατανάλωσης λακτόζης του *K. marxianus* ακολούθησε μια κινητική κορεσμού, η οποία δεν παρατηρήθηκε υπό υποξικές και αερόβιες συνθήκες. Όλα τα επίπεδα οξυγόνου που εξετάστηκαν, παρουσίασαν μια τάση για κορεσμό του ρυθμού παραγωγής αιθανόλης για συγκέντρωση λακτόζης μεγαλύτερη από 65g^l⁻¹. Συμπερασματικά, μια υψηλή συγκέντρωση διηθήματος λακτόζης σε χαμηλά επίπεδα οξυγόνου επιτρέπουν τη μέγιστη μετατροπή της λακτόζης σε αιθανόλη με την χρήση του *K. marxianus* UF-3.

4.3.3 Οργανικά Οξέα

Ένας από τους υποσχόμενους τρόπους χρήσης της λακτόζης στο τυρόγαλα είναι να χρησιμοποιηθεί ως χαμηλού κόστους πηγή άνθρακα για την παραγωγή οργανικών οξέων με ζύμωσή, όχι μόνο εξαιτίας του γεγονότος ότι τα οργανικά οξέα είναι πολύτιμες πρώτες ύλες για την παραγωγή υψηλής αξίας τελικών προϊόντων, αλλά επίσης επειδή τα οργανικά οξέα όπως το γαλακτικό οξύ είναι εύκολα μεταβαλλόμενα σε σύγκριση με τη λακτόζη σε πολλές διαδικασίες ζύμωσης (Castillo, 1990; Freeman, 1998).

Από τη ζύμωση λακτόζης/ορού γάλακτος μπορούν να ληφθούν οξικά, προπιονικά, γαλακτικά, γαλακτοβιονικά, κιτρικά, γλουκονικά και ιτακονικά οξέα (Aeschlimann & von Stockart, 1989; Blanc & Goma, 1989; Daraktchiev *et al.*, 1997; Tango & Ghaly, 1999; Yang & Silva, 1995) τα οποία βρίσκουν εφαρμογές σε εξειδικευμένες χημικές ουσίες.

4.3.3.1 Γαλακτικό Οξύ

Το γαλακτικό οξύ είναι ένα σημαντικό χημικό το οποίο χρησιμοποιείται ως πρόσθετη ουσία σε τρόφιμα και ως βιομηχανική χημική ουσία για να παραχθεί οξειδίο προπυλενίου, βιοδιασπάσιμα πολυγαλακτικά όξινα πολυμερή, γλυκόλη προπυλενίου ή ακρυλικές ίνες, κάνοντας την αγορά του γαλακτικού οξέος πρωταρχικής σπουδαιότητας (Lunt, 1998; Yang & Silva, 1995; Wasewar, 2005). Η ετήσια παγκόσμια παραγωγή είναι περίπου 50×10^6 κιλά με ίσες παραγόμενες ποσότητες από τη χημική σύνθεση και τη ζύμωση (Audic *et al.*, 2003; Ghaly *et al.*, 2004).

Για τη ζύμωση χρησιμοποιούνται συνήθως ομοζυμωτικά γαλακτικά βακτήρια από τα γένη *Lactobacillus* και *Streptococcus*. Στις περισσότερες έρευνες επιλέγεται το *Lactobacillus helveticus* επειδή είναι μεταξύ των περισσότερο παραγωγικών βακτηρίων για την παραγωγή γαλακτικού οξέος από τυρόγαλα. Είναι ένα θερμόφιλο και οξεόφιλο βακτήριο, γεγονός που επιτρέπει την αύξησή του σε συνθήκες ανασταλτικές για τα περισσότερα βακτήρια.

Πηγές οργανικού αζώτου όπως εκχύλισμα βύνης ή ζύμης πρέπει να προστεθούν στις περισσότερες περιπτώσεις για να επιτευχθεί ταχεία και πυκνή μικροβιακή ανάπτυξη (Yang, 1989) εφόσον το υψηλό περιεχόμενο των πρωτεϊνών του ορού γάλακτος δεν είναι προσιτό στους γαλακτοβακίλους, καθώς αυτοί έχουν χαμηλές προτεολυτικές δραστηριότητες. Οι Vasala *et al.* (2005), χρησιμοποίησαν το *Lactobacillus salivarius ssp. salicinius*, ένα είδος βακτηρίου γαλακτικού οξέος που μπορεί να αυξηθεί σε υψηλή αλατούχα συγκέντρωση (με περιεκτικότητα σε πρωτεΐνη ορού γάλακτος 3g l^{-1}), και εξέτασαν τη συμβολή των ενζύμων πεπτιδάσης ή πρωτεολυτικών μικροβίων στην όξινη παραγωγή από γαλακτοβακίλους. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι λήφθηκε αποδοτική μετατροπή της λακτόζης σε γαλακτικό οξύ παρουσία της πρόσθετης πρωτεολυτικής δραστηριότητας. Γρηγορότερη όξινη παραγωγή λήφθηκε με την προσθήκη ενζύμων πεπτιδάσης.

Η βιομηχανική ζύμωση του γαλακτικού οξέος μπορεί να περιοριστεί επίσης από τη διαθεσιμότητα των μικρο- και μακρο-θρεπτικών τα οποία απαιτούνται από τα μικρόβια για κυτταρική αύξηση και συντήρηση (Ghaly *et al.*, 2004).

Η ποσότητα γαλακτικού οξέος που παράγεται κατά τη διάρκεια της ζύμωσης του ορού γάλακτος είναι ανάλογη προς την ποσότητα της διαθέσιμης λακτόζης, εντούτοις, υψηλότερες συγκεντρώσεις υποστρωμάτων μπορούν να καθυστερήσουν τη μικροβιακή αύξηση και το ρυθμό παραγωγής του. Για αυτόν τον λόγο υπάρχει

ανάγκη να καθοριστεί το υψηλότερο επίπεδο αρχικής συγκέντρωσης λακτόζης στον ορό γάλακτος που δεν θα εμποδίσει τη μικροβιακή αύξηση κατά τη διάρκεια της ζύμωσης (Ghaly *et al.*, 2004)

Ο ορός γάλακτος είναι ένα ιδανικό κοκτέιλ ζύμωσης για την παραγωγή γαλακτικού οξέως, με μόνο πρόβλημα το πολύ υψηλό διάλυμα σε νερό. Η διαδικασία μπορεί να χωριστεί σε τρία βασικά βήματα (Riley, 1999):

1) Συμπύκνωση Ορού Γάλακτος

Στην αρχή με υπερδιήθηση διαχωρίζεται η λακτόζη από τις πρωτεΐνες και στέλνεται σε μια εγκατάσταση αντίστροφης ώσμωσης στην οποία, σε υψηλή πίεση, συμπυκνώνεται περίπου τρεις φορές. Μια συγκέντρωση τυρογάλακτος στην οποία τα ολικά στερεά φτάνουν 16-18% σε όγκο, το οποίο είναι το 1/3 της αρχικής συγκέντρωσης, επιδιώκεται να φτάσει ένα υπόστρωμα ζύμωσης με την υψηλότερη συγκέντρωση λακτόζης. Σε αυτή τη φάση ανακτούνται μεγάλες ποσότητες νερού καλής ποιότητας, το οποίο μπορεί να ανακυκλωθεί στον παραγωγικό κύκλο ή στο σύστημα άρδευσης.

2) Ζύμωση

Το διάλυμα στέλνεται στους ζυμωτήρες όπου μένει σε αναερόβιες συνθήκες έως 48 ώρες, με θερμοκρασία, pH και ρυθμό ανάμιξης αυστηρώς ελεγχόμενα. Με σκοπό την επιτάχυνση της αντίδρασης εισάγεται ένα εμβόλιο του επιλεγμένου μικροοργανισμού. Επειδή η παραγωγή γαλακτικού οξέος παρεμποδίζει το μεταβολισμό του μικροοργανισμού, είναι απαραίτητο να αφαιρεθεί το γαλακτικό οξύ αμέσως μόλις σχηματιστεί με τη χρησιμοποίηση ενός ρυθμιστικού διαλύματος (NaOH, Ca(OH)₂, KOH). Για διαχωρισμό της βιομάζας, το παραγόμενο διάλυμα μπορεί να υποστεί φυγοκέντρωση ή να μεταφερθεί σε μια εγκατάσταση μικροδιήθησης η οποία μπορεί αργότερα να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή κτηνοτροφικών τροφών ή για φυσικά λιπάσματα (Persson, *et al.*, 2001; Li *et al.*, 2006).

3) Καθαρισμός

Σε αυτή τη φάση γίνεται ο καθαρισμός του διαλύματος και η συμπύκνωσή του, για την παραγωγή αλάτων, όπως γαλακτικό νάτριο και γαλακτικό ασβέστιο, με καλά ποιοτικά κριτήρια. Για την απόκτηση καθαρού γαλακτικού οξέος πραγματοποιείται οξίνιση των αλάτων του γαλακτικού διαλύματος.

Ανάκτηση γαλακτικού οξέος

Η διαδικασία της παραγωγής γαλακτικού οξέος περιλαμβάνει δύο βασικά στάδια που είναι (α) η ζύμωση και (β) η ανάκτηση του προϊόντος από τα οποία μεγαλύτερη πρόκληση αποτελεί η ανάκτηση όχι το στάδιο της ζύμωσης επειδή έχει σημαντική επίδραση στην ποιότητα του γαλακτικού οξέος και την τελική τιμή του (Wasewar, 2005; Li *et al.*, 2006). Αποδόσεις γαλακτικού οξέος 92-94% βασισμένες στην αρχική περιεκτικότητα των μέσων σε ζάχαρη είναι συνηθισμένες σε διεργασίες τύπου “batch”. Εντούτοις, το παραχθέν με ζύμωση γαλακτικό οξύ δεν μπορεί να συναγωνιστεί το γαλακτικό οξύ από χημική σύνθεση, λόγω των υψηλών δαπανών ανάκτησης των προϊόντων από το ζωμό ζύμωσης (Yang, 1989).

Η ανάκτηση του προϊόντος από το ζωμό ζύμωσης ολοκληρώνεται με χημικές μεθόδους και με μεμβράνες. Κατά την παραδοσιακή μέθοδο γίνεται ουδετεροποίηση με μια βάση που ακολουθείται από διήθηση και οξυνισμό για να ανακτηθεί το γαλακτικό οξύ. Αυτή είναι μια ακριβή μέθοδος επειδή παράγει χημικά απόβλητα τα οποία έχουν ελάχιστη ή καμία αξία. Κατά το διαχωρισμό με μεμβράνες δεν παράγονται υγρά απόβλητα. Τα κύτταρα και η λακτόζη μπορούν να διαχωριστούν και να ανακυκλωθούν πίσω στους ζυμωτές για να αυξήσουν την απόδοση του γαλακτικού οξέος. Μια επιτυχής προσέγγιση ανάκτησης γαλακτικού οξέος είναι αυτή της συνεχούς ζύμωσης σε έναν αντιδραστήρα ανακύκλωσης κυττάρων όπου τα κύτταρα διαχωρίζονται από μια μονάδα διήθησης και επιστρέφονται στον ζυμωτή ενώ το προϊόν περνά στο διήθημα (Li *et al.*, 2006).

Άλλες Περιπτώσιολογικές Μελέτες

Το ομοζυμωτικό οξυγαλακτικό βακτήριο *Lactobacillus plantarum* είναι από τα πιο ωφέλιμα κοινώς χρησιμοποιούμενα βακτήρια για τη μετατροπή της λακτόζης σε γαλακτικό οξύ, εφόσον όχι μόνο αξιοποιεί τη λακτόζη με υψηλούς ρυθμούς μετατροπής αλλά αξιοποιεί επίσης άλλες θρεπτικές ουσίες, όπως πρωτεΐνες, παρενυρισκόμενες στο τυρόγαλα (Arruda, 1999). Πιο συγκεκριμένα, η υψηλή ανεκτικότητα στο οξύ, με βέλτιστο pH 5-6 και λακτόζη ως υπόστρωμα, είναι μια χαρακτηριστική ιδιομορφία του μικροοργανισμού *Lactobacillus plantarum*, η οποία επιτρέπει να συνεχιστεί η διαδικασία της ζύμωσης σχεδόν απαλλασσόμενη μόλυνσης. Ακόμα, η υψηλή απόδοση γαλακτικού οξέος 0.95-1.03 (w/w),

συγκρινόμενη με μια πλήρης απόδοση μετατροπής 1.05 (w/w), δεικνύουν καλές πιθανότητες για τη χρήση αυτού του βακτηρίου για βιομηχανική παραγωγή.

Πειράματα με συνθετικά μέσα λακτόζης έδειξαν ότι ο ρυθμός κυτταρικής αύξησης και η παραγωγή γαλακτικού οξέος επηρεάζονται σημαντικά από το pH ζύμωσης (Castillo, 1990). Οι Aeschlimann & von Stockart (1989) που μελέτησαν την επίδραση του pH στην αύξηση και την παραγωγή γαλακτικού οξέος από το *Lactobacillus helveticus* σε ένα σύστημα δύο ζυμωτών, σε συνεχή καλλιέργεια υπεδιηθήματος τυρογάλακτος συμπληρωμένο με εκχύλισμα ζύμης, βρήκαν ότι, η μέγιστη παραγωγικότητα $5\text{gl}^{-1}\text{h}^{-1}$ λήφθηκε σε pH 5.5.

Από όλες τις δημοσιευμένες έρευνες στον τομέα της ζύμωσης γαλακτικού οξέος μια προφανής άποψη είναι ότι όσο περισσότερο συμπληρωμένη είναι η διαπέραση του ορού γάλακτος, τόσο υψηλότερα είναι τα επίπεδα βιομάζας και γαλακτικού οξέος που διαμορφώνονται. Το πιο κοινό και αποτελεσματικότερο συμπλήρωμα φαίνεται ότι είναι το **εκχύλισμα ζύμης (YE)** εντούτοις, είναι σημαντικό να καθοριστεί η βέλτιστη συγκέντρωση. Στην εργασία των Aeschlimann & von Stocker (1990) στόχος ήταν να ποσολογηθεί η επίδραση του YE στην ομογαλακτική ζύμωση της διαπέρασης ορού γάλακτος από το *L. helveticus* με ασυνεχείς και συνεχείς καλλιέργειες. Ο ρυθμός διάλυσης για τις συνεχείς καλλιέργειες ήταν αρκετά υψηλός ώστε να αποφευχθεί ο περιορισμός των υποστρωμάτων. Η συμπλήρωση με YE είχε μια σημαντική επίδραση στη συγκέντρωση του γαλακτικού οξέος, στην ογκομετρική παραγωγικότητα, και στη μετατροπή του υποστρώματος, αλλά όχι στην παραγωγή γαλακτικού οξέος. Η επίδραση αυτή μειώνεται από την αυξημένη συγκέντρωση του YE υποδεικνύοντας ότι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις είναι ίσως τοξικές. Υψηλή μετατροπή (97%) και υψηλή τελική συγκέντρωση γαλακτικού οξέος (40gl^{-1}) επιτεύχθηκε με 10gl^{-1} YE.

Οι Roy et al. (1987) και Aeschlimann & von Stocker (1990) παρουσίασαν την ανάγκη για ένα σύμπλοκο θρεπτικών ουσιών για το *Lactobacillus helveticus* για την αύξηση και το σχηματισμό προϊόντων και την ανάγκη συμπλήρωσης του ορού γάλακτος με εμπορικά διαθέσιμα συμπληρώματα αύξησης. Εντούτοις, οι Norton et al. (1994) αναφέρουν ότι η χρήση αυτών των θρεπτικών συμπληρωμάτων σε μεγάλες ποσότητες είναι πολύ ακριβή και μπορεί να φθάσει τόσο υψηλά έως 32% του συνολικού κόστους παραγωγής του γαλακτικού οξέος.

Οι Ghaly et al. (2004) χρησιμοποίησαν διαλείποντος έργου βιολογικούς αντιδραστήρες συνεχούς ανάδευσης για να μελετήσουν τις κινητικές παραμέτρους

της ζύμωσης γαλακτικού οξέος συμπυκνωμένου ορού γάλακτος χρησιμοποιώντας το *Lactobacillus helveticus*. Αρχικά χρησιμοποιήθηκαν τέσσερις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις λακτόζης που κυμαίνονταν από 50 έως 150gl^{-1} χωρίς μικροαερισμό και χωρίς εκχύλισμα ζύμης για να καθοριστεί η συγκέντρωση του υποστρώματος επάνω από την οποία εμφανίζεται παρεμπόδιση. Στη συνέχεια ερευνήθηκαν τα αποτελέσματα του μικροαερισμού και του εκχυλίσματος ζύμης στις κινητικές παραμέτρους της διαδικασίας. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν υπό ελεγχόμενο pH (5,5) και συνθήκες θερμοκρασίας (42°C). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι υψηλότερες συγκεντρώσεις λακτόζης είχαν μια ανασταλτική επίδραση δεδομένου ότι αύξησαν το χρόνο ζύμωσης και μείωσαν, το ρυθμό αύξησης των βακτηρίων, το μέγιστο αριθμό κυττάρων, το ρυθμό κατανάλωσης της λακτόζης, και το ρυθμό παραγωγής γαλακτικού οξέος. Η μέγιστη αποδοτικότητα μετατροπής γαλακτικού οξέος (75,8%) επιτεύχθηκε με αρχική συγκέντρωση λακτόζης 75gl^{-1} . Μιας και η παραγωγικότητα είναι δευτερεύουσας σημασίας έναντι της συγκέντρωσης γαλακτικού οξέος κατά την εξέταση της οικονομικής δυνατότητας παραγωγής γαλακτικού οξέος από ορό γάλακτος από το *L. helveticus*, συστήνεται συγκέντρωση λακτόζης 100mgL^{-1} η οποία θα οδηγήσει σε έως 52,5g γαλακτικού οξέος ανά λίτρο. Η χρησιμοποίηση εκχυλίσματος ζύμης ή/και μικροαερισμού αύξησε τον αριθμό των κυττάρων, το ποσοστό αύξησης, την απόδοση των κυττάρων, την κατανάλωση λακτόζης, το ρυθμό χρησιμοποίησης γαλακτικού οξέος, τη συγκέντρωση και την παραγωγή γαλακτικού οξέος και μείωσε το χρόνο ζύμωσης και την εναπομείναντα λακτόζη. Από τα αποτελέσματα φαίνεται ότι η ενεργειακή αποσύνδεση του αναβολισμού και καταβολισμού είναι η σημαντικότερη δυσχέρεια της διαδικασίας.

Σύμφωνα με τους Mehaia & Cheryan (1986) η παραγωγικότητα της ζύμωσης διηθήματος ορού γάλακτος σε γαλακτικό οξύ θα μπορούσε να είναι πολύ βελτιωμένη χρησιμοποιώντας έναν βιολογικό αντιδραστήρα με **ανακύκλωση μεμβρανών**. Οι Mehaia & Cheryan (1986) χρησιμοποίησαν το *Lactobacillus bulgaris* σε έναν υψηλής απόδοσης βιολογικό αντιδραστήρα μεμβρανών με ανακύκλωση κυττάρων. Σε μια συγκέντρωση κυττάρων 10gl^{-1} , η βέλτιστη παραγωγικότητα γαλακτικού οξέος ήταν $35\text{gl}^{-1}\text{h}^{-1}$. Μια αύξηση της συγκέντρωσης των κυττάρων σε 30gl^{-1} επέτρεψε τη χρήση ενός ρυθμού διάλυσης 1h^{-1} με πλήρη χρησιμοποίηση του υποστρώματος. Με 60gl^{-1} , η παραγωγικότητα ήταν πάνω από $80\text{gl}^{-1}\text{h}^{-1}$ με πλήρη χρησιμοποίηση του υποστρώματος, η οποία είναι πολύ ανώτερη από τις συμβατικές ζυμώσεις “batch”.

Στον πίνακα 4.2 συγκρίνονται διάφοροι τύποι βιολογικών αντιδραστήρων που έχουν χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή γαλακτικού οξέος. Εν προκειμένω η ανωτερότητα του ζυμωτή με μεμβρανική ανακύκλωση είναι αξιοπρόσεκτη. Αυτό είναι ένα άμεσο αποτέλεσμα των πολύ υψηλότερων συγκεντρώσεων των κυττάρων που χρησιμοποιούνται. Το ανώτερο όριο κυτταρικής συγκέντρωσης καθορίζεται ουσιαστικά από την απόδοση της μονάδας της μεμβράνης. Η συγκέντρωση γαλακτικού οξέος που αναφέρεται στην προηγούμενη μελέτη και σε άλλες του πίνακα 4.2 είναι πιθανώς πάρα πολύ χαμηλή για αποδοτική και οικονομική ανάκτηση προϊόντων γι' αυτό χρειάζεται να μελετηθούν περαιτέρω η επίδραση της συμπύκνωσης του διηθήματος του ορού γάλακτος στις κινητικές της ζύμωσης και η απόδοση της μεμβράνης.

Πίνακας 4.2: Σύγκριση βιολογικών αντιδραστήρων για παραγωγή γαλακτικού οξέος [Mehaia & Cheryan ,1986].

Βιοαντιδρ/ρας	Οργανισμός	Σάκχαρο	Γαλακτικό οξύ (g l ⁻¹)	Χρησ/ση υποστρ/τος (%)	Παραγωγικότητα (g l ⁻¹ h ⁻¹)
Batch	<i>L. bulgaricus</i>	Λακτόζη	44	99	3-5
Συνεχής	<i>L. bulgaricus</i>	Λακτόζη	33	73	11
Ακίνητο/μενος	<i>L. casei</i>	Λακτόζη	33	73	0,5
Κοίλων ινών	<i>L. bulgaricus</i>	Λακτόζη	12	26	2
Μεμβράνη ανακύκλωσης	<i>L. bulgaricus</i>	Λακτόζη	28	80	25
	<i>L. bulgaricus</i>		43	99	85

Από διάφορους συντάκτες έχει προταθεί η χρήση της τεχνολογίας **ακίνητοποιημένων κυττάρων** για να βελτιωθεί η διαδικασία της ζύμωσης γαλακτικού οξέος. Η παγίδευση των βακτηριακών κυττάρων σε φυσικές χάντρες πηκτωμάτων πολυσακχαριτών επιτρέπει συνεχείς ζυμώσεις υψηλής πυκνότητας κυττάρων, και μπορεί να οδηγήσει σε βελτιωμένη παραγωγικότητα. Στις περισσότερες περιπτώσεις, η παραγωγικότητα περιορίστηκε από παράγοντες όπως ο ανομοιόμορφος έλεγχος του pH και η απόφραξη των αντιδραστήρων στήλης, η αποσταθεροποίηση του πηκτώματος, και η απώλεια δραστηριότητας των βιοκαταλυτών. Η διασφάλιση της μηχανικής σταθερότητας των χαντρών και οι περιορισμοί διάχυσης του υποστρώματος και του προϊόντος μέσα στη μήτρα των πηκτωμάτων αποτέλεσαν τα κύρια προβλήματα που αντιμετώπισαν προηγούμενοι

ερευνητές, ιδιαίτερα κατά τη διάρκεια της συνεχούς ζύμωσης. Κατά συνέπεια, η επιτυχία τέτοιων διαδικασιών στηρίζεται στη βελτιστοποίηση όλων των παραμέτρων ζύμωσης προκειμένου να επιτευχθούν υψηλή σταθερότητα και παραγωγικότητα καθώς και χαμηλά λειτουργικά και πάγια έξοδα. Οι διαδικασίες συνεχούς ζύμωσης στις οποίες χρησιμοποιούνται βιολογικοί αντιδραστήρες ακινητοποιημένων κυττάρων έχει βρεθεί ότι παράγουν λιγότερη μάζα κυττάρων και έτσι έχουν χαμηλότερες θρεπτικές απαιτήσεις για την αύξηση και τη συντήρηση των κυττάρων και κατά συνέπεια υψηλές αποδόσεις προϊόντων (Norton *et al.*, 1994).

Οι Norton *et al.* (1994) αναφέρουν τη σταθερή λειτουργία ενός συνεχούς αντιδραστήρα ακινητοποιημένων κυττάρων για την παραγωγή γαλακτικού οξέος από συμπληρωμένο διήθημα ορού γάλακτος από το *L. helveticus*. Μετρήθηκαν μέγιστος ρυθμός παραγωγής γαλακτικού οξέος $28,5 \text{ g l}^{-1} \text{ h}^{-1}$ σε pH 5,5 και ρυθμός αραίωσης $1,21 \text{ h}^{-1}$. Ο συνολικός ρυθμός αύξησης των οργανισμών και ο συνολικός ρυθμός παραγωγής γαλακτικού οξέος των παγιδευμένων κυττάρων αποτελεί το 12-18% των ελεύθερων κυττάρων στον αντιδραστήρα. Αυτή η χαμηλή δραστηριότητα μπορεί να προκύψει από την παρουσία υψηλής παρεμπόδισης στο κεντρικό τμήμα των χαντρών ως αποτέλεσμα των μεταβολών του υποστρώματος, του προϊόντος, και του pH. Εντούτοις, τα παγιδευμένα κύτταρα ήταν υπεύθυνα για την παραγωγή 75-85% γαλακτικού οξέος και βιομάζας σε pH 4. 7-6,3 και 90% σε pH 4.3.

Οι Roukas & Kotzekidou (1991) αναφέρουν ρυθμούς παραγωγής γαλακτικού οξέος 0,76 και $0,43 \text{ g l}^{-1} \text{ h}^{-1}$ και μέγιστη παραγωγή $41,3 \text{ g l}^{-1}$ μετά από 48 ώρες, από συν-ακινητοποιημένα κύτταρα μικτής καλλιέργειας των *Lactobacillus casei* και *Lactococcus lactis*. Οι Roukas & Kotzekidou (1998) επέτυχαν μέγιστο ρυθμό παραγωγής γαλακτικού οξέος $1,9 \text{ g l}^{-1} \text{ h}^{-1}$ χρησιμοποιώντας επίσης μια μικτή καλλιέργεια των *Lactobacillus casei* και *Lactococcus lactis*.

Οι Tango and Ghaly (2002) χρησιμοποίησαν ένα βιολογικό αντιδραστήρα ακινητοποιημένων κυττάρων συμπίεσμνης κλίνης για να μελετήσουν την επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης της λακτόζης και του υδραυλικού χρόνου παραμονής (HRT) στην αύξηση των κυττάρων, τη χρησιμοποίηση της λακτόζης και την παραγωγή γαλακτικού οξέος από το *Lactobacillus helveticus*. Περισσότερο από 95% της αρχικής συγκέντρωσης της λακτόζης καταναλώθηκε σε μεγαλύτερους HRTs (30–36 ώρες). Η μελέτη έδειξε ότι η παραγωγή γαλακτικού οξέος αυξήθηκε με αυξήσεις του HRT (12–36 ώρες) και της αρχικής συγκέντρωσης της λακτόζης. Υψηλότερος

ρυθμός παραγωγής ($3,90\text{g l}^{-1}\text{h}^{-1}$) λήφθηκε με αρχική συγκέντρωση λακτόζης 100g/l και HRT 18 ωρών, ενώ μικρότερος ρυθμός παραγωγής ($1,35\text{g l}^{-1}\text{h}^{-1}$) λήφθηκε με αρχική συγκέντρωση λακτόζης 50g/l και HRT 36 ώρες. Η παραγωγή γαλακτικού οξέος που επιτυγχάνεται στην παρούσα μελέτη είναι υψηλότερη από εκείνη που αναφέρεται στη βιβλιογραφία. Αυτό μπορεί να οφείλεται στη χρήση εκχυλίσματος ζύμης και τον μικρο-αερισμό, τα οποία αύξησαν την ανοχή των βακτηρίων στο όξινο μέσο και ενίσχυσαν έτσι την παραγωγή γαλακτικού οξέος.

4.3.3.2 Οξικό οξύ (Ξίδι)

Η Οργάνωση για τη Διατροφή και την Υγεία των Ηνωμένων Εθνών (FAO) καθορίζει ότι το ξίδι είναι ένα υγρό που επιτρέπεται για ανθρώπινη κατανάλωση και ότι πρέπει να παράγεται από πρώτες ύλες γεωργικής προέλευσης, οι οποίες περιέχουν άμυλο ή/και σάκχαρα, με τη βοήθεια δύο διαδοχικών ζυμώσεων, πρώτα μιας αλκοολικής ζύμωσης που μετασχηματίζει τα σάκχαρα σε αιθανόλη, και έπειτα μιας οξικής ζύμωσης που μετατρέπει την αιθανόλη σε οξικό οξύ, το κύριο προϊόν του ξιδιού. Η συγκέντρωση του οξικού οξέος στο εμπορικό ξίδι κυμαίνεται από 5 έως $6\text{g}/100\text{ mL}$ (οξικοί βαθμοί) (Parrondo *et al.*, 2003). Το οξικό οξύ μπορεί επίσης να επιλεγεί ως πρώτη ύλη στη χημική βιομηχανία για την παραγωγή οξικού άλατος μαγνησίου ασβεστίου (CMA) που χρησιμοποιείται σε μεγάλες ποσότητες για αποπαγοποίηση δρόμων ή αερολιμένων (Yang & Silva, 1995; Yang *et al.*, 1992).

Έρευνα εργαστηριακής κλίμακας έχει δείξει ότι με τη χρήση συγκαλλιέργειας των *Streptococcus lactis* και *Clostridium formicoceticum* η λακτόζη μετατρέπεται σε άλας του γαλακτικού οξέος και έπειτα σε οξικό άλας μέσω μιας αναερόβιας ζύμωσης με απόδοση περίπου 95%. Για να μειωθεί το κόστος ζύμωσης, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ένας συνεχής, ακινητοποιημένων κυττάρων αντιδραστήρας, και μια διαδικασία εξαγωγής δύο βημάτων για να μειωθούν οι ενεργειακές δαπάνες ανάκτησης του προϊόντος (Yang *et al.*, 1992).

Η παραγωγή ξιδιού από γλυκό ορό γάλακτος συμπληρωμένο με λακτόζη έχει μελετηθεί από τους Parrondo *et al.* (2003). Η λακτόζη του ορού μετασχηματίστηκε αρχικά σε αιθανόλη μέσω ζύμωσης από την *Kluyveromyces fragilis*, και έπειτα το αποκτηθέν οينوπνευματώδες προϊόν χρησιμοποιήθηκε ως υπόστρωμα για ζύμωση του οξικού οξέος. Τα βακτήρια οξικού οξέος που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τα *Acetobacter pasteurianus* τα οποία απομονώθηκαν από ξίδι μηλίτη. Η τελική

συγκέντρωση αιθανόλης επιτεύχθηκε μετά από 4 ημέρες ζύμωσης. Το αποκτηθέν ξίδι είχε μια συγκέντρωση οξικού οξέος 5,3 οξικών βαθμών. Στην κλίμακα των φιαλών ανάδευσης, η αποδοτικότητα της οξικής ζύμωσης ήταν 84%. Η διαδικασία που υιοθετήθηκε για την παραγωγή του ξιδιού ικανοποιεί τις απαιτήσεις του FAO, και το ξίδι ήταν κατάλληλο για ανθρώπινη κατανάλωση (Parrondo *et al.*, 2003).

4.3.3.3 Προπιονικό Οξύ

Το προπιονικό οξύ χρησιμοποιείται για την παραγωγή πρόσθετων ουσιών ζωικών τροφών και τροφίμων, ζιζανιοκτόνων, χημικών μεσαζόντων, ως αντιμυκητιακός παράγων στο ψωμί και σε προϊόντα αρτοποιίας (Audic *et al.*, 2003). Έως πρόσφατα, σχεδόν όλο το προπιονικό οξύ παραγόταν από πετροχημικά αλλά, εξ' αιτίας της απαιτήσεις των καταναλωτών για φυσικές τροφές, τα εμπορικά ενδιαφέροντα για την παραγωγή προπιονικού οξέος ή ασβεστούχου προπιονικού εστέρα από τυρόγαλα με ζύμωση αυξήθηκαν.

Το προπιονικό οξύ μπορεί να παραχθεί με ζύμωση της λακτόζης με στελέχη του *Propionibacterium freudenreichii* ssp. *Shermanii*. Συνήθως χρησιμοποιείται πλήρης ορός γάλακτος και η διεργασία λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασία περίπου 30°C και pH 6.5-7.5 για 60-70 ώρες όπου πραγματοποιείται 40% μετατροπή της λακτόζης. Το υγρό της καλλιέργειας έπειτα ξηραίνεται με ψεκασμό (Mawson, 2003).

4.3.3.4 Γλυκονικό Οξύ

Το γλυκονικό οξύ αποτελεί προϊόν της οξειδωσης της γλυκόζης και έχει ευρεία εφαρμογή στις βιομηχανίες φαρμάκων και τροφίμων. Η παραγωγή του από ορό γάλακτος με ακινητοποιημένα μυκητιακά κύτταρα αναφέρεται για πρώτη φορά από τους Mukhopadhyay *et al.* (2005). Στην εν λόγω έρευνα πραγματοποιήθηκε παραγωγή γλυκονικού οξέος από αποπρωτεϊνομένο ορό γάλακτος με τη χρήση ακινητοποιημένων κυττάρων *Aspergillus niger* σε αφρό πολυουρεθάνης. Μια μικρή προσθήκη γλυκόζης (0,5%, w/v) στο μέσο ενίσχυσε την παραγωγή γλυκονικού οξέος κατά 140%. Ακινητοποιημένα μυκήλια παρήγαγαν 92g γλυκονικού οξέος από 1l ορό γάλακτος που περιείχε 9,5% λακτόζη και 0,5% γλυκόζη έναντι της παραγωγής 69g προϊόντος από ελεύθερα μυκήλια. Τα ακινητοποιημένα μυκήλια μπορούν να επαναχρησιμοποιηθούν.

4.3.4 Καροτινοειδή

Τα φυσικά καροτινοειδή είναι η πιο ευρύτατα κατανεμημένη κατηγορία χρωστικών ουσιών στη φύση. Παράγονται πρώτιστα από νηματοειδής μύκητες και ζύμες και από μερικά είδη βακτηρίων, αλγών και λειχήνων. Μεταξύ των μικροβιακών πηγών των καροτινοειδών, εκτός από τα άλγη όπως τα είδη *Dunaliella*, ζύμες όπως οι *Phafia rhodozyma* και *Rhodotorula glutinis* είναι εμπορικού ενδιαφέροντος (Aksu *et al.*, 2005).

4.3.4.1 β-καροτένιο

Το β-καροτένιο ή προβιταμίνη Α είναι μία λιποδιαλυτή χρωστική πολύ διαδεδομένη στη φύση. Βρίσκεται κυρίως στους φυτικούς και ζωικούς ιστούς και για πρώτη φορά απομονώθηκε από το καρότο (*Daucus carota*) σε κρυσταλλική μορφή. Απαντάται σε μεγάλο αριθμό φρέσκων φρούτων και λαχανικών (καρότα, γλυκοπατάτες, ροδάκινα, τομάτες, κ.λ.π.) αλλά δεν συντίθεται στα ζώα. Από τα φυτικά μέρη της τροφής των ζώων μεταφέρεται στα λιπίδια του αίματος, του γάλακτος και των αυγών.

Η χημική δομή του β-καροτένιου έγινε γνωστή από τον Karrer το 1930. Είναι ένας πολυακόρεστος υδρογονάνθρακας (πολυένιο) που περιέχει 40 άτομα άνθρακα και αποτελείται από μία πολυενική αλυσίδα με εννιά trans-(E-) διπλούς δεσμούς, στα άκρα της οποίας συνδέονται δύο δακτύλιοι β-ιονόνης (Roukas *et al.*, 2003). Η μακριά ανθρακική αλυσίδα με τους διπλούς συζυγιακούς δεσμούς είναι υπεύθυνη για το χρώμα του β-καροτένιου.

Το β-καροτένιο, λόγω της βιταμινικής του δράσης, χρησιμοποιείται ως συμπλήρωμα της ανθρώπινης διατροφής και ως πρόσθετο σε ζωοτροφές. Επιπλέον, βρίσκει εφαρμογή ως χρωστική για την ενίσχυση του χρώματος τροφίμων και ποτών (βούτυρο, μαργαρίνη, μαγειρικά λίπη, αναψυκτικά κ.λ.π.), ως αντιοξειδωτικό σε κονσερβοποιημένα τρόφιμα και ως κύριο συστατικό στην παρασκευή καλλυντικών. Τα τελευταία χρόνια χρησιμοποιείται και στη φαρμακευτική βιομηχανία. Διάφορες έρευνες έδειξαν ότι μπορεί να μειώσει τον κίνδυνο εμφάνισης καρκίνου, καρδιακών παθήσεων, καταρράκτη, αρτηριοσκλήρωσης και άλλων σοβαρών παθήσεων (Roukas *et al.*, 2003).

Το β-καροτένιο παραλαμβάνεται με εκχύλιση από φυσικά προϊόντα, ενώ παράγεται τόσο με χημικές μεθόδους όσο και με τη χρησιμοποίηση μικροοργανισμών. Τα τελευταία χρόνια, λόγω της αυξανόμενης ζήτησης και του υψηλού κόστους των υλικών που χρησιμοποιούνται για τη χημική του σύνθεση, η

παραγωγή με τη χρήση μικροοργανισμών αποτελεί βασικό αντικείμενο έρευνας σε παγκόσμιο επίπεδο. Ωστόσο, η βιοτεχνολογική παραγωγή του σε βιομηχανική κλίμακα απαιτεί τη χρήση μικροοργανισμών με ικανότητα παραγωγής υψηλής συγκέντρωσης προϊόντος, χαμηλού κόστους υποστρώματα και αποτελεσματικών και οικονομικών τεχνικών ανάκτησης και καθαρισμού.

Σήμερα, η βιομηχανική παραγωγή του β-καροτένιου γίνεται με το μύκητα *B. trispora* που αναπτύσσεται σε συνθετικό υπόστρωμα σε ζυμωτήρες με ανάδευση και με τα φύκη *Dunaliella saline* και *Dunaliella bardawil*, τα οποία καλλιεργούνται σε λίμνες με αλμυρό νερό. Το μεγαλύτερο ποσοστό του συνολικού β-καροτένιου από το *B. Trispora* απαντάται με τη μορφή all-trans-ισομερούς (75,0-95,0%) σε αντίθεση με τα φύκη που παράγουν ισομοριακό μίγμα all-trans- και 9-cis-β-καροτένιου. Το κυριότερο πλεονέκτημα που παρουσιάζει ο *B. trispora* είναι η ικανότητα του να δίνει αυξημένες αποδόσεις β-καροτένιου κατά τη σύζευξη στελεχών αντίθετου φύλου του μικροοργανισμού, έναντι του κάθε στελέχους χωριστά. Ο *B. trispora* κατατάσσεται στους ζυγομύκητες και ανήκει στην τάξη *Mucorales* και στην οικογένεια *Choanephoraceae*.

Περιπτώσιολογικές Μελέτες

Πολύ λίγες δημοσιευμένες πληροφορίες είναι διαθέσιμες για την παραγωγή β-καροτένιου από ορό γάλακτος. Σε αυτές μελέτες αναφέρθηκε ότι η συγκέντρωση της παραγόμενης από ορό γάλακτος χρωστικής ουσίας ήταν πολύ χαμηλή (4.0-10.0mg/L).

Η παραγωγή β-καροτένιου από ορό γάλακτος από το *B. trispora* έχει ερευνηθεί από τους Roukas *et al.* (2003). Συγκέντρωση β-καροτένιου (30,35mg/L), ξηρό βάρος βιομάζας (23,5g/L) και χρησιμοποίηση σακχάρων (79%) λήφθηκαν σε καλλιέργεια η οποία αυξήθηκε σε αφαιρεμένο από τις πρωτεΐνες και υδρολυμένο ορό γάλακτος. Η μέγιστη συγκέντρωση της χρωστικής ουσίας λήφθηκε σε pH 7,0–8,0. Η προσθήκη φυτικών ελαίων αύξησε σημαντικά την παραγωγή του β-καροτένιου. Η υψηλότερη συγκέντρωση (3050.0mg/L) λήφθηκε σε καλλιέργεια που αυξήθηκε σε ορό συμπληρωμένο με 1% > λάδι ελιάς + 1% βαμβακέλαιο + 1% σογιέλαιο + 0.25% αντιοξειδωτικό. Σε αυτήν την περίπτωση η μέγιστη βιομάζα ξηρού βάρους και η χρησιμοποίηση σακχάρων ήταν 23,5g/L και 79,1%, αντίστοιχα.

Εκτός από τους μύκητες και ορισμένα στελέχη ζυμών έχουν την ικανότητα να συνθέτουν β-καροτένιο. Τα στελέχη αυτά ανήκουν στα γένη *Rhodotorula*,

Rhodospiridium, *Phaffia* και *Sporobolomyces*. Τα υποστρώματα που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή β-καροτένιου από ζύμες είναι συνήθως συνθετικά υποστρώματα γλυκόζης που περιέχουν ορισμένα ιχνοστοιχεία και αζωτούχες ουσίες. Χαρακτηριστικό της ζύμωσης είναι ότι παράγονται και άλλα καροτενοειδή (ασταξανθίνη, γ-καροτένιο, φυτοφλουένιο κ.ά.), το είδος και η συγκέντρωση των οποίων εξαρτάται από τις συνθήκες της ζύμωσης και από το στέλεχος που χρησιμοποιείται. Οι ζύμες μειονεκτούν έναντι των μυκήτων όσον αφορά την ικανότητα τους να παράγουν υψηλές συγκεντρώσεις β-καροτένιου. Μέχρι σήμερα δεν έχουν αναφερθεί στελέχη ζυμών, τα οποία να μπορούν να χρησιμοποιηθούν για βιομηχανική παραγωγή β-καροτένιου. Η παραγωγή β-καροτένιου από ζύμες μπορεί να γίνει βιομηχανικά εφικτή εάν ελαχιστοποιηθεί το κόστος παραγωγής με βελτίωση των στελεχών και τη χρήση φτηνών βιομηχανικών παραπροϊόντων ως θρεπτικές πηγές. Η αύξηση του *Rhodotorula* σε άλμη ξινολάχανου, μούστο σταφυλιών και ορό γάλακτος για την παραγωγή καροτινοειδών έχει αναφερθεί (Bhosale & Gadre, 2001).

Οι Aksu *et al.* (2005, 2007) που μελέτησαν τις παραγωγικές ιδιότητες των *R. mucilaginosa* και *R. glutinis*. βρήκαν ότι, οι βέλτιστες συνθήκες pH και θερμοκρασίας για την παραγωγή καροτινοειδών από ορό γάλακτος ήταν 7,0 και 30°C, αντίστοιχα, με συγκέντρωση αμμωνιακού θειικού άλατος 2,0g l⁻¹, και ρυθμό αερισμού 2,4 ννm. Μόνο η προσθήκη βαμβακέλαιου στο μέσο αύξησης ως ενεργοποιητή ενίσχυσε την παραγωγή των καροτινοειδών σε συγκέντρωση γλυκόζης 5g l⁻¹. Γενικά, αύξηση στη συγκέντρωση της ζάχαρης (13,2g l⁻¹) στο μέσο αύξησε την ανάπτυξη της ζύμης και του σχηματισμού καροτινοειδών.

4.3.4.2 Βιταμίνη B₁₂ (Κυανοκοβαλαμίνη)

Οι Berry & Bullerman (1966) έδειξαν ότι το *Propionibacterium shermanii* παράγει βιταμίνη B₁₂ όταν αυξάνεται σε ένα υπόστρωμα ορού γάλακτος και εκχυλίσματος ζύμης. Η διαδικασία περιλαμβάνει ένα αναερόβιο και ένα αερόβιο στάδιο. Εάν διατηρούνται αναερόβιες συνθήκες κατά τη διάρκεια του πρώτου μισού της ζύμωσης, ο οργανισμός αυξάνεται και παράγει το μακροδακτυλιακό τμήμα του μορίου της B₁₂. Κατά τη διάρκεια του δεύτερου μέρους της διαδικασίας (αερόβιο στάδιο), ο οργανισμός φθάνει τη μέγιστη αύξηση και συνδέει το τμήμα του νουκλεοτιδίου του μορίου στο τμήμα του δακτυλίου, για να ολοκληρωθεί η σύνθεση.

Σύμφωνα με αυτή τη μελέτη, ο αερισμός αυξάνει σημαντικά την παραγωγή της B₁₂ αλλά ωστόσο δεν παρατηρείται καμία διαφορά μεταξύ διαφορετικών επιπέδων αερισμού. Ο πρόδρομος της B₁₂ “5,6-dimethylbenzimidazole” έχει επίσης σημαντική επίδραση στην παραγωγή της βιταμίνης. Απουσία αερισμού, η παρουσία του προδρόμου αυξάνει την παραγωγή της εντούτοις, μεγαλύτερη ποσότητα από 10rpm δεν αυξάνει τις αποδόσεις. Παρουσία αερισμού, η παρουσία του προδρόμου άσκησε μια σαφή αρνητική επίπτωση στα επίπεδα της βιταμίνης. Αν και το κοβάλτιο είναι απαραίτητο για τον σχηματισμό της βιταμίνης B₁₂, παρατηρήθηκε μικρή αύξηση με αύξηση του επιπέδου του κοβαλτίου πέρα από τα 5rpm.

Τα αποτελέσματα από αυτή την εργασία δείχνουν ότι 10% στερεά ορού γάλακτος, εκχύλισμα ζύμης 1,5%, ένα μηδέν επίπεδο προδρόμου, ένας χαμηλός ρυθμός αερισμού, και 5rpm κοβαλτίου είναι επαρκή για να δώσουν καλά επίπεδα βιταμίνης B₁₂ με τη χρήση του *P. shermanii* ATCC 13673.

4.3.5 Λοιπά Προϊόντα

4.3.5.1 Ποτά Ζυμώσεως Ορού Γάλακτος

Ο ορός γάλακτος μπορεί να ζυμωθεί για να παραχθούν μια σειρά πόσιμων προϊόντων. Τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα που προσφέρει ο ορός γάλακτος ως υπόστρωμα είναι ότι τα ποτά του έχουν μεγαλύτερη θρεπτική αξία, είναι περισσότερο δροσιστικά από τα περισσότερα μη αλκοολούχα ποτά, και λιγότερο όξινα από τους χυμούς φρούτων. Μια ποικιλία ποτών ορού γάλακτος είναι διαθέσιμα σε πολλές χώρες, αν και είναι δημοφιλέστερα στην Ευρώπη. Γαλακτικές ή αλκοολούχες ζυμώσεις μπορούν να παράσχουν τις επιθυμητές ιδιότητες στα ποτά. Οι γαλακτικές ζυμώσεις χρησιμοποιούν συμβατικούς οργανισμούς εκκινητών ή προβιοτικά στελέχη ενώ για την αλκοολούχα ζύμωση χρησιμοποιούνται συνήθως στελέχη της ζύμης *Kluyveromyces* (Mawson, 2003).

4.3.5.2 Εξωκυτταρικοί Μικροβιακοί Πολυσακχαρίτες (Exopolysaccharides)

Μερικά στελέχη των βακτηρίων του γαλακτικού οξέος (LAB) κατέχουν τη δυνατότητα να παραγάγουν εξωπολυσακχαρίτες (EPS). Ως EPS αναφέρονται όλες οι μορφές βακτηριακών πολυσακχαριτών που βρίσκονται έξω από το κυτταρικό τοίχωμα (Briczinski, & Roberts, 2002). Το κύριο προϊόν της ζύμωσης σακχάρων από LAB είναι η λακτάση, ενώ οι EPS είναι δευτερεύοντα προϊόντα, τα οποία στις

περισσότερες περιπτώσεις συντίθενται κατά τη διάρκεια της εκθετικής φάσης του ρυθμού αύξησης. Έχει προταθεί ότι μια μείωση του σχηματισμού της λακτάσης θα μπορούσε να ευνοήσει το σχηματισμό των EPS (Shene & Bravo, 2007).

Οι EPS χρησιμοποιούνται συνήθως ως πηκτικές ουσίες, γαλακτωματοποιητές και σταθεροποιητές στη βιομηχανία τροφίμων, αλλά και στη κλωστοϋφαντουργική βιομηχανία (Yang & Silva, 1995). Η λακτόζη του ορού γάλακτος έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως για την παραγωγή μιας μεγάλης σειράς εξωπολυσακχαριτών: xanthan gum (το *Xanthomonas campestris*), δεξτράνη (*Leuconostoc mesenteroides*), phosphomannans (*Hansenula* sp.), gellans (*Pseudomonas elodea*), pullulans (*Aerobasidium pullulans*), και διάφορων ετεροπολυσακχαριδίων (*Streptococcus thermophilus*, *S. cremoris*, *S. Lactis*, *Lactobacillus bulgaricus* και *L. pastorianus*) (Briczinski, & Roberts, 2002; Audic *et al.*, 2003).

4.3.5.3 Παράγωγα Λακτόζης Με Χημική & Ενζυματική Τροποποίηση

Εκτός από τα προϊόντα ζυμώσεως της λακτόζης ή/και του ορού γάλακτος υπάρχει η δυνατότητα αξιοποίησης της λακτόζης στη χημική βιομηχανία, αντί του φυσικού πετρελαίου. Ως πηγή υδρογονάνθρακα η λακτόζη χαρακτηρίζεται από υψηλή οξειδωθείς χημική δομή, που μεν αποτελεί μειονέκτημα στην χρήση της ως καύσιμο λόγω του χαμηλού ενεργειακού περιεχομένου, αλλά από την άλλη είναι σημαντικό πλεονέκτημα για τη χρήση της ως πρώτη ύλη στην παρασκευή οξειδωτικών χημικών προϊόντων. Η χρήση της λακτόζης μπορεί να περιορίσει την ανάγκη για μερική οξείδωση των υδρογοναθράκων του πετρελαίου, που δύσκολα μπορεί να ελεγχθεί και που είναι τυπικά μη αποδοτική λόγω των παραπροϊόντων που προκύπτουν (π.χ διοξείδιο του άνθρακα) (Elliott *et. al.*, 2001).

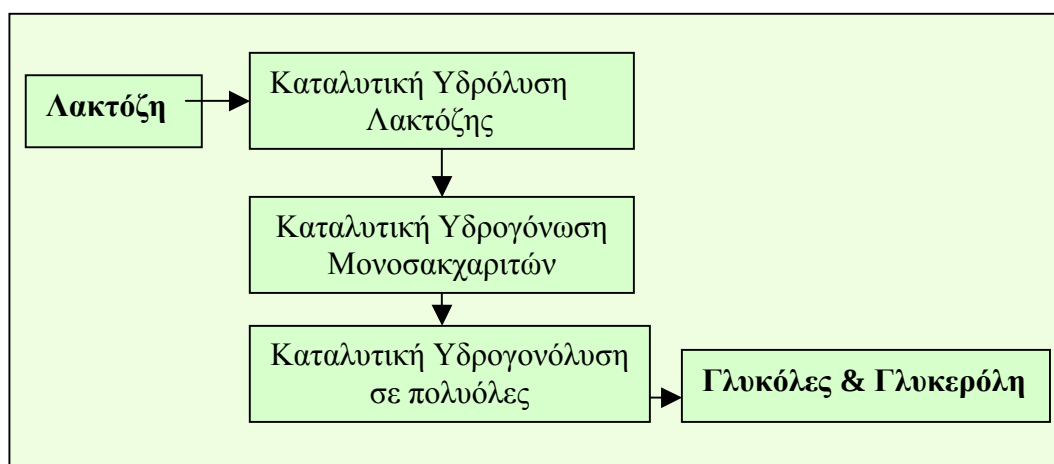
Τα παράγωγα της λακτόζης μεγάλου ενδιαφέροντος για εφαρμογές εκτός από τα τρόφιμα είναι (Siso, 1996; Audic *et al.*, 2003):

- **Λακτιτόλη** (lactitol ή 4-O-β-galactopyranosyl-D-sorbitol). Παράγεται με καταλυτική υδρογόνωση της λακτόζης. Η απόδοση του προϊόντος είναι μεγαλύτερη από 90%. Όπως και η λακτόζη, η λακτιτόλη μπορεί να κρυσταλλωθεί εύκολα και να ξηραθεί σε σκόνη (Yang & Silva, 1995). Η ικανότητα γλύκανσής της είναι ελαφρώς υψηλότερη από αυτή της λακτόζης. Η χρήση της ως πρόσθετη ουσία σε τρόφιμα με λίγες θερμίδες (θερμαντική αξία 2 kcal/g) παρουσιάζει ενδιαφέρουσες δυνατότητες. Ο εστέρας της, (παλμιτικός

εστέρας της λακτιτόλης), ο οποίος παρουσιάζει μια επίδραση γαλακτωματοποίησης, χρησιμοποιείται επίσης στην ανθρώπινη διατροφή.

- **Λακτουλόζη** (lactulose ή 4-O-β-D-galactopyranosyl-D-fructose). Η λακτουλόζη είναι ένα ιδιαίτερα εκτιμημένο δισακχαρίδιο με παγκόσμιες αγορές στη φαρμακολογία και συντίθεται συνήθως από τον ισομερισμό της λακτόζης σε αλκαλικό διάλυμα. Η παραγωγή της είναι σχετικά ακριβή λόγω της χαμηλής απόδοσης (30% περίπου) της αντίδρασης και τις υψηλές δαπάνες καθαρισμού. Η λακτουλόζη έχει ήπια καθαρτική δράση και παρεμποδίζει την αύξηση των οργανισμών που παράγουν αμμωνία, συμβάλλοντας έτσι στη θεραπεία μιας χρόνιας εγκεφαλοπάθειας κατά την οποία ο εγκέφαλος προσβάλλεται από αζωτούχες ουσίες του μεγάλου εντέρου. Στην Ιαπωνία υπάρχουν πολλά προϊόντα τα οποία περιέχουν λακτουλόζη, συμπεριλαμβανομένων παιδικών τροφών, και έχει εγκριθεί ως εκλεκτό υλικό τροφίμων για τη διατήρηση της υγείας και την προστασία από εντερική μόλυνση (Yang & Silva, 1995).
- **“Lactosyl urea”**. Χρησιμοποιείται ως μη πρωτεϊνική πηγή αζώτου για τάισμα των μηρυκαστικών λόγω της ωραίας γεύσης και της μειωμένης τοξικότητας. Εν συντομία, η διαδικασία για την παραγωγή της είναι η ακόλουθη: ο ορός γάλακτος συμπυκνώνεται μέχρι 75% σε ξηρά ουσία, συνήθως σε δύο βήματα. Μετά από την προσθήκη ουρίας και εδωδίου θειικού οξέος το συμπύκνωμα του ορού διατηρείται στους 70°C για 20 ώρες σε μια καλυμμένη δεξαμενή εφοδιασμένη με αναδευτήρα. Υπό αυτές τις συνθήκες η ουρία αντιδρά με τη λακτόζη για να διαμορφώσει την “lactosyl urea”. Μετά από την περίοδο αντίδρασης το προϊόν ψύχεται και μεταφέρεται σε εργοστάσια παραγωγής συμπυκνωμένης τροφής ή άμεσα στους αγρότες (Tetrapac, 1995).
- **Γαλακτοβιονικό οξύ**. Λαμβάνεται από την λακτόζη με καταλυτική οξείδωση της ελεύθερης αλδεϋδικής ομάδας. Βρίσκει εφαρμογές ως μέσο σταθεροποίησης πηκτωμάτων και στη σύνθεση του διαλύματος συντήρησης οργάνων πριν από τη μεταμόσχευση.
- **Γαλακτικό Αμμώνιο**: Η τεχνική της διαδικασίας περιλαμβάνει τη ζύμωση της λακτόζης σε γαλακτικό οξύ και διατήρηση του pH με αμμωνία, με συνέπεια το σχηματισμό γαλακτικού αμμωνίου. Μετά από συμπύκνωση σε 61,5% ξηρά ουσία το προϊόν είναι έτοιμο για χρήση (Tetrapac, 1995).

- **Πολυόλες (Γλυκόλες & Γλυκερόλη).** Διεργασίες που περιλαμβάνουν τρία καταλυτικά στάδια, οι οποίες διαχωρίζουν και υδρογονώνουν τη λακτόζη έχουν προταθεί για την παραγωγή μίγματος πολυολών (polyols) (Elliott *et. al.*, 2001). Αρχικά η λακτόζη υδρολύεται σε ένα μίγμα μονοσακχαριτών (γλυκόζη, γαλακτόζη), από έναν στερεό όξινο καταλύτη. Έπειτα, το μίγμα γλυκόζης και γαλακτόζης υδρογονώνεται σε χαμηλή θερμοκρασία από έναν καταλύτη ρουθενίου σε ένα μίγμα αλκοολούχων σακχάρων. Στο τελευταίο βήμα, τα αλκοολούχα σάκχαρα υδρογονολύονται παρουσία ενός βασικά ενεργοποιημένου μεταλλικού καταλύτη σε ένα μίγμα πολυολών (κυρίως γλυκόλες και γλυκερίνη) (Πίνακας 4.5).



Σχήμα 4.5: Δύλιση λακτόζης -παραγωγή γλυκόλων και γλυκερόλης [Elliott *et. al.*, 2001].

4.4 Συμπερασματικά Σχόλια

Ένα ισχυρό κίνητρο για την χρησιμοποίηση του ορού είναι η εξάλειψη ή μείωση του προβλήματος της διάθεσης το οποίο αντιμετωπίζουν πολλοί παρασκευαστές τυριών. Έτσι, κάθε διαδικασία χρησιμοποίησης του ορού θα έπρεπε να λαμβάνει υπόψη την δυνατότητα μείωσης των αποβλήτων. Στην πραγματικότητα, οι ζυμώσεις του ορού ίσως να μην είναι οικονομικά βιώσιμες εάν από τη διαδικασία παράγεται ένα σημαντικό ρεύμα αποβλήτων. Έτσι, ο πλήρης ζυμωμένος ορός θα έπρεπε να χρησιμοποιείται ως το προϊόν για την επίτευξη μηδενικής εκπομπής από την εγκατάσταση.

Το κύριο πρόβλημα του ορού γάλακτος είναι η περιεκτικότητα σε λακτόζη. Η λακτόζη είναι η κυρίως διαθέσιμη πηγή άνθρακα και ενέργειας για μικροβιακή αύξηση αλλά χρησιμοποιείται από ένα σχετικά περιορισμένο εύρος οργανισμών, και σε μερικές περιπτώσεις όχι από εκείνους που κανονικά θα επιλέγονταν για την εμπορική παραγωγή ενός δεδομένου προϊόντος ζύμωσης. Επιπλέον, η φυσική συγκέντρωση της λακτόζης στον ορό γάλακτος είναι χαμηλή σε σύγκριση με τα παραδοσιακά υποστρώματα ζύμωσης. Το γεγονός αυτό παρουσιάζει δύο προκλήσεις: ίσως περιορίσει τη συγκέντρωση των προϊόντων που μπορεί να επιτευχθεί σε μερικές ζυμώσεις, έχοντας ως συνέπεια υψηλές δαπάνες ανάκτησης των προϊόντων, και επίσης αποκλείει τη μεταφορά του ορού γάλακτος πέρα από την περιοχή παραγωγής σε συγκεντρωμένες εγκαταστάσεις επεξεργασίας εκτός και αν ο ορός γάλακτος συμπυκνωθεί αρχικά με εξάτμιση ή αντίστροφη όσμωση.

Η ζύμωση θα έπρεπε να θεωρείται ως μια μέθοδος η οποία τροποποιεί τις ιδιότητες και τη λειτουργικότητα της λακτόζης του ορού γάλακτος. Η λακτόζη μπορεί να μεταβολιστεί από σχετικά λίγους μικροοργανισμούς, από τους οποίους η ζύμη *Kluyveromyces fragilis* είναι πιο ευρέως γνωστή. Όταν η λακτόζη υδρολυθεί, τα προϊόντα της λακτόζης μπορούν να ζυμωθούν ακόμη και από μικροοργανισμούς οι οποίοι είναι ανίκανοι να την χρησιμοποιήσουν χωρίς προγενέστερη υδρόλυσή της. Η βιομετατροπή της λακτόζης του ορού γάλακτος σε SCP (μονοκύτταρη πρωτεΐνη) ή αιθανόλη μειώνει περισσότερο από 75% το BOD παράγοντας εμπορεύσιμα προϊόντα, αλλά στις περισσότερες περιπτώσεις τα επακόλουθα απόβλητα δεν είναι έτοιμα για διάθεση.

Για να είναι επιθυμητές όλες οι προηγούμενες περιγραφόμενες ζυμώσεις, ως εναλλακτικές χρήσεις του ορού γάλακτος, ο αντιδραστήρας πρέπει να έχει υψηλή παραγωγικότητα και απόδοση ώστε η διαδικασία να είναι οικονομικά βιώσιμη. Εν τούτοις, πολλές ζυμώσεις περιορίζονται από τη χαμηλή συγκέντρωση του προϊόντος και τη χαμηλή παραγωγικότητα λόγω της ισχυρής παρεμπόδισης του προϊόντος. Για αυτό το λόγο έχουν αναπτυχθεί αντιδραστήρες ακινητοποιημένων κυττάρων για συνεχή ζύμωση οι οποίοι παρουσιάζουν υψηλή σταθερότητα για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα, υψηλή πυκνότητα κυττάρων, υψηλή παραγωγικότητα αλλά μικρή κυτταρική αύξηση έτσι ώστε ελαχιστοποιούνται οι απαιτήσεις σε θρεπτικά στοιχεία, και υψηλές αποδόσεις. Οι μεμβράνες ανακύκλωσης κυττάρων επίσης έχουν υψηλή

κυτταρική πυκνότητα και παραγωγικότητα αλλά συχνά εκδηλώνουν μακροπρόθεσμες λειτουργικές δυσκολίες λόγω της απαξίωσης της μεμβράνης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΑΝΑΕΡΟΒΙΑ ΧΩΝΕΥΣΗ ΟΡΟΥ ΓΑΛΑΚΤΟΣ

5.1 Εισαγωγή

Τα βιολογικά συστήματα επεξεργασίας, είτε αερόβια, αναερόβια, ή συνδυασμοί αυτών, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να επεξεργαστούν μια ευρεία ποικιλία υγρών αποβλήτων και είναι σε θέση να μειώσουν τα επίπεδα των ρύπων για να καλύψουν ακόμη και τις πιο αυστηρές απαιτήσεις. Εντούτοις, μια από τις πιο πολύ συνήθως εφαρμοσμένες μεθόδους, η διαδικασία ενεργοποιημένης ιλύς, είναι ακατάλληλη για την επεξεργασία πολύ υψηλής ισχύος αποβλήτων όπως ο ορός γάλακτος, λόγω των μεγάλων αναγκών σε ενέργεια για αερισμό και μίξη, οι οποίες οδηγούν σε υψηλές τρέχουσες δαπάνες. Αντίθετα, τα αναερόβια συστήματα έχουν πολύ χαμηλότερες τρέχουσες δαπάνες και παράγουν μεθάνιο, το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πηγή ενέργειας.

Παρά αυτήν την δυνατότητα, οι αναερόβιες διαδικασίες δεν έχουν ιδιαίτερα χρησιμοποιηθεί στη βιομηχανία, στο παρελθόν, κατά ένα μεγάλο μέρος εξαιτίας του γεγονότος ότι οι συμβατικά σχεδιασμένες δεξαμενές ή χωνευτές παρουσιάζουν σχετικά αργούς ρυθμούς επεξεργασίας και πάσχουν από χαμηλή σταθερότητα εκτός εάν τα συστήματα είναι σχεδιασμένα για να εξισορροπούν. Αυτά τα συστήματα όμως, είτε απαιτούν μεγάλες περιοχές εδάφους, είτε μεγάλους χωνευτές και, έτσι, έχουν αρκετά υψηλότερες πάγιες δαπάνες έναντι των αερόβιων διαδικασιών. Επιπλέον, οι δεξαμενές έχουν προβλήματα μυρωδιάς και προσφέρουν λίγη πρακτική δυνατότητα ανάκτησης του αερίου μεθανίου. Από τη δεκαετία του '70 έχουν αναπτυχθεί νέες τεχνολογίες χωνευτών που επιτρέπουν να διατηρείται πολύ υψηλότερη συγκέντρωση βιομάζας στο χωνευτή, δίνοντας το πλεονέκτημα για βελτιωμένους ρυθμούς επεξεργασίας, αποδοτικότητας, και έλεγχο της διαδικασίας (Barford *et al.*, 1986).

Η αναερόβια χώνευση του ορού γάλακτος έχει ερευνηθεί από διάφορους ερευνητές. Σε αυτές τις δοκιμές υιοθετήθηκε μια ευρεία ποικιλία χωνευτών και επιτεύχθηκε μείωση 70-95% στο COD ή BOD (για φορτίο 5-15 kg COD m⁻³) (Mawson, 1994).

5.2 Αναερόβια Χώνευση

Η αναερόβια χώνευση επέρχεται από μια συνεργασία αλληλοεξαρτώμενων και συμβιωτικών πληθυσμών ετεροτροφικών μικροοργανισμών, οι οποίοι είναι σε θέση να χρησιμοποιούν ένα φάσμα διάφορων υποστρωμάτων ελλείψει οξυγόνου, για τη σύνθεση νέων κυτταρικών υλικών και την παραγωγή διάφορων τελικών προϊόντων και μπορεί να υιοθετηθεί ως μια πρώτη βιολογική διαδικασία επεξεργασίας απαραίτητη για τη μερική σταθεροποίηση γεωργικών αποβλήτων και αποβλήτων από την επεξεργασία τροφίμων (όπως ο ορός γάλακτος) πριν από τη χρησιμοποίηση ή τη διάθεση, καθώς επίσης και για την παραγωγή βιοαερίου (Ghaly, 1996). Η σταθεροποίηση των αποβλήτων στην αναερόβια χώνευση, επιτυγχάνεται όταν παράγεται μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα. Το αέριο μεθάνιο είναι άκρως αδιάλυτο και η απομάκρυνσή του από το διάλυμα αντιπροσωπεύει την πραγματική σταθεροποίηση των αποβλήτων.

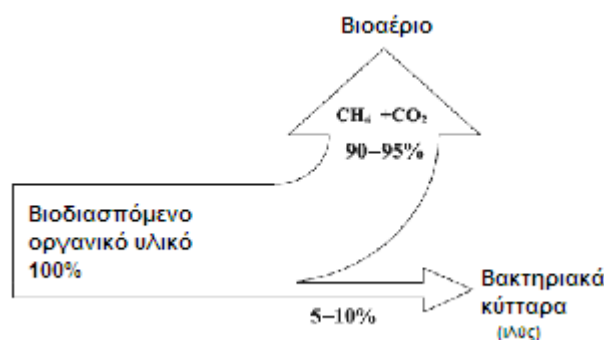
5.2.1 Μικροβιολογική ανάλυση της διεργασίας

Η αναερόβια διαδικασία αποδόμησης μπορεί να χωριστεί σε τρεις φάσεις. Η πρώτη φάση “υδρόλυση”, περιλαμβάνει τον μετασχηματισμό, με τη μεσολάβηση ενζύμων, ενώσεων υψηλής μοριακής μάζας σε ενώσεις κατάλληλες για χρήση ως πηγές ενέργειας και κυτταρικού άνθρακα. Η δεύτερη ή φάση της οξεογένεσης, “acidogenesis”, οδηγεί στην παραγωγή ενδιάμεσων προϊόντων, με βακτηριακή μετατροπή των ενώσεων που προκύπτουν από το πρώτο στάδιο, στα οποία υπερσχύουν τα πτητικά οργανικά οξέα (κυρίως οξικό οξύ) και η τρίτη, ή φάση της μεθανογένεσης, “methanogenesis”, οδηγεί στη μετατροπή αυτών των ενδιάμεσων ενώσεων σε σταθερά τελικά προϊόντα, κυρίως μεθάνιο και CO₂ (van der Berg, 1982).

Η δεύτερη φάση είναι διαφορετική από τη τρίτη όσον αφορά τις βακτηριακές ποικιλίες, το ποσοστό πέψης, τις περιβαλλοντικές απαιτήσεις, τη διαδικασία αποδόμησης και τα προϊόντα (Ke *et al.*, 2005; Ghaly, 1996). Η ομάδα των μικροοργανισμών της δεύτερης φάσης περιγράφεται ως μη-μεθανογενή “non methanogenic” ή οξυγενή “acidogens” ή σχηματιστές οξέων “acid formers”. Ανάμεσα στα μη-μεθανογενή βακτήρια, που έχουν απομονωθεί από αναερόβιους χωνευτές είναι τα *Clostridium* spp., *Peptococcus anaerobus*, *Lactobacillus*, *Staphylococcus* και *Escherichia coli* (Γκέκας και Μπαλτά, 2005).

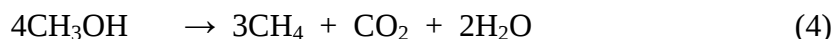
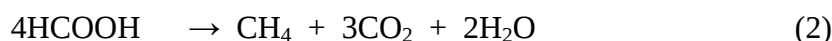
Τα βακτήρια που είναι υπεύθυνα για τη μετατροπή του υδρογόνου και του οξικού οξέος σε μεθάνιο και CO_2 είναι καθαρά αναερόβια και καλούνται μεθανογενή “methanogenic” ή σχηματιστές μεθανίου. Στα βασικά είδη μικροοργανισμών που έχουν ταυτοποιηθεί σε αναερόβιους χώνευτές και είναι παρόμοιοι με εκείνους, που έχουν βρεθεί στα στομάχια μηρυκαστικών ζώων και σε οργανικά ιζήματα, προερχόμενα από λίμνες και ποταμούς, περιλαμβάνονται τα ραβδοειδή (*Methanobacterium*, *Methanobacillus*) και τα σφαιρικά (*Methanococcus*, *Methanosarcina*) (Γκέκας και Μπαλτά, 2005).

Σύμφωνα με το σχήμα 5.1, η διαδικασία μεθανογένεσης μετατρέπει περίπου το 90% της υδρολυμένης οργανικής ουσίας σε βιοαέριο.



Σχήμα 5.1: Αναερόβια χώνευση οργανικού υλικού [Audic *et al*, 2003].

Είναι σημαντικό να τονιστεί ότι, τα βακτήρια μεθανίου χρησιμοποιούν έναν περιορισμένο αριθμό υποστρωμάτων για το σχηματισμό μεθανίου. Σήμερα είναι γνωστό ότι τα μεθανογενή χρησιμοποιούν τα παρακάτω υποστρώματα: $\text{CO}_2 + \text{H}_2$, μυρμηκικό οξύ, οξικό οξύ, μεθανόλη, μεθυλαμίνες και CO_2 . Τυπικές αντιδράσεις μετατροπής με παραγωγή ενέργειας, που αφορούν αυτές τις ενώσεις είναι οι ακόλουθες (Γκέκας και Μπαλτά, 2005):



Οι δυο κύριες διαδρομές που περιλαμβάνονται στο σχηματισμό μεθανίου είναι η μετατροπή του υδρογόνου και του CO_2 σε μεθάνιο και νερό (αντίδραση 1) και η μετατροπή του οξικού σε μεθάνιο και CO_2 (αντίδραση 3). Τα μεθανογενή είναι ικανά να χρησιμοποιούν το υδρογόνο που παράγεται από τα οξυγενή εξαιτίας της επαρκούς υδρογενάσης που διαθέτουν. Στην πραγματικότητα, τα μεθανογενή βακτήρια απομακρύνουν τις ενώσεις που θα παρεμπόδιζαν την ανάπτυξη των οξυγενών (Γκέκας και Μπαλτά, 2005).

5.2.2 Έλεγχος αναερόβιας χώνευσης

Η διαδικασία αναερόβιας χώνευσης επηρεάζεται σημαντικά από τις λειτουργικές συνθήκες. Δεδομένου ότι η διαδικασία περιλαμβάνει το σχηματισμό πτητικών οξέων, είναι σημαντικό ο ρυθμός αντίδρασης, ο οποίος επηρεάζεται από το ρυθμό φόρτωσης και την ισχύ των αποβλήτων, να είναι τέτοιος ώστε να μην υπάρχει συσσώρευση οξέων, η οποία θα οδηγούσε σε αποτυχία του χωνευτή. Η θερμοκρασία και το pH είναι άλλες σημαντικές μεταβλητές (Rajeshwari, 2000).

Οξυγόνο: Για να διατηρηθεί ένα αναερόβιο σύστημα επεξεργασίας, το οποίο θα σταθεροποιήσει επαρκώς ένα οργανικό απόβλητο, τα μη μεθανογενή και τα μεθανογενή βακτήρια πρέπει να βρίσκονται σε μια κατάσταση δυναμικής ισορροπίας. Για να επιτευχθεί και να διατηρηθεί μια τέτοια κατάσταση, τα περιεχόμενα του αντιδραστήρα πρέπει να στερούνται διαλυμένου οξυγόνου και να είναι ελεύθερα από απαγορευτικές συγκεντρώσεις συστατικών όπως είναι τα βαρέα μέταλλα και τα θειικά (Γκέκας και Μπαλτά, 2005).

Θερμοκρασία: Η αναερόβια χώνευση επηρεάζεται σημαντικά από τη θερμοκρασία και μπορεί να ομαδοποιηθεί βασισμένη στη θερμοκρασία ως: ψυχρόφιλη ($0-20^\circ\text{C}$), μεσόφιλη ($20-42^\circ\text{C}$) και θερμόφιλη ($42-75^\circ\text{C}$). Τα αναερόβια βακτήρια αντιστέκονται καλά στις αλλαγές της θερμοκρασίας. Στο μεσόφιλο εύρος, η βακτηριακή δραστηριότητα και η αύξηση μειώνονται κατά 50% για κάθε 10°C πτώση. Κατά συνέπεια, για έναν δεδομένο βαθμό αποδόμησης, όσο χαμηλότερη η θερμοκρασία, τόσο μεγαλύτερος είναι ο χρόνος αποδόμησης. Η επίδραση της θερμοκρασίας στη διαδικασία της οξεογένεσης δεν είναι πολύ σημαντική, δεδομένου ότι μεταξύ του μικτού πληθυσμού υπάρχουν πάντα μερικά βακτήρια που έχουν το βέλτιστό τους μέσα στο σχετικό εύρος. Η διαδικασία της μεθανογένεσης μπορεί να

πραγματοποιηθεί μόνο από ορισμένους μικροοργανισμούς, επομένως, είναι πιο ευαίσθητη στη μεταβολή της θερμοκρασίας (Ke *et al.*, 2005).

pH: Οι αναερόβιες αντιδράσεις είναι επίσης ιδιαίτερα εξαρτημένες από το pH. Το βέλτιστο εύρος pH για τα βακτήρια τα οποία παράγουν μεθάνιο είναι 6,8–7,2 ενώ για τα βακτήρια τα οποία σχηματίζουν οξέα, ένα περισσότερο όξινο pH είναι επιθυμητό. Το pH του συμβατικού αναερόβιου συστήματος διατηρείται χαρακτηριστικά μεταξύ των μεθανογενετικών ορίων για να αποτραπεί η υπεροχή των βακτηρίων σχηματισμού οξέος, τα οποία μπορούν να προκαλέσουν τη συσσώρευση λιπαρών πτητικών οξέων. Σε ένα διφασικό αναερόβιο σύστημα αποδόμησης, κάθε στάδιο μπορεί να χρησιμοποιήσει διαφορετική τιμή pH έτσι ώστε οι διαδικασίες να προχωρούν στις βέλτιστες συνθήκες, αντίστοιχα (Ke *et al.*, 2005).

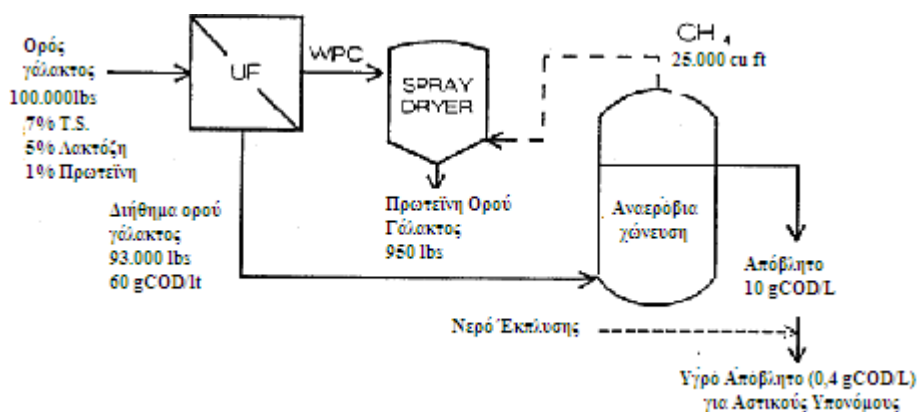
5.3 Παραγωγή Μεθανίου

Η μικροβιακή παραγωγή μεθανίου από ορό γάλακτος προσφέρει τα σημαντικότερα οφέλη μιας αποδοτικής διαδικασίας επεξεργασίας αποβλήτων σε συνδυασμό με την παραγωγή μιας πηγής ενέργειας η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί “on site”. Η ζύμωση μεθανίου, ή η αναερόβια χώνευση, απαιτεί περιορισμένη εισαγωγή ενέργειας και θρεπτικών ουσιών και παράγει πολύ λίγη ιλύς για τελική διάθεση σε σύγκριση με τις συμβατικές αερόβιες διαδικασίες επεξεργασίας (Mawson, 2003).

Η παραγωγή μεθανίου μέσω της αναερόβιας ζύμωσης ορού γάλακτος μπορεί να αντιπροσωπεύσει μια σημαντική πηγή ενέργειας ως καύσιμο ή για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας: θεωρητικά, 1Kg λακτόζης παράγει 0,75m³ βιοαερίου το οποίο περιέχει περίπου 50% vol/vol μεθανίου. Για τον αποπρωτεϊνομένο ορό γάλακτος η θεωρητική απόδοση είναι περίπου 20,7m³ μεθανίου/m³ (ισοδύναμο με 18,6 λίτρα καύσιμα πετρελαίου). Παρά τις πολυάριθμες μελέτες που παρουσιάζουν την τεχνική επιτευξιμότητα, η παραγωγή μεθανίου δεν είναι μια πολύ επιθυμητή χρήση του τυρογάλακτος γιατί για να φθάσει σε αυτές τις θεωρητικές αποδόσεις είναι υποχρεωτικό να υπερνικηθούν μερικά συνηθισμένα προβλήματα της αναερόβιας χώνευσης: η διαδικασία είναι αργή στην έναρξη της λειτουργίας, απαιτείται μακροχρόνιος χρόνος παραμονής, έχει ασταθής απόδοση και παράγονται υγρά απόβλητα υψηλού BOD κατά τη διάρκεια της ζύμωσης (Audic *et al.*, 2003).

Πολλά από τα βακτήρια τα οποία εμπλέκονται στη διαδικασία, όπως προαναφέρθηκε αυξάνονται αργά, απαιτώντας κατά συνέπεια μεγάλο χρόνο διατήρησης των στερεών στο χωνευτή. Αφ' ετέρου, η ανάγκη επεξεργασίας μεγάλων όγκων αποβλήτου σε οικονομικού μεγέθους δοχεία απαιτεί έναν σύντομο υδραυλικό χρόνο διατήρησης. Τα σημαντικότερα παραδείγματα τέτοιων διαδικασιών υψηλού ρυθμού χώνευσης είναι οι αναερόβιοι χωνευτές επαφής, τα αναερόβια φίλτρα, η διεργασία UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket- Αναερόβιο Στρώμα Ιλύος με Ανοδική Ροή), οι χωνευτές ρευστοποιημένης ή σταθερής κλίνης, και οι υβριδικοί αντιδραστήρες που συνδυάζουν χαρακτηριστικά γνωρίσματα των προηγούμενων τύπων, οι οποίες περιγράφονται σε πολλές εργασίες (Mawson, 1994).

Αν και οι σημαντικότερες διαμορφώσεις χωνευτών που αναφέρθηκαν ανωτέρω έχουν αξιολογηθεί σε διάφορες κλίμακες, δεν είναι σαφές εάν οποιοσδήποτε τύπος θα έπρεπε να προτιμηθεί από τους άλλους. Ρυθμοί φόρτωσης μέχρι $30 \text{ kg COD m}^{-3} \text{ day}^{-1}$ έχουν επεξεργαστεί επιτυχώς με αποδοτικότητες αφαίρεσης COD μεγαλύτερες από 95%. Στοιχεία για μεγαλύτερης κλίμακας εγκαταστάσεις είναι σπάνια αλλά εμφανίζουν ρυθμό φόρτωσης μέχρι $10 \text{ kg COD m}^{-3} \text{ day}^{-1}$ και μειώσεις COD μέχρι 90%. Συνήθως λαμβάνεται μια απόδοση $35\text{--}38 \text{ m}^3$ αερίου με περιεκτικότητα σε μεθάνιο 60–62% ανά m^3 επεξεργαζόμενου ορού γάλακτος. Οι εγκαταστάσεις Tírau, που χρησιμοποιούν μια αναερόβια διαδικασία επαφής (26.000 m^3), παράγουν 26.000 m^3 βιοαερίου ανά ημέρα με περιεκτικότητα σε μεθάνιο 60–65% η οποία αντιστοιχεί σε μια αποδοτικότητα αφαίρεσης COD περίπου 80%. Οι εγκαταστάσεις Ballineen κατέχουν δύο 1.500 m^3 αντιδραστήρες, οι οποίοι λειτουργούν στα $20 \text{ kg COD m}^{-3} \text{ day}^{-1}$, και επιτυγχάνουν μείωση COD 85% (Mawson, 1994).



Σχήμα 5.2: Παραγωγή μεθανίου από διήθημα ορού γάλακτος [Yang, 1989].

Οι περισσότεροι χωνευτές λειτουργούν σε περίπου 35°C (μεσόφιλη λειτουργία) και θερμαίνονται από καυτό νερό που ανακτάται από μηχανές αερίου ή από άλλες πηγές στον τόπο επεξεργασίας αλλά η θερμοφιλη λειτουργία είναι επίσης δυνατή (Mawson, 1994). Το σχήμα 5.2 παρουσιάζει μια εγκατάσταση επεξεργασίας ορού γάλακτος παραγωγής μεθανίου από διήθημα ορού γάλακτος (Yang, 1989).

5.3.1 Λειτουργικά Προβλήματα

Παρά την πολύ υψηλή βιοδιασπασιμότητά του (περίπου 90%), ο ακατέργαστος ορός γάλακτος είναι ένα αρκετά προβληματικό αναερόβιο υπόστρωμα εξαιτίας: της έλλειψης αλκαλικότητας διττανθρακικών αλάτων, η οποία καθιστά απαραίτητη την προσθήκη διττανθρακικού άλατος, ανθρακικού άλατος ή κάποιο συμπλήρωμα υδροξειδίου, της μεγάλης συγκέντρωσης COD, της τάσης να οξινίζει το περιβάλλον πολύ γρήγορα, της δυσκολίας που παρουσιάζει η βιομάζα να κοκκοποιηθεί και της τάσης να διαμορφώνει ένα ιξώδες πολυμερές υλικό, πιθανόν βακτηριακής προέλευσης, μειώνοντας σοβαρά την ικανότητα εγκατάστασης, η οποία μπορεί να προκαλέσει απώλεια βιομάζας (Wildenauer & Winter, 1985; Malaspina *et al.*, 1996).

Για να αποφευχθεί η αποτυχία της αναερόβια διαδικασίας απαιτείται συμπληρωματική αλκαλικότητα (Lo & Liao, 1986; Wildenauer & Winter, 1985) η οποία όμως μπορεί να ελαχιστοποιηθεί με τη χρησιμοποίηση λειτουργικών συνθηκών που κατευθύνονται στη λήψη καλύτερης αποδοτικότητας της επεξεργασίας, όπως η χρησιμοποίηση υψηλότερων υδραυλικών χρόνων ή διάλυση του αποβλήτου (Kalyuzhnyi *et al.*, 1997; Yan *et al.*, 1988; Kato *et al.*, 1994).

Η έλλειψη αλκαλικότητας μπορεί να ελαχιστοποιηθεί επίσης, με τη χρησιμοποίηση συγκέντρωσης ορού γάλακτος χαμηλότερης από αυτής στη φύση σύμφωνα με τα αποτελέσματα των Yan *et al.* (1988) σε αντιδραστήρες UASB. Οι Kato *et al.* (1994) επίσης μελέτησαν αυτήν τη μεταβλητή, εντούτοις για συστήματα με συγκεντρώσεις μικρότερες από 1.000 mg COD/l. Μια άλλη εναλλακτική λύση είναι να χρησιμοποιηθεί ανακύκλωση υγρής φάσης, που επιτρέπει την προσθήκη αλκαλικότητας και τη διάλυση του αποβλήτου ή ο διαχωρισμός των φάσεων της οξεογένεσης και της μεθανογένεσης (Malaspina *et al.*, 1996).

Άλλα λειτουργικά προβλήματα περιλαμβάνουν: μεταβολές του pH, μυρωδιά και επιβλαβή επίδραση του λίπους και του ασβεστίου. Ειδικότερα τα συστήματα UASB εμφανίζουν ευαισθησία στο pH, σε μεταβολές των φορτίων, και σε υψηλές

συγκεντρώσεις λίπους και ασβεστίου, οι οποίες θεωρούνται ότι διαταράσσουν την σταθερότητα της ιλύς ή το σχηματισμό κόκκων ιλύς (Mawson, 1994).

Ως εκ τούτου, η μεταχείριση του ορού γάλακτος στους αναερόβιους αντιδραστήρες απαιτεί προσοχή, λόγω των δυσκολιών να διατηρηθεί η σταθερότητα της λειτουργίας (Malaspina *et al.*, 1996). Οι Lo & Liao (1986) παρατήρησαν ότι ο αναερόβιος περιστρεφόμενος βιολογικός αντιδραστήρας επαφής δεν θα μπορούσε να στηρίξει μια σταθερή λειτουργία σε υδραυλικούς χρόνους διατήρησης (HRT) πιο σύντομους από 5 ημέρες. Ομοίως, ένας ελάχιστος HRT 5 ημερών απαιτήθηκε σε έναν αντιδραστήρα σταθερής κλίνης ελεγχόμενου pH (Wildenauer & Winter, 1985). Οι Yan *et al.*, το 1989 ανέφεραν ότι συγκεντρώσεις ορού γάλακτος μεταξύ 25 και 30gCOD/I ήταν βέλτιστες σε HRT 5 ημερών για τη σταθερή λειτουργία ενός UASB αντιδραστήρα, ενώ σε εισρέουσα συγκέντρωση 38,1gCOD/I, παρατηρήθηκε αστάθεια του αντιδραστήρα. Αυτή η αστάθεια ερμηνεύθηκε από τους συντάκτες ως συσσώρευση πτητικών λιπαρών οξέων (VFA) στο οξεογενετικό στάδιο πέρα από την αφομοιωτική ικανότητα του σταδίου μεθανογένεσης. Παρόμοια συμπεράσματα αναφέρθηκαν επίσης νωρίτερα από τους Switzenbaum & Danskin (1982) με τη χρήση ενός αντιδραστήρα διογκωμένης κλίνης. Στην περίπτωση του DUHR ο οποίος επεξεργάζεται ακατέργαστο ορό γάλακτος, δεν απαιτείται καμία εξωτερική αλκαλικότητα για να διατηρηθεί σταθερή η λειτουργία του συστήματος κάτω από οργανικούς ρυθμούς φόρτωσης (OLR) περίπου 10gCOD/l-ημέρα αλλά για HRT περίπου 7 ημέρες (Kalyuzhnyi *et al.*, 1997).

5.3.2 Λειτουργικά Χαρακτηριστικά Διαδικασιών Αναερόβιας Χώνευσης

Η αναερόβια χώνευση του ορού γάλακτος έχει ερευνηθεί από πολλούς ερευνητές. Η αποδοτικότητα της επεξεργασίας επηρεάζεται κυρίως από τον **τύπο του αντιδραστήρα** και την **ισχύ των αποβλήτων**. Οι Barford *et al.* (1986) αναφέρουν μέγιστη φόρτωση 16,1 Kg COD/m³ & ημέρα με αποδοτικότητες απομάκρυνσης αδιάλυτου COD μεγαλύτερες από 99%. Σε πειράματα με έναν αεριοθούμενου βρόχου βιολογικό αντιδραστήρα μεμβρανών, οι Farizoglu *et al.* (2004) επέτυχαν αποδοτικότητα επεξεργασίας 97% για φορτία 22,2 Kg CODm⁻³ανά ημέρα. Οι Mockaitis *et al.* (2006) με τη χρήση ενός αναδευόμενου δοχείου διαλείποντος έργου αντιδραστήρα και οργανικά φορτία 0,6 έως 4,8 mg COD/L & ημέρα κατάφεραν αφαίρεση COD επάνω από 90%.

Πίνακας 5.1: Στοιχεία απόδοσης διαφορετικών τύπων αναερόβιων αντιδραστήρων για την επεξεργασία ορού γάλακτος και γαλακτοκομικών απόβλητων [Ke *et al.*, 2005].

Reactor type	Inlet COD (g/l)	HRT (days)	OLR (kg COD/m ³ .d)	COD removal (%)	Reference
UASB	5–77	2.3–11.6	1–28.5	95–99	Kalyuzhnyi <i>et al.</i> (1997)
UASB	47–55	5.4–6.8	7–9.5	90–94	Kalyuzhnyi <i>et al.</i> (1997)
UASB	16–50	3.3–12.8	1–6.7	90–95	Kalyuzhnyi <i>et al.</i> (1997)
UASB (dairy)	2.05	1.7 h	31	90	Gutierrez <i>et al.</i> (1991)
UASB	11	1.5	7.1	94	Schorder <i>et al.</i> (1989)
UASB	5–28.7	5	0.9–6	97–99	Yan <i>et al.</i> (1989)
UFFLR	79	5	14	95	Wildenauer <i>et al.</i> (1985)
DSFFR	13	5	2.6	88	de Haast <i>et al.</i> (1985)
FBR	7	0.4	7.7	90	Boening <i>et al.</i> (1982)
FBR	0.8–10	0.1–0.4	6–40	63–87	Denac <i>et al.</i> (1988)
AAFEB	5–15	0.6–0.7	8.2–22	61–92	Switzenbaum <i>et al.</i> (1982)
AnRBC	64	5	10.2	76	Lo <i>et al.</i> (1986)
SDFA	69.8	–	16.1	99	Barford <i>et al.</i> (1986)
DUHR (TPAD)	68	7	10	97	Malaspina <i>et al.</i> (1995)
TPAD	–	–	10	98	Malaspina <i>et al.</i> (1996)
TPAD	–	–	0.97–2.82	91–97	Strydom <i>et al.</i> (1997)
TPAD	–	2	5	90	Ince (1998)

UFFLR: upflow fixed film loop reactor; DSFFR: downflow stationary fixed film reactor; FBR: fluidised bed reactor; AAFEB: anaerobic attached – film expanded – bed reactor; AnRBC: anaerobic rotating biological contact reactor; SDFA: semicontinuous digester with flocculant addition; DUHR: downflow upflow hybrid reactor; TPAD: two phase anaerobic digester.

Στοιχεία απόδοσης διαφόρων τύπων αναερόβιων αντιδραστήρων για την επεξεργασία ορού γάλακτος και γαλακτοκομικών απόβλητων δίνονται επίσης στον πίνακα 5.1 (Ke *et al.*, 2005). Ο πίνακας 5.1 απαριθμεί τις κύριες συνθήκες που μελετώνται και τα αποτελέσματα που επιτυγχάνονται σε εργαστηριακή και πειραματική κλίμακα διάφορων τύπων αντιδραστήρων, που λειτουργούν σε μια ή δύο φάσεις, με ή χωρίς ανακύκλωση της υγρής φάσης, που χρησιμοποιούνται στην αναερόβια επεξεργασία ακατέργαστου ή αραιωμένου ορού γάλακτος. Κατ' αυτό τον τρόπο, φαίνεται ότι παρά τις πολυάριθμες έρευνες, πολλά θέματα χρειάζονται ακόμα περαιτέρω έρευνα, ειδικά σχετικά με τη λειτουργία του αντιδραστήρα, δεδομένου ότι ένα μεγάλο μέρος των δοκιμών έχει εκτελεσθεί σε συνεχείς αντιδραστήρες (συνήθως UASB). Η χρήση αντιδραστήρων διαλείποντος έργου δεν είναι συχνή (Ratusznei, 2003).

Η κύρια δυνατότητα πραγματοποίησης της διαδικασίας UASB (35°C) για αναερόβια επεξεργασία υψηλής ισχύς (μέχρι 77g COD/l) απόβλητων ορού γάλακτος σύμφωνα με τους Kalyuzhnyi *et al.* (1997) έχει καταδειχθεί μέχρι ρυθμό οργανικού

φορτίου (OLR) 28,5g/l-day με αποδοτικότητες επεξεργασίας υψηλότερες από 95 και 90% βάσει του διαλυμένου και συνολικού COD των αποβλήτων, αντίστοιχα.

Οι Yan *et al.* (1988) προτείνουν τις ακόλουθες λειτουργικές συνθήκες για τους αντιδραστήρες UASB:

(1) Σε ένα HRT 5 ημερών, η εισρέουσα συγκέντρωση πρέπει να είναι χαμηλότερη από 38,1g COD/λίτρο

(2) Εάν η εισρέουσα συγκέντρωση υπερβαίνει τα 41,1g COD/λίτρο, ο αντιδραστήρας πρέπει να χρησιμοποιηθεί σε HRTs μεγαλύτερους από 10 ημέρες.

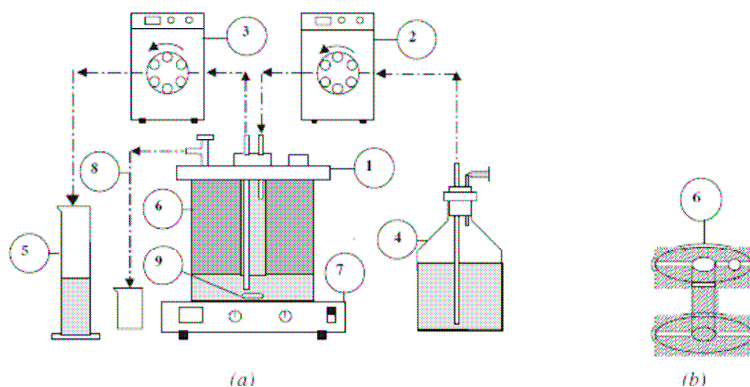
(3) Εάν η εισρέουσα συγκέντρωση είναι λιγότερο από 20,5g COD/λίτρο, ο αντιδραστήρας θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί σε HRTs μικρότερους από 5 ημέρες.

Οι Switzenbaum και Danskin (1982) χρησιμοποιώντας έναν προσαρτημένου υμένα διογκωμένης κλίνης αντιδραστήρα (AAFEB) σε αραιωμένο ορό γάλακτος πέτυχαν 90% μείωση του COD με όγκο φορτίου 14 Kg COD/m³ & ημέρα. Η διαδικασία AAFEB αποτελείται από μια στήλη με αδρανή μόρια μεγέθους κόκκων άμμου τα οποία εξαπλώνονται μέσα στη στήλη με την ανοδική ροή των αποβλήτων.

Διάφορα είδη αναερόβιων χωνευτών που ενσωματώνουν ανακύκλωση κυττάρων ή ακινητοποίηση κυττάρων έχουν μελετηθεί και έχουν κατασκευαστεί αρκετά μεγάλης κλίμακας εγκαταστάσεις. Ρυθμοί φόρτωσης μέχρι 30kg COD/m³ ανά ημέρα έχουν επεξεργαστεί επιτυχώς, με αποδοτικότητες αφαίρεσης COD μεγαλύτερες από 95% (Mawson, 1994). Η σταθερότητα της διαδικασίας μπορεί να επηρεαστεί από την παρουσία και το είδος της υποστήριξης, όπως παρουσιάζεται στην εργασία των Patel *et al.* (1999) οι οποίοι χρησιμοποίησαν διάφορους τύπους αδρανών υλικών υποστήριξης όπως ξυλάνθρακα, αμμοχάλικο, κομμάτια τούβλου, ελαφρόπετρα και κομμάτια PVC για τη μεταχείριση ορού γάλακτος σε ανοδικής ροής αναερόβιους αντιδραστήρες.

Οι Ratusznei *et al.* (2003) μελέτησαν την εφαρμογή της αναερόβιας επεξεργασίας ορού γάλακτος σε έναν αναδεδυόμενο διαδοχικών δόσεων αντιδραστήρα (SBR) που περιέχει βιομάζα ακινητοποιημένη σε αφρό πολυουρεθάνης (σχήμα 5.3). Η ανάλυση του αποτελέσματος που επιτεύχθηκε σε αυτήν την έρευνα επέτρεψε να εξαχθούν τα ακόλουθα συμπεράσματα: (α) ο αντιδραστήρας λειτούργησε σε σταθερές συνθήκες χρησιμοποιώντας έναν κύκλο οκτώ ωρών και ανάδευση 200 περιστροφές/λεπτό στους 30°C επεξεργάζοντας ορό γάλακτος σε συγκεντρώσεις από 500 έως 4.000mg/L, οι

οποίες αντιστοιχούν σε ογκομετρικά οργανικά φορτία από 0,81 έως 5,7g COD/L.d, τιμές μεταξύ εκείνων που αντιμετωπίζονται συνήθως στη βιβλιογραφία (β) η σταθερότητα της διαδικασίας εξαρτάται έντονα από τη στρατηγική συμπλήρωσης της αλκαλικότητας καθώς επίσης και από τη μηχανική ανάδευση, που απαιτεί αρχική συμπλήρωση 20–30% σε σχέση με το COD ($\text{mgNaHCO}_3/\text{mgCOD}$), κάνοντας δυνατή μια μείωση κάτω από 10% διατηρώντας υψηλή αποδοτικότητα και σταθερότητα (γ) Το σύστημα επέτυχε υψηλή αποδοτικότητα αφαίρεσης οργανικής ουσίας περίπου 96% με συγκέντρωση αποβλήτων κατώτερη από 160mgCOD/L γιατί τα μη διηθημένα δείγματα, λαμβάνοντας υπόψη όλες τις συγκεντρώσεις ορού γάλακτος που μελετήθηκαν.



(α) 1- αντιδραστήρας, 2- αντλία τροφοδοσίας, 3- αντλία εκκένωσης, 4- δεξαμενή που περιέχει ορό γάλακτος, 5- απόβλητα αποχέτευσης, 6- καλάθι που περιέχει ακινητοποιημένη βιομάζα, 7- μαγνητικός αναδευτήρας, 8- έξοδος αερίου, 9 – ράβδος ανάδευσης και (β) καλάθι λεπτομερώς

Σχήμα 5.3 Σχέδιο αναερόβιου αντιδραστήρα διαλείποντος έργου [Ratusznei *et al.*, 2000].

Οι περισσότερες μελέτες διαπραγματεύονται με διαλυμένο (ή αποπρωτεϊνωμένο) ορό γάλακτος, ο οποίος είναι πιο απλός στην επεξεργασία, καθώς όταν αδιάλυτος ορός γάλακτος επεξεργάζεται απευθείας στους αναερόβιους αντιδραστήρες, εμφανίζονται προβλήματα σταθερότητας. Γι' αυτό, χρησιμοποιούνται μεγαλύτεροι υδραυλικοί χρόνοι διατήρησης (HRT), 5-20 ημέρες (Erguder, *et al.*, 2001).

5.3.3 Διφασική αναερόβια χώνευση

Η συμβατική αναερόβια χώνευση εκτελείται σε έναν ενιαίο αντιδραστήρα όπου η οξεογένεση και η μεθανογένεση λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα. Στα διφασικά

συστήματα, οι φάσεις οξεογένεσης και μεθανογένεσης διεξάγονται σε χωριστά δοχεία ή διαχωρίζονται μέσα στον ίδιο αντιδραστήρα. Η διφασική αναερόβια χώνευση κατέστησε δυνατό οι φάσεις αυτές να εκτελούνται σε καλύτερες περιβαλλοντικές συνθήκες και παραμέτρους λειτουργίας. Η εισαγωγή μιας οξεογενετικής φάσης προστατεύει τα αργά αναπτυσσόμενα μεθανογενή, κυρίως παρόντα στον δεύτερης φάσης αντιδραστήρα, από πιθανές τοξίνες ή ανασταλτικούς παράγοντες και τους εξασφαλίζει ένα ομοιόμορφο απόθεμα τροφοδοσίας (Ke *et al.*, 2005).

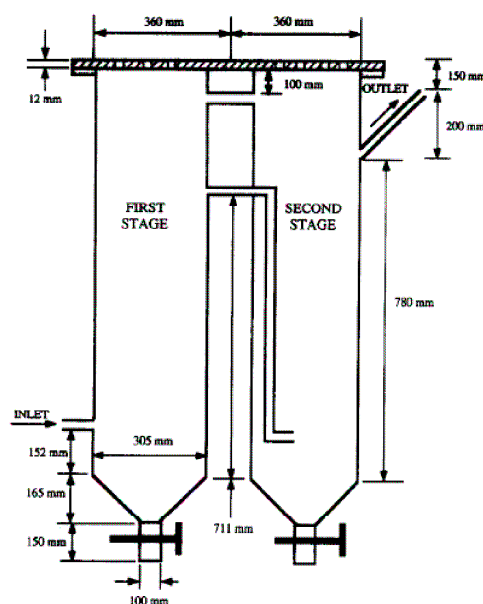
Αν και η ανωτερότητα των δύο σταδίων αναερόβια επεξεργασία έναντι της συμβατικής επεξεργασίας ενός σταδίου, όσον αφορά την μειωμένη εκπομπή πτητικών λιπαρών οξέων (VFA), επίτευξη μεγαλύτερων οργανικών φορτίων κ.λ.π., έχει περιγραφεί από πολλούς συγγραφείς, έχει χρησιμοποιηθεί για την αναερόβια επεξεργασία ορού γάλακτος σε πολύ λίγες μελέτες (Erguder, *et al.*, 2001; Ke *et al.*, 2005). Μερικές περιπτώσεις διφασικών συστημάτων παρατίθενται στη συνέχεια.

Οι Malaspina *et al.* (1995) ερεύνησαν τον αποκαλούμενο καθοδικής-ανοδικής ροής υβριδικό αντιδραστήρα (DUHR). Ο αντιδραστήρας έφτασε σε τιμές περίπου 10.000 mg COD/l & ημέρα με μείωση του COD 98%.

Για την επεξεργασία αδιάλυτου ορού γάλακτος έχει χρησιμοποιηθεί η διεργασία ρευστοποιημένης κλίνης δύο σταδίων από τους Wildenauer & Winter, 1985. Ο πρώτος αντιδραστήρας χρησιμοποιήθηκε σε υδραυλικό χρόνο παραμονής 1,6 ημερών και επετεύχθη απομάκρυνση COD 74%. Στο δεύτερο αντιδραστήρα ο υδραυλικός χρόνος παραμονής ήταν 3,6 ημέρες και η συνολική αφαίρεση COD προχώρησε στο 94%. Το συνολικό φορτίο COD ήταν 10,5 kg/m³ ανά ημέρα

Ο Ghaly (1996) ερεύνησε την απόδοση ενός διφασικού αναερόβιου χωνευτή δύο σταδίων όγκου λειτουργίας 155 λίτρων όπου χρησιμοποιήθηκε όξινο ορός γάλακτος (σχήμα 5.4). Ερευνήθηκε η επίδραση ελέγχου του pH του σταδίου της μεθανογένεσης στο ρυθμό παραγωγής βιοαερίου και στην πιθανή μείωση της ρύπανσης. Ο χωνευτής σχεδιάστηκε για να ενεργήσει ως ένας διαχωριστής υγρών-στερεών, προκειμένου να μεγιστοποιηθεί η μικροβιακή μάζα στον αντιδραστήρα, και λειτούργησε σε τρεις διαφορετικούς χρόνους υδραυλικής παραμονής (10, 15 και 20 μέρες) και δυο τιμές θερμοκρασιών (25 και 35°C). Συμπεριφέρθηκε ως μονοφασικός αντιδραστήρας όταν το pH δεν ελέγχθηκε (παρόμοιες τιμές pH στους θαλάμους εισαγωγής και εξόδου) και ως δύο σταδίων, διφασικός αντιδραστήρας όταν ελέγχθηκε το pH του ορού στο

στάδιο της μεθανογένεσης (διαφορετικές τιμές pH στους θαλάμους εισαγωγής και εξόδου).



Σχήμα 5.4: Δύο σταδίων, χωρίς ανάμειξη αναερόβιος χωνευτής [Ghaly, 1996].

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η παραγωγή βιοαερίου από ορό γάλακτος χωρίς έλεγχο του pH (3.3) δεν είναι εφικτή καθώς ο χωνευτής υπόκειται σε χώνευση όξινης φάσης και στα δύο στάδια και έτσι ο ρυθμός παραγωγής βιοαερίου, η παραγωγικότητα βιοαερίου, το ποσοστό του μεθανίου και οι μειώσεις της δυνατότητας ρύπανσης είναι εξαιρετικά χαμηλά. Εντούτοις, ελέγχοντας το pH του μεθανογενετικού σταδίου (5.9-6.0) αυξάνεται ο ρυθμός παραγωγής βιοαερίου και η παραγωγή μεθανίου, καθώς επίσης και οι μειώσεις του COD και των στερεών. Η θερμοκρασία και ο υδραυλικός χρόνος διατήρησης επηρέασαν σημαντικά τις παραπάνω παραμέτρους εντούτοις, δεν είχαν οποιαδήποτε σημαντική επίδραση στη σύνθεση του βιοαερίου. Γενικά, αύξηση της θερμοκρασίας ή/και μείωση του υδραυλικού χρόνου παραμονής αύξησαν το ρυθμό παραγωγής βιοαερίου (με ή χωρίς έλεγχο pH).

Το ποσοστό μεθανίου στο αέριο, που λήφθηκε όταν το σύστημα χρησιμοποιήθηκε χωρίς έλεγχο του pH, ήταν αρκετά χαμηλό (20,2%) σε σύγκριση με αυτό στο παραχθέν αέριο από (70,9%) όταν διατηρήθηκε το pH του θαλάμου εξόδου (μεθανογενετικό στάδιο) σε εύρος 5.7-6.0.

5.4 Συμπερασματικά Σχόλια

Λαμβάνοντας υπόψη την παγκόσμια ανησυχία για τα σύγχρονα ενεργειακά και περιβαλλοντικά προβλήματα, η αναερόβια επεξεργασία υγρών αποβλήτων αποτελεί μια ελκυστική μέθοδο, η οποία θα μπορούσε να γίνει αποδεκτή και να χρησιμοποιηθεί ευρέως, παγκοσμίως. Η αναερόβια χώνευση είναι μια οικονομικά αποδοτική διεργασία κατά την οποία παράγεται ενέργεια και πολύ μικρότερη ποσότητα ιλύος από ότι στα αερόβια συστήματα. Επίσης, προσφέρει μια λύση στο πρόβλημα της ενεργειακής συντήρησης και τον έλεγχο της ρύπανσης δεδομένου ότι μπορεί να μειώσει το COD με την παραγωγή καυσίμων υπό τη μορφή μεθανίου.

Τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα αυτής της διαδικασίας είναι το χαμηλό κόστος, η υψηλή ενεργειακή αποδοτικότητα και η απλότητα της διαδικασίας έναντι άλλων μεθόδων επεξεργασίας αποβλήτων. Εντούτοις, παρά αυτά τα πλεονεκτήματα, η αναερόβια χώνευση δεν είναι διαδεδομένη στη γαλακτοβιομηχανία, κατά ένα μεγάλο μέρος λόγω των προβλημάτων που οφείλονται στην αργή αντίδραση, η οποία απαιτεί πιο μακροχρόνιο HRT, και την ανεπαρκή σταθερότητα της διαδικασίας, ειδικά για απόβλητα πλούσια σε συστατικά που υπόκεινται σε γρήγορο οξυνισμό, όπως ο ορός γάλακτος. Ο ακατέργαστος ορός γάλακτος είναι ένα αρκετά προβληματικό υπόστρωμα για αναερόβια επεξεργασία λόγω της πολύ χαμηλής αλκαλικότητας διττανθρακικών αλάτων (50 meq l^{-1}), της υψηλής συγκέντρωσης COD (70 gCOD l^{-1}) και της τάσης να οξυνίζει πολύ γρήγορα.

Η επεξεργασία του ορού γάλακτος με αναερόβια διάσπαση περιορίζεται, όπως αναφέρθηκε, από την πτώση στο pH που εμποδίζει την περαιτέρω μετατροπή των οξέων σε μεθάνιο. Αυτό μπορεί να ξεπεραστεί με τη χρήση υβριδικών αντιδραστήρων, εντούτοις, με την κατάλληλη έναρξη λειτουργίας, οι UASB αντιδραστήρες μπορούν επίσης να αντιμετωπίσουν απόβλητα ορού γάλακτος σε χαμηλό pH 4,0 ακόμα και σε υψηλά OLR $6,5 \text{ kgCOD/m}^3$ ημέρα. Υψηλή αποτελεσματικότητα επεξεργασίας με μείωση του COD 90% έχει επιτευχθεί σε εργαστηριακούς και πειραματικής κλίμακας αντιδραστήρες με ένα μέγιστο OLR από $28,5 \text{ kgCOD/m}^3$ ημέρα.

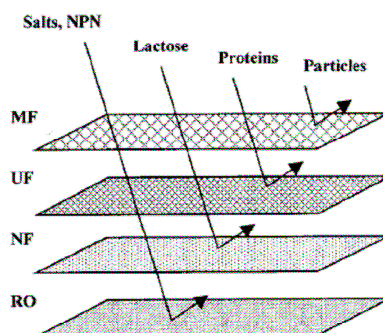
Στις περισσότερες μελέτες, οι αντιδραστήρες έπρεπε να χρησιμοποιηθούν με έλεγχο του pH ή/και την προσθήκη ιχνοστοιχείων προκειμένου να διατηρηθεί η σταθερότητα της διαδικασίας. Τα προβλήματα που αντιμετωπίζονται αποδίδονται

στην ανεπάρκεια ρυθμιστικής ικανότητας και ιχνοστοιχείων του ορού γάλακτος. Η διατήρηση ενός βασικού pH στις διαφορετικές διαμορφώσεις αντιδραστήρων είναι ουσιαστικό για αποτελεσματική επεξεργασία των αποβλήτων και υψηλή παραγωγή αερίου. Τα διάφορα οργανικά ποσοστά φόρτωσης εξετάστηκαν επίσης. Η αποδοτικότητα της επεξεργασίας από την άποψη απαίτησης χημικού οξυγόνου (COD) μειώθηκε με μια αύξηση του οργανικού ρυθμού φόρτωσης, ενώ η παραγωγή μεθανίου αυξήθηκε με αύξηση του οργανικού ρυθμού φόρτωσης. Αυτό ίσχυε μόνο για οργανικούς ρυθμούς φόρτωσης μέχρι 14g COD/λίτρο/ημέρα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΟΡΟΥ ΓΑΛΑΚΤΟΣ ΜΕ MEMBRANES

6.1 Η Τεχνολογία των Μεμβρανών στην Τυροκομία

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.



Σχήμα 6.1: Απεικόνιση των μεμβρανών διήθησης: μικροδιήθηση (MF), υπερδιήθηση (UF), νανοδιήθηση (NF), αντίστροφη όσμωση (RO) [Saboya και Maubois, 2000].

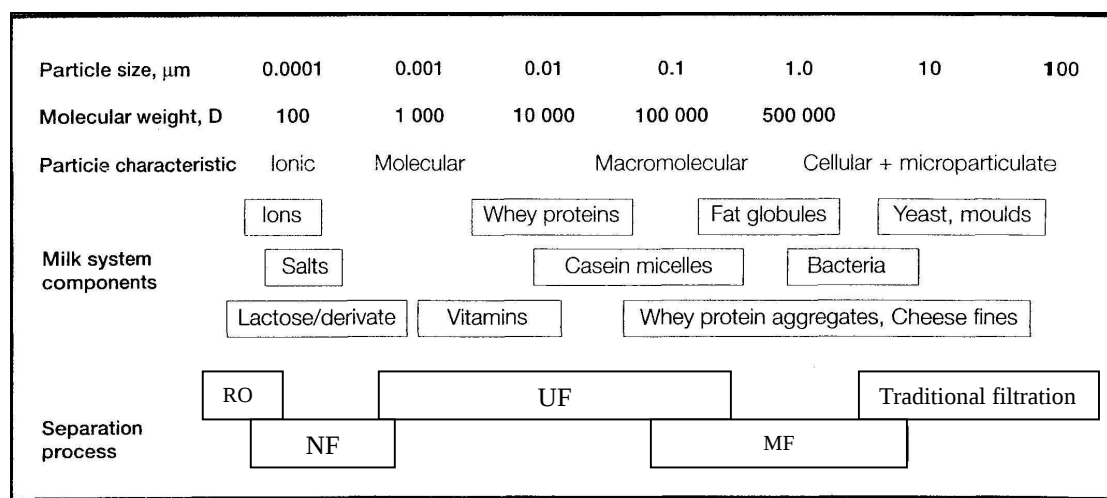
Με δρώσα δύναμη την πίεση, οι μεμβράνες διακρίνονται στις ακόλουθες κατηγορίες: μικροδιήθησης, υπερδιήθησης, νανοδιήθησης και αντίστροφη ώσμωσης. Η σειρά με την οποία αναφέρονται οι παραπάνω διεργασίες, ξεκινώντας δηλαδή από τη μικροδιήθηση και φτάνοντας στην αντίστροφη όσμωση, φανερώνει την αύξουσα δυνατότητα συγκράτησης των διαφόρων ουσιών από τις μεμβράνες (σχήμα 6.1). Διεργασίες υψηλής πίεσης είναι η νανοδιήθηση και η αντίστροφη ώσμωση, στις οποίες χρησιμοποιούνται συνήθως μεμβράνες με μικρούς πόρους, ενώ αντίθετα

χαμηλής πίεσης διεργασίες είναι η μικροδιήθηση και η υπερδιήθηση, οι μεμβράνες των οποίων χαρακτηρίζονται από σχετικά μεγαλύτερους πόρους.

Κατά την διάρκεια των τελευταίων 20 ετών, από την αρχή της δεκαετίας του '70, η τεχνική των μεμβρανών έχει προσαρμοστεί στην γαλακτοκομική βιομηχανία. Στην τυροκομία, η τεχνολογία των μεμβρανών περιλαμβάνει:

- Αντίστροφη Όσμωση [RO]: συμπύκνωση διαλυμάτων με την απομάκρυνση νερού.
- Νανοδιήθηση [NF]: συμπύκνωση οργανικών συστατικών με την απομάκρυνση μέρους μονοσθενών ιόντων όπως, για παράδειγμα, νάτριο και χλώριο (μερική απομεταλλοποίηση).
- Υπερδιήθηση [UF]: συμπύκνωση μακρομορίων π.χ. πρωτεΐνες.
- Μικροδιήθηση [MF]: απομάκρυνση βακτηρίων, διαχωρισμός μακρομορίων.

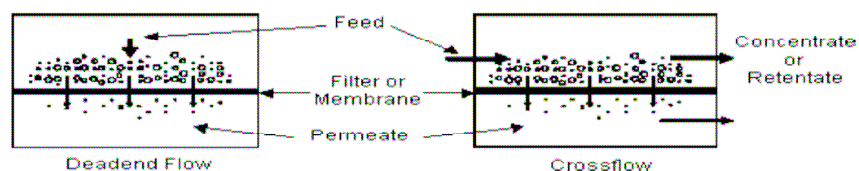
Το φάσμα εφαρμογών των διεργασιών διαχωρισμού με μεμβράνες στην γαλακτοκομική βιομηχανία φαίνεται στο σχήμα 6.2.



Σχήμα 6.2: Φάσμα εφαρμογών των μεμβρανών στη βιομηχανία γάλακτος, [Γκέκας και Πρωϊμάκη, 2002].

Σε όλες τις παραπάνω τεχνικές έχει επικρατήσει η μέθοδος της εφαπτομενικής τροφοδοσίας (cross-flow) στην οποία το διάλυμα τροφοδοσίας διοχετεύεται διαμέσου της μεμβράνης υπό πίεση. Το διάλυμα ρέει διαμέσου της μεμβράνης και τα στερεά συγκρατούνται ενώ το πέρασμα ή διήθημα περνάει. Η φάση προς την πλευρά της τροφοδοσίας ονομάζεται υπόλειμμα και είναι συνήθως η φάση του συμπυκνώματος,

δηλαδή περιέχει ότι δεν περνάει από τη μεμβράνη. Η φάση του υπολείμματος δεν ταυτίζεται απαραίτητα με τη φάση της τροφοδοσίας. Αυτό συμβαίνει μόνο στη μέθοδο της κατά μέτωπο τροφοδοσίας (dead end) η οποία εφαρμόζεται στην παραδοσιακή ή κλασσική διήθηση. Το σχήμα 6.3 επεξηγεί τις δύο μεθόδους τροφοδοσίας και τη βασική έννοια της εκλεκτικής διαδικασίας διαχωρισμού.



Σχήμα 6.3: Η διαδικασία μεμβρανικού διαχωρισμού και μέθοδοι τροφοδοσίας [EPA, 2005].

Στην διήθηση με μεμβράνη, η εφαρμοζόμενη πίεση ή η διαφορά της πίεσης εγκάρσια της μεμβράνης αποτελεί την κινητήρια δύναμη (δρώσα δύναμη) για το διαχωρισμό. Το διάλυμα τροφοδοσίας διαβιβάζεται παράλληλα προς την επιφάνεια της μεμβράνης και το διήθημα (μικρότερα μόρια και διαλύτης) ρέει κάθετα προς τη μεμβράνη διήθησης. Η εφαπτομενική τροφοδοσία έχει στόχο τον περιορισμό των εναποθέσεων υλικού πάνω στην επιφάνεια της μεμβράνης ώστε να καθυστερεί η υποβάθμιση της απόδοσης (απαξίωση της μεμβράνης).

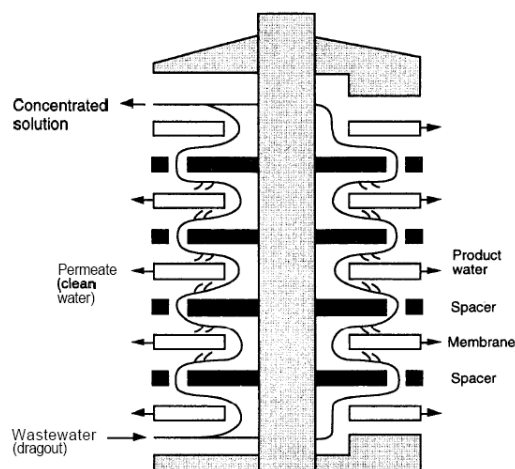
6.1.1 Τύποι Βασικών Μονάδων Μεμβρανών

Για την καλύτερη εκμετάλλευση των ιδιοτήτων των μεμβρανών αλλά και για την αποδοτικότερη 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

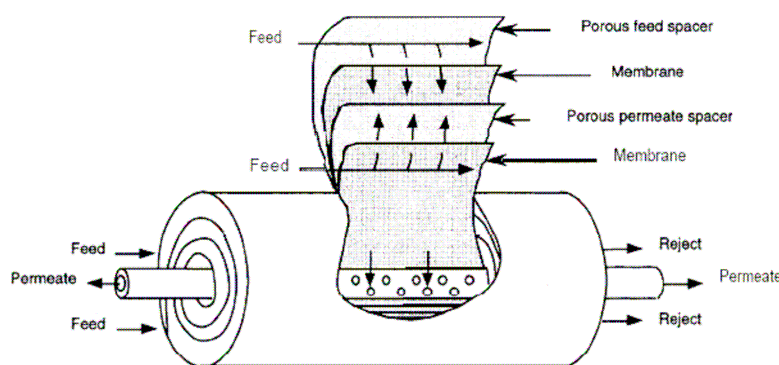
α) τύπου πλακών: αποτελείται από στρώματα μεμβρανών τα οποία χωρίζονται από αυλακωμένα δομικά φύλλα (Σχήμα 6.4). Στα κύρια πλεονεκτήματα περιλαμβάνονται ο εύκολος καθαρισμός και αντικατάσταση των μεμβρανών ενώ στα μειονεκτήματα η πολύ μικρή ενεργή επιφάνεια μεμβράνης ανά μονάδα όγκου διαχωριστή και το υψηλό

αρχικό κόστος. Η ηλεκτροδιάλυση και οι ηλεκτροχημικές μεμβράνες χρησιμοποιούν μόνο αυτήν την διαμόρφωση.



Σχήμα 6.4: Διάταξη τύπου πλακών [EPA, 1996].

β) ελικοειδής ή σπειροειδής: αποτελείται από ένα σάντουιτς 4 φύλλων τυλιγμένων γύρω από έναν κεντρικό πυρήνα ενός διάτρητου συλλεκτικού σωλήνα. Το ολικό σπειροειδές στοιχείο είναι τοποθετημένο εσωτερικά σε ένα μεταλλικό κέλυφος. Το υγρό τροφοδοσίας ρέει κατά μήκος του σωλήνα. Το πέρασμα διασχίζει τη μεμβράνη, ρέει κατά μήκος της σπείρας στο κέντρο της διάταξης και μεταφέρεται στον κεντρικό σωλήνα. Αυτό παρέχει μια ρύθμιση εφαπτομενικής τροφοδοσίας (Σχήμα 6.5).

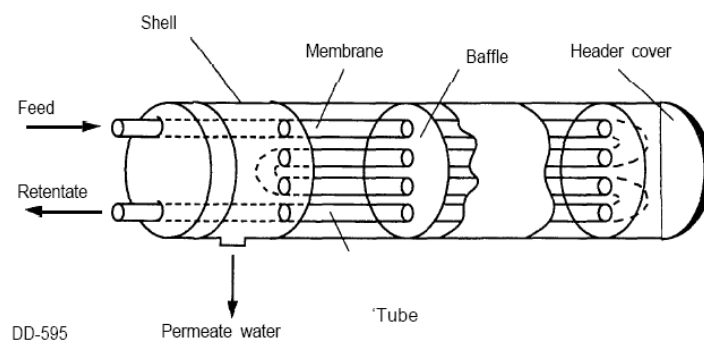


Σχήμα 6.5: Ελικοειδής ή σπειροειδής διάταξη [EPA, 1996].

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

στερεών, δυσκολία στον καθαρισμό και, ότι σε εφαρμογές υψηλών θερμοκρασιών, τα πλαστικά συστατικά μπορεί να παραμορφωθούν.

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 άκρο των σωλήνων (Σχήμα 6.6).

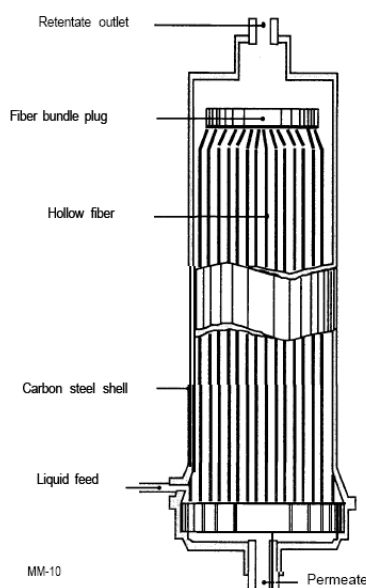


Σχήμα 6.6: Σωληνοειδής διάταξη [EPA, 1996].

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.



Σχήμα 6.7: Διάταξη διάτρητων ινών [EPA, 1996].

6.1.2 Παράγοντες Απόδοσης Μεμβρανών

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 :

$$\text{Ροή} = \text{Διαπερατότητα} \times \text{Δρώσα Δύναμη}$$

$$\text{ή } \text{Ροή περάσματος } J_w = \frac{\text{όγκος περάσματος}}{\text{επιφάνεια μεμβράνης} \times \text{χρόνο}} \quad (l \cdot m^{-2} \cdot \text{day}^{-1})$$

όπου εναλλακτικά μερικές φορές αντί της διαπερατότητας της μεμβράνης χρησιμοποιείται το αντίστροφο της αντίστασης, εφόσον ισχύει :

$$\text{Διαπερατότητα} = 1/\text{Αντίσταση}$$

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):

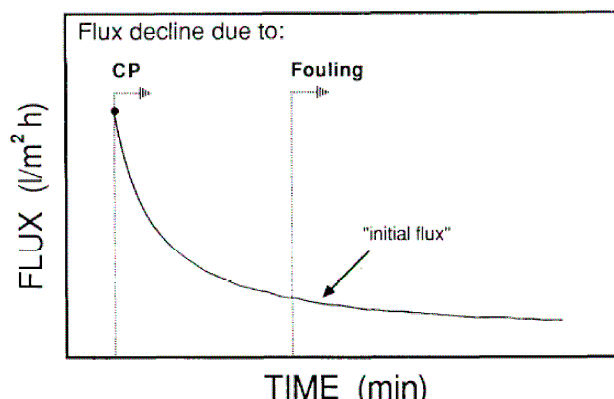
$$R = \frac{C_f - C_p}{C_f} \times 100$$

όπου R : συντελεστής συγκράτησης ή απόρριψης

C_f : συγκέντρωση στην τροφοδοσία

C_p : συγκέντρωση στο διήθημα

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 C_w . 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 διαλυτές 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 εξασθένιση. 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 & Tragbårdh, 1990).



Σχήμα 6.8: Η καθαρή ροή του νερού υποδεικνύεται με (•) [Jonsson & Tragbårdh, 1990].

Η διατήρηση της ροής των μεμβρανών μπορεί να επιτευχθεί με :

- **ελαχιστοποίηση 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 πόλωσης της συγκέντρωσης:** Η πόλωση της συγκέντρωσης εμφανίζεται όταν ένα στρώμα πόλωσης 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 φράξει 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 διαλυτών αλάτων. Η λακτόζη και μικρά αζωτούχα συστατικά, όπως τα πεπτίδια, η ουρία, τα αμινοξέα, και τα λιπίδια του ορού, έχουν μόνο μια μικρή συμβολή στο λέρωμα (Jeantet *et al.*, 2000).

6.1.3 Αντίστροφη Ώσμωση

Αποτελεί μέθοδο διαχωρισμού κατά την οποία με χρήση μεμβρανών, χωρίς ή με ελαστικούς πόρους πολύ μικρής διαμέτρου, διαχωρίζεται ο διαλύτης (συνήθως νερό) από άλλα συστατικά ενός διαλύματος. 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 για αυτό. Παρά το γεγονός ότι η αντίστροφη ώσμωση αναπτύχθηκε πριν την υπερδιήθηση, οι εφαρμογές της στις γαλακτοβιομηχανίες εξελίσσονται με βραδύτερο ρυθμό κυρίως γιατί αποτελεί αποκλειστικά μέθοδο συμπύκνωσης και την ανταγωνίζονται άλλες σχετικές μέθοδοι. Η αντίστροφη ώσμωση απαιτεί πιέσεις που μπορεί να φθάσουν τα 100 bar, ενώ οι μεμβράνες που χρησιμοποιούνται έχουν ανοίγματα πόρων μικρότερα από 1 nm (0,01μm) και ουσιαστικά επιτρέπουν μόνο την διέλευση των μορίων του νερού.

Εφαρμόζεται στην πράξη για τη συμπύκνωση άπαχου γάλακτος και τυρογάλακτος. Θεωρείται οικονομική μέχρι να επιτύχουμε στο συμπύκνωμα στερεά συστατικά 25% περίπου. Με τη μέθοδο αυτή τα στερεά συστατικά του τυρογάλακτος κατακρατούνται σχεδόν στο σύνολό τους στο συμπύκνωμα, ενώ στο διήθημα περνούν το νερό και ελάχιστες ποσότητες αλάτων. Το διήθημα στην περίπτωση αυτή είναι άνευ αξίας λόγω της σύστασής του.

Η αντίστροφη ώσμωση εφαρμόζεται την περίπτωση του τυρογάλακτος στις εξής περιπτώσεις:

- Κατά την παρασκευή σκόνης. Σε πρώτη φάση γίνεται συμπύκνωση του τυρογάλακτος μέχρις ότου τα στερεά συστατικά του φθάσουν στο 25%, ακολουθεί εξάτμιση μέχρι να φθάσουν στο 50% και στη συνέχεια κονιοποίηση.
- Για τη μεταφορά του στο εργοστάσιο επεξεργασίας ή σε κτηνοτρόφους (μείωση του κόστους μεταφοράς).
- Για τη συμπύκνωσή του πριν από την ηλεκτροδιάλυση.

6.1.4 Νανοδιήθηση

Επιτρέπει τον επιλεκτικό διαχωρισμό ουσιών με μοριακό βάρος μικρότερο του 1.000 DA, που αντιστοιχεί σε μέγεθος πόρων 1nm. Σε αυτό οφείλει και το όνομά της. Μονοσθενή ιόντα και μικρού μοριακού βάρους οργανικές ενώσεις μπορούν να διέλθουν μέσα από τις μεμβράνες αυτές. Απαιτεί 2,5 φορές μικρότερη πίεση από την αντίστροφη ώσμωση, η οποία αντιστοιχεί σε οικονομία ενέργειας της τάξης του 20-45%. Οι μεμβράνες νανοδιήθησης που είναι κατάλληλες για γαλακτοκομικές εφαρμογές έχουν υψηλή διαπερατότητα για (μονοσθενή) άλατα (NaCl, KCl) και πολύ χαμηλή διαπερατότητα για οργανικές ενώσεις (λακτόζη, πρωτεΐνες, ουρία) (Horst *et al.*, 1995). Θεωρείται η φθηνότερη μέθοδος αφαλάτωσης όταν η συγκέντρωση του NaCl δεν ξεπερνά το 32%. Είναι μια νέα σχετικά τεχνική με καλές προοπτικές για εφαρμογές στη βιομηχανία γάλακτος. Σήμερα χρησιμοποιείται στις εξής περιπτώσεις (Ανυφαντάκης, 2004):

- Συμπύκνωση και μερική αφαλάτωση διηθημάτων υπερδιήθησης τυρογάλακτος, προ της επεξεργασίας τους για την παραγωγή λακτόζης, και γλυκού τυρογάλακτος για κονιοποίηση.
- Ως προκαταρκτικό βήμα για την πληρέστερη αφαλάτωση του ορού γάλακτος με ηλεκτροδιάλυση και ιονική ανταλλαγή.

6.1.5 Υπερδιήθηση

Αποτελεί μέθοδο διαχωρισμού της λακτόζης, των μη πρωτεϊνικών αζωτούχων κλασμάτων και των αλάτων από τις πρωτεΐνες, το λίπος και τα βακτήρια του άλατος. Κατ' αυτόν τον τρόπο τα συστατικά του τυρογάλακτος κατανέμονται μεταξύ συμπυκνώματος και διηθήματος σε αναλογία που προσδιορίζεται, σε κάθε περίπτωση, κατά κύριο λόγο από το βαθμό συμπύκνωσης. Οι μεμβράνες που χρησιμοποιούνται, έχουν μεγαλύτερο μέγεθος πόρων από ότι αυτές της νανοδιήθησης, οι πιέσεις που εφαρμόζονται είναι μικρότερες και ο ρυθμός διήθησης μεγαλύτερος.

Στην υπερδιήθηση χρησιμοποιούνται μεμβράνες με ανοίγματα πόρων 0.01-0.05 μm , σε πίεση λειτουργίας 1-10 bar, που μπορούν να κατακρατήσουν υλικά με μέγεθος από 1,000 μέχρι 1,000,000 MB ενώ ενώσεις με μικρότερο μοριακό βάρος περνάνε μέσα από τις μεμβράνες. Χρησιμοποιούνται δύο κύριοι τύποι μεμβρανών. Οι ασυμμετρικές συνθετικές μεμβράνες, οι οποίες αποτελούνται από μια ευρεία ποικιλία

συνθετικών πολυμερών σωμάτων, συμπολυμερών, και μιγμάτων και οι ανόργανες μεμβράνες οι οποίες αποτελούνται από ανόργανα υλικά όπως οξείδιο ζirkονίου και αλουμίνα.

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 0°C έως περίπου 80°C, 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).

6.1.6 Μικροδιήθηση

Η μικροδιήθηση περιλαμβάνει διαχωρισμούς αιωρούμενων σωματιδίων και μικροοργανισμών, που αντιστοιχούν σε πιέσεις μικρότερες του 1 bar. Το μέγεθος της μεμβράνης μικροδιήθησης είναι της τάξης του 0,1μm μέχρι 10μm. Εξαιτίας αυτής της τάξης μεγέθους η διεργασία της μικροδιήθησης είναι κατάλληλη για αποστείρωση, λόγω του ότι αυτή συμπίπτει με την τάξη μεγέθους των περισσότερων μικροοργανισμών.

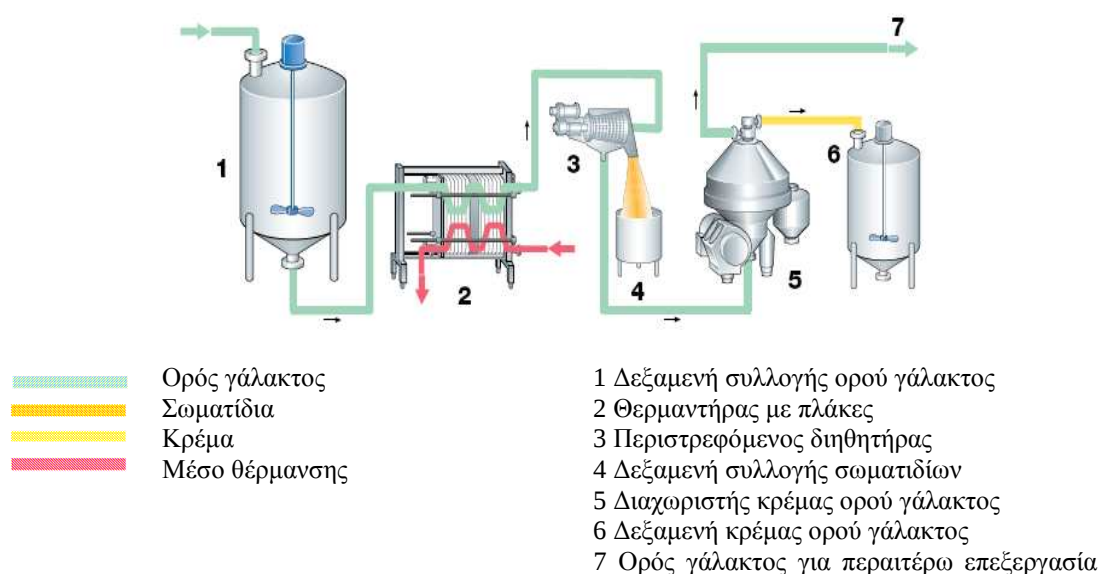
Η σημαντικότερη εφαρμογή της μικροδιήθησης είναι ως προεπεξεργασία της υπερδιήθησης του ορού γάλακτος για την απομάκρυνση σημαντικών ποσοτήτων ανεπιθύμητων συστατικών όπως το λίπος και τα μικύλλια καζεΐνης, τα οποία μπορεί να έχουν καταστρεπτικές επιδράσεις στις λειτουργικές ιδιότητες των WPC. Χρησιμοποιείται επίσης για το διαχωρισμό των πρωτεϊνών (Cancino *et al.*, 2006).

6.2 Ανάκτηση Σωματιδίων Καζεΐνης & Διαχωρισμός Λίπους

Ο ορός γάλακτος πρέπει να υποβληθεί σε επεξεργασία το συντομότερο δυνατόν μετά από τη συλλογή του, δεδομένου ότι η θερμοκρασία και η σύνθεσή του ευνοούν την αύξηση βακτηρίων. Διαφορετικά πρέπει να ψυχθεί γρήγορα, περίπου στους 5°C, για

να σταματήσει προσωρινά η βακτηριακή αύξηση. Εάν επιτρέπεται νόμιμα, ο ορός γάλακτος μπορεί να συντηρηθεί με την προσθήκη όξινου θειικού νατρίου, συνήθως 0,4% υπολογιζόμενο ως διοξείδιο του θείου (SO_2), ή 0,2% από ένα διάλυμα 30% H_2O_2 (Tetrapac, 1995).

Τα σωματίδια καζεΐνης, τα οποία είναι πάντα παρόντα στον ορό γάλακτος, έχουν δυσμενή επίδραση στον διαχωρισμό του λίπους και πρέπει επομένως να απομακρυνθούν αρχικά. Διάφοροι τύποι συσκευών διαχωρισμού μπορούν να χρησιμοποιηθούν, όπως κυκλώνες, φυγοκεντρικοί διαχωριστές ή περιστρεφόμενα φίλτρα (Σχήμα 6.9).



Σχήμα 6.9: Διαχωρισμός λίπους και σωματιδίων ορού γάλακτος [Tetrapac, 1995].

Το λίπος ανακτάται σε φυγοκεντρικούς διαχωριστές. Τα σωματίδια πιέζονται συνήθως με τον ίδιο τρόπο όπως στο τυρί, μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε επεξεργασμένα τυριά και, μετά από μια περίοδο ωρίμανσης, επίσης στο μαγείρεμα. Η κρέμα του ορού, συχνά με περιεκτικότητα σε λίπος 25–30%, μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί στην τυροκόμηση για τυποποίηση του γάλακτος. Ο ορός γάλακτος που πρόκειται να αποθηκευτεί πριν από την επεξεργασία πρέπει είτε να καταψυχτεί είτε να παστεριωθεί μόλις αφαιρεθεί το λίπος. Για βραχυπρόθεσμη αποθήκευση, 10–15 ώρες, η ψύξη είναι συνήθως επαρκής για να μειώσει τη βακτηριακή δραστηριότητα. Πιο μεγάλες περίοδοι αποθήκευσης απαιτούν παστερίωση του τυρογάλακτος (Tetrapac, 1995).

6.3 Συμπύκνωση & Ξήρανση

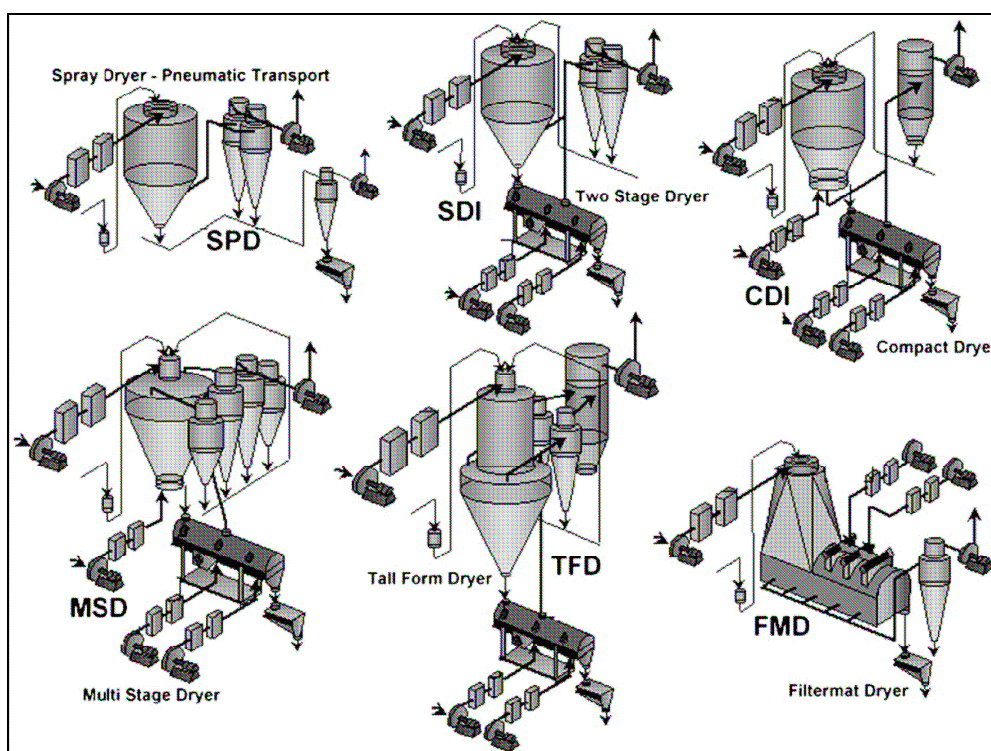
Στη γαλακτοκομική βιομηχανία η εξάτμιση χρησιμοποιείται για τη συμπύκνωση υγρών όπως το γάλα, το αποβουτυρωμένο γάλα και ο ορός γάλακτος ή ως προκαταρκτικό βήμα στην ξήρανση. Η εξάτμιση απομακρύνει το νερό από το διάλυμα. Τα προϊόντα που εξατμίζονται συνήθως είναι ευαίσθητα στη θερμότητα και μπορεί να καταστραφούν με τη θέρμανσή τους. Για να μειωθεί αυτή η επίδραση της θερμότητας, η εξάτμιση πραγματοποιείται υπό κενό, μερικές φορές σε θερμοκρασίες τόσο χαμηλές όσο 40°C ενώ συγχρόνως ο εξατμιστήρας πρέπει να σχεδιαστεί για όσο μικρότερους χρόνους παραμονής είναι δυνατόν.

Η συμπύκνωση του ορού πραγματοποιείται παραδοσιακά υπό κενό σε εξατμιστήρες πίπτοντος υμένα δύο ή περισσότερων σταδίων. Οι εξατμιστήρες μέχρι επτά σταδίων έχουν χρησιμοποιηθεί από τα μέσα της δεκαετίας του '70 για να αντισταθμίσουν τις αυξανόμενες ενεργειακές δαπάνες. Η μηχανική και θερμική συμπίεση του ατμού έχει εισαχθεί στους περισσότερους εξατμιστήρες για να μειώσει ακόμα περισσότερο τις δαπάνες εξάτμισης. Μετά από εξάτμιση στο 45–65% των ολικών στερεών, το συμπύκνωμα ψύχεται γρήγορα περίπου στους 30°C σε έναν πλακοειδή εναλλάκτη θερμότητας και μεταφέρεται σε μια δεξαμενή για περαιτέρω ψύξη στους 15–20°C συνοδευόμενο από σταθερή ανάδευση. Αυτό μπορεί να συνεχιστεί για 6–8 ώρες ώστε να ληφθούν οι μικρότεροι πιθανοί κρύσταλλοι, οι οποίοι θα δώσουν ένα μη υγροσκοπικό προϊόν όταν ξηραθούν.

Ο ορός γάλακτος ξηραίνεται με τον ίδιο τρόπο όπως το γάλα, δηλ. σε ξηραντήρες τύμπανου ή με ψεκασμό σε περιεκτικότητα σε υγρασία λιγότερο από 5%. Η χρήση ξηραντήρων τύμπανου παρουσιάζει το πρόβλημα ότι είναι δύσκολο να ξυθεί το στρώμα του ξηρού ορού από την επιφάνεια των τύμπανων. Επομένως, ένα υλικό πληρώσεως, όπως πίτουρο σίτου ή σίκαλης, αναμιγνύεται με τον ορό γάλακτος πριν την ξήρανση για να καταστήσει το ξηρό προϊόν ευκολότερο στην απομάκρυνση. Η ξήρανση με ψεκασμό του ορού γάλακτος είναι αυτή τη στιγμή η ευρύτερα χρησιμοποιούμενη μέθοδος ξήρανσης. Πριν την ξήρανση, ο συμπυκνωμένος ορός αντιμετωπίζεται συνήθως όπως αναφέρεται ανωτέρω για να διαμορφωθούν μικρά κρύσταλλα λακτόζης, καθώς αυτό οδηγεί σε ένα μη υγροσκοπικό προϊόν που δεν γίνεται άμορφο όταν απορροφά υγρασία.

Διάφοροι τύποι ξηραντήρων ψεκασμού μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ξήρανση διάφορων προϊόντων ορού γάλακτος, όπως φαίνεται στο σχήμα 6.10, από

τον απλούστερο ενός σταδίου ξηραντήρα έως των δύο σταδίων και ενδεχομένως των τριών σταδίων συστημάτων ξήρανσης και τελικά τους ξηραντήρες “filtermat” (FMDs). Η απόφαση για το ποιος τύπος ξηραντήρα είναι κατάλληλος για ένα δεδομένο προϊόν εξαρτάται από το πόσο δύσκολο είναι να φτιαχτεί το προϊόν και οι τελικές ποιοτικές απαιτήσεις. Όσο δυσκολότερο είναι το προϊόν και όσο υψηλότερη η απαιτούμενη ποιότητα, τόσο πιο περίπλοκος είναι ο ξηραντήρας που πρέπει να χρησιμοποιηθεί (Pisecky, 2005).



Σχήμα 6.10: Διάφοροι τύποι ξηραντήρων με ψεκασμό οι οποίοι χρησιμοποιούνται για την ξήρανση προϊόντων ορού γάλακτος [Pisecky, 2005].

Ο όξινος ορός γάλακτος από την παραγωγή τυριών cottage και καζεΐνης είναι δύσκολο να ξηραθεί λόγω της υψηλής του περιεκτικότητας σε γαλακτικό οξύ το οποίο συσσωρεύεται και σχηματίζει κομμάτια στον ξηραντήρα ψεκασμού. Η ξήρανση μπορεί να διευκολυνθεί με ουδετεροποίηση και πρόσθετες ουσίες, όπως αποβουτυρωμένο γάλα και προϊόντα δημητριακών (Pisecky, 2005).

6.4 Ανάκτηση Πρωτεϊνών

Οι πρωτεΐνες του ορού γάλακτος απομονώθηκαν αρχικά μέσω της χρήσης διάφορων τεχνικών ιζηματοποίησης, αλλά σήμερα χρησιμοποιούνται ο μεμβρανικός διαχωρισμός και οι χρωματογραφικές διαδικασίες. Η διαδικασία που εκτενέστερα έχει χρησιμοποιηθεί για το διαχωρισμό των πρωτεϊνών από ορό γάλακτος είναι η θερμική μετουσίωση. Η κατακρημνισμένη πρωτεΐνη που διαμορφώνεται με αυτήν την διαδικασία είναι είτε αδιάλυτη είτε ελάχιστα διαλυτή ανάλογα με τις συνθήκες που επικρατούν κατά την μετουσίωση, και καλείται θερμικώς κατακρημνισμένη πρωτεΐνη ορού γάλακτος (HPWP) (Tetrapac, 1995).

Οι εγγενείς πρωτεΐνες του ορού, ως συστατικά των σκονών του, μπορούν εύκολα να παραχθούν με προσεκτική ξήρανσή του. Λόγω της δυσμενούς σύνθεσής τους, έχουν μόνο περιορισμένη εφαρμογή στα τρόφιμα (μόνο περίπου 11% πρωτεΐνη και υψηλή περιεκτικότητα σε λακτόζη και τέφρα) για αυτό το λόγο έχει αναπτυχθεί η απομόνωση των πρωτεϊνών του ορού. Οι εγγενείς πρωτεΐνες του ορού που λαμβάνονται από διαχωρισμό με μεμβράνες ή ιονική ανταλλαγή κατέχουν καλές λειτουργικές ιδιότητες, ως προς τη διαλυτότητα, το άφρισμα, το σχηματισμό γαλακτώματος και την πήξη (Tetrapac, 1995).

6.4.1 Πρωτεϊνική Ανάκτηση με Υπερδιήθηση

Σήμερα, μετά από τη σκόνη και την αφαλατωμένη 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%. Στο εμπόριο κυκλοφορούν διάφοροι τύποι συμπυκνωμάτων πρωτεϊνών του ορού (Πίνακας 6.1) που αναγνωρίζονται από έναν κωδικό αριθμό ο οποίος αναφέρεται στην κατά προσέγγιση πρωτεΐνοπεριεκτικότητά τους (Ανυφαντάκης, 2004).

Πίνακας 6.1: Χημική σύσταση % συμπυκνωμάτων πρωτεϊνών του ορού, διάφορων τύπων [Ανυφαντάκης, 2004].

	Τύποι συμπυκνωμάτων πρωτεϊνών ορού γάλακτος			
	1	2	3	4
Συστατικά	35%	50%	65%	80%
Νερό	4,6	4,3	4,2	4,0
Λακτόζη	46,5	30,9	21,1	3,5
Πρωτεΐνες	36,2	52,1	63,0	81,0
Λίπος	2,1	3,7	5,6	7,2
Τέφρα	7,8	6,4	3,9	3,1
Γαλακτικό οξύ	2,8	2,6	2,2	1,2

1 Υποκατάστατο αποβουτυρωμένου γάλακτος, 35% πρωτεΐνη σε ξηρά ουσία

2 Πρωτεϊνικό συμπλήρωμα σε άλλα τρόφιμα, 50% πρωτεΐνη σε ξηρά ουσία

3 Πρακτικό όριο πρωτεΐνης μόνο από υπερδιήθηση, 65% πρωτεΐνη σε ξηρά ουσία

4 Προϊόν υπερδιήθησης και επαναδιήθησης, 80% πρωτεΐνη σε ξηρά ουσία

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. Ο πίνακας 6.2 παρουσιάζει τη σύσταση του ορού γάλακτος και του επακόλουθου διηθήματος και συμπυκνώματος.

Πίνακας 6.2: Σύσταση ορού γάλακτος/προκύπτοντος συμπυκνώματος και διηθήματος [Tetrapac, 1995].

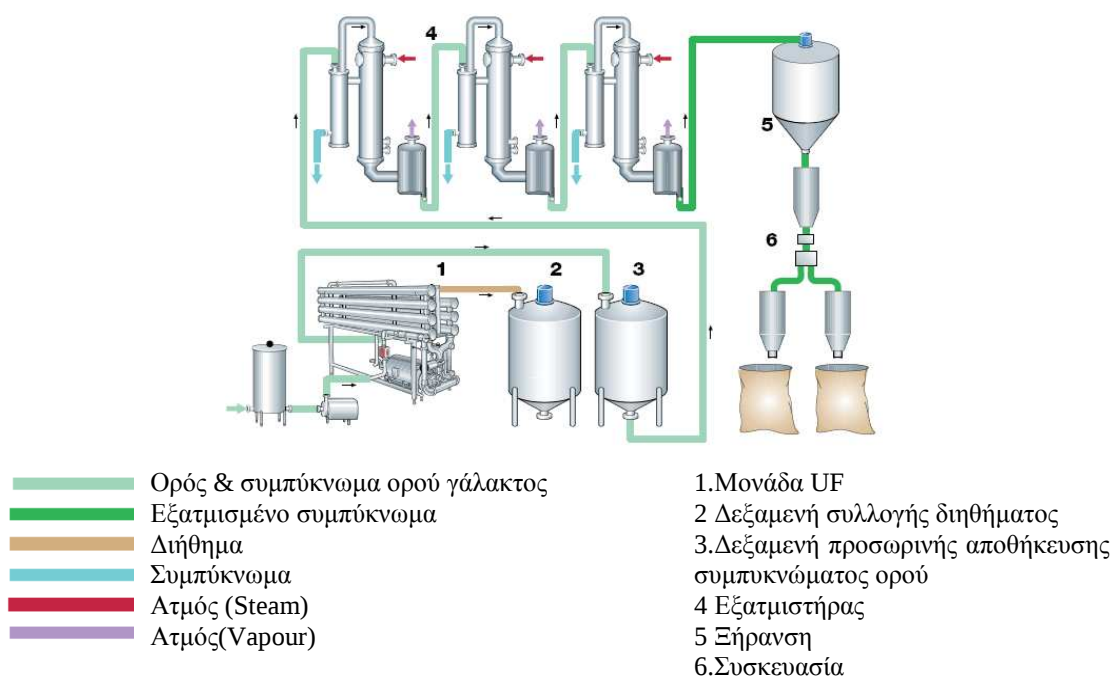
Συστατικό	Βάρος σε 100 κιλά ορού γάλακτος		Βάρος σε 100 κιλά συμπυκνώματος		Βάρος σε 100 κιλά διηθήματος	
	Kg	%	Kg	%	Kg	%
Πρωτεΐνη	0,55	0,55	0,55	3,24	0	0
Λακτόζη	4,80	4,80	0,82	4,82	3,98	4,80
Τέφρα	0,80	0,80	0,14	0,82	0,66	0,80
Μη πρωτεϊνικό άζωτο	0,18	0,18	0,03	0,18	0,15	0,18
Λίπος	0,03	0,03	0,03	0,18	0	0
Σύνολο ξηράς ουσίας	6,36	6,36	1,57	9,24	4,79	5,78

Σύμφωνα με τις τιμές στον πίνακα 6.2, η % πρωτεΐνη της ξηράς ουσίας είναι:

$$\frac{100 \times 0.55}{1.57} = 35$$

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. Στο σχήμα 6.11 παρουσιάζεται η γραμμή επεξεργασίας για την παραγωγή ξηράς πρωτεΐνης με τη χρήση υπερδιήθησης. Περίπου το 95% του ορού συλλέγεται ως διήθημα, και στο ξηρό προϊόν μπορούν να ληφθούν πρωτεϊνικά συμπυκνώματα τόσο υψηλά έως 80–85% (υπολογισμένα σε DM περιεκτικότητα).



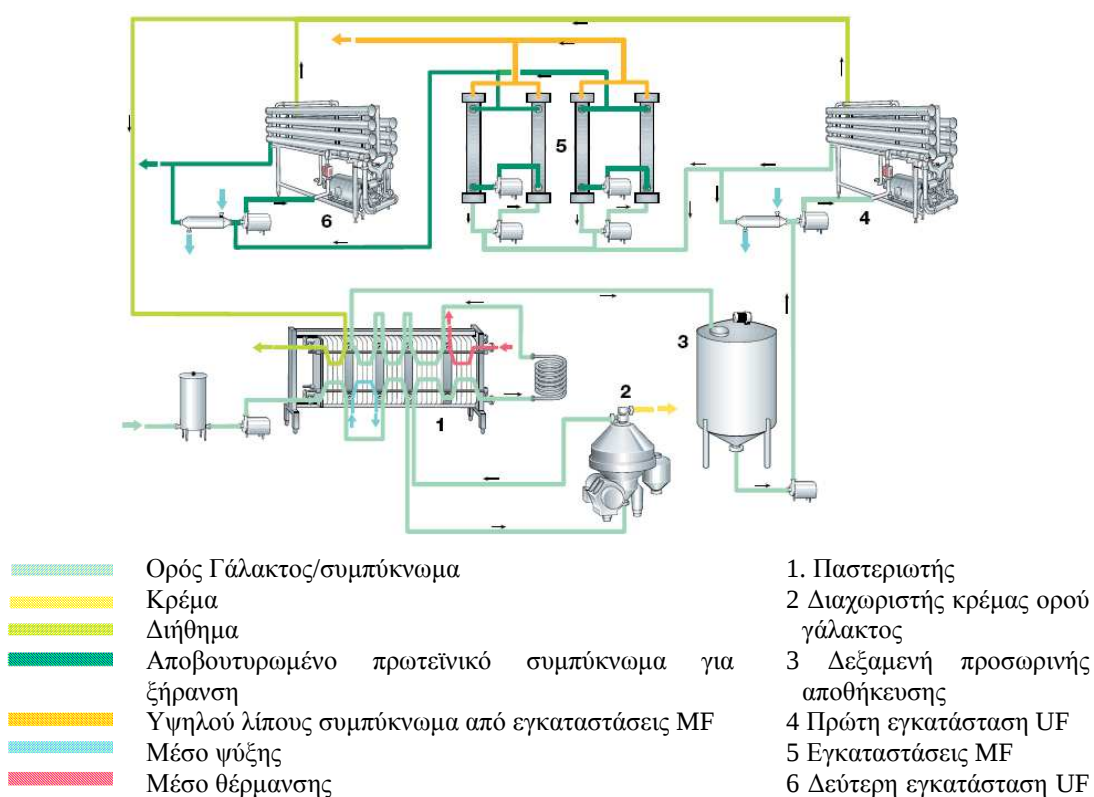
Σχήμα 6.11: Επεξεργασία για την ανάκτηση ξηρού πρωτεϊνικού συμπυκνώματος με τη χρήση UF [Tetrapac, 1995].

6.4.2 Αποβουτύρωση Πρωτεϊνικών Συμπυκνωμάτων Ορού Γάλακτος

Η αποβουτυρωμένη σκόνη WPC με περιεκτικότητα 80–85% σε πρωτεϊνική ξηρά ουσία είναι μια πολύ ενδιαφέρουσα επιλογή για μερικές εφαρμογές, π.χ. ως

υποκατάστατο του λευκού του αυγού και ως πολύτιμο συστατικό σε διάφορα τρόφιμα και ποτά φρούτων.

Η επεξεργασία του συμπυκνώματος του ορού από εγκαταστάσεις UF σε εγκαταστάσεις μικροδιήθησης (MF) μπορεί να μειώσει την περιεκτικότητα της σκόνης 80-85% WPC σε λίπος από 7,2% σε λιγότερο από 0,4%. Η μικροδιήθηση συμπυκνώνει επίσης μεμβράνες λιπαρών σφαιριδίων και τα περισσότερα από τα βακτήρια στο συμπύκνωμα, το οποίο συλλέγεται και διατίθεται χωριστά. Το αποβουτυρωμένο διήθημα οδηγείται σε μια δεύτερη εγκατάσταση υπερδιήθησης για περαιτέρω συμπύκνωση. Αυτό το στάδιο περιλαμβάνει επίσης επαναδιήθηση.



Σχήμα 6.12: Διαδικασία αποβουτύρωσης πρωτεϊνικού συμπυκνώματος ορού γάλακτος [Tetrapac, 1995].

Όπως παρουσιάζει το σχήμα 6.12, ο ορός γάλακτος προθερμαίνεται (1) και διαχωρίζεται (2) για να ανακτηθεί όσο το δυνατόν περισσότερο λίπος υπό τη μορφή 25-30% κρέμας. Αυτή η κρέμα μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί για τυποποίηση του λίπους του γάλακτος των τυριών. Το στάδιο διαχωρισμού αφαιρεί επίσης τα μικρότερα σωματίδια. Μετά από αυτό ο ορός παστεριώνεται (1) και ψύχεται περίπου στους 55–60°C πριν μεταφερθεί σε μια ενδιάμεση δεξαμενή αποθήκευσης. Από εκεί

ο ορός γάλακτος αντλείται στην πρώτη UF εγκατάσταση (4), όπου συμπυκνώνεται περίπου στο τριπλάσιο. Το συμπύκνωμα αντλείται στις εγκαταστάσεις MF (5), ενώ το διήθημα πηγαίνει σε μια δεξαμενή συλλογής μετά από αναγεννητική ψύξη (1).

Το συμπύκνωμα από την MF επεξεργασία, το οποίο περιέχει το μεγαλύτερο μέρος του λίπους και των βακτηρίων, συλλέγεται χωριστά, και το αποβουτυρωμένο διήθημα διαβιβάζεται για περαιτέρω υπερδιήθηση με επαναδιήθηση (6). Η προκύπτουσα WPC με περίπου 20–25% DM έπειτα ξηραίνεται για να μειωθεί η περιεκτικότητα σε υγρασία σε ένα μέγιστο 4% πριν από την τοποθέτηση μέσα σε συσκευασίες.

Οι Cancino *et al.* (2006) μελέτησαν τις λειτουργικές παραμέτρους κατά τη διάρκεια MF και UF ορού γάλακτος, τη δυνατότητα ανάκτησης των πρωτεϊνών και τη μείωση των τιμών BOD μετά από επεξεργασία με MF και UF. Η MF πραγματοποιήθηκε σε μια κεραμική μεμβράνη με 0,2 μm μέγεθος πόρων και οι διαδικασίες UF σε μια πολυετεροσουλφονική μεμβράνη με δύο διαφορετικές αποκοπές: 100 και 10 kDa. Κατά τη διάρκεια των MF και UF η ροή διαπέρασης μειώθηκε με το χρόνο. Αυτό αποδόθηκε στα φαινόμενα πόλωσης της συγκέντρωσης. Ο παράγοντας συμπύκνωσης που επιτεύχθηκε με τη MF ήταν 1,1, 1,4 και 2 για τα ολικά στερεά, τις πρωτεΐνες και το λίπος, αντίστοιχα. Το BOD μειώθηκε από 38198.5 σε 28211.3g/L. Για 100kDa UF ο CF ήταν 1,3, 1,77 και 1,9 για τα ολικά στερεά, τις πρωτεΐνες και το λίπος αντίστοιχα. Στην περίπτωση της 10kDa UF ο CF ήταν 0,85, 1,23 και 1,17 αντίστοιχα. Η διαφορά μεταξύ των 100 και 10kDa CF οφείλεται στις διαμεμβρανικές πιέσεις που δεν ήταν οι ίδιες. Το BOD μειώθηκε από 18.506 σε 10.771mg/L για 100 kDa και από 20.170 σε 17.045mg/L για 10 kDa.

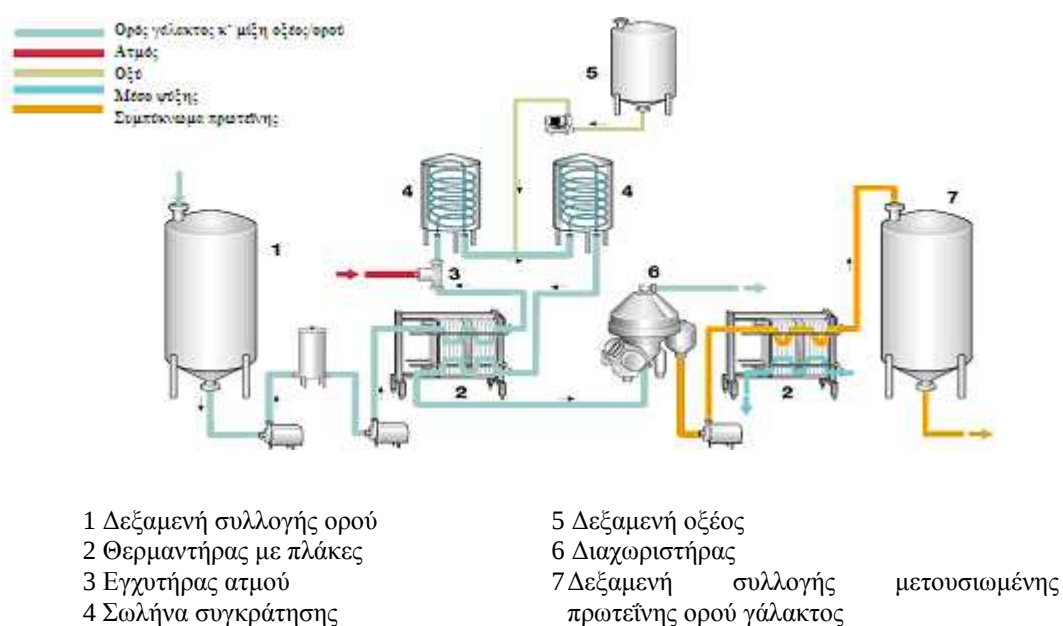
6.4.3 Ανάκτηση Μετουσιωμένης Πρωτεΐνης

Γενικά, οι πρωτεΐνες του ορού γάλακτος δεν μπορούν να κατακρημνιστούν από πυτιά ή οξύ. Είναι εντούτοις δυνατό να κατακρημνιστούν από ένα οξύ εάν μετουσιωθούν αρχικά με θέρμανση. Η διαδικασία πραγματοποιείται σε δύο στάδια:

- Κατακρήμνιση (μετουσίωση) της πρωτεΐνης από έναν συνδυασμό θερμικής επεξεργασίας και ρύθμισης του pH,
- Συμπύκνωση των πρωτεϊνών με φυγοκεντρικό διαχωρισμό.

Οι μετουσιωμένες πρωτεΐνες του ορού γάλακτος μπορούν να αναμιχθούν με το γάλα τυροκόμησης πριν από την προσθήκη της πυτιάς. Διατηρούνται έτσι σε δομή δικτυωτού πλέγματος η οποία διαμορφώνεται από τα μόρια της καζεΐνης κατά τη διάρκεια της πήξης. Η προσθήκη συμπυκνωμένης πρωτεΐνης ορού στο γάλα των τυριών, κυρίως στην κατασκευή μαλακών και ημίσκληρων τυριών, προκαλεί ελάχιστες αλλαγές στις ιδιότητες της πήξης. Η δομή του τυροπήγματος γίνεται λεπτότερη και πιο ομοιόμορφη απ' ό,τι με τις συμβατικές μεθόδους. Αυτή η ανακάλυψη οδήγησε σε εντατικές προσπάθειες να βρεθεί μια μέθοδος κατακρήμνισης και διαχωρισμού των πρωτεϊνών του ορού καθώς επίσης και μια τεχνική βελτιστοποίησης της απόδοσης με την οποία θα διατηρείται το χαρακτηριστικό άρωμα και η σύσταση του εκάστοτε τυριού.

Το σχήμα 6.13 παρουσιάζει τη μέθοδο Centri-Whey για την παραγωγή μετουσιωμένων πρωτεϊνών ορού γάλακτος. Μετά από ρύθμιση του pH ο ορός αντλείται μέσω μιας ενδιάμεσης δεξαμενής (1) σε έναν θερμαντήρα με πλάκες (2) για αναγεννητική θέρμανση. Η θερμοκρασία του ορού αυξάνεται στους 90–95°C με την άμεση έγχυση ατμού (3) προτού περάσει μέσω ενός σωληνοειδούς τμήματος συγκράτησης (4) με χρόνο κράτησης 3–4 λεπτών. Το οξύ, οργανικό είτε ανόργανο (π.χ. γαλακτικό οξύ ή υδροχλωρικό οξύ) εισάγεται κατά τη διάρκεια αυτού του σταδίου για να μειωθεί το pH. Εκείνες οι πρωτεΐνες που μπορούν να τροποποιηθούν από τη θερμότητα κατακρημνίζονται μέσα σε 60 δευτερόλεπτα στο σωληνοειδή τμήμα συγκράτησης (4).



Σχήμα 6.13: Ανάκτηση μετουσιωμένων πρωτεϊνών ορού γάλακτος [Tetrapac, 1995].

Μετά από αναγεννητική ψύξη περίπου στους 40°C οι κατακρημνισμένες πρωτεΐνες διαχωρίζονται από την υγρή φάση σε έναν διαχωριστήρα εκτίναξης στερεών (6). Ο διαχωριστήρας εκκενώνει, σε διαστήματα περίπου 3 λεπτών, τη συσσωρευμένη πρωτεΐνη υπό μορφή συμπυκνώματος 12-15% του οποίου περίπου το 8–10% είναι πρωτεϊνικής φύσεως. Αυτή η μέθοδος οδηγεί σε ανάκτηση 90-95% των δυνάμενων για πήξη πρωτεϊνών.

Η εκτενής μετουσίωση των πρωτεϊνών του ορού γάλακτος, οδηγεί στην παραγωγή ενός προϊόντος φτωχής λειτουργικότητας, επομένως βρίσκει καλύτερες εφαρμογές σε προϊόντα όπου η πρωτεϊνική οχύρωση είναι απαραίτητη, αλλά δεν απαιτείται να παρέχει οποιαδήποτε λειτουργική ιδιότητα (Zadow, 2003).

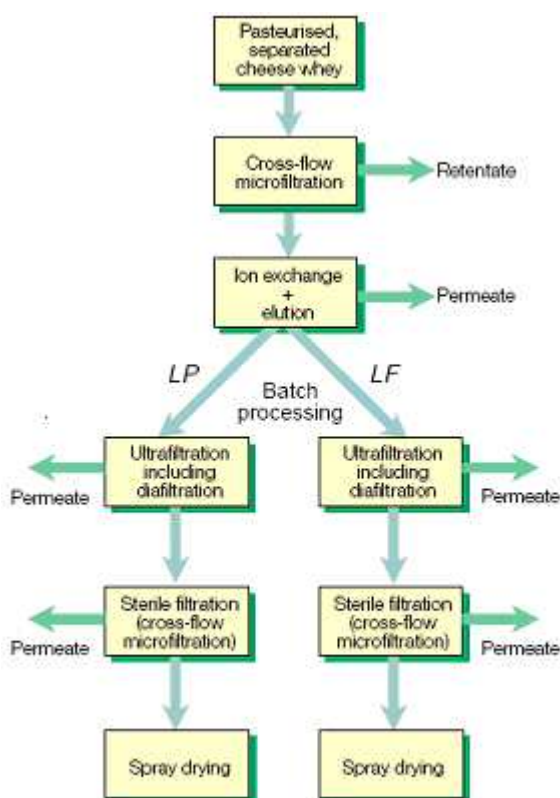
6.4.4 Χρωματογραφική Απομόνωση Λακτοϋπεροξειδάσης & Λακτοφερρίνης

Γενικά, η χρήση φυσικών βιοενεργών μέσων έχει πολύ μεγάλο ενδιαφέρον για προϊόντα όπως υγιεινές τροφές, κρέμες δέρματος και οδοντόπαστες. Παραδείγματα τέτοιων συστατικών είναι οι βιοενεργές πρωτεΐνες λακτοϋπεροξειδάση (LP) και λακτοφερρίνη (LF) που υπάρχουν σε μικρή αναλογία στον ορό γάλακτος, 20mg/l LP και 35mg/l LF (Zydney, 1998). Η Σουηδική Ένωση Γαλακτοκομείων έχει αναπτύξει μια διαδικασία κατοχυρωμένη με δίπλωμα ευρεσιτεχνίας βασισμένη στη χρωματογραφία για την απομόνωση αυτών των πρωτεϊνών από ορό γάλακτος σε βιομηχανική κλίμακα.

Η βασική αρχή στην οποία στηρίζεται η διαδικασία είναι το γεγονός ότι οι LP και LF έχουν ισοηλεκτρικά σημεία στην αλκαλική περιοχή του pH, 9.0–9.5, που σημαίνει ότι αυτές οι πρωτεΐνες φορτίζονται θετικά στο φυσιολογικό pH του γλυκού ορού, 6.2–6.6, ενώ οι υπόλοιπες πρωτεΐνες του ορού φορτίζονται αρνητικά στο ίδιο εύρος pH. Μια πλήρως κατάλληλη διαδικασία για την απομόνωση των LP και LF είναι επομένως, να περάσουν από μια ειδικά σχεδιασμένη ρητίνη ανταλλαγής κατιόντων για εκλεκτική προσρόφηση. Τα μόρια LP και LF δεσμεύονται έτσι στην αρνητικά φορτισμένη λειτουργική ομάδα του ανταλλάκτη κατιόντων μέσω φορτισμένης αλληλεπίδρασης, η οποία οδηγεί στη σταθεροποίηση αυτών των μορίων στην ρητίνη ιονικής ανταλλαγής, ενώ οι υπόλοιπες πρωτεΐνες του ορού περνούν λόγω του αρνητικού φορτίου τους.

Για να καταστηθεί η διαδικασία βιομηχανικά βιώσιμη, πρέπει να ικανοποιηθούν μερικά βασικά κριτήρια. Ένα από αυτά είναι η ανάγκη για έναν "ελεύθερο από σωματίδια" ορό γάλακτος για να διατηρηθεί υψηλό ποσοστό ροής κατά τη διάρκεια

της φάσης φόρτισης, καθώς για να επιτευχθεί κορεσμός πρέπει να περάσουν τη ρητίνη ιονικής ανταλλαγής πολύ μεγάλοι όγκοι ορού. Η εφαπτομενική μικροδιήθηση με μέγεθος πόρων $1,4\mu\text{m}$ που χρησιμοποιείται υπό ομοιόμορφη διαμεμβρανική πίεση έχει αποδειχθεί μια επιτυχής τεχνική για την λήψη ορού γάλακτος απαλλαγμένο από σωματίδια. Σταθερή ροή $1.200 - 1.500 \text{ l/m}^2\text{h}$ διατηρείται εύκολα για 15–16 ώρες. Με αυτόν τον τύπο προεπεξεργασίας του ορού αποφεύγεται η συγκέντρωση αυξανόμενης πίεσης στη στήλη ιονικής ανταλλαγής.



Σχήμα 6.14: Διάγραμμα για την απομόνωση λακτοπεροξειδάσης (LP) και λακτοφερρίνης (LF) από ορό γάλακτος [Tetrapac, 1995].

Με κατάλληλα επιλεγμένες συνθήκες για εξαγωγή των προσροφημένων στη στήλη βιοενεργών πρωτεϊνών είναι δυνατό να ληφθούν πολύ καθαρά κλάσματα LP και LF. Αλατούχα διαλύματα διαφορετικών ισχύων χρησιμοποιούνται για αυτό το βήμα. Οι πρωτεΐνες στο εκλυόμενο διάλυμα εμφανίζονται με αρκετά συμπυκνωμένη μορφή, της τάξης του 1% σε βάρος. Το βήμα ιονικής ανταλλαγής συμπυκνώνει έτσι τις LP και LF σχεδόν 500 φορές έναντι του αρχικού ορού γάλακτος. Η περαιτέρω επεξεργασία των εκλυόμενων διαλυμάτων με UF και επαναδιήθηση παράγει πολύ καθαρά πρωτεϊνικά προϊόντα, περίπου 95% καθαρότητας. Τέλος, μετά από

αποστειρωμένη διήθηση σε ένα εφαπτομενικό μικροφίλτρο με 0,1–0,2μm πόρους, τα πρωτεϊνικά συμπυκνώματα ξηραίνονται. Η γενική διαδικασία παρουσιάζεται στο σχήμα 6.14.

6.5 Ανάκτηση Λακτόζης

Η λακτόζη είναι το κύριο συστατικό του ορού γάλακτος. Υπάρχουν δύο βασικές μέθοδοι ανάκτησης, ανάλογα την πρώτη ύλη:

- Κρυστάλλωση της λακτόζης σε μη επεξεργασμένο αλλά συμπυκνωμένο ορό γάλακτος
- Κρυστάλλωση της λακτόζης σε ορό γάλακτος από τον οποίο η πρωτεΐνη έχει αφαιρεθεί με UF ή κάποια άλλη μέθοδο πριν από τη συμπύκνωση.

6.5.1 Κρυστάλλωση

Η κρυστάλλωση είναι μια διαδικασία διαχωρισμού κατά την οποία μεταφέρεται μάζα από ένα υγρό διάλυμα, του οποίου η σύνθεση είναι γενικά μεικτή, σε ένα καθαρό στερεό κρύσταλλο. Τα διαλυτά συστατικά αφαιρούνται από το διάλυμα με ρύθμιση των συνθηκών έτσι ώστε το διάλυμα να γίνει υπέρκορο και η περίσσεια διαλυτής ουσίας κρυσταλλώνει σε μια καθαρή μορφή. Αυτό πραγματοποιείται γενικά με μείωση της θερμοκρασίας, ή με συμπύκνωση του διαλύματος, σε κάθε περίπτωση για να διαμορφωθεί ένα υπέρκορο διάλυμα από το οποίο μπορεί να συμβεί η κρυστάλλωση. Η ισορροπία καθίσταται μεταξύ των κρυστάλλων και το περιβάλλον διάλυμα.

Μόλις διαμορφωθούν οι πυρήνες, ο σημαντικός παράγοντας στην κρυστάλλωση είναι ο ρυθμός με τον οποίο οι κρύσταλλοι θα αυξηθούν. Αυτός ο ρυθμός ελέγχεται από τη διάχυση της διαλυτής ουσίας μέσω του διαλύτη στην επιφάνεια του κρυστάλλου και από την ταχύτητα αντίδρασης στην επιφάνεια του κρυστάλλου όταν τα μόρια της διαλυτής ουσίας ρυθμίζονται εκ νέου στο δικτυωτό πλέγμα του κρυστάλλου.

Έχει αποδειχθεί ότι σε χαμηλές θερμοκρασίες η διάχυση μέσω του διαλύματος στην επιφάνεια του κρυστάλλου απαιτεί μόνο ένα μικρό μέρος της συνολικής ενέργειας που απαιτείται για την αύξηση του κρυστάλλου και, επομένως, ότι η διάχυση σε αυτές τις θερμοκρασίες έχει σχετικά λίγη επίδραση στο ρυθμό αύξησης. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες, οι ενέργειες διάχυσης είναι της ίδιας τάξης με τις

ενέργειες αύξησης, έτσι ώστε η διάχυση γίνεται σημαντικότερη. Ακαθαρσίες μέσα στο διάλυμα καθυστερούν την αύξηση του κρυστάλλου και εάν η συγκέντρωση των ακαθαρσιών είναι αρκετά υψηλή, οι κρύσταλλοι δεν θα αυξηθούν.

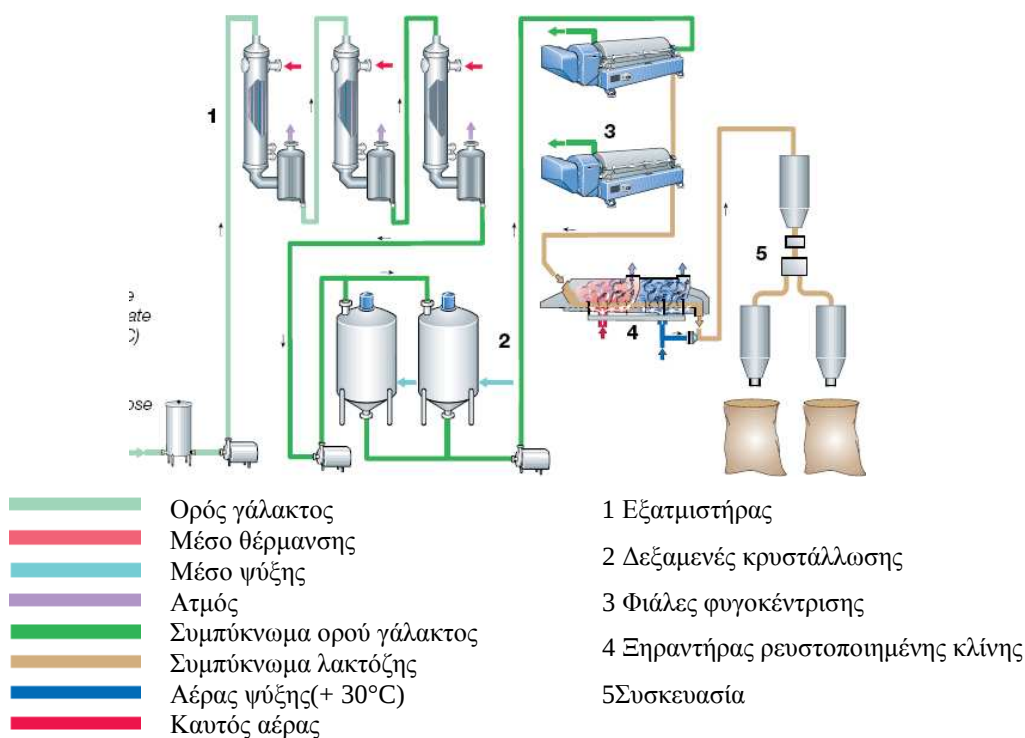
Οι κρύσταλλοι είναι κανονικοί στη μορφή: κυβικοί, ρομβικοί, τετραγωνικοί κ.λ. Η μορφή των κρυστάλλων που διαμορφώνονται μπορεί να επηρεαστεί από την παρουσία άλλων ενώσεων στο διάλυμα, ακόμη και σε ίχνη. Η μορφή του κρυστάλλου είναι τεχνολογικά σημαντική επειδή ιδιότητες όπως η γωνία στήριξης των συσσωρευμένων κρυστάλλων και ο ρυθμός διάλυσης συσχετίζονται με τη μορφή του. Μια άλλη σημαντική ιδιότητα είναι η ομοιομορφία του μεγέθους των κρυστάλλων σε ένα προϊόν. Σε ένα προϊόν όπως η σακχαρόζη, ένα ανομοιόμορφο κρυστάλλινο μίγμα είναι μη ελκυστικό στην εμφάνιση, και δύσκολο να συσκευαστεί και να αποθηκευθεί δεδομένου ότι τα διαφορετικά μεγέθη τείνουν να διαχωρίζονται. Επίσης το σημαντικό βήμα του διαχωρισμού των κρυστάλλων από το διάλυμα που απομένει είναι δυσκολότερο.

Ο κύκλος της κρυστάλλωσης καθορίζεται από τους ακόλουθους παράγοντες:

- Διαθέσιμη επιφάνεια για αύξηση του κρυστάλλου.
- Καθαρότητα διαλύματος.
- Βαθμός κορεσμού. Εάν ο υπερκορεσμός διατηρείται σε χαμηλό επίπεδο, ο σχηματισμός πυρήνων δεν ενθαρρύνεται αλλά οι διαθέσιμοι πυρήνες θα συνεχίσουν να αυξάνονται και θα προκύψουν μεγάλοι κρύσταλλοι, ενώ εάν ο υπερκορεσμός είναι υψηλός, μπορεί να υπάρξει περαιτέρω σχηματισμός πυρήνων και έτσι η αύξηση των υπαρχόντων κρυστάλλων δεν θα είναι τόσο μεγάλη.
- Θερμοκρασία. Η αργή ψύξη διατηρεί ένα χαμηλό επίπεδο υπερκορεσμού παράγοντας έτσι μεγάλους κρυστάλλους ενώ η γρήγορη ψύξη παράγει μικρούς κρυστάλλους. Το ποσοστό σχηματισμού πυρήνων αυξάνεται επίσης από την αναταραχή των κρυστάλλων στο διάλυμα.
- Ιξώδες.
- Αναταραχή των κρυστάλλων στη διάλυμα.

Για αποδοτικό και απλό διαχωρισμό των κρυστάλλων της λακτόζης από το μητρικό διάλυμα, η κρυστάλλωση πρέπει να ρυθμιστεί έτσι ώστε οι κρύσταλλοι να υπερβαίνουν τα 0.2 χιλ. σε μέγεθος γιατί όσο μεγαλύτεροι είναι τόσο καλύτερος είναι και ο διαχωρισμός. Ο βαθμός κρυστάλλωσης καθορίζεται σε γενικές γραμμές από την

ποσότητα της β-λακτόζης που μετατρέπεται στην επιθυμητή μορφή α-λακτόζη (ρυθμός πολυστροφισμού), για αυτό η ψύξη της συμπύκνωσης πρέπει να ελέγχεται προσεκτικά (Tetrapac, 1995). Ο ρυθμός πολυστροφισμού επηρεάζεται άμεσα από τη θερμοκρασία του διαλύματος και προχωρά σχετικά γρήγορα σε υψηλές θερμοκρασίες, ενώ πολύ αργά σε θερμοκρασίες κοντά στο σημείο ψύξης. Είναι έτσι σαφές ότι οι συνθήκες που προωθούν τον πολυστροφισμό και την κρυστάλλωση είναι ασύμβατες. Αυτό σημαίνει ότι με την ψύξη του ορού πάρα πολύ γρήγορα σε μια πάρα πολύ χαμηλή θερμοκρασία το ποσοστό της λακτόζης που θα κρυσταλλώσει θα είναι χαμηλό, ακόμα κι αν η κρυστάλλωση προχωρά γρήγορα. Αυτό οφείλεται στον αργό πολυστροφισμό με συνέπεια μόνο ένα μικρό ποσό της β-λακτόζης να μετασχηματίζεται σε α-λακτόζη. Προκειμένου να προωθηθεί η κρυστάλλωση, κρύσταλλοι λακτόζης ή καλά κρυσταλλωμένη σκόνη ορού γάλακτος προσθέτονται στη υπερκορεσμένο διάλυμα.



Σχήμα 6.15: Γραμμή διαδικασίας για την παρασκευή λακτόζης [Tetrapac, 1995].

Το σχήμα 6.15 παρουσιάζει μια γραμμή παραγωγής για την παρασκευή λακτόζης. Ο ορός γάλακτος αρχικά συμπυκνώνεται με εξάτμιση σε 60 – 62% ξηρή ουσία και μεταφέρεται έπειτα σε δεξαμενές κρυστάλλωσης (2) όπου προστίθενται κρύσταλλοι

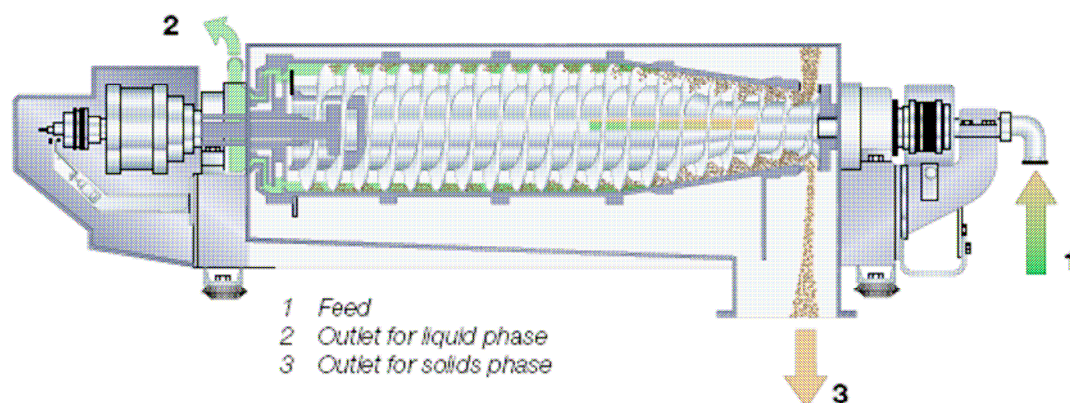
σε σχήμα σπόρου. Η κρυστάλλωση πραγματοποιείται αργά σύμφωνα με ένα προκαθορισμένο πρόγραμμα χρόνου/θερμοκρασίας. Οι δεξαμενές έχουν περιβλήματα για ψύξη και εξοπλισμό για τον έλεγχο της θερμοκρασίας ψύξης καθώς και ειδικούς αναδευτήρες. Κατά τη διάρκεια ολόκληρου του χρόνου κρυστάλλωσης είναι σημαντικής σπουδαιότητας να αναταράσσεται συνεχώς το περιεχόμενο της δεξαμενής κρυστάλλωσης. Αυτό γίνεται προκειμένου να μεταφερθεί υπερκορεσμένο διάλυμα στην επιφάνεια των κρυστάλλων, αντικαθιστώντας ταυτόχρονα το κορεσμένο διάλυμα. Η αναταραχή αποτρέπει επίσης την ιζηματοποίηση των κρυστάλλων της λακτόζης. Μετά από την κρυστάλλωση ο πολτός απορρέει σε φιάλες φυγοκέντρησης (3) για διαχωρισμό των κρυστάλλων, οι οποίοι ξηραίνονται (4) και αφού ακολουθήσει λείανση, σε έναν μύλο σφυριών, και κοσκίνισμα η λακτόζη συσκευάζεται (5).

Η παραδοσιακή διαδικασία απαιτεί διατήρηση του συμπυκνώματος για περίπου 16–24 ώρες μετά από την προσθήκη των κρυστάλλων. Αυτή η διαδικασία απαιτεί δεξαμενές σημαντικού μεγέθους, είναι εντατική σε ενέργεια (απαιτείται καλή ανάδευση), και το ιξώδες του συμπυκνώματος πρέπει να είναι όσο το δυνατόν χαμηλότερο (πρέπει να ελαχιστοποιείται η θερμική επεξεργασία του συμπυκνώματος). Πρόσφατα, μια νέα διαδικασία έχει περιγραφεί, βασιζόμενη στο γεγονός ότι το μεγαλύτερο μέρος της λακτόζης κρυσταλλώνεται σε 3–4 ώρες. Σε αυτήν την διαδικασία, ο ορός γάλακτος συμπυκνώνεται σε 53–55% TS, ψύχεται στιγμιαία στους 30°C περίπου, και προστίθενται κρύσταλλοι. Το προϊόν που αντιπροσωπεύει 2–3 ώρες παραγωγής αντλείται σε μια συμβατική δεξαμενή μη ανάδευσης. Το ημι-κρυσταλλωμένο συμπύκνωμα αντλείται σε ένα δεύτερο δοχείο στιγμιαίας ψύξης, όπου ψύχεται στους 15 °C, και έπειτα σε μια δεύτερη δεξαμενή κρυστάλλωσης, όπου διατηρείται έτοιμο για ξήρανση (Zadow, 2003).

6.5.2 Διαχωρισμός & Ξήρανση

Διάφοροι τύποι φυγοκεντρίτων μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη συλλογή των κρυστάλλων της λακτόζης. Ένας είναι ο οριζόντιος φυγοκεντρικός διαχωριστής, σχήμα 6.16, ο οποίος λειτουργεί συνεχώς και έχει έναν κοχλιόδρομο για την εκφόρτωση της λακτόζης. Δύο μηχανές εγκαθίστανται στη σειρά. Η λακτόζη από την πρώτη επανεπεξεργάζεται στη δεύτερη για αποδοτικότερο διαχωρισμό. Κατά τη διάρκεια του διαχωρισμού, οι ακαθαρσίες ξεπλένονται από τη λακτόζη έτσι ώστε να επιτευχθεί υψηλός βαθμός καθαρότητας. Η εναπομείναν περιεκτικότητα σε υγρασία

της λακτόζης μετά από το δεύτερο στάδιο διαχωρισμού είναι <9% και η καθαρή λακτόζη αποτελεί περίπου το 99% των ξηρών στερεών.



Σχήμα 6.16: Φυγοκεντρικός διαχωριστής [Tetrapac, 1995].

Η λακτόζη ξηραίνεται μετά από το διαχωρισμό σε μια περιεκτικότητα σε υγρασία μεταξύ 0.1–0.5%, ανάλογα με τη μελλοντική χρήση του προϊόντος. Η ξήρανση πραγματοποιείται συνήθως σε έναν ξηραντήρα ρευστοποιημένης κλίνης. Η θερμοκρασία διατηρείται στους 92°C και ο χρόνος ξήρανσης είναι 15–20 λεπτά. Το ξηρό σάκχαρο μεταφέρεται με αέρα σε θερμοκρασία 30°C, ο οποίος ψύχει επίσης το σάκχαρο. Οι κρύσταλλοι αλέθονται σε σκόνη αμέσως μετά από την ξήρανση και έπειτα συσκευάζονται. Η θερμοκρασία κατά τη διάρκεια της ξήρανσης δεν πρέπει να υπερβεί τους 93°C, δεδομένου ότι διαμορφώνεται β-λακτόζη σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Ο χρόνος ξήρανσης πρέπει επίσης να ληφθεί υπόψη. Κατά τη γρήγορη ξήρανση ένα λεπτό στρώμα άμορφης λακτόζης (αδιαμόρφωτο, μη-κρυσταλλικό) τείνει να διαμορφωθεί στον α-ένυδρο κρύσταλλο, και αυτό μπορεί αργότερα να οδηγήσει στο σχηματισμό βόλων.

6.6 Αφαλάτωση Ορού Γάλακτος

Δεδομένου ότι ο ορός γάλακτος έχει αρκετά υψηλό αλατούχο περιεχόμενο, περίπου 8–12% υπολογιζόμενο σε ξηρό βάρος, η χρησιμότητά του ως συστατικό στα ανθρώπινα τρόφιμα είναι περιορισμένη. Με αφαίρεση των μεταλλικών αλάτων του, διάφοροι τομείς εφαρμογής μπορούν να βρεθούν για τον ορό γάλακτος που είναι μερικώς (25–30%) ή αρκετά (90–95%) αφαλατωμένος. Η αφαλάτωση περιλαμβάνει

αφαίρεση των ανόργανων αλάτων μαζί με κάποια μείωση των περιεχόμενων οργανικών ιόντων όπως άλατα γαλακτικού οξέος και κιτρικά άλατα.

Η μερική αφαλάτωση είναι κυρίως βασισμένη στη χρησιμοποίηση της νανοδιήθησης (NF) ενώ η υψηλού βαθμού αφαλάτωση βασίζεται σε μία από τις δύο τεχνικές:

- Ηλεκτροδιάλυση
- Ιονική ανταλλαγή

6.6.1 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 ηλεκτροχημικής ισορροπίας μεταξύ των αρνητικών και θετικών ιόντων (Tetrapac, 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, ευνοείται 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, ευνοείται η διαπέραση των χλωριδίων (Suárez *et al.*, 2006).

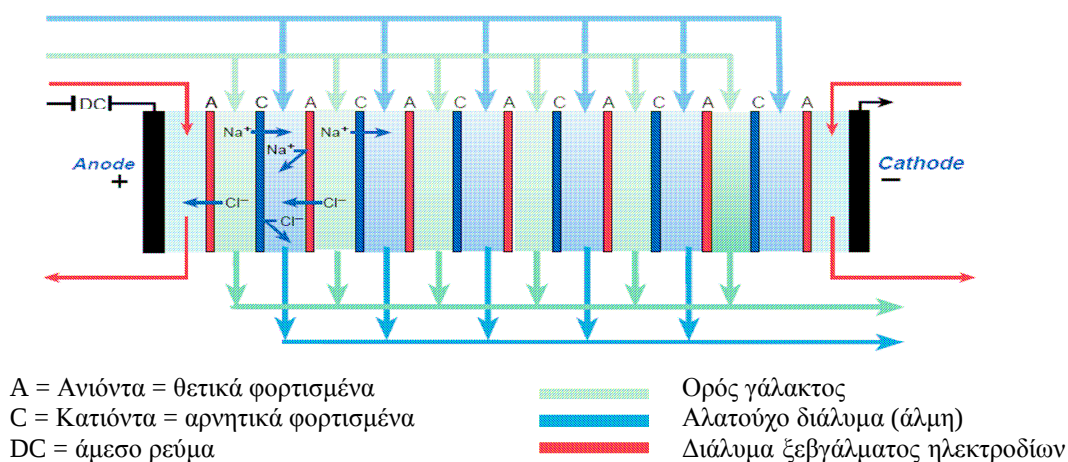
Η χρήση της νανοδιήθησης αντί της διαδικασίας εξάτμισης/ηλεκτροδιάλυσης έχει το πλεονέκτημα της ταυτόχρονης συμπύκνωσης και απομεταλλοποίησης του ορού γάλακτος σε μόνο μια διαδικασία. Αυτό οδηγεί σε σημαντική μείωση των δαπανών κατανάλωσης ενέργειας, της διάθεσης των υδάτινων αποβλήτων και των συνολικών δαπανών (van der Horst *et al.*, 1995; Alkhatim *et al.*, 1998; Rektor & Vatai, 2004).

6.6.2 Ηλεκτροδιάλυση

Η ηλεκτροδιάλυση είναι η μόνη διαδικασία διαχωρισμού με μεμβράνες που χρησιμοποιεί μια ηλεκτρική διαφορά δυναμικού ως τη δρώσα δύναμη για τη μεταφορά των διάφορων συστατικών. Οι χρησιμοποιούμενες μεμβράνες έχουν λειτουργίες ανταλλαγής ανιόντων και κατιόντων, που καθιστούν τη διαδικασία της ηλεκτροδιάλυσης ικανή να μειώσει το μεταλλικό περιεχόμενο ενός υγρού, π.χ.

θαλασσινό νερό ή ορό γάλακτος (Tetrapac, 1995). Κατά τους Rektor & Vatai, (2004) η ηλεκτροδιάλυση (ED) είναι η πιο επικρατούσα και οικονομική διαδικασία για την απομεταλλοποίηση συμπυκνωμένου με εξάτμιση (EV) ορού γάλακτος.

Το σχήμα 6.17 είναι η σχηματική εικόνα μιας μονάδας ηλεκτροδιάλυσης. Αποτελείται από διάφορα τμήματα τα οποία χωρίζονται από εναλλασσόμενες μεμβράνες ανταλλαγής κατιόντων και ανιόντων οι οποίες βρίσκονται σε απόσταση περίπου 1χιλ. ή λιγότερο. Τα τελευταία τμήματα περιέχουν ηλεκτρόδια. Μπορούν να υπάρξουν τουλάχιστον 200 ζευγάρια κελιών μεταξύ κάθε ζευγαριού ηλεκτροδίων. Τα δύο ηλεκτρόδια στο τέλος κάθε στήλης κελιών έχουν χωριστά κανάλια έκπλυσης όπως φαίνεται στο σχήμα, μέσω των οποίων ένα χωριστό οξινοσμένο ρέυμα κυκλοφορεί για να προστατεύσει τα ηλεκτρόδια από χημική επίθεση (Tetrapac, 1995).



Σχήμα 6.17: Δέσμη κελιών για ηλεκτροδιάλυση [Tetrapac, 1995].

Για την επεξεργασία του ορού γάλακτος, ορός και ελαφρά όξινη άλμη (για την αποφυγή υπερκορεσμού με ιόντα αλάτων) περνούν μέσω των εναλλασσόμενων κελιών στη στήλη, της οποίας η κατασκευή μπορεί να παρομοιαστεί με αυτήν ενός θερμαντήρα με πλάκες. Στη συσκευή αφαλάτωσης υπάρχουν χώροι, όπου κυκλοφορεί μόνο τυρόγαλα και άλλοι, όπου αποβάλλονται τα ιόντα των αλάτων και απομακρύνονται με τη βοήθεια άλμης (Tetrapac, 1995).

6.6.2.1 Αρχή Λειτουργίας

Τα εναλλασσόμενα κελιά στη στήλη ηλεκτροδιάλυσης ενεργούν ως κελιά συγκέντρωσης και διάλυσης αντίστοιχα. Ο ορός γάλακτος κυκλοφορεί μέσω των

κελιών διαλύσεως, και ένα 5% διάλυμα μεταφορέας άλμης μέσω των κελιών συμπτύκνωσης.

Όταν εφαρμόζεται άμεσο ρεύμα στα κελιά, τα κατιόντα προσπαθούν να μεταναστεύσουν στην κάθοδο και τα ανιόντα στην άνοδο όπως φαίνεται στο σχήμα 6.19. Εντούτοις, η απολύτως ελεύθερη μετανάστευση δεν είναι δυνατή επειδή οι μεμβράνες ενεργούν ως εμπόδια στα ιόντα ομοειδούς φόρτισης. Τα ανιόντα μπορούν να περάσουν μέσω μιας μεμβράνης ανιόντων, αλλά σταματούν από μια μεμβράνη κατιόντων. Αντιθέτως, τα κατιόντα μπορούν να περάσουν μέσω μιας μεμβράνης κατιόντων αλλά όχι από μια μεμβράνη ανιόντων. Το τελικό αποτέλεσμα είναι η μείωση των ιόντων στα κελιά του ορού γάλακτος (διάλυση). Ο ορός γάλακτος αφαλατώνεται έτσι, σε μια έκταση που καθορίζεται από την περιεκτικότητα του ορού γάλακτος σε τέφρα, το χρόνο παραμονής στη στήλη, την πυκνότητα του ρεύματος και το ιξώδες της ροής.

Μια εγκατάσταση ηλεκτροδιάλυσης μπορεί να λειτουργεί είτε συνεχώς είτε ασυνεχώς. Ένα ασυνεχές σύστημα, που χρησιμοποιείται συχνά για ποσοστά αφαλάτωσης πάνω από 70%, μπορεί να αποτελείται από μια δέσμη μεμβρανών μέσω της οποίας το υγρό επεξεργασίας, π.χ. ο ορός γάλακτος, κυκλοφορεί έως ότου επιτευχθεί ένα ορισμένο επίπεδο τέφρας. Αυτό υποδεικνύεται από την αγωγιμότητα του υγρού επεξεργασίας. Ο χρόνος παραμονής σε ένα σύστημα batch μπορεί να είναι έως 5–6 ώρες για απομεταλλοποίηση 90% στους 30–40°C. Η προσυμπτύκνωση του ορού γάλακτος σε 20–30% ξηρά ουσία είναι επιθυμητή όσον αφορά τη χρησιμοποίηση της χωρητικότητας και την κατανάλωση ηλεκτρική ισχύος.

Η υψηλή θερμοκρασία της διαδικασίας σημαίνει ότι υπάρχει κίνδυνος βακτηριολογικής αύξησης στο προϊόν. Μια βακτηριοστατική ένωση όπως το υπεροξείδιο του υδρογόνου επομένως προστίθεται συχνά στον ορό γάλακτος, όταν επιτρέπεται. Το υπό επεξεργασία υγρό θερμαίνεται κατά τη διάρκεια της διαδικασίας, έτσι απαιτείται ένα στάδιο ψύξης για να διατηρηθεί η θερμοκρασία της διαδικασίας. Σε συνεχείς εγκαταστάσεις, που αποτελούνται από πέντε στήλες μεμβρανών στη σειρά, ο χρόνος παραμονής μπορεί να μειωθεί σε 10–40 λεπτά. Το μέγιστο ποσοστό απομεταλλοποίησης μιας τέτοιας εγκατάστασης είναι συχνά περιορισμένο περίπου στο 60–70%. Σε σχέση με την χωρητικότητα, η περιοχή εγκατάστασης των μεμβρανών είναι πολύ μεγαλύτερη στις συνεχείς εγκαταστάσεις απ' ό,τι στις εγκαταστάσεις "batch".

Μια εγκατάσταση ηλεκτροδιάλυσης μπορεί εύκολα να αυτοματοποιηθεί. Η ακολουθία του καθαρισμού περιλαμβάνει συνήθως ξέβγαλμα με νερό, καθαρισμό με ένα αλκαλικό διάλυμα (μέγιστο pH 9), έκπλυση με νερό, καθαρισμό με υδροχλωρικό οξύ (pH 1) και ένα τελικό ξέβγαλμα με νερό. Ένα τυπικό πρόγραμμα καθαρισμού διαρκεί 100 λεπτά.

6.6.2.2 Παροχή Ηλεκτρικού Ρεύματος & Αυτοματοποίηση

Στις εγκαταστάσεις ηλεκτροδιάλυσης χρησιμοποιείται άμεσο ρεύμα, οι οποίες πρέπει να έχουν εγκατάσταση για τη ρύθμιση του ρεύματος σε εύρος 0–185 A και της τάσης σε εύρος 0–400 V. Τα ποσοστά ροής, οι θερμοκρασίες, η αγωγιμότητα, το pH του υπό επεξεργασία υγρού και του προϊόντος, η πίεση εισαγωγής των προϊόντων, η διαφορά πίεσης μεταξύ των στηλών και του ρεύματος, καθώς επίσης και η τάση κάθε στήλης μεμβρανών, επιτηρείται και ελέγχεται κατά τη διάρκεια της παραγωγής.

Η ενέργεια που χρησιμοποιείται για να αφαιρεθούν άλατα από ένα διάλυμα είναι άμεσα ανάλογη με τη συνολικό ρεύμα που ρέει μέσα στη στήλη, και τη διαφορά δυναμικού μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων στη στήλη. Μια στήλη πρέπει, επομένως, να έχει όσο το δυνατόν περισσότερα ζευγάρια κελιών και όσο το δυνατόν χαμηλότερη διαφορά δυναμικού. Η κατανάλωση ενέργειας σε μια πρακτική διαδικασία διαχωρισμού ηλεκτροδιάλυσης μπορεί να εκφραστεί ως:

$$E = I^2 nRt \quad (1)$$

όπου E είναι η κατανάλωση ενέργειας, I είναι το ηλεκτρικό ρεύμα μέσα στη στήλη, R είναι η αντίσταση του κελιού, n είναι ο αριθμός των κελιών μιας στήλης, και t ο χρόνος (Strathmann, 1981).

Το ηλεκτρικό ρεύμα που χρειάζεται για να αφαλατωθεί ένα διάλυμα είναι άμεσα ανάλογο προς τον αριθμό των ιόντων που μεταφέρονται μέσω των μεμβρανών ιονικής ανταλλαγής από το ρεύμα τροφοδοσίας στη συμπτυκνωμένη άλμη. Δίνεται από την εξίσωση:

$$I = \frac{zFQ\Delta C}{\xi} \quad (2)$$

όπου F είναι η σταθερά του Faraday, z είναι το ηλεκτροχημικό σθένος, Q είναι ο ρυθμός ροής της τροφοδοσίας, ΔC είναι η διαφορά συγκέντρωσης μεταξύ της τροφοδοσίας και το αφαιρεμένου από ιόντα διαλύματος, και ξ είναι η χρησιμοποίηση

του ρεύματος η οποία είναι άμεσα ανάλογη προς τον αριθμό των κελιών σε μια στήλη και ελέγχεται από την αποδοτικότητα του ρεύματος. Κατά την ηλεκτροδιάλυση, η αποδοτικότητα με την οποία τα ιόντα μπορούν να χωριστούν από το μίγμα από το ηλεκτρικό ρεύμα είναι συνήθως λιγότερη από 100%. Τρεις κύριοι παράγοντες συμβάλλουν στη χαμηλή αποδοτικότητα:

(1) Γενικά, οι μεμβράνες δεν είναι αυστηρά ημιπερατές, οπότε τα ομο-ιόντα που φέρνουν το ίδιο φορτίο με τη μεμβράνη δεν αποκλείονται εντελώς, ειδικά σε υψηλές συγκεντρώσεις τροφοδοσίας.

(2) Κάποια ποσότητα νερού μεταφέρεται γενικά μέσω της μεμβράνης μέσω οσμωτικής επίδρασης μαζί με τα διαλυμένα ιόντα.

(3) Μπορεί να υπάρξει μερική ηλεκτρική ροή ρεύματος μέσω της πολλαπλής στήλης.

Η συνολική χρησιμοποίηση του ρεύματος μπορεί, επομένως, να εκφραστεί από την ακόλουθη σχέση:

$$\xi = n \cdot n_s \cdot n_w \cdot n_m \quad (3)$$

όπου ξ είναι η χρησιμοποίηση του ρεύματος, n είναι ο αριθμός των κελιών και n_s , n_w και n_m είναι οι αποδοτικότητες του ρεύματος λόγω της ελλιπούς επιλεκτικότητας της μεμβράνης, της μεταφοράς του νερού με τα διαλυμένα ιόντα, και τα παράλληλα ρεύματα μέσω της πολλαπλής στήλης. Στην πράξη, τα n_s , n_w και n_m είναι πάντα μικρότερα από την μονάδα. Λόγω της αποκαλούμενης δυνατότητας Donnan της μεμβράνης, το n_s μειώνεται με τη συγκέντρωση της τροφοδοσίας. Σε διαλύματα με συγκεντρώσεις αλάτων παραπάνω από 3 έως 5 mol./λίτρο, η χρησιμοποίηση του ρεύματος φθάνει σε τέτοιες χαμηλές τιμές όπου συχνά η διαδικασία γίνεται αντιοικονομική (Strathmann, 1981).

Ένας συνδυασμός των εξισώσεων (1) και (2) δίνει την ενέργεια κατανάλωσης της ηλεκτροδιάλυσης:

$$E = \frac{\ln RtzFQAC}{\xi} \quad (4)$$

Η εξίσωση (4) δείχνει ότι η ηλεκτρική ενέργεια που απαιτείται κατά την ηλεκτροδιάλυση είναι, επομένως, ανάλογη προς το ποσό των αλάτων που πρέπει να αφαιρεθούν από έναν ορισμένο όγκο τροφοδοσίας για να επιτευχθεί η επιθυμητή συγκέντρωση προϊόντος δηλ. είναι ανάλογη προς τη συγκέντρωση της τροφοδοσίας. Η χρησιμοποίηση του ρεύματος μειώνεται με αύξηση της συγκέντρωσης της

τροφοδοσίας. Σε πολύ υψηλές συγκεντρώσεις, επομένως, η χρησιμοποίηση του ρεύματος προσεγγίζει το μηδέν και η κατανάλωση ενέργειας φθάνει σε μια απείρως υψηλή τιμή (Strathmann, 1981).

6.6.2.3 Περιοριστικοί Παράγοντες

Ένας σημαντικός περιοριστικός παράγοντας για τη χρησιμοποίηση της ηλεκτροδιάλυσης στη γαλακτοκομική επεξεργασία είναι το κόστος αντικατάστασης των μεμβρανών και των ηλεκτροδίων, το οποίο αποτελεί το 35–40% των συνολικών τρεχουσών δαπανών των εγκαταστάσεων. Η αντικατάσταση είναι απαραίτητη εξαιτίας της απαξίωσης των μεμβρανών, η οποία προκαλείται από:

- Πτώση φωσφορικού ασβεστίου στην επιφάνεια των μεμβρανών ανταλλαγής κατιόντων
- Απόθεση πρωτεΐνης στην επιφάνεια των μεμβρανών ανταλλαγής ανιόντων.

Το πρώτο πρόβλημα μπορεί να αντιμετωπιστεί με τον κατάλληλο σχεδιασμό της ροής πάνω από την επιφάνεια των μεμβρανών και τον τακτικό όξινο καθαρισμό. Το δεύτερο πρόβλημα, οι πρωτεϊνικές εναποθέσεις, είναι ο κύριος παράγοντας στον περιορισμό της διάρκειας ζωής των μεμβρανών ανιόντων. Το υπόβαθρο σε αυτό το πρόβλημα είναι το ακόλουθο: σε κανονικό pH του ορού γάλακτος, οι πρωτεΐνες του ορού μπορούν να θεωρηθούν ως μεγάλα αρνητικά ανιόντα και ότι κινούνται υπό αυτήν τη μορφή κάτω από την επιρροή ηλεκτρικού πεδίου στη στήλη. Αυτά τα μόρια, που είναι πάρα πολύ μεγάλα για να περάσουν μέσω των μεμβρανών ανταλλαγής ανιόντων, εναποτίθενται ως λεπτό πρωτεϊνικό στρώμα στην επιφάνεια των μεμβρανών ανταλλαγής ανιόντων στα τμήματα του ορού γάλακτος. Τεχνικές όπως η αντίστροφη πολικότητα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να αποσπαστούν αυτά τα υλικά από τη μεμβράνη. Αν και ο συχνός καθαρισμός με υψηλό pH αφαιρεί τις περισσότερες από τις εναποθέσεις, συνίσταται η αποσυναρμολόγηση της στήλης για χειρωνακτικό καθαρισμό σε διαστήματα 2–4 εβδομάδων.

Το κόστος επεξεργασίας με ηλεκτροδιάλυση εξαρτάται πάρα πολύ από το ποσοστό αφαλάτωσης. Η αύξηση της δυναμικότητας σε βήματα από 50% σε 75% σε 90% διπλασιάζει το κόστος επεξεργασίας ανά βήμα. Αυτό σημαίνει ότι είναι τέσσερις φορές πιο ακριβό ανά κιλό στερεού προϊόντος να απομεταλλοποιηθεί σε ποσοστό 90% απ' ό,τι σε 50%. Ο λόγος είναι ότι η απόδοση των εγκαταστάσεων μειώνεται σε ποσοστά αφαλάτωσης 90%.

Η κατεργασία του νερού, η ηλεκτρική ενέργεια, οι χημικές ουσίες και ο ατμός αποτελούν τις λειτουργικές δαπάνες των εγκαταστάσεων αφαλάτωσης. Η κατεργασία υγρών αποβλήτων είναι ένα ιδιαίτερα δύσκολο αντικείμενο. Κατά τη διάρκεια της παραγωγής η λακτόζη ρέει μέσω των μεμβρανών σε ένα ποσοστό 7–10% σε ποσοστό αφαλάτωσης 90%. Το φωσφορικό άλας που αφαιρείται από τον ορό γάλακτος επίσης συσσωρεύεται στο ρεύμα των αποβλήτων. Το κόστος της ηλεκτρικής ενέργειας ανέρχεται σε 10–15% του κόστους επεξεργασίας, ενώ οι χημικές ουσίες που χρησιμοποιούνται στη διαδικασία, κυρίως υδροχλωρικό οξύ, αποτελεί λιγότερο από το 5%. Το κόστος του ατμού που χρησιμοποιείται για την προθέρμανση του προϊόντος και οι δαπάνες ψύξης για τον έλεγχο της θερμοκρασίας της επεξεργασίας είναι το 10 – 15%, ανάλογα με το επίπεδο αφαλάτωσης.

Η ηλεκτροδιάλυση είναι καλύτερη για επίπεδα απομεταλλοποίησης κάτω από 70%, όπου είναι πολύ ανταγωνιστική έναντι της ιονικής ανταλλαγής.

6.6.3 Ιονανταλλαγή

Σε αντίθεση με την ηλεκτροδιάλυση, διαδικασία που αφαιρεί τα ιονιζόμενα στερεά από διαλύματα σε μια συνεχή ηλεκτροχημική βάση, μια διαδικασία ιονικής ανταλλαγής χρησιμοποιεί χάντρες ρητίνης για την προσρόφηση μεταλλικών στοιχείων από ένα διάλυμα, σε αντάλλαγμα άλλων ιοντικών ειδών. Οι ρητίνες έχουν μια πεπερασμένη ικανότητα για αυτό, έτσι ώστε όταν είναι εντελώς κορεσμένες, τα προσροφημένα μεταλλικά στοιχεία πρέπει να αφαιρεθούν και οι ρητίνες αναγεννιούνται πριν από την επαναχρησιμοποίηση. Συνήθως οι ρητίνες χρησιμοποιούνται σε σταθερές στήλες κατάλληλα σχεδιασμένες.

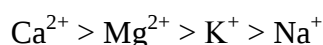
Οι ιονανταλλακτικές ρητίνες είναι μακρομοριακά πορώδη πλαστικά υλικά, διαμορφωμένα σε χάντρες με διαμέτρους από 0,3 έως 1,2 χιλ. για τεχνικές εφαρμογές. Χημικά ενεργούν ως αδιάλυτα οξέα ή βάσεις που, όταν μετατρέπονται σε άλατα, παραμένουν αδιάλυτα. Το κύριο χαρακτηριστικό των ρητινών ιοντικής ανταλλαγής είναι η ικανότητά τους να ανταλλάζουν τα κινητά ιόντα που περιέχουν με ιόντα του ίδιου φορτίου, που περιλαμβάνονται στο προς επεξεργασία διάλυμα. Ένα απλό παράδειγμα αυτής της αντίδρασης παρουσιάζεται για την αφαίρεση χλωριούχου νατρίου, όπου το R είναι η ομάδα ανταλλαγής που δεσμεύεται στην αδιάλυτη ρητίνη.

Ανταλλαγή κατιόντων $R - H + Na^+ = R - Na + H^+$ ρητίνη σε H^+ μορφή

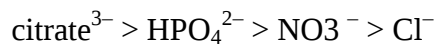
Ανταλλαγή ανιόντων $R - OH + Cl^- = R - Cl + OH^-$ ρητίνη σε OH^- μορφή

Η ανωτέρω αντίδραση γράφεται σκόπιμα ως μια ισορροπία, επειδή η κατεύθυνση την οποία η αντίδραση ακολουθεί εξαρτάται από την ιονική συγκέντρωση στο υγρό και τη στερεή φάση της ρητίνης. Η ισορροπία χαρακτηρίζεται από μια σταθερά. Κατά την αναγέννηση η αντίδραση αντιστρέφεται όταν η κορεσμένη με νάτριο ρητίνη ιονικής ανταλλαγής επεξεργάζεται με, για παράδειγμα, ένα διάλυμα 4% υδροχλωρικού οξέος. Η υψηλή συγκέντρωση των ιόντων υδρογόνου στο οξύ οδηγεί την ισορροπία προς τα αριστερά.

Η σταθερά ισορροπίας ποικίλλει ανάλογα με το ιονικό είδος, το οποίο δίνει την επιλεκτικότητα των διαδικασιών ιονικής ανταλλαγής. Γενικά, τα ιόντα με πολλά σθένη έχουν υψηλότερη επιλεκτικότητα από τα μονοσθενή και τα ιόντα του ίδιου σθένους επιλέγονται από το μέγεθος, με τα μεγάλα ιόντα να παρουσιάζουν υψηλότερη επιλεκτικότητα. Για τα κατιόντα που βρίσκονται συνήθως στα γαλακτοκομικά ρεύματα επεξεργασίας, η επιλεκτικότητα μειώνεται με τη σειρά:



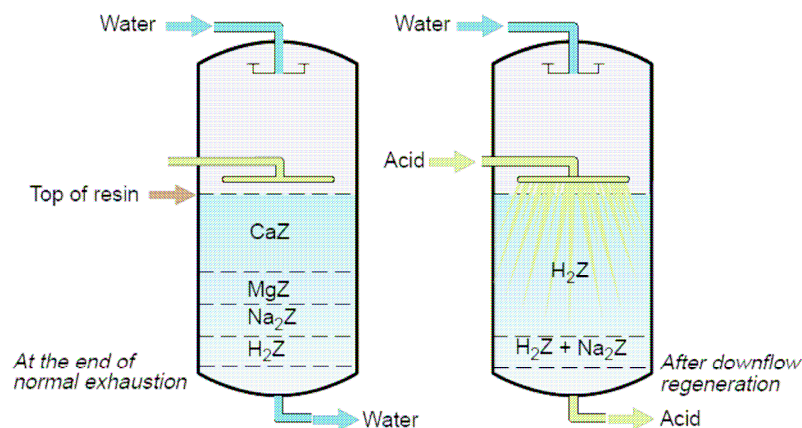
Ομοίως, η ανταλλαγή ανιόντων μπορεί επιλεκτικά να ταξινομηθεί με τον ακόλουθο τρόπο:



Στην πράξη αυτό σημαίνει ότι ο ιονικός ανταλλάκτης, αφού εξαντληθεί από ένα υγρό που περιέχει διαφορετικά ιονικά είδη, θα υφίσταται με διαφορετικές μορφές κατά μήκος της στήλης όπως περιγράφεται στο σχήμα 6.18. Αυτό το σχήμα παρουσιάζει τι συμβαίνει σε μια στήλη που επεξεργάζεται συνηθισμένο ακατέργαστο νερό σε έναν ανταλλάκτη κατιόντων φορτισμένο με τη μορφή ιόντων υδρογόνου. Η κατάσταση μετά από την αναγέννηση με οξύ παρουσιάζεται επίσης. Φαίνεται ότι τα ιόντα που παραμένουν μακρύτερα στη στήλη ανταλλαγής κατιόντων είναι ιόντα Na. Αυτό μπορεί να γίνει κατανοητό από τη σειρά επιλεκτικότητας που περιγράφεται ανωτέρω. Η ιονανταλακτική ρητίνη μπορεί να κατεργαστεί αρκετές χιλιάδες όγκων κλίνης πριν κορεστεί και χρειάζεται μόνο 1-10 όγκους κλίνης αναγεννητικού διαλύματος.

Επιστρέφοντας στην εικόνα της εξαντλημένης στήλης ανταλλαγής κατιόντων στο σχήμα, η διαχωρισμένη διανομή των ιόντων σημαίνει ότι τα ιόντα Na ρέουν πρώτα, ακολουθούμενα από τα ιόντα Mg και ασβεστίου. Μια αρχική ιονική διαρροή στη φάση εξαγωγής μπορεί να εμφανιστεί όταν δεν αναπαράγεται πλήρως ο ιονικός ανταλλάκτης, αλλά μετά από λίγο τα ιόντα Na διαχωρίζονται με εκχύλιση και

αντικαθίστανται από ιόντα H (σχήμα 6.18). Η κατάσταση του χαμηλότερου μέρους του ιονικού ανταλλάκτη καθορίζει τη διαρροή των ιόντων από το επεξεργαζόμενο υγρό.



Σχήμα 6.18: Υπόστρωμα ρητίνης ανταλλακτών κατιόντων πριν και μετά από την αναγέννηση με οξύ [Tetrapac, 1995].

6.6.3.1 Χαρακτηριστικά Ρητινών Ανταλλαγής Ιόντων

Οι ρητίνες ανταλλαγής ιόντων σε βιομηχανική χρήση σήμερα είναι βασισμένες σε πολυμερή πλαστικά υλικά για να ενισχύουν την πορώδη δομή των μητρών. Κοινά υλικά είναι το πολυστυρόλιο και το πολυακρυλικό. Λειτουργικές ομάδες είναι χημικά συνδεδεμένες σε αυτήν την δομή των μητρών. Χαρακτηριστικές ομάδες είναι:

- Σουλφονικές ομάδες – $\text{SO}_3^- \text{H}^+$ (ισχυρώς όξινος ανταλλάκτης κατιόντων)
- Καρβοξυλικές ομάδες – $\text{COO}^- \text{H}^+$ (ασθενώς όξινος ανταλλάκτης κατιόντων)
- Τετραγενή αμίνη $\text{N}^+ \text{OH}^-$ (ισχυρώς βασικός ανταλλάκτης ανιόντων)
- Τριτογενείς αμίνες $\text{N} \text{OH}^+ \text{OH}^-$ (ασθενώς βασικός ανταλλάκτης ανιόντων)

Οι ισχυρώς βασικοί και οι ισχυρώς όξινοι ανταλλάκτες ιονίζονται πλήρως σε όλες τις τιμές του pH, 0-14. Οι ασθενώς βασικοί και οι ασθενώς όξινοι ιονικοί ανταλλάκτες έχουν μια περιορισμένη περιοχή pH στην οποία είναι ενεργοί. Οι ασθενώς όξινοι ανταλλάκτες κατιόντων δεν μπορούν συνήθως να χρησιμοποιηθούν σε χαμηλές τιμές του pH, 0 – 7, επειδή οι καρβοξυλικές ομάδες είναι κυρίως παρούσες με την ελεύθερη όξινη μορφή τους όπως καθορίζεται από την όξινη/βασική σταθερά διαχωρισμού τους (που εκφράζεται συχνά ως $\text{pK}_a = -10$ λογάριθμος της σταθεράς διαχωρισμού). Σε

τιμές pH υψηλότερες από το pK_a οι καρβοξυλικές ομάδες βρίσκονται σε μορφή άλατος, και μπορούν συνεπώς να συμμετέχουν στις αντιδράσεις ιονικής ανταλλαγής. Σαν αντίθεση, οι ασθενώς βασικές ρητίνες ανταλλαγής ανιόντων είναι ενεργές μόνο σε χαμηλές τιμές του pH, 0 – 7.

Από την άποψη ευκολίας αναγέννησης είναι ευεργετικό να χρησιμοποιούνται ασθενείς ρητίνες όποτε είναι δυνατόν οι οποίες μπορούν να αναπαραχθούν με οξύ/βάση αντίστοιχα με μια περίσσεια μόνο 10–50% του θεωρητικά αναγκαίου ποσού. Οι ισχυρές ρητίνες απαιτούν μια όξινη/βασική περίσσεια 300–400% έναντι της θεωρητικής αξίας για αναγέννηση. Για αφαλάτωση σύμφωνα με την κλασσική διαδικασία, ένας ισχυρώς όξινος ανταλλάκτης κατιόντων που αναπαράγεται σε μορφή υδρογόνου συνδυάζεται με έναν ασθενώς βασικό ανταλλάκτη ανιόντων που λειτουργεί στην ελεύθερη βασική μορφή (υδροξύλιο). Δεν είναι δυνατό να χρησιμοποιηθεί ένας ασθενώς όξινος ανταλλάκτης κατιόντων αντί ενός ισχυρού, λόγω της πολύ πλεονεκτικής ισορροπίας για ανταλλαγή κατιόντων για το δεσμευμένο στις υδροξυλικές ομάδες υδρογόνο.

Άλλα σημαντικά χαρακτηριστικά των ιονικών ανταλλακτών, είναι:

- Ικανότητα ιονικής ανταλλαγής
- Διογκωτικές ιδιότητες
- Μηχανική δύναμη
- Ρευστοποίηση κατά τη διάρκεια έκπλυσης με αντίστροφη ροή (backflushing) του υποστρώματος
- Πτώση πίεσης
- Περιορισμοί ροής-ταχύτητας
- Απαιτήσεις έκπλυσης με νερό μετά από την αναγέννηση

6.6.3.2 Συμβατική Ιονική Ανταλλαγή για Αφαλάτωση Ορού Γάλακτος

Η αφαλάτωση με ιονική ανταλλαγή είναι από παλιά μια καθιερωμένη διαδικασία για την κατεργασία υδάτων αλλά έχει υιοθετηθεί επίσης κατά τη διάρκεια των προηγούμενων δύο δεκαετιών για την απομεταλλοποίηση του ορού γάλακτος. Ο ορός γάλακτος δεν είναι ένα ομοιόμορφο προϊόν ως προς τη σύνθεση. Ο ορός από μια όξινη καζεΐνη/τυρόπηγμα έχει pH 4,3–4,6, ενώ το pH του γλυκού ορού είναι 6,3–6,6.

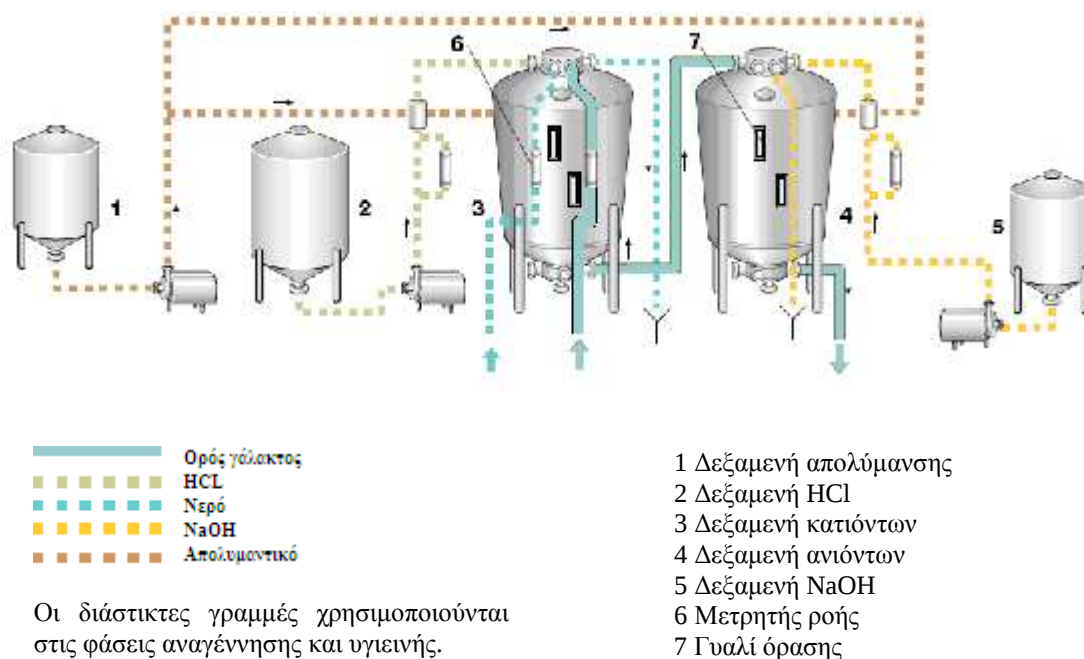
Η κύρια διαφορά μεταξύ αυτών των δύο τύπων ορού γάλακτος, εκτός από το μέσο οξίνισης, είναι το υψηλό επίπεδο φωσφορικού ασβεστίου στον όξινο ορό γάλακτος.

Είναι ορθή πρακτική να χρησιμοποιηθούν τα κατιόντα ως βάση για τον υπολογισμό του φορτίου των αλάτων στον ορό γάλακτος επειδή τα ανιόντα, π.χ. κιτρικά και φωσφορικά, συμμετέχουν σε πρωτεολυτικές αντιδράσεις. Αυτό περιπλέκει τον υπολογισμό συγκεκριμένων περιεχόμενων ιόντων. Οι αριθμοί για την περιεκτικότητα σε κατιόντα είναι χαρακτηριστικοί για τον γλυκό και όξινο ορό γάλακτος αντίστοιχα και παρουσιάζονται στον πίνακα 6.3.

Πίνακας 6.3: Περιεχόμενα κατιόντα γλυκού και όξινου ορού γάλακτος [Tetrapac, 1995].

Ιόν	Γλυκός ορός γάλακτος		Όξινος ορός γάλακτος	
	%	meq/l	%	meq/l
Na	0,050	22,0	0,050	22,0
K	0,160	41,0	0,160	41,0
Ca	0,035	17,5	0,120	60,0
Mg	0,007	5,8	0,012	10,0
Σύνολα		86,3		133,0

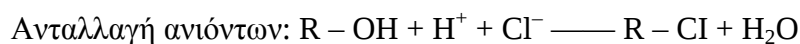
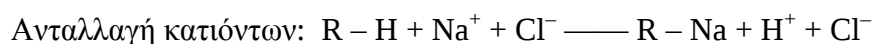
Ο ορός γάλακτος μπορεί συνεπώς να χαρακτηριστεί ως ένα υγρό με υψηλό φορτίο αλάτων που, κατά συνέπεια, οδηγεί σε σύντομους κύκλους όταν εφαρμόζεται ιονική ανταλλαγή. Αυτό με τη σειρά στη συνέχεια οδηγεί σε υψηλές δαπάνες για χημικές ουσίες αναγέννησης, εάν αυτές δεν ανακτώνται.



Σχήμα 6.19: Μονάδα αφαλάτωσης ορού γάλακτος με την κλασσική ιονική ανταλλαγή [Tetrapac, 1995].

Μια απλή μονάδα αφαλάτωσης με τη χρήση ιονικής ανταλλαγής παρουσιάζεται στο σχήμα 6.19. Ο ορός γάλακτος αρχικά εισάγεται στον ισχυρό ανταλλάκτη κατιόντων, ο οποίος είναι φορτισμένος με τη μορφή H, και συνεχίζει σε ανταλλαγή ανιόντων σε έναν ασθενή βασικό ανταλλάκτη ανιόντων στην ελεύθερη βασική μορφή του. Οι στήλες ιονικής ανταλλαγής εκπλύνονται και αναγεννιούνται χωριστά με αραιό υδροχλωρικό οξύ και υδροξείδιο του νατρίου (ή αμμωνία). Μία φορά την ημέρα οι στήλες απολυμαίνονται με μια μικρή ποσότητα ενεργού χλωριούχου διαλύματος.

Οι ακόλουθες τελικές αντιδράσεις πραγματοποιούνται κατά τη διάρκεια της αφαλάτωσης (χρησιμοποιείται NaCl για να αντιπροσωπεύσει τα άλατα του ορού γάλακτος και το R αντιπροσωπεύει την αδιάλυτη περιοχή της ρητίνης ανταλλαγής).



Οι ανωτέρω αντιδράσεις επεξηγούν ότι με την διαδικασία της ιονικής αλλαγής τα άλατα του ορού γάλακτος ανταλλάσσονται με νερό.

Οι διάφορες ροές κατά τη διαδικασία της ιονικής ανταλλαγής περιλαμβάνουν τα ακόλουθα βήματα:

- Εξάντληση
- Αναγέννηση
- Μετατόπιση του ορού γάλακτος
- Έκπλυση με αντίστροφη ροή (backflushing)
- Επαφή με τη διάλυμα αναγέννησης
- Έκπλυση νερού

Οι στήλες ιονικής ανταλλαγής αποτελούνται συχνά από ελαστικό μαλακό χάλυβα για να αποφευχθούν προβλήματα διάβρωσης. Η κωνική μορφή χρησιμοποιείται ειδικά για τον ανταλλάκτη ανιόντων για να διευκολύνεται η διόγκωση του υποστρώματος κατά τη διάρκεια της μετάβασης από την ελεύθερη βασική μορφή σε μορφή άλατος.

Η αντίστροφη ροή χρησιμοποιείται συχνά για αναγέννηση του ανταλλάκτη κατιόντων. Κατά συνέπεια όταν ο ορός γάλακτος επεξεργάζεται στην προς τα κάτω ροή, η αναγέννηση πραγματοποιείται στην ανοδική ροή. Αυτό το σύστημα μειώνει την κατανάλωση χημικών ουσιών αναγέννησης κατά τουλάχιστον 30-40%, αλλά εις βάρος ενός πιο περίπλοκου σχεδίου. Η μονάδα μπορεί εύκολα να αυτοματοποιηθεί.

Δύο ή τρία παράλληλα συστήματα ιονικής ανταλλαγής απαιτούνται για συνεχή ροή του ορού γάλακτος. Ένας κανονικός κύκλος ζωής είναι έξι ώρες, τέσσερις από τις οποίες χρησιμοποιούνται για την αναγέννηση.

Ο ορός γάλακτος που αντιμετωπίζεται σε μια μονάδα ιονικής ανταλλαγής θα αφαλατωθεί σε ποσοστό 90-98%. Ο χρόνος επεξεργασίας/παραμονής είναι 20 λεπτά, και καθώς η θερμοκρασία επεξεργασίας είναι $<10^{\circ}\text{C}$, δεν σημειώνεται καμία βακτηριολογική αύξηση.

6.6.3.3 Περιοριστικοί Παράγοντες

Ο ορός γάλακτος είναι ένα υγρό με υψηλό φορτίο αλάτων, το οποίο σημαίνει σύντομα διαστήματα μεταξύ των αναγεννήσεων. Σημαίνει επίσης μια μεγάλη κατανάλωση χημικών ουσιών αναγέννησης και ένα μεγάλο φορτίο αλάτων στα απόβλητα από την αφαίρεση της τέφρας και από το απαραίτητο πλεόνασμα των χημικών ουσιών αναγέννησης. Η κατανάλωση νερού έκπλυσης είναι επίσης μεγάλη, ειδικά για να εκπλυθεί το υπερβολικό υδροξείδιο του νατρίου από την ασθενή ρητίνη ανιόντων.

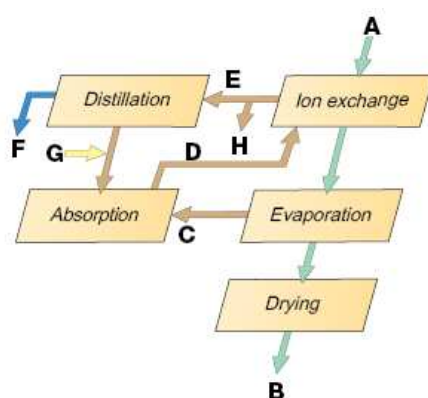
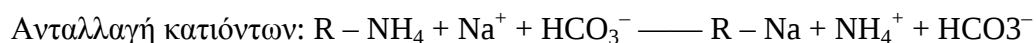
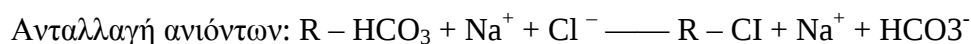
Απώλειες πρωτεϊνών ορού γάλακτος εμφανίζονται στις στήλες λόγω φαινομένων μετουσίωσης/απορρόφησης. Αυτό προκαλείται από την μεγάλη μεταβολή του pH στον ορό γάλακτος κατά τη διάρκεια της διαδικασίας. Η κατανάλωση χημικών ουσιών αναγέννησης αποτελεί το 60–70% των λειτουργικών δαπανών. Η διαδικασία σχεδιάζεται πρώτιστα για 90% απομεταλλοποίηση, αλλά οποιοδήποτε ποσοστό αφαλάτωσης μπορεί να επιλεγεί εάν χρησιμοποιείται ένα σύστημα παράκαμψης.

6.6.3.5 Εναλλακτική Διεργασία Ιονικής Ανταλλαγής

Προκειμένου να μειωθεί η κατανάλωση χημικών ουσιών αναγέννησης, το Τμήμα R&D της Ένωσης Σουηδικών Γαλακτοκομείων, SMR, ανέπτυξε μια εναλλακτική διαδικασία ιονικής ανταλλαγής. Σε αυτήν την διαδικασία, αρκετές διαφορετικές διαδικασίες μονάδες λειτουργίας συνδέονται μεταξύ τους (ιονική ανταλλαγή, εξάτμιση, απόσταξη και απορρόφηση) προκειμένου να ανακτηθεί ο αναγεννητής, το NH_4HCO_3 , όπως παρουσιάζεται στο σχήμα 6.20.

Σε αυτήν τη διαδικασία, ο ορός γάλακτος επεξεργάζεται πρώτα με την ρητίνη ανταλλαγής ανιόντων που αναγεννάται με τη μορφή διττανθρακικών αλάτων. Κατά τη διάρκεια της ανταλλαγής ανιόντων, τα ανιόντα από τον ορό γάλακτος ανταλλάσσονται με HCO_3^- . Μετά από αυτό, ο ορός γάλακτος εισάγεται στην στήλη

ανταλλαγής κατιόντων που αναγεννάτε με τη μορφή αμμωνίου. Κατά τη διάρκεια της μετάβασης του ορού γάλακτος μέσω αυτής της στήλης, τα κατιόντα του ορού ανταλλάσσονται με NH_4^+ . Κατά συνέπεια μετά από τη διαδικασία τα άλατα του ορού γάλακτος ανταλλάσσονται για το διττανθρακικό άλας αμμωνίου, NH_4HCO_3 . Οι αντιδράσεις μπορούν να συνοψιστούν ως εξής:



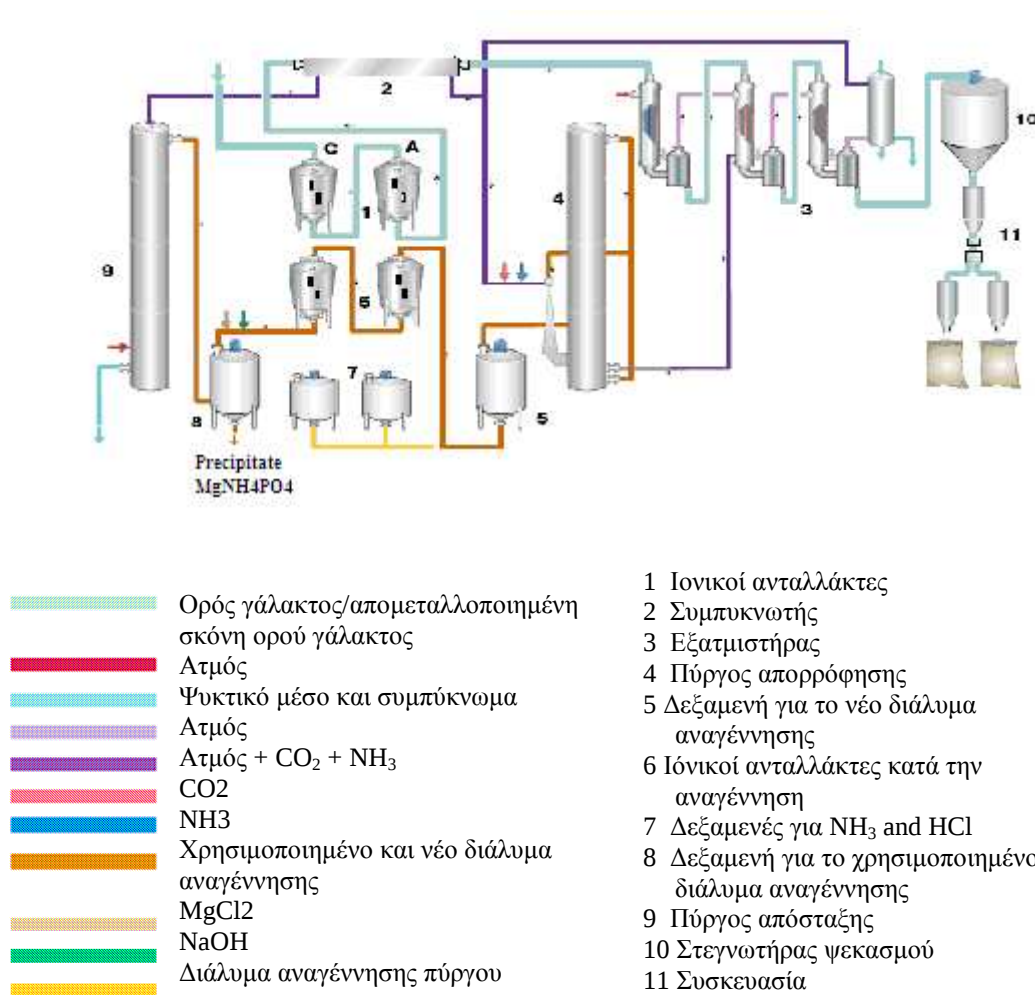
- | | | | |
|---|---|---|--|
| A | ορός γάλακτος | E | χρησιμοποιημένο διάλυμα αναγέννησης |
| B | απομεταλλοποιημένη σκόνη ορού γάλακτος | F | άλατα ορού γάλακτος |
| C | συμπύκνωμα με NH_3 και CO_2 | G | προσθήκη NH_3 και CO_2 |
| D | νέο διάλυμα αναγέννησης (NH_4HCO_3) | H | ίζημα του MgNH_4PO_4 |

Σχήμα 6.20: Η διαδικασία SMR για απομεταλλοποίηση [Tetrapac, 1995].

Το NH_4HCO_3 είναι ένα θερμολυτικό άλας, το οποίο διασπάται σε NH_3 , CO_2 and H_2O όταν θερμαίνεται. Αυτό συμβαίνει κατά τη διάρκεια της επακόλουθης εξάτμισης του ορού γάλακτος, που προσφέρει τη δυνατότητα ανάκτησης των NH_3 και CO_2 εξατμισμένα από τον ορό γάλακτος για να δημιουργηθεί νέο διάλυμα αναγέννησης (NH_4HCO_3). Μέρος του χρησιμοποιημένου διαλύματος αναγέννησης μετά από το πέρασμα από τις στήλες, περιέχοντας πλεόνασμα αλάτων αναγέννησης (περίπου 100% της θεωρητικής ανάγκης χρησιμοποιείται κατά τη διάρκεια της αναγέννησης) συλλέγεται για εξάτμιση σε έναν πύργο απόσταξης.

Το σχήμα 6.21 παρουσιάζει το βιομηχανικό σχεδιάγραμμα της διαδικασίας SMR. Ο ορός γάλακτος καθοδηγείται αρχικά στη στήλη ανταλλαγής ανιόντων με τη μορφή

HCO_3 και έπειτα στη στήλη ανταλλαγής κατιόντων με τη μορφή NH_4 . Αυτό είναι η αντίστροφη σειρά έναντι της κλασσικής διαδικασίας απομεταλλοποίησης με ιονική ανταλλαγή. Τα συστήματα ιονικής ανταλλαγής είναι ζευγαρωμένα, ένα σε λειτουργία ενώ το άλλο αναγεννάτε. Ο κύκλος ζωής είναι τέσσερις ώρες (2 ώρες για ιονοανταλλαγή και 2 ώρες για αναγέννηση).



Σχήμα 6.21: Διάγραμμα ροής πραγματικού μεγέθους εγκαταστάσεων παραγωγής για την απομεταλλοποίηση σκόνης ορού γάλακτος [Tetrapac, 1995].

Μετά από το πέρασμα από τη μονάδα ιονικής ανταλλαγής (1) ο ψυγμένος ορός γάλακτος χρησιμοποιείται για τη διατήρηση σταθερής θερμοκρασίας στη στήλη απορρόφησης και ως μέσο ψύξης στο συμπυκνωτή (2) που συνδέεται με τον πύργο απόσταξης (9). Κατόπιν ο ορός γάλακτος εισάγεται στον εξατμιστήρα (3) και τελικά το απομεταλλοποιημένο συμπύκνωμα του ορού ξηραίνεται με ψεκασμό (10). Το συμπύκνωμα από τον εξατμιστήρα στάδιο 2, που είναι ιδιαίτερα πλούσιο σε αμμωνία,

διαχωρίζεται από τα άλλα συμπυκνωμένα ρεύματα και συνεχίζει στον πύργο απορρόφησης (4) όπου διαμορφώνει την υγρή βάση για το νέο διάλυμα αναγέννησης. Τα συμπυκνώματα από τον εξατμιστήρα, στάδια 1 και 2, χρησιμοποιούνται για τον καθαρισμό των ρητινών ιονικής ανταλλαγής. Η αμμωνία ανακτάται έτσι σε ένα μεγάλο βαθμό, 75-80%. Το μεγαλύτερο μέρος του CO_2 που αφαιρείται κατά τη διάρκεια της εξάτμισης ανακτάται με αερίωδη μορφή στα αέρια εξάτμισης από τη μηχανική αντλία κενού του εξατμιστήρα. Αυτό το αέριο ρέει άμεσα στο κατώτατο σημείο της στήλης απορρόφησης, όπου απορροφάται εντελώς για να διαμορφώσει NH_4HCO_3 . Η ολική ανάκτηση του CO_2 είναι μεγαλύτερη από 90%. Επειδή η αποκατάσταση δεν είναι ολική, ο πύργος απορρόφησης εφοδιάζεται με σωληνώσεις για την έγχυση φρέσκου διαλύματος 25% NH_3 και CO_2 .

Το μέρος του διαλύματος αναγέννησης που είναι πλούσιο σε NH_4HCO_3 συλλέγεται σε μια δεξαμενή (8), όπου το φωσφορικό άλας κατακρημνίζεται από την προσθήκη MgCl_2 μετά από μια μικρή ρύθμιση του pH με NaOH . Όταν το ίζημα του φωσφορικού άλατος αμμωνίου μαγνησίου (MgNH_4PO_4) έχει κατακαθίσει, το επιπλέον υγρό αντλείται στην κορυφή του πύργου απόσταξης (9) και προθερμαίνεται συγχρόνως σε έναν ανταλλάκτη θερμότητας πλακών (δεν παρουσιάζεται) χρησιμοποιώντας το κατώτατο υγρό ως μέσο θέρμανσης. Περίπου 10% του υγρού απομακρύνεται ως ατμός, ο οποίος στη συνέχεια συμπυκνώνεται με τη χρήση του ορού γάλακτος μετά την ιονική ανταλλαγή ως μέσο ψύξης.

Η διαδικασία SMR έχει τα ακόλουθα χαρακτηριστικά:

- Χαμηλές τρέχουσες δαπάνες λόγω της αποκατάστασης των χημικών ουσιών αναγέννησης.
- Χαμηλές απώλειες των στερεών του ορού γάλακτος και μόνο η μισή απόρριψη αλάτων έναντι της κλασσικής διαδικασίας ιονικής ανταλλαγής.
- Μικρές μεταβολές στο pH του ορού γάλακτος (6.5–8.2), με συνέπεια ελάχιστη ζημιά στις πρωτεΐνες του ορού κατά τη διάρκεια της ιονικής ανταλλαγής.
- Υψηλή αποδοτικότητα απομεταλλοποίησης, πάνω από 90%.
- Χαμηλή θερμοκρασία λειτουργίας ($4-6^\circ\text{C}$), που ενισχύει την βακτηριολογική κατάσταση του τελικού προϊόντος.
- Υψηλή απόδοση στερεών ορού γάλακτος έναντι της κλασσικής ιονικής ανταλλαγής και ηλεκτροδιάλυση.
- Βέλτιστη διατήρηση σταθερής θερμοκρασίας.

Στις περισσότερες περιπτώσεις, ανάλογα με το κόστος των χημικών ουσιών, το λειτουργικό κόστος της διαδικασίας SMR είναι 30-70% χαμηλότερο από αυτό της κλασσικής διαδικασίας ιονικής ανταλλαγής όμως επειδή ο εξοπλισμός για το σχεδιασμό των εγκαταστάσεων SMR περιλαμβάνει περισσότερες συνιστώσες από την κλασσική διαδικασία ιονικής ανταλλαγής, οι πάγιες δαπάνες είναι κάπως υψηλότερες (Burling, 2002).

6.6.3.4 Περιπτώσιολογική Μελέτη

Οι Greiter *et al.* (2002) μελέτησαν την αφαλάτωση του ορού γάλακτος με ηλεκτροδιάλυση και ιονική ανταλλαγή και συγκεκριμένα αξιολόγησαν την απαίτηση σε συσσωρευτική ενέργεια και των δύο διαδικασιών για μια τεχνική εγκατάσταση η οποία συμπεριλαμβάνει την παραγωγή των μέσων αναγέννησης μέσω ηλεκτρόλυσης για τους ιονικούς ανταλλάκτες και την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων. Μια ροή 45 m^3 ανά ημέρα νανοδιηθημένου ορού γάλακτος, τρεις φορές συμπυκνωμένου και μερικώς αφαλατωμένου, θεωρείται ως τροφοδοσία για την εγκατάσταση. Μετά από την ιονοανταλλαγή (IE), το τελικό προϊόν είναι αφαλατωμένο σε έναν βαθμό 99%. Η διαδικασία παράγει 3.7 m^3 υγρά απόβλητα με 36,3 κιλά τέφρας και οργανικό φορτίο 26 κιλά COD/ m^3 τροφοδοσίας ορού. Η ενεργειακή απαίτηση της IE ανέρχεται σε 0,15 kWh για την άντληση, 25,33 kWh για την παραγωγή των αναγεννητών, και 9,75 kWh για τη μείωση του οργανικού φορτίου/ m^3 ορού γάλακτος. Με την ηλεκτροδιάλυση (ED), το τελικό προϊόν είναι αφαλατωμένο μόνο κατά 90%. Η ED παράγει 1.25 m^3 υγρά απόβλητα με 8,1 κιλά τέφρας και οργανικό φορτίο 8,4 κιλά COD/ m^3 ορού γάλακτος. Η ενεργειακή απαίτηση της ED ανέρχεται σε 4.2 kWh για την άντληση, 5,38 kWh για το ηλεκτρικό ρεύμα μέσω των κελιών, και 3,16 kWh για τη μείωση του οργανικού φορτίου/ m^3 ορού γάλακτος. Προφανώς η IE όχι μόνο παράγει τρεις φορές περισσότερο υγρά απόβλητα και COD από την ED, αλλά και 4–4,5 φορές περισσότερο άλας.

Λαμβάνοντας υπόψη όλα τα παραπάνω όσον αφορά την απομεταλοποίηση του ορού γάλακτος, μπορεί να συναχθεί το ακόλουθο συμπέρασμα: η NF πρέπει να χρησιμοποιείται ως προγενέστερη επεξεργασία, καθώς ο ορός γάλακτος συμπυκνώνεται και εν μέρει απομεταλλοποιείται ταυτόχρονα. Εάν εξετάζεται η διαδικασία διαχωρισμού, η ED ως ηλεκτροχημική διαδικασία χρησιμοποιεί ουσιαστικά περισσότερη ενέργεια από την IE, παίρνοντας υπόψη όμως την ικανότητα διατηρησιμότητας, η ED θα πρέπει να προτιμάται για περαιτέρω αφαλάτωση. Κατ'

αρχάς, η συσσωρευτική ενεργειακή απαίτηση της ED είναι σημαντικά χαμηλότερη και δεύτερον, η ποσότητα των αποβλήτων και η συνολική εκροή αλάτων είναι επίσης χαμηλότερα. Απ' την άλλη μεριά, η διαδικασία SMR είναι ένα παράδειγμα ότι η IE θα μπορούσε να βελτιωθεί με ανακύκλωση των υγρών αναγέννησης.

6.7 Συμπερασματικά Σχόλια

Οι εναλλακτικές λύσεις επεξεργασίας με μεμβράνες διαφέρουν στην αποδοτικότητα του διαχωρισμού των πολύτιμων συστατικών του ορού γάλακτος και την πολυπλοκότητα της προτεινόμενης τεχνολογίας επεξεργασίας. Σε όλες τις εναλλακτικές λύσεις, το πρώτο βήμα θα πρέπει να είναι η αποβουτύρωση και αποστείρωση του ορού γάλακτος με MF. Το διαχωρισμένο λίπος μπορεί να παστεριωθεί με τις συμβατικές τεχνικές και να χρησιμοποιηθεί ως πρώτη ύλη για την παραγωγή βουτύρου.

Η υπερδιήθηση είναι η πιο κοινή μέθοδος που χρησιμοποιείται από τη γαλακτοκομική βιομηχανία για να παραγάγει μια σειρά προϊόντων ορού γάλακτος με μια αυξανόμενη περιεκτικότητα σε πρωτεΐνη, γνωστά ως πρωτεϊνικά συμπυκνώματα ορού γάλακτος (WPCs) ή και μεμονωμένες πρωτεΐνες. Το διήθημα της UF συμπυκνωμένο από NF και σε συνδυασμό με κρυστάλλωση έχει ως αποτελέσματα την παραγωγή λακτόζης η οποία είναι κατάλληλη για τη φαρμακευτική βιομηχανία. Αυτή η γραμμή μπορεί να είναι κερδοφόρα για τα μεσαίου μεγέθους και μεγάλα εργοστάσια επειδή η διαδικασία δύο βημάτων χρειάζεται περισσότερα βασικά υλικά και οι δαπάνες επένδυσης και λειτουργίας είναι υψηλότερες.

Η NF χρησιμοποιείται ως προγενέστερη επεξεργασία, για την συμπύκνωση του μικροδιηθημένου ορού γάλακτος καθώς ο ορός γάλακτος συμπυκνώνεται και εν μέρει απομεταλλοποιείται ταυτόχρονα. Το παραγόμενο συμπύκνωμα είναι μια τέλεια πρώτη ύλη για την παραγωγή παγωτού. Αυτή η λύση είναι κατάλληλη για μικρά και μεσαίου μεγέθους γαλακτοκομεία επειδή ο τύπος διήθησης των μεμβρανών επιτρέπει την προσαρμογή του σε μια ορισμένη δυναμικότητα του γαλακτοκομείου. Για περαιτέρω αφαλάτωση, προτιμάται η ηλεκτροδιάλυση. Η επεξεργασία της νανοδιήθησης έχει δύο σημαντικά πλεονεκτήματα. Κατ' αρχάς, την παραγωγή ενός καθαρού απόβλητου και τη μείωση των υγρών απόβλητων λόγω της πιθανής επαναχρησιμοποίησης κάποιας ποσότητας νερού στη διαδικασία. Και αφετέρου, την

παραγωγή ενός συμπυκνώματος λακτόζης με πιθανή εφαρμογή σε φαρμακευτικά είδη και τη βιομηχανία τροφίμων.

Η απομεταλλοποίηση του ορού πραγματοποιείται είτε με ιονοανταλλαγή, με την οποία επιτυγχάνεται 95-99% απομεταλλοποίηση, είτε με ηλεκτροδιάλυση, με την οποία επιτυγχάνεται 90% απομεταλλοποίηση. Ο συνδυασμός των δύο μεθόδων είναι επιθυμητός. Η ηλεκτροδιάλυση μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να επιτύχουμε 50% απομεταλλοποίηση και έπειτα, καθώς οι ενεργειακές απαιτήσεις αυξάνονται η ιονοανταλλαγή μπορεί να τελειώσει την επεξεργασία. Αυτές οι διαδικασίες απαιτούν υψηλές πάγιες και λειτουργικές δαπάνες, παράγουν μεγάλες ποσότητες υγρών αποβλήτων και παρουσιάζουν προβλήματα λερώματος και αναγέννησης

Τα κύρια χαρακτηριστικά γνωρίσματα των διαχωρισμών με μεμβράνες που υιοθετούνται από τη βιομηχανία τροφίμων είναι:

- A. Όσον αφορά το περιβάλλον, θεωρούνται ως καθαρές διαδικασίες.
- B. Είναι μια διαδικασία που μπορεί να πραγματοποιηθεί ενώ οι θερμοκρασίες είναι χαμηλές. Αυτό είναι πολύ σημαντικό επειδή επιτρέπει την επεξεργασία θερμοευαίσθητων υλικών.
- Γ. Παρά το σχετικό υψηλό κόστος τους (επένδυση, λειτουργικό) σε σύγκριση με ανταγωνιστικές διαδικασίες συμπύκνωσης ή διαχωρισμού (διήθηση, χρωματογραφία, κ.λπ.) όπου μπορούν να χρησιμοποιηθούν, οι επεξεργασίες με μεμβράνες είναι ελκυστικές στη βιομηχανία δεδομένου ότι είναι εύκολο να εφαρμοστούν.
- Δ. Είναι μια διαδικασία με χαμηλό ενεργειακό κόστος. Το μεγαλύτερο μέρος της ενέργειας που απαιτείται χρησιμοποιείται για την άντληση υγρών μέσω της μεμβράνης. Το συνολικό ποσό ενέργειας που χρησιμοποιείται είναι ασήμαντο, έναντι των εναλλακτικών τεχνικών, όπως η εξάτμιση.

Ο σχεδιασμός οποιουδήποτε εμπορικού συστήματος διαχωρισμού με μεμβράνες κατευθύνεται από δύο βασικές απαιτήσεις:

1. Χαμηλό κόστος επένδυσης

Αυτό σημαίνει χαμηλό κόστος κατασκευής, υψηλή επιφάνεια μεμβράνης ανά μονάδα όγκου, υψηλοί ρυθμοί μεταφοράς μάζας μέσω της μεμβράνης, και ένα μακροχρόνιο χρόνο λειτουργίας. Οι δύο τελευταίες παράμετροι επηρεάζονται έντονα από την

πόλωση της συγκέντρωσης, ο έλεγχος της οποίας είναι βασική απαίτηση για τη σχεδίαση κάθε συστήματος.

2. Χαμηλό κόστος λειτουργίας

Οι δαπάνες λειτουργίας καθορίζονται κυρίως από το ενεργειακό κόστος που χρησιμοποιείται για να παρέχει τη δρώσα δύναμη της διαδικασίας διαχωρισμού, π.χ. για να αναπτυχθεί και να διατηρηθεί μια υδροστατική διαφορά πίεσης στην αντίστροφη όσμωση και την υπερδιήθηση. Επιπρόσθετη ενέργεια χρειάζεται για την κυκλοφορία του διαλύματος τροφοδοσίας στο σύστημα για να αντιμετωπιστεί η επίδραση της πόλωσης της συγκέντρωσης. Και οι δύο αυτές παράμετροι του κόστους επηρεάζονται πολύ από το σχεδιασμό του συστήματος. Λαμβάνοντας υπόψη το κόστος μιας διαδικασίας διαχωρισμού με μεμβράνες, οι μεμβράνες οι ίδιες αποτελούν μόνο ένα σχετικά μικρό μέρος του συνολικού κόστους. Εξαρτώμενα από το μέγεθος της μονάδας, οι αντλίες, ο εξοπλισμός ελέγχου και ρύθμισης, καθώς και ο εξοπλισμός για την προεπεξεργασία του διαλύματος τροφοδοσίας, μπορεί να εκτιμηθεί πάνω από το 75% του αρχικού κόστους επένδυσης.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Ο ορός γάλακτος είναι ένα υψηλής σταθερότητας απόβλητο της παραγωγής των τυριών. Περιέχει ένα ποσοστό από τις πρωτεΐνες του γάλακτος (λακταλβουμίνη και λακτογλοβουλίνη), τις περισσότερες από τις υδροδιαλυτές βιταμίνες (ριβοφλαβίνη και θειαμίνη), το μεγαλύτερο μέρος της λακτόζης, και μερικά ορυκτά άλατα. Ανάλογα με τον τύπο του τυριού που φτιάχνεται, μέχρι 9 λίτρα ορού γάλακτος απορρίπτονται για κάθε χιλιόγραμμα τυριού που παράγεται, αντιπροσωπεύοντας κατά συνέπεια ένα πρόβλημα σημαντικού μεγέθους στις χώρες όπου η γαλακτοκομία και η κατασκευή τυριών είναι μια σημαντική βιομηχανία. Η εισαγωγή αυστηρότερων μέτρων έλεγχου της ρύπανσης έχουν παράσχει ένα οικονομικό κίνητρο στους παρασκευαστές για να επαναξιολογήσουν τις διαθέσιμες μεθόδους χρησιμοποίησης του ορού γάλακτος και να ερευνήσουν νέες.

Τα οικονομικά της ανακύκλωσης του ορού γάλακτος για χρήση στα ανθρώπινα τρόφιμα είναι τέτοια που μόνο για μεγαλύτερες εγκαταστάσεις είναι οικονομικά εφικτό. Οι μεγαλύτεροι κατασκευαστές τυριών είναι ικανότεροι να χρησιμοποιήσουν αποτελεσματικά τον ορό γάλακτος για συνυπολογισμό στα τρόφιμα καθώς οι διαδικασίες τους υπόκεινται λιγότερο στην εποχικότητα της παραγωγής και έχουν διαθέσιμες μεγαλύτερες ποσότητες ορού γάλακτος σε συνεχή βάση. Οι μικρότεροι κατασκευαστές τυριών πρέπει να στηριχθούν στην άμεση σίτιση ζώων, την πρακτική απόρριψης, ή τη χρήση του ως λίπασμα. Από αυτές τις επιλογές η άμεση σίτιση σε χοίρους είναι οι πιο αποδεκτή αλλά οι δαπάνες μεταφοράς, η εποχικότητα του ανεφοδιασμού και οι ανεπαρκείς συνθήκες αποθήκευσης μπορούν να την καταστήσουν μη ελκυστική. Η πρακτική απόρριψης του ορού γάλακτος είναι η πιο ελάχιστα αποδεκτή καθώς δεν υπάρχει κανένα εποικοδομητικό προϊόν ή οικονομική επιστροφή.

Για να μειωθεί το επίπεδο ρύπανσης από τον ορό γάλακτος έχουν προταθεί διάφορες λύσεις οι οποίες στηρίζονται στη μετατροπή του τυρογάλακτος ή διάφορων συστατικών του σε εμπορεύσιμα προϊόντα. Μια μέθοδος που έχει υποστηριχτεί είναι να χρησιμοποιηθεί ο ορός γάλακτος ως υπόστρωμα βιοεπεξεργασιών για την παραγωγή μονοκύτταρης πρωτεΐνης, αιθανόλης, οργανικών οξέων κ.λ.π. Λόγω της σχετικά αραιής φύσης του (έναντι των εναλλακτικών υποστρωμάτων όπως οι μελάσες ή ο χυμός ζαχαροκάλαμου), τα συστήματα ζύμωσης είναι υψηλής έντασης κεφαλαίου και απαιτούν δαπανηρά βήματα επεξεργασίας για να ανακτηθεί το προϊόν.

Επιπλέον, για την παραγωγή μονοκύτταρης πρωτεΐνης και για τη ζύμωση σε αιθανόλη, τα απόβλητα που απομένουν περιέχουν ακόμα σημαντικές ποσότητες ρύπων ποικίλων δυνάμεων και συνθέσεων που απαιτούν περαιτέρω επεξεργασία.

Μια αξιόλογη προσπάθεια έχει γίνει για την ανάπτυξη επεξεργασιών αναερόβιας χώνευσης ειδικά για την επεξεργασία βιομηχανικών υγρών αποβλήτων. Με την παρούσα κατάσταση της τεχνολογίας, η αναερόβια χώνευση αντιπροσωπεύει μια ελκυστική εναλλακτική έναντι των αερόβιων διαδικασιών οι οποίες όπως προαναφέρθηκε, όχι μόνο έχουν υψηλές λειτουργικές δαπάνες αλλά παράγουν μεγάλες ποσότητες ιλύς των οποίων η διάθεση κοστίζει αρκετά. Η αναερόβια επεξεργασία προσφέρει διάφορα πλεονεκτήματα έναντι των αερόβιων διαδικασιών όπως (α) υψηλότερο βαθμό σταθεροποίησης των αποβλήτων, (β) χαμηλότερη μικροβιακή παραγωγή, (γ) χαμηλότερη θρεπτική απαίτηση, (δ) καμία απαίτηση σε οξυγόνο και (ε) παραγωγή αερίου μεθανίου. Όσον αφορά την αναερόβια επεξεργασία του ορού γάλακτος, αυτά τα πλεονεκτήματα ισχύουν δεδομένου ότι ο ορός γάλακτος έχει υψηλό οργανικό φορτίο και το παραγόμενο μεθάνιο, μια υψηλής ποιότητας αυτόματα διαχωριζόμενη μορφή ενέργειας, μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε εγκαταστάσεις παραγωγής τυριών για τη θέρμανση και το μαγείρεμα. Η χρήση του μεθανίου αντιπροσωπεύει μια σημαντική ανάκτηση πόρων. Κατά συνέπεια, η αναερόβια ζύμωση προσφέρει ένα διπλό όφελος στους παρασκευαστές τυριών, παραγωγή ενέργειας και έλεγχο της ρύπανσης.

Η δυνατότητα βιομετατροπής της λακτόζης σε αιθανόλη, μεθάνιο ή βιομάζα για την παραγωγή χρήσιμων προϊόντων μειώνοντας ταυτόχρονα το COD ή το BOD του εισερχόμενου ρεύματος ορού γάλακτος κατά τουλάχιστον 70-80% έχει εφαρμοστεί σε πραγματικού μεγέθους εγκαταστάσεις. Οι βιομετατροπές είναι αποτελεσματικά μέσα μείωσης του προβλήματος διάθεσης του ορού γάλακτος και πολλές έρευνες επιβεβαιώνουν ότι τα οικονομικά δεδομένα αυτών των διαδικασιών μπορούν να είναι ευνοϊκά.

Εντούτοις είναι επίσης προφανές από τον μικρό αριθμό των εμπορικών εγκαταστάσεων ότι αυτές οι τεχνολογίες έχουν υιοθετηθεί πολύ περιορισμένα από τη γαλακτοκομική βιομηχανία. Αυτό επιβεβαιώνεται από έρευνες για τη χρήση ή τη διάθεση του ορού γάλακτος, οι οποίες δείχνουν ότι ενώ περίπου 50% του παραγόμενου ορού υπάγεται σε κάποια μορφή περαιτέρω επεξεργασίας, τα σημαντικότερα προϊόντα είναι πρωτεΐνες ορού γάλακτος, λακτόζη και διάφορες σκόνες ορού γάλακτος, δηλ. προϊόντα τα οποία προέρχονται από άμεσες διαδικασίες

σταθεροποίησης. Τα πιθανά προβλήματα είναι η προφανής απαίτηση σε θερμοκρασία 35°C για αποδοτική επεξεργασία και η έλλειψη σταθερότητας λόγω αλλαγών στα ποσοστά φόρτωσης ή τις θερμοκρασίες.

Οι λόγοι για αυτήν την περιορισμένη υιοθεσία των μικροβιακών τεχνολογιών είναι εν μέρει οικονομικοί αλλά και απεικονίζουν τις απαιτήσεις κατασκευής νέων προϊόντων ορού γάλακτος, έναντι των άμεσων διαδικασιών σταθεροποίησης ή μετατροπής. Η επεξεργασία του ορού έχει χαρακτηριστεί ως απαιτητική σε ειδικευμένη εργασία και τεχνική πείρα, και ως ακριβή σε κύριες και λειτουργικές δαπάνες. Η ενυπάρχουσα ή πιθανή μεταβλητότητα των βιολογικών συστημάτων ίσως δηλώνει ότι είναι δύσκολο να ελεγχθούν ή να βελτιστοποιηθούν, μια αντίληψη η οποία έχει επηρεάσει την αποδοχή της αναερόβιας χώνευσης ιδιαίτερα. Εν προκειμένω μπορεί επίσης να επισημανθεί ότι το μέγεθος της αγοράς πολλών προϊόντων υψηλής αξίας που προτείνεται να παράγονται με βιομετατροπή του ορού γάλακτος είναι απλά πάρα πολύ μικρό για να είναι αποτελεσματικό για τη διάθεση μεγάλων όγκων ορού γάλακτος. Δεδομένου ότι η γαλακτοκομική βιομηχανία συνεχίζει να αντιμετωπίζει τα ζητήματα της υπεύθυνης περιβαλλοντικής διαχείρισης, μπορεί να αναμένεται περαιτέρω βαθμιαία υιοθέτηση των βιολογικών διαδικασιών για την επεξεργασία του ορού γάλακτος και τη μείωση των αποβλήτων.

Συνολικά, οι παράγοντες οι οποίοι ευνοούν την εμπορευματοποίηση των τεχνολογιών βιομετατροπής του ορού γάλακτος είναι (Mawson, 1994):

- (I) η διαθεσιμότητα μεγάλων όγκων ορού γάλακτος σε έναν μεμονωμένο τόπο, ή μια κεντρική εγκατάσταση επεξεργασίας ορού γάλακτος,
- (II) η δυνατότητα να χρησιμοποιηθεί μια ιδιαίτερη θέση σε μια αγορά για ένα ή περισσότερα προϊόντα ζύμωσης,
- (III) ο τύπος του διαθέσιμου ορού γάλακτος, καθώς ο όξινος ορός γάλακτος έχει χαμηλότερη διατροφική αξία και
- (iv) η στάση που επικρατεί απέναντι στις βιομετατροπές μέσα σε μια επιχείρηση, δηλ. η προθυμία να ερευνήσει τη χρήση των βιομετατροπών και να αντιμετωπίσει τις ιδιαίτερες προκλήσεις που αυτές επιβάλλουν.

Οι διαδικασίες για την ξήρανση του ορού, την παρασκευή πρωτεϊνικών συμπυκνωμάτων και λακτόζης ή την αφαλάτωσή του με τη χρήση της τεχνολογίας των μεμβρανών, είναι καλά αναπτυγμένες, και σημαντικό, σε αυτές χρησιμοποιείται εξοπλισμός και διαδικασίες που είναι γνωστά στους γαλακτοκομικούς μηχανικούς και

υιοθετούνται σε άλλες περιοχές γαλακτοκομικής επεξεργασίας. Παραδείγματος χάριν, ο ορός γάλακτος μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρόσθετη ουσία τροφίμων, είτε σε υγρή μορφή είτε ως ξηρό προϊόν. Εντούτοις, επειδή η ξήρανση είναι πολύ απαιτητική σε ενέργεια, αυτή η λύση είναι συχνά αντικοινωνική. Η λακτόζη μπορεί να ανακτηθεί με κρυστάλλωση και να χρησιμοποιηθεί σε τρόφιμα για νήπια ή φαρμακευτικά είδη, αλλά οι αγορές είναι περιορισμένες και άλλοι υδατάνθρακες είναι γενικά φτηνότεροι. Η αντίστροφη όσμωση, που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ανάκτηση συμπυκνωμάτων πρωτεϊνών/λακτόζης, καταλήγει σε χαμηλής σταθερότητας απόβλητο ουσιαστικά χωρίς ρύπους εντούτοις, οι υψηλές κεφαλαιουχικές δαπάνες και η μόλυνση της πρωτεΐνης με μεγάλα ποσά λακτόζης μειώνουν την οικονομική δυνατότητα αυτής της διαδικασίας. Εναλλακτικά, η υπερδιήθηση, μια παρόμοια διαδικασία με την αντίστροφη όσμωση, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την επιλεκτική ανάκτηση διάφορων πρωτεϊνικών κλασμάτων με υψηλές αγοραστικές αξίες, αλλά τα απόβλητα τα οποία προκύπτουν από τέτοιες διαδικασίες είναι ακόμα πολύ ισχυρά περιέχοντας όλη τη λακτόζη και μερική πρωτεΐνη.

Υπάρχουν δύο κατευθυντήριες δυνάμεις οι οποίες καθορίζουν πώς ο ορός γάλακτος πρόκειται να χρησιμοποιηθεί ή να διατεθεί: οι ανάγκες και τα κίνητρα. Οι ανάγκες περιλαμβάνουν την αφαίρεση του ρεύματος των αποβλήτων με ελάχιστες δαπάνες και καμία ρύπανση του περιβάλλοντος. Η γαλακτοκομική βιομηχανία είναι αναγκασμένη από τους κανονισμούς να ικανοποιεί αυτές τις ανάγκες. Τα κίνητρα περιλαμβάνουν την μετατροπή των αποβλήτων σε κερδοφόρο ή χρησιμοποιήσιμο προϊόν και την απόκτηση καλής δημόσιας εικόνας με την καλή διαχείριση των αποβλήτων. Εντούτοις, τα οικονομικά και οι διαθέσιμες τεχνολογίες καθορίζουν την τελική επιλογή της διαδικασίας η οποία είναι πιο κατάλληλη για κάθε εγκατάσταση.

Τα ακόλουθα σημεία έχουν ιδιαίτερη σχέση με τις διαθέσιμες επιλογές αξιολόγησης για την επεξεργασία του ορού γάλακτος:

1. Ο ορός γάλακτος έχει ένα περιεχόμενο σε ολικά στερεά 6,5%, δηλ., είναι ένα αρκετά αραιό προϊόν. Κατά συνέπεια, για να παραχθεί 1 κιλό σκόνης ορού γάλακτος απαιτείται η αφαίρεση περίπου διπλάσιας ποσότητας νερού από ότι η παραγωγή 1 κιλού γάλακτος σε σκόνη. Η αφαίρεση νερού είναι μια δαπανηρή λειτουργία, και από μόνος του αυτός ο παράγοντας μετριάξει τις επιλογές για την επεξεργασία του ορού γάλακτος.

2. Από τα ολικά στερεά στον ορό γάλακτος, περισσότερο από 75% είναι λακτόζη. Η αποτελεσματική χρησιμοποίηση του ορού γάλακτος είναι επομένως περίπλοκα συνδεδεμένη με την αποτελεσματική χρησιμοποίηση της λακτόζης. Δυστυχώς, η λακτόζη δεν είναι μια εμπορικά πολύτιμη ζάχαρη, δεδομένου ότι δεν είναι ιδιαίτερα διαλυτή και γλυκιά. Αυτοί οι παράγοντες περιορίζουν αρκετά τις εμπορικές εφαρμογές των στερεών του ορού γάλακτος.

3. Οι πρωτεΐνες παρούσες στον ορό γάλακτος περιλαμβάνουν περίπου 50% β-λακτογλοβουλίνη, 25% α-λακταλβουμίνη, και 25% άλλες πρωτεΐνες. Οι πρωτεΐνες του ορού έχουν πολύ υψηλή θρεπτική αξία, είναι πλούσιες σε βασικά αμινοξέα, και μπορούν να έχουν άριστες λειτουργικές ιδιότητες. Σαφώς, οι πρωτεΐνες του ορού είναι τα πολυτιμότερα συστατικά του ορού γάλακτος, και επομένως οι περισσότερες διαδικασίες επεξεργασίας του ορού έχουν στόχο στόχος να αυξήσουν την αναλογία των πρωτεϊνών στο τελικό προϊόν.

4. Το μεταλλικό περιεχόμενο και το χαμηλό pH του όξινου ορού γάλακτος περιορίζει σοβαρά την εμπορική εκμετάλλευσή του. Η μεγάλη πλειοψηφία των βασισμένων στον ορό γάλακτος προϊόντων κατασκευάζονται εμπορικά από χαμηλό-ή μέσο-όξινους ορούς γάλακτος.

5. Ο ορός γάλακτος έχει πολύ υψηλό BOD, το οποίο θέτει σημαντικές δυσκολίες για τη διάθεσή του. Πρέπει να σημειωθεί επίσης ότι διάφορες επιλογές για την επεξεργασία του ορού γάλακτος, ιδιαίτερα εκείνες που αυξάνουν την αναλογία των πρωτεϊνών στο προϊόν, οδηγούν επίσης στην παραγωγή αποβλήτου, το οποίο περιέχει το μεγαλύτερο μέρος της αρχικής λακτόζης. Αυτό το απόβλητο, στη συνέχεια, απαιτεί περαιτέρω επεξεργασία. Κατά συνέπεια, τα προβλήματα που τίθενται από τη βιοχημική απαίτηση οξυγόνου του αρχικού ορού γάλακτος συχνά μόνο ελαφρώς επηρεάζονται από τις περισσότερες επιλογές επεξεργασίας του ορού γάλακτος.

Για την αξιοποίηση του τυρογάλακτος στην χώρα μας θα πρέπει να διερευνηθούν :

- ♦ η δυνατότητα χρησιμοποίησεως πρωτεϊνών τυρογάλακτος στην αρτοποιία και τη ζαχαροπλαστική τη στιγμή που εισάγονται πρωτεΐνες τυρογάλακτος από το εξωτερικό για αυτό το σκοπό,
- ♦ η δυνατότητα χρησιμοποίησεως του ενζύμου β-γαλακτοσιδάση για τη διάσπαση της λακτόζης που θα έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση των ποσοτήτων που μπορούν να χορηγηθούν στα ζώα που έχουν πρόβλημα αφομοιώσεως της

λακτόζης, ενώ παράλληλα το τυρόγαλα με υδρολυμένη λακτόζη προσφέρεται καλύτερα.

- ♦ για άλλες χρήσεις, όπως είναι η χρησιμοποίησή του στη παρασκευή παγωτών,
- ♦ η δυνατότητα παραγωγής μικροβιακής πρωτεΐνης για ζωοτροφή με τη χρησιμοποίηση μυκήτων που παρουσιάζουν το πλεονέκτημα να ανακτώνται εύκολα και να έχουν λιγότερες απαιτήσεις από πλευράς θρεπτικών συστατικών σε σύγκριση με τα βακτήρια και τις ζύμες.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Α.ΕΛΛΗΝΙΚΗ

- Ανυφαντάκης, Ε., 2004, *Τυροκομία Χημεία-Φυσικοχημεία-Μικροβιολογία*, Εκδόσεις Σταμούλη, Αθήνα.
- Γκέκας, Β. & Πρωιμάκη, Σ., 2002, *Φυσικοχημικές Διεργασίες Διαχωρισμού Για Μηχανικούς Περιβάλλοντος*, Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη.
- Γκέκας, Β. & Μπαλτά, 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.
- ICAP Α.Ε., 2001, *Τυροκομικά Προϊόντα*, Κλαδικές Μελέτες, Αθήνα.

Β. ΞΕΝΗ

- Adam, A.C., Rubio-Teixeira, M., Polaina, J., 2004, *Lactose: The Milk Sugar from a Biotechnological Perspective*, Critical Reviews in Food Science and Nutrition, vol.44, pp.553–557.
- Aeschlimann A., von Stockart U., 1989, *The Production Of Lactic Acid From Whey Permeate By Lactobacillus Helveticus*, Biotechnol, pp.195–200.
- Aeschlimann, A., von Stockar, U. 1990, *The Effect Of Yeast Extract Supplementation On The Production Of Lactic Acid From Whey Permeate By Lactobacillus Helveticus*, Applied Microbiology and Biotechnology, vol.32, pp.398–402.
- Aksu, Z., Tugba Eren, A., 2005, *Carotenoids production by the yeast Rhodotorula mucilaginosa: Use of agricultural wastes as a carbon source*, Process Biochemistry vol.40, pp.2985–2991.
- Aksu, Z., Tugba Eren, A., 2007, *Production of carotenoids by the isolated yeast of Rhodotorula glutinis*, Biochemical Engineering Journal, vol.35, ppm107–113.
- Alkhatim, H.S. Alcaina, M.I. Soriano, E. Iborra, M.I. Lora, J. Arnal J., 1998, *Treatment Of Whey Effluents From Dairy Industries By Nanofiltration Membranes*. Desalination pp.119, 177-184.

- 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, pp.191–197.
- Arruda LM, Vitolo M., 1999, *Characterization Of Invertase Entrapped Into Calcium Alginate Beads*, *Appl Biochem Biotechnol*, vol.81, pp.23–33.
- Audic, J. L., Chaufer, B., Daufin, G., 2003, *Non-food Applications Of Milk Components And Dairy Co-products: A review*, *Lait*, vol.83, pp.417–438.
- Bales, S.A., Castillo, F.J., 1979, *Production Of Lactase by Candida pseudotropicalis Grown in Whey*, *Applied and Environmental Microbiology*, vol.37, no.6.
- Banat, I.M., Nigam P., Marchant R., 1992, *Isolation Of Thermotolerant Fermentative Yeast Capable Of Growth At 52 °C And Ethanol Production At 45 °C And 50 °C*, *World J Microbiol Biotechnol*, vol.8, pp.259–263.
- Banat, I.M., Marchant, R., 1995, *Characterization and potential industrial applications of five novel, thermotolerant, fermentative, yeast strains*, *World Journal of Microbiology & Biotechnology*, vol.11, pp.304–306.
- Barford, J. P., Cail, R. G., Callander, J., Floyd, E. J., 1986, *Anaerobic Digestion Of High-Strength Cheese Whey Utilizing Semicontinuous Digesters And Chemical Flocculant Addition*. *Biotechnology And Bioengineering*, vol. XXVIII, p.1601–1607.
- Berry, E. C., Bullerman, L. B., 1966, *Use Of Cheese Whey For Vitamin B12 Production II. Cobalt, Precursor, And Aeration Levels*, *Applied Microbiology*, vol.14, no.3.
- Bhosale, P., Gadre, RV., 2001, *β -Carotene Production In Sugarcane Molasses By A Rhodotorula Glutinis Mutant*, *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*, vol.26, pp.327–332.
- Blanc P. & Goma G., 1989, *Propionic Acid And Biomass Production Using Continuous Ultrafiltration Fermentation Of Whey*, *Biotechnol*, pp.189–194.
- Brady, D., Nigam, P., Marchant, R., McHale A.P., 1997, *Ethanol production at 45°C by alginate-immobilized Kluyveromyces marxianus IMB3 during growth on lactose-containing media*, *Bioprocess Engineering*, vol.16, pp.101–104.
- Briczinski, E. P., Roberts, R. F., 2002, *Production of an Exopolysaccharide-Containing Whey Protein Concentrate by Fermentation of Whey*, *Dairy Sci.* vol. 85, pp.3189–3197.
- Cancino, B., Espina, V. Orellana, Cl., 2006, *Whey Concentration Using Microfiltration And Ultrafiltration*, *Desalination*, vol.200, pp.557–558.

- Carlotti, A., Jacob, F., Perrier, J., Poncet, S., 1991, *Yeast Production From Crude Sweet Whey By A Mixed Culture Of Candida Kefyr Ly496 And Candida Valida Ly497*, Biotechnology Letters, vol.13, no.6, pp.437-440.
- Castillo F.J., 1990, *Lactose Metabolism By Yeasts*, In: Verachtert, H. & De Mot, R., editors, *Yeast Biotechnology and Biocatalysis*, New York: Marcel Dekker, pp.297-320.
- Cheryan, M., Mehaia, M. A., 1983, *A High-performance Membrane Bioreactor For Continuous Fermentation Of Lactose To Ethanol*, Biotechnol. Lett., vol.5, pp.519-24.
- Cristiani U.E., Ruiz, O.N., Galindez, M.J., 1997, *Differences In The Growth Kinetic Behaviour Of Torulopsis Cremoris In Batch And Continuous Cultures*, Biotechnol. Appl. Biochem., vol.26, pp.189-94.
- Cristiani-Urbina, E., Netzahuatl-Munoz, A.R., Manriquez-Rojas, F.J., Juarez-Ramirez, Cl., Ruiz-Ordaz, N., Galindez-Mayer, 2000, *J. Batch And Fed-batch Cultures For The Treatment Of Whey With Mixed Yeast Cultures*, Process Biochemistry, vol.35, pp.649-657.
- Daraktchiev R., Beschkov V., Kolev N., Aleksandrova T., 1997, *Bioreactor With A Semifixed Packing: Anaerobic Lactose To Lactic Acid Fermentation*, Bioprocess Eng., vol.16, pp.115-117.
- Domingues, L., Lima, N., Teixeira, J. A., 2001, *Alcohol Production From Cheese Whey Permeate Using Genetically Modified Flocculent Yeast Cells*, Biotechnology And Bioengineering, vol.72, no.5.
- Elliott, D.C., Wend, Ch.F., Alnajjar, M.S., 2001, *Lactose Processing Technology—Creating New Utilization Opportunities*, Proceedings of the 38th Annual Marschall Cheese Seminar, “Tools of the Trade.”, California Dairy Research Foundation (CDRF).
- EPA, 2005, *Membrane Filtration Guidance Manual*.
- EPA, 2001, *Low-Pressure Membrane Filtration For Pathogen Removal: Application, Implementation, and Regulatory Issues*.
- EPA, 1996, *Reverse Osmosis Process*, Capsule Report.
- Erguder, T.H., Tezel, U., Guven, E. Deminer, G.N., 2001, *Anaerobic Biotransformation and Methane Generation Potential Of Cheese Whey in Batch And UASB Reactors*, Waste Management, vol.21, pp.643-650.

- Farizoglu, B., Keskinler, B. Yildiz, E., Nuhoglu A., 2004, *Cheese whey treatment performance of an aerobic jet loop membrane bioreactor*, Process Biochemistry, vol.39, pp2283–2291.
- Fernandez, J., Vega, A., Coca, J., Allan, G.G., 2002, *Sugar–cellulose Composites. VI. Economic Evaluation Of Lactose Production From Cheese Whey For Use in paper*, J Sci Food Agric, vol.82, pp.1224–1231.
- Ferrari, M. D., Loperena, L., Varela, H., 1994, *Ethanol Production From Concentrated Whey Permeate Using A Fed-Batch Culture Of Kluyveromyces fragilis*, Biotechnology Letters, vol.16, no.2, pp.205-210.
- Ferrari, M.D., Bianco, R., Froche, C., Loperena, M.L., 2001, *Baker’s yeast production from molasses/cheese whey mixtures*, Biotechnology Letters, vol.23, pp.1-4.
- Freeman, A., Lilly, M.D., 1998, *Effect Of Processing Parameters On The Feasibility And Operational Stability Of immobilized Viable Microbial Cells*, Enzyme Microb. Technol., vol.23, pp.335-45.
- Friend, B. A., Cunningham M. L., Shahani K. M., 1982, *Industrial Alcohol Production Via Whey And Grain Fermentation*, Agricultural Wastes, vol.4, pp.55-63.
- Ghaly, A. E., 1996, *A Comparative Study Of Anaerobic Digestion Of Acid Cheese Whey And Dairy Manure In A Two Stage Reactor*, Bioresource Technology, vol.58, pp.61-72.
- Ghaly AE, El-Taweel AA., 1995, *Effect Of Micro-aeration On The Growth Of Candida Pseudo Tropicalis And Production Of Ethanol During Batch Fermentation Of Cheese Whey*, Bioresour Technol, vol.52, no.3, pp.203–217.
- Ghaly A.E., El-Taweel A.A., 1997, *Kinetic Modelling Of Continuous Production Of Ethanol From Cheese Whey*, Biomass Bioenergy, vol.12, no.6, pp.461–472.
- Ghaly, A.E., Kamal, M.A., 2004, *Submerged Yeast Fermentation of Acid Cheese Whey for Protein Production and Pollution Potential Reduction*, Water Research, vol.38, pp.631-644.
- Ghaly, A.E., Kamal, M., Correia, L.R., 2005, *Kinetic Modelling Of Continuous Submerged Fermentation Of Cheese Whey For Single Cell Protein Production*, Bioresource Technology, vol.96, pp.1143–1152.
- Ghaly, A.E., Tango, M.S.A., Mahmoud, N.S., Avery, A.C., 2004, *Batch Propagation Of Lactobacillus Helveticus For Production Of Lactic Acid From Lactose Concentrated Cheese Whey With Microaeration And Nutrient Supplementation*, World Journal of Microbiology & Biotechnology, vol.20, pp.65–75.

- Grba S, Tomas VS, Stanzer D, Vahcic N, Skrlin A., 2002, *Selection Of Yeast Strain Kluyveromyces Marxianus For Alcohol And Biomass Production On Whey*, Chem Biochem Eng Q, vol.16, no.1, pp.13–16.
- Greiter, M., Novalin, S., Wendland, M., Kulbe, Kl.-D., Fischer J., 2002, *Desalination Of Whey By Electrodialysis And Ion Exchange Resins: Analysis Of Both Processes With Regard To Sustainability By Calculating Their Cumulative Energy Demand*, Journal of Membrane Science, vol.210, pp.91–102.
- Hosseini, M., Shojaosadati, S. A., Towfighi, J., 2003, *Application Of A Bubble-Column Reactor For The Production Of A Single-Cell Protein From Cheese Whey Ind*, Eng. Chem. Res., vol.42, pp.764-766.
- Illanes, A., Ruiz, A., Zúniga, M.E., Aguirre, C., O'Reilly, S., Curoto, E., 1990, *Immobilization Of β -galactosidase For The Continuous Hydrolysis Of Whey Permeate*, Bioproc Eng., vol.5, pp.257-62.
- Inchaurredo, V.A., Yautorno, O.M., Voget, Cl.E., 1994, *Yeast Growth and β -Galactosidase Production During Aerobic Batch Cultures in Lactose-Limited Synthetic Medium*, Process Biochemisfiy, vol.29, pp.47-54.
- International Dairy Federation, 2003, *World Dairy Situation 2003*, I.D.F. Bulletin no 384. I.D.F., Brussels.
- Janssens, J. H., Burris, N., Woodward, A., Bailey R. B., 1983, *Lipid-Enhanced Ethanol Production By Kluyveromyces Fragilis*, Applied And Environmental Microbiology, vol.45, no.2, pp.598-602.
- Jeantet, R., Rodríguez, J., Garem. A., 2000, *Nanofiltration Of Sweet Whey By Spiral Wound Organic Membranes: Impact Of Hydrodynamics*, Lait, vol.80, pp.155–163.
- Jelen, P., 2002, *Whey Processing, Utilization And Products*, University of Alberta, Edmonton, Alberta, Canada.
- Jonsson, A.S., Tragbirdh, G., 1990, *Ultrafiltration Applications*, Desalination, vol.77, pp.135-179.
- Kallel-Mhiri, H., Valance, C., Engasser, G., Miclo, A., 1994, *Yeast Continuous Mixed Cultures On Whey Permeate And Hydrolysed Starch*, Process Biochemistry, vol.29, pp.381-386.
- Kalogridou–Vassiliadou, D., Tzanetakis, N., Litopoulou-Tzanetaki, E., 1994, *Microbiological And Physicochemical Characteristics Of 'Anthotyro', A Greek Traditional Whey Cheese*, Food Microbiology, vol.11, pp.15-19.

- Kalyuzhnyi, S. V., Martinez, E. P., Martinez, J.P. 1997, *Anaerobic Treatment Of High-Strength Cheesewhey Wastewaters In Laboratory And Pilot Uasb-Reactors*, Bioresource Technology, vol.60, pp.59-65.
- Kargi, F., Ozmihci, S., 2006, *Utilization Of Cheese Whey Powder (CWP) For Ethanol Fermentations: Effects Of Operating Parameters*, Enzyme and Microbial Technology, vol.38, pp.711–718.
- Kato, M. T., Field, J. A., Kleerebezem, R., Lettinga, G., 1994, *Treatment Of Low Strength Soluble Wastewaters In UASB Reactors*, Journal Of Fermentation And Bioengineering, vol.77, no.6, pp.679-686.
- Ke, S., Shi, Z., Fang, H.H.P., 2005, *Applications Of Two-phase Anaerobic Degradation In Industrial Wastewater Treatment*, Int. J. Environment and Pollution, vol.23, no.1.
- Kelly J., Kelly, Ph., 1995, *Desalination Of Acid Casein Whey By Nanofiltration*, Dairy Journal, vol.5, pp.291-303.
- Kourkoutas Y., Dimitropoulou S., Kanellaki M., Marchant R., Nigam P., Banat I.M., Koutinaw, A.A., 2002, *High-temperature Alcoholic Fermentation Of Whey Using Kluyveromyces marxianus IMB3 Yeast Immobilized On Delignified Cellulosic Material*, Bioresour Technol, vol.82, pp.177–181.
- Li, Y., Shahbazi, A., Kadzere, C.T., 2006, *Separation Of Cells And Proteins From Fermentation Broth Using Ultrafiltration*, Journal of Food Engineering, vol.75, pp.574–580.
- Lo, K. V., Liao, P. H., 1986, *Digestion Of Cheese Whey With Anaerobic Rotating Biological Contact Reactors*, Biomass, vol.10, pp.243-252.
- Lunt J., 1998, *Large-scale Production, Properties And Commercial Applications Of Polylactic Acid Polymers*, Polym. Degrad. Stabil., vol.59, pp.145–152.
- Makkar, H.P.S., Sharma, O.P., Negi, S.S., 1981, *Immobilization and properties of β -D-galactosidase from Lactobacillus bulgaricus*, J. Biosci., vol.3, no.1, pp.7-16.
- Malaspina, F., Cellamare, C. M., Stante, L., Tilche A., 1996, *Anaerobic Treatment Of Cheese Whey With A Downflow-upflow Hybrid Reactor*, Bioresource Technology, vol.55, pp.131-139.
- Marwaha, S. S., Kennedy, J. F., 1984, *Ethanol Production From Whey Permeate By Immobilized Yeast Cells*, Enzyme Microb. Technol., vol.6, pp.18-22.

- Maullu, C., Lampis, G., Basile, T., Ingianni, A., Rossolili, G.M., Pompei, R., 1999, *Production of lysozyme-enriched biomass from cheese industry by-products*, Journal of Applied Microbiology, vol. 86, pp. 182-186.
- Mawson, A.J., 1988, *Yeast Biomass Production From Acid Whey Permeate*, Biotechnology Letters, vol. 10, pp.503-508.
- Mawson, A.J., 1994, *Bioconversions For Whey Utilization And Waste Abatement*, Biores. Technol., vol.47, pp.195-203.
- Mawson, A.J., 2003, *Fermentation of Whey*, Massey University, Palmerston North, New Zealand, Elsevier Science Ltd.
- Mehaia, M.A., Cheryan, M., 1984, *Hollow Fibre Bioreactor For Ethanol Production: Application To The Conversion Of Lactose By Kluyveromyces Fragilis*, Enzyme Microbial Technol, vol.3, pp.117-120.
- Mehaia, M.A., Cheryan, M., 1986, *Lactic Acid From Acid Whey Permeate In A Membrane Recycle Bioreactor*, Enzyme Microb. Technol., vol. 8.
- Mockaitis, G., Ratusznei, S.M., Rodrigues, J.A.D., Zaiat, M., Foresti, E., 2006, *Anaerobic whey treatment by a stirred sequencing batch reactor (ASBR): effects of organic loading and supplemented alkalinity*, Journal of Environmental Management, vol.79, pp.198-206.
- Moeini, H., Nahvi, I., Tavassoli, M., 2004, *Improvement Of SCP Production And BOD Removal Of Whey With Mixed Yeast Culture*, Electronic Journal of Biotechnology, vol.7, no.3.
- Moresi, M., Patete, M., Trunfio, A., 1989, *Scaling-up of a batch whey fermentation by Kluyveromyces fragilis*, Applied Microbiology Biotechnology, vol.31, pp.495-501.
- Mukhopadhyay, R., Chatterjee, B.P., Chatterjee, B.P., Banerjee, A.K., Guha, A.K., *Production of Gluconic Acid from Whey by Free and Immobilized Aspergillus niger*, International Dairy Journal, vol.15, pp.299-303.
- Nolan, A.M., Barron, N., Brady, D., McAree, T., Smith, D., McHale, L., McHale, A.P., 1994, *Ethanol Production At 45°C By An Alginate-immobilized Thermotolerant Strain Of Kluyveromyces Marxianus Following Growth On Glucose-containing Media*, Biotechnology Letters, vol.16, no.8, pp.849-852.
- Norton, S., Lacroix, C. & Vuilleumard, J.C., 1994, *Kinetic Study Of Continuous Whey Permeate Fermentation By Immobilized Lactobacillus Helveticus For Lactic Acid Production*, Enzyme Microb. Technol., vol.16.

- Parrondo, J., Herrero, M., García¹ L. A., Díaz, M., 2003, *A Note – Production Of Vinegar From Whey*, Journal Of The Institute Of Brewing, vol.109, no.4.
- Patel, P., Patel, C., Madamwar, D., 1999, *Anaerobic Upflow Fixed-film Bioreactor For Biomethanation Of Salty Cheese Whey*, Applied Biochemistry and Biotechnology, vol.76, no.3, pp.193–201.
- Persson, A., Jonsson, A.S., Zacchi, G., 2001, *Separation of Lactic Acid-Producing Bacteria from Fermentation Broth Using a Ceramic Microfiltration Membrane with Constant Permeate Flow*, Biotechnology And Bioengineering, vol.72, no.3.
- Philippopoulos, C.D., Papadakis, M.T., 2001, *Current Trends In Whey Processing And Utilization In Greece*, International Journal of Dairy Technology, vol.54, no.1.
- Pintado, M.E., Macedo, A.C., Malcata¹, F.X., 2001, *Review: Technology, Chemistry And Microbiology Of Whey Cheeses*, Food Sci Tech Int, vol.7, no.2, pp.105–116.
- Pisecky, J., 2005, *Spray Drying In The Cheese Industry*, International Dairy Journal, vol.15, pp.531–536
- Porro, D., Martegani, E., Ranzi, B. M., Alberghina, L., 1992, *Development Of High Cell Density Cultures Of Engineered Saccharomyces Cerevisiae Cells Able To Grow On Lactose*, Biotechnology Letters, vol.14, no.11, pp.1085–1088.
- Rajeshwari, K.V., Balakrishnan, M., Kansal, A., Lata, K., Kishore, V.V.N., 2000, *State-of-the-art of anaerobic digestion technology for industrial wastewater treatment*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol.4, pp.135–156.
- Ratusznei, S.M., Rodrigues, J.A.D., Zaiat, M., 2003, *Operating Feasibility Of Anaerobic Whey Treatment In A Stirred Sequencing Batch Reactor Containing Immobilized Biomass*, Water Science and Technology, vol.48, no.6, pp.179–186.
- Rech, R., Cassini, C.F., Secchi, A., Ayub, M.A.Z., 1999, *Utilization Of Protein-hydrolyzed Cheese Whey For Production Of b-galactosidase By Kluyveromyces Marxianus*, Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology, vol.23, pp.91–96.
- Rektor, A., Vatai, G., 2004, *Membrane Filtration Of Mozzarella Whey*, Desalination, vol.162, pp.279–286.
- Revillion, J.P., Brandelli, A., Zachia Ayub, M.A., 2003, *Production of Yeast Extract from Whey using Kluyveromyces marxianus*, Brazilian Archives of Biology and Technology, vol. 46, pp 121–127.
- Riley, M.R., Muzzio, F.J., Reyes, S.C., 1999, *Experimental And Modeling Studies Of Diffusion In Immobilized Cell Systems*, Appl Biochem Biotechnol, vol.80, pp.151–88.

- Roukas, T., Kotzekidou, P., 1991, *Production Of Lactic Acid From Deproteinized Whey By Co-immobilized Lactobacillus Easel And Lactococcus Lactis Cells*, Enzyme Microb. Technol., vol.13.
- Roukas T, Kotzekidou P, 1998, *Lactic Acid Production From Deproteinized Whey By Mixed Cultures Of Free And Co-immobilized Lactobacillus Casei And Lactococcus Lactis Using Fedbatch Culture*, Enzyme Microb Technol, vol.22, pp.199–204.
- Roukas, T., Mantzouridou, F., Boumpa, Th., Vafiadou, A., Goksungur, Y., 2003. *Production of b-Carotene from Beet Molasses and Deproteinized Whey by Blakeslea trispora*, Food Biotechnology, vol.17, no.3, pp.203–215.
- Roy, D., Leduy, A., Goulet, J., 1987, *Kinetics Of Growth And Lactic Acid Production From Whey Permeate By Lactobacillus Helveticus*, Canadian Journal of Chemical Engineering, vol.65, pp.597-603.
- Rubio-Teixeira, M., Arévalo-Rodriguez, M., Lequerica, J.L, Polaina, J., 2000, *Lactose Utilization By Saccharomyces Cerevisiae Strains Expressing Kluyveromyces Lactis LAC Genes*, Journal of Biotechn., vol.84, pp.97-106.
- Saboya, L. V., Maubois, J. L., 2000, *Current Developments Of Microfiltration Technology In The Dairy Industry*, Lait 80, pp.541–553.
- Shene, C., Bravo, S., 2007, *Whey fermentation by Lactobacillus delbrueckii subsp. bulgaricus for exopolysaccharide production in continuous culture*, Enzyme and Microbial Technology, vol.40, pp.1578–1584.
- Silveira, W.B., Passos, F.J.V., Mantovani, H.C., Passos, F.M.L., 2005, *Ethanol Production From Cheese Whey Permeate By Kluyveromyces Marxianus UFV-3: A Flux Analysis Of Oxido-Reductive Metabolism As A Function Of Lactose Concentration And Oxygen Levels*, Enzyme and Microbial Technology, vol.36, pp.930–936.
- Siso, M.I.G., 1994, *β -Galactosidase P roduction by Kluyveromyces lactis on Milk Whey: Batch versus Fed-Batch Cultures*, Process Biochemistry, vol.29, pp.565-568.
- Siso, M.I.G., Gerdán, E, Picos, M.A.F, Ramil, E, Belmonte E.R, Torres, A.M.R., 1992, *Permeabilization Of Kluyveromyces Lactis Cells For Milk Whey Saccharification: A Comparison Of Different Treatment*, Biotechnol Techn, vol.6, pp.289-92.
- Siso M.I.G, Doval S.S., 1994, *Kluyveromyces Lactis Immobilization On Corn Grits For Milk Whey Lactose Hydrolysis*, Enzyme Microb Trchnol, vol.16, pp.303-10.

- Siso, M.I.G., Picos, M.A.F., Ramil, E., Belmonte, E.R., Torres, A.M.R., Cerdán, E., 1994, *Covalent Immobilization Of β -galactosidase On Corn-grits. A System For Lactose Hydrolysis Without Diffusional Resistances*, Proc Biochem., vol.29, pp.7-12.
- Siso, M. I. G., 1996, *The Biotechnological Utilization Of Cheese Whey: A Review*, Bioresource Technology, vol.57, pp.1-11.
- Sreekrishna, K., Dickson, R. C., 1985, *Construction Of Strains Of Saccharomyces Cerevisiae That Grow on Lactose*, PNAS, vol.82, no.23, pp.7909-7913.
- Strathmann, H., 1981, *Membrane Separation Processes*, Journal of Membrane Science, vol.9, pp.121-189.
- Suárez, E., Lobo, A., Álvarez, S. Riera, Fr.A., Álvarez R., 2006, *Partial Demineralization Of Whey And Milk Ultrafiltration Permeate By Nanofiltration At Pilot-plant Scale*, Desalination, vol.198, pp.274-281.
- Switzenbaum, M. S., Danskin, S. C., 1982, *Anaerobic Expanded Bed Treatment Of Whey*, Agricultural Wastes, vol.4, pp.411-426.
- Szczodrak, J., Szewczuk, D., Rogalski, J., Fledurek, J., 1997, *Selection Of Yeast Strain And Fermentation Conditions For High-Yield Ethanol Production From Lactose And Concentrated Whey*, Acta Biotechnol, vol.17, no.1, pp.51-61.
- Tango M.S.A., Ghaly A.E., 1999, *Amelioration Of Lactic Acid Production From Cheese Whey Using Micro-aeration*, Biomass Bioenerg., vol.17, pp.221-238.
- Tango, M. S. A., Ghaly, A. E., 2002, *A Continuous Lactic Acid Production System Using An Immobilized Packed Bed Of Lactobacillus Helveticus*, Appl Microbiol Biotechnol, vol.58, pp.712-720.
- Teixeira, J. A., Mota, M., Goma, G., 1990, *Continuous Ethanol Production By A Flocculating Strain Of Kluyveromyces Marxianus: Bioreactor Performance*, Bioprocess Engng, vol.5, pp.123-7.
- Tetra Pac, 1995, *Dairy Processing Handbook*, Tetra Pac Processing Systems A.B, Lund, Sweden.
- Tin C.S.F., Mawson A.J., 1993, *Ethanol Production From Whey In A Membrane Recycle Bioreactor*, Process Biochem. vol.28, pp.217-221.
- US Environmental Protection Agency, 1996, *Reverse Osmosis Process*, EPA/625/Fi-961009, USA.
- US Environmental Protection Agency, 2001, *Low – pressure Membrane Filtration For Pathogen Removal Application, Implementation, And Regulatory*, EPA 815-C-01-001, USA.

- Yan, J.Q., Liao, P.H., Lo, K.V., 1988, *Methane Production From Cheese Whey*, Biomass, vol.17, pp.185-202.
- Yan, J.Q., Lo, K.V., Liao, P.H., 1989, *Anaerobic Digestion Of Cheese Whey Using up-flow Anaerobic Sludge Blanket Reactor*, Biol. Waste, vol.27, pp.289-305.
- Yang, S.T., 1989, *Pollution Prevention And Waste Minimization In The Dairy Industry Through Novel Uses Of Whey Permeate*, Prepared for presentation at the AIChE Pollution Prevention Conference Washington.
- Yang S.T., Zhu H., Lewis V.P., Tang I.C., 1992, *Calcium Magnesium Acetate (CMA) Production From Whey Permeate: Process And Economic Analysis*, Resour. Conserv. Recycl., vol.7, pp.181-200.
- Yang N., Silva E.M., 1995, *Novel Products And New Technologies For Use Of A Familiar Carbohydrate, Milk Lactose*, J. Dairy Sci., vol.78, pp.2541-2562.
- Zydney, A.L., 1998, *Protein Separations Using Membrane Filtration: New Opportunities For Whey Fractionation*, Int. Dairy Journal, vol.8, pp.243-250.
- Walzem, R. L., Dillard, C. J., German, J. B., 2002, *Whey Components: Millennia Of Evolution Create Functionalities For Mammalian Nutrition: What We Know And What We May Be Overlooking*, Crit. Rev. Food Sci. Nutr., vol.42, pp.353-375.
- Wildenauer, F. X. and Winter, J., 1985, *Anaerobic Digestion Of High-strength Acidic Whey In A pH-controlled Up-flow Fixed Film Loop Reactor*, Appl Microbiol Biotechnol, vol.22, pp.367-372.
- Van der Berg, L., 1982, *Anaerobic Digestion Of Wastes*, Conservation & Recycling, vol.5, no.1, pp.5-14.
- Van der Horst, H.C., Timmer, J.M.K., Robbertsen, T., Leenders, J., 1995, *Use Of Nanofiltration For Concentration And Demineralisation In The Dairy Industry: Model For Mass Transport*, Journal of Membrane Science, vol.104, pp.205-218.
- Vasala, A., Panula, J., Neubauer, P., 2005, *Efficient Lactic Acid Production From High Salt Containing Dairy By-products By Lactobacillus Salivarius ssp. Salicinius With Pre-treatment By Proteolytic Microorganisms*, Journal of Biotechnology, vol.117, pp.421-431.
- Vienne, P., von Stockar, U., 1985, *Metabolic, Physiological And Kinetic Aspects Of The Alcoholic Fermentation Of Whey Permeate By Kluyveromyces Fragilis NRRL 665 And Kluyveromyces Lactis NCYC 571*, Enzyme Microb. Technol, vol.7, pp.287-294.

Γ. 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://www.foodsci.uoguelph.ca/dairyedu/cheese>: Cheese, Dairy Science and Technology, University of Guelph.

<http://www.gastro.org/lactose.html> The American Gastroenterological Association. Home page.

<http://niro.com>

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

<http://www.nzfst.org>