

# ارزیابی عملکرد فناوری غشایی در جداسازی پروتئین‌های آب پنیر: مقایسه عملکرد غشاءهای بسپاری و سرامیکی

طیبه محمدلو، علی اکبر بابالو\*، علی برادر خوش فطرت

تبریز، دانشگاه صنعتی سهند، دانشکده مهندسی شیمی، مرکز تحقیقات مواد نانو ساختار

پیام نگار: a.babaluo@sut.ac.ir

## چکیده

در سال‌های اخیر تصفیه و جداسازی اجزای آب پنیر، هم از لحاظ حفاظت محیط زیست به دلیل آلاینده‌های بالای آن و هم دستیابی به خواص با ارزش پروتئین‌های موجود در آن مورد توجه بسیاری از محققان بوده است. در میان روش‌های متداول جداسازی پروتئین‌های آب پنیر، فناوری غشایی به دلیل کیفیت بالای پروتئین حاصل، افزایش مقیاس نسبتاً ساده آن، زمان تولید کوتاه و هزینه‌های تولید پایین در مقایسه با روش‌های جذب سطحی، بسیار مناسب‌تر است. غشاءهای مورد استفاده در جداسازی پروتئین‌های آب پنیر به دو گروه کلی بسپاری و سرامیکی طبقه‌بندی می‌شوند. نتایج حاصل از بررسی مقالات ارائه شده در این خصوص نشان داد که غشاءهای بسپاری معمولاً شار عبوری بالایی دارند و غشاءهای سرامیکی با وجود اینکه شار عبوری از آنها پایین است، اما استحکام مکانیکی و مقاومت شیمیایی بالایی داشته و همچنین انتخاب‌پذیری بالایی برای پروتئین‌های مطلوب در مقایسه با پروتئین‌های نامطلوب، از خود نشان داده‌اند.

**کلمات کلیدی:** فناوری غشایی، غشاءهای بسپاری، غشاءهای سرامیکی، جداسازی پروتئین‌های آب پنیر

## ۱- مقدمه

( $\beta$ -لاکتوگلوبولین)<sup>۱</sup>، ( $\alpha$ -لاکتالبومین)<sup>۲</sup>، سرم آلبومین گاوی BSA<sup>۳</sup>، ایمنوگلوبولینها<sup>۴</sup> Ig<sup>۴</sup>، و پروتئوزپیتونها<sup>۵</sup> هستند [۲-۴]. آب پنیر یک ماده آلوده‌کننده با نیاز به اکسیژن زیست‌شناختی (mg/L) (BOD)<sup>۶</sup> (۳۰۰۰۰-۵۰۰۰۰) و نیاز به اکسیژن شیمیایی (COD)<sup>۷</sup>، (mg/L) (۶۰۰۰۰-۱۱۰۰۰۰) است که این مقادیر، مغایر با استانداردهای زیستی به شمار می‌آید. از طرفی پروتئین‌های آب

در صنعت لبنیات، عبارت آب پنیر به مایع نیمه‌شفاف با رنگ متمایل به سبز اطلاق می‌شود که از شیر دلمه شده در طول فرایند تولید پنیر به دست می‌آید. تقریباً به ازای هر ۱۰ لیتر شیر مصرفی برای تولید ۱ کیلوگرم پنیر، ۹ لیتر آب پنیر حاصل می‌شود. این نسبت کلی براساس نوع پنیر، میزان چربی شیر خام مورد استفاده و دیگر فاکتورها تا اندازه‌ای متغیر است [۱ و ۲].

ترکیبات با ارزش آب پنیر از نقطه نظر غذایی، پروتئین‌های آب پنیر، ویتامین‌های محلول در آب و برخی از مواد معدنی مهم با ارزش غذایی بالا هستند. مهم‌ترین پروتئین‌های آب پنیر

1.  $\beta$ - Lactogloboulin
2.  $\alpha$ - Lactalbumin
3. Bovin Serum Albumin
4. Immune Globulin
5. Proteose Peptone
6. Biological Oxygen Demand
7. Chemicaloxygen Demand

## ۲- روش‌های جداسازی پروتئین‌های آب پنیر

روش‌های جداسازی پروتئین‌های آب پنیر به سه دسته کلی زیر تقسیم می‌شود: [۹-۱۶]

- رسوب‌دهی انتخاب‌پذیر براساس تنظیم خواص فیزیکی محلول:
  - افزودن محلول‌های شیمیایی
  - منعقدسازی حرارتی
- جذب سطحی انتخاب‌پذیر
- صاف کردن غشایی عمدتاً براساس اختلاف در اندازه و بار

فرایندهای جداسازی رسوب‌دهی و غشایی، روش‌های جداسازی وابسته به حجم هستند، به طوری که ظرفیت تجهیزات و هزینه ساخت به محلول فرایند بستگی دارد و به جرم محصول تولید شده وابسته نیست. برای محلول‌های پروتئینی رقیق، مانند آب پنیر، حجم بزرگی از مایع بایستی فرآوری شود تا یک جرم ثابت پروتئین بازیابی گردد. فرایندهای جذب سطحی انتخاب‌پذیر کمتر به حجم بستگی دارند زیرا ظرفیت جذب عمدتاً به جرم پروتئین بازیافتی بستگی دارد و به حجم مایع فرآوری شده وابسته نیست و مطمئناً در محلول‌های رقیق، مدت فرایند به شدت افزایش می‌یابد [۱۱].

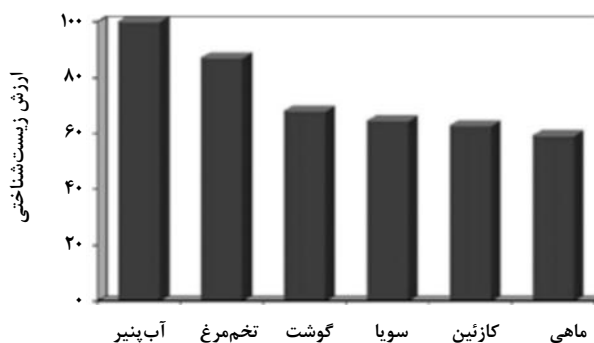
نتایج حاصل از روش‌های ذکر شده نشان می‌دهند که در روش منعقدسازی حرارتی به دلیل وقوع تقلیب، کیفیت پروتئین‌ها پایین است. با استفاده از محلول‌های شیمیایی، معمولاً پروتئین‌های حاصل میزان خاکستر بالایی دارند و یا از خلوص لازم برخوردار نیستند، بنابراین استفاده از آنها در کاربردهای غذایی محدود می‌شود. در روش‌های جذب سطحی، تولید کم محصول و زمان تولید طولانی منجر به تولید محصول گرانقیمت می‌شود و از اینرو برای تولید انبوه در صنعت مناسب نیستند. فناوری غشایی به دلیل کیفیت بالای پروتئین حاصل، افزایش مقیاس نسبتاً ساده آن، زمان تولید کوتاه و هزینه‌های تولید پایین، در مقایسه با روش‌های جذب سطحی، بسیار مناسب‌تر است. همچنین این فرایند به عنوان یک فناوری تمیز و سازگار با محیط زیست در نظر گرفته می‌شود [۹-۱۷].

## ۳- غشاءهای مورد استفاده در جداسازی پروتئین‌های آب پنیر

### ۳-۱- غشاءهای بسپاری

غشاءها می‌توانند از مواد مختلفی از جمله مواد آلی یا معدنی ساخته

پنیر دارای مشخصات بی‌نظیر خوراکی و زیست‌شناختی هستند، که در مواد غذایی دیگر به ندرت یافت می‌شوند. از اینرو تصفیه و جداسازی اجزای آب پنیر، هم از لحاظ حفاظت محیط زیست و هم دستیابی به خواص با ارزش پروتئین‌های آن، امری ضروری به شمار می‌آید [۴-۶]. شکل (۱) مقایسه‌ای را بین ارزش زیست‌شناختی پروتئین‌های آب پنیر با پروتئین‌های خوراکی دیگر نشان می‌دهد [۵]. مشاهده می‌شود که پروتئین‌های آب پنیر در مقایسه با پروتئین‌های دیگر، مقادیر بالاتری را به خود اختصاص داده‌اند.



شکل ۱- ارزش زیست‌شناختی پروتئین‌های آب پنیر در مقایسه با دیگر پروتئین‌های خوراکی [۵]

در میان پروتئین‌های موجود در آب پنیر،  $(\beta\text{-Lg})$  و  $(\alpha\text{-La})$  از لحاظ فراوانی دارای بیشترین مقدار بوده و اغلب فرایندهای جداسازی تلاش خود را برای جداسازی آنها به کار گرفته‌اند.  $(\beta\text{-Lg})$  فراوانترین پروتئین موجود در آب پنیر حاصل از شیر بسیاری از پستانداران است، حتی تصور می‌شود که به طور کامل در شیر انسان وجود ندارد. ماهیت آبگریزی  $(\beta\text{-Lg})$ ، به ایجاد پیوند و جذب مواد انحلال‌پذیر، از جمله ویتامین‌هایی مانند رتینول<sup>۱</sup>، کمک می‌کند. بواسطه میزان زیاد اسیدهای آمینه سولفور در  $(\beta\text{-Lg})$ ، این پروتئین در فعالیت سیستم ایمنی نقش دارد.  $(\alpha\text{-La})$  یک متالوپروتئین حاوی یون کلسیم است و توانایی زیادی برای جذب یونهای فلزی مثل روی، منگنز، کادمیم، مس و آلومینیم دارد که همه آنها برای رشد اعضای بدن انسان ضروری هستند.  $(\alpha\text{-La})$  به دلیل قابلیت هضم زیاد و عدم زمینه سازی بروز آلرژی و ارزش غذایی بالا، برای استفاده در ساخت فرمولهای غذایی نوزادان حائز اهمیت است [۶-۸].

1. Retinol

### ۱-۳-۱ پارامترهای تأثیرگذار بر عملکرد غشاهای بسپاری

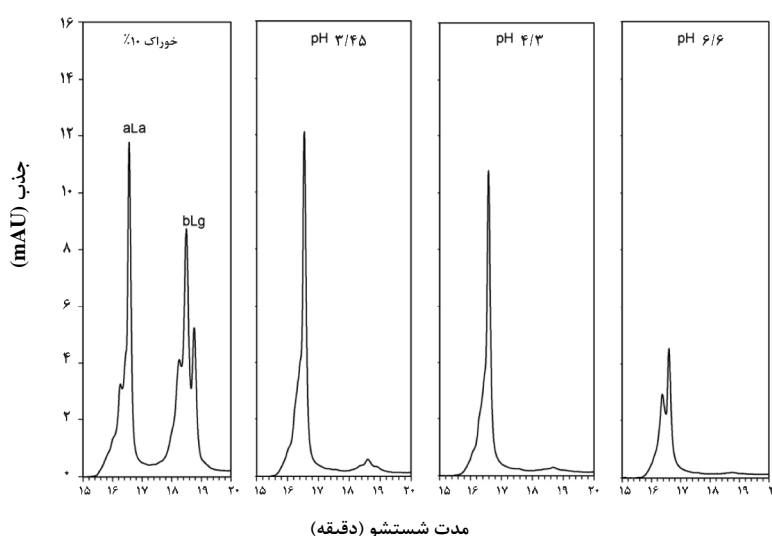
#### ۱-۳-۱-۱ اثر pH

برای مشاهده تأثیر pH، نمودارهای کروماتوگرافیکی برای محصول تراوش یافته حاصل از صاف کردن محلول پودر آب پنیر ۱۰٪ رقیق شده، به وسیله غشای C030F در فشار ۲۰ kPa در شکل (۲) نشان داده شده است [۱۸].

شوند. یک گروه بسیار مهم از غشاهای، غشاهای بسپاری می‌باشند. دوره طلایی غشاءشناسی در سال ۱۹۶۰ با ابداع اولین غشای اسمز معکوس از جنس استات سلولوز توسط لوئب و سوریراجان آغاز شد که این پیشرفت، حاصل همسو کردن دو زمینه تحقیقاتی و تجاری بود، اولی در نمک‌زدایی با اسمز معکوس و بعدی در دیگر فرایندها و کاربردهای غشایی [۱۳]. غشاهای بسپاری مورد استفاده در جداسازی پروتئین‌های آب پنیر در جدول (۱) آمده است.

جدول ۱- جزئیات غشاهای بسپاری مورد استفاده براساس چگونگی ساخت آنها [۱۸-۱۹]

زاویه تماس (درجه)	حداکثر دما (°C)	محدوده pH	(Cut-off) (kgmol <sup>-1</sup> ) Pore size (μm)	ماده سازنده	غشا
۲۵±۳	۵۵	۱-۱۱	۳۰	سلولوز احیا شده	C030F
۳۵±۳	۵۵	۱-۱۱	۱۰۰	سلولوز احیا شده	C100F
۶۶±۳	۹۵	۱-۱۲	۵۰	پلی آرامید	PA50H
۵۷±۲	۹۵	۰-۱۴	۲۰	پلی اترسولفون	P020F
۵۱±۳	۹۵	۰-۱۴	۵۰	پلی اترسولفون	P050F
۶۱±۳	۹۵	۱-۱۴	۱۰۰	پلی سولفون	PS100H
۵۶±۳	۹۵	۰-۱۴	۳۰	پلی اترسولفون	UH030
۶۲±۲	۹۵	۱-۱۴	۱۰۰	پلی سولفون	US100
آبدوست			۰٫۱۵ μm	پلی وینیلیدن فلوراید	PVDF



شکل ۲- نمودارهای کروماتوگرافیکی محلول خوراک و محصول تراوش یافته حاصل از غشای CO30F در صاف کردن

محلول پودر آب پنیر ۲/۶۵٪ وزنی در  $T=25^{\circ}\text{C}$ ،  $Re=2130$ ،  $v=1\text{ms}^{-1}$ ،  $TMP=20\text{kPa}$  و pHهای مختلف [۱۸]

شده است [۱۸]. با مقایسه نمودارهای شکل (۳) می‌توان دید که غشاهای سلولوز احیاشده بالاترین انتقال و انتخاب‌پذیری را در میان غشاهای دیگر به خود اختصاص داده‌اند؛ بالاترین میزان انتقال با غشای C100F و بالاترین میزان انتخاب‌پذیری با غشای C030F که اندازهٔ حفرات کوچکتری دارد، حاصل شده است. پس از غشاهای سلولوزی احیاشده، غشای پلی‌آرامید PA50H، بالاترین انتقال و غشای پلی‌اترسولفون P050F بالاترین انتخاب‌پذیری را به خود اختصاص داده‌اند [۱۸].

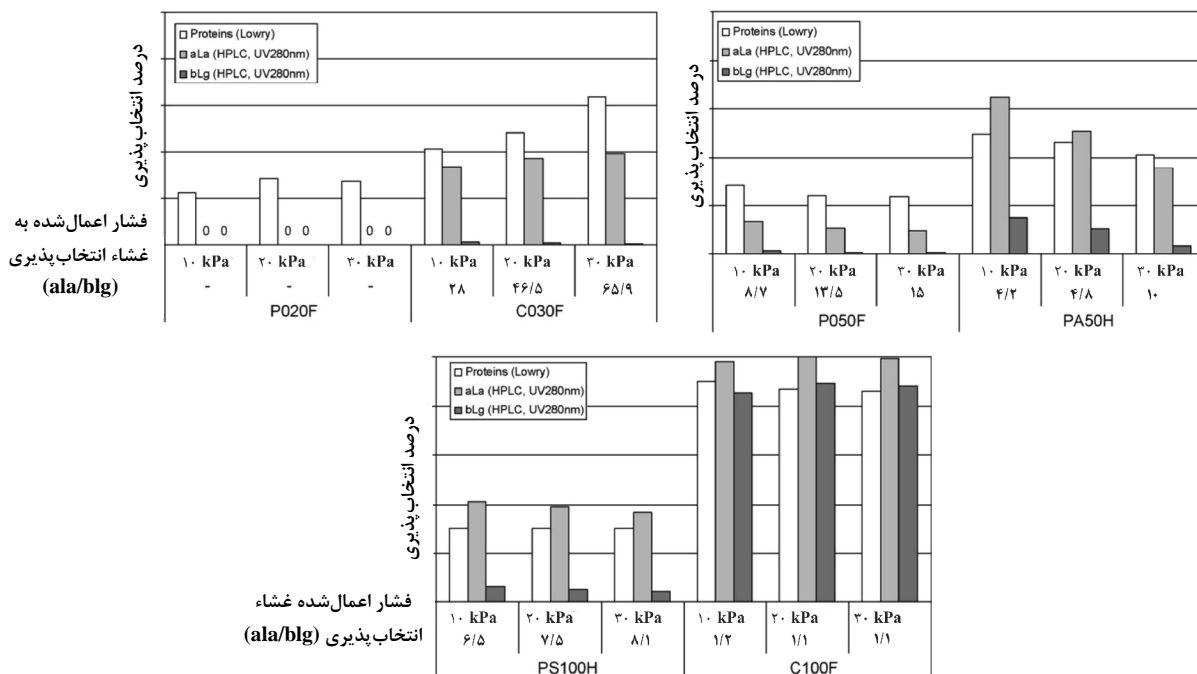
همچنین در شکل (۴) تأثیرات TMP در مقایسه با سرعت چرخش در غشای چرخشی از جنس پلی‌اترسولفون UH030، مورد بررسی قرار گرفته است.

شکل (۴) نشان می‌دهد که شار محصول تراوش یافته برای هر دو غشای ثابت و چرخشی با افزایش TMP افزایش می‌یابد، با وجود این، افزایش شار در مورد غشای چرخشی بیشتر از غشای ثابت است. در TMPهای بالاتر، ته نشینی مواد حل شونده به دلیل جابجایی بالاتر افزایش می‌یابد و چرخش غشاء در این مورد به افزایش شار محصول تراوش یافته کمک زیادی می‌کند [۲۰].

کمترین میزان انتقال پروتئین‌ها به محصول تراوش یافته، در pH=۶/۶ اتفاق افتاده است. در این pH، اکثر پروتئین‌های آب پنیر بالاتر از نقطه ایزوالکتریک خود قرار دارند و متحمل بار خالص منفی هستند و بنابراین بیشتر به شکل هیدراته باقی مانده و دارای اندازهٔ مؤثر بالایی هستند. بهترین جداسازی بین (β-Lg) و (α-La) در pH نزدیک به ۴/۳ حاصل شد، زیرا انتقال (α-La) بواسطهٔ آپیوشی<sup>۱</sup> پایین و اندازهٔ مؤثر کاهش یافته در نزدیکی نقطه ایزوالکتریک، بسیار مطلوب بود. در این pH، (β-Lg) به شکل اکتامر وجود دارد و بنابراین بواسطهٔ اندازهٔ بزرگش حذف می‌شود [۱۸].

### ۱-۳-۲ اثر فشار اعمالی به غشا (TMP)

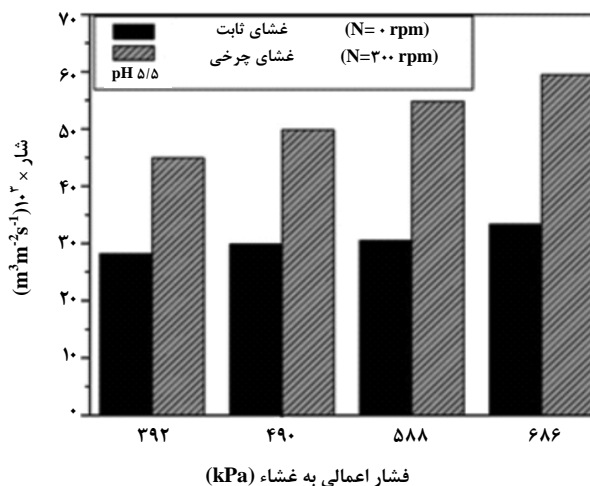
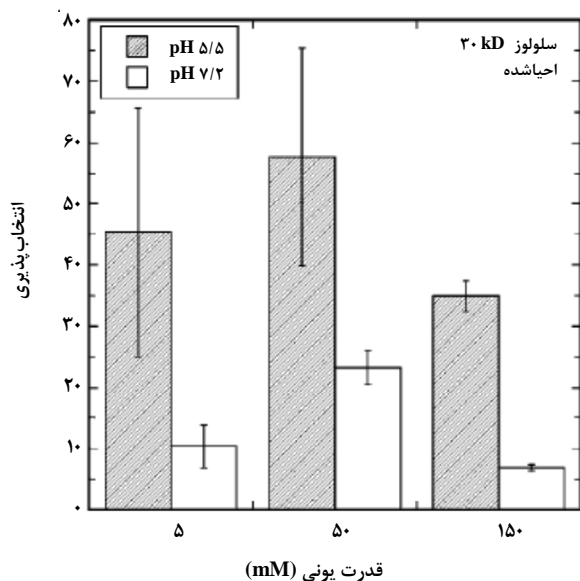
در شکل (۳) انتقال کل پروتئین‌ها و انتقال (β-Lg) و (α-La) نسبت به تغییرات TMP نشان داده شده است. همانگونه که مشاهده می‌شود، انتقال (α-La) و دیگر پروتئین‌های بنیادی با افزایش TMP افزایش می‌یابد. (α-La) تا اندازه‌ای قادر به عبور از هر یک از غشاهای است. در مورد غشای C030F میزان انتقال آن (۱۰-۸)٪ است، اما برخلاف انتقال پایین، انتخاب‌پذیری بالایی برای این غشاء حاصل



شکل ۳- تأثیر فشار بر انتقال کل پروتئین‌ها، (β-Lg) و (α-La) و انتخاب‌پذیری (β-Lgα-La) در صاف کردن

محلول پودر آب پنیر در دمای ۲۵°C و pH=۴/۳ [۱۸]

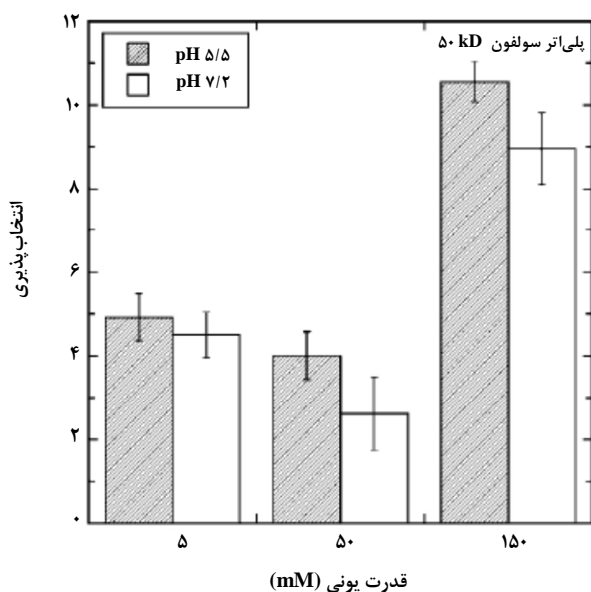
1. Hydration 2. Transmembrane Pressure



شکل ۴- مقایسه شار محصول تراوش یافته برای فشارهای مختلف برای غشای ثابت و چرخشی در pH=۵/۵ [۲۰]

### ۳-۱-۳-۱ اثر قدرت یونی<sup>۱</sup>

برای مشاهده تأثیر قدرت یونی، در شکل (۵) مقادیر انتخاب پذیری بین دو پروتئین ( $\alpha$ -La) و ( $\beta$ -Lg) در مورد دو غشای سلولوز احیاشده و پلی اترسولفون نشان داده شده است. حداکثر مقدار انتخاب پذیری برای غشای سلولوز احیاشده در pH=۵/۵ و محلول با قدرت یونی ۵۰ mM حاصل می شود. انتخاب پذیری در pH=۷/۲ به طور چشمگیری پایین تر از میزان حاصل در pH=۵/۵ است که دلیل آن کاهش انتقال ( $\alpha$ -La) و افزایش انتقال ( $\beta$ -Lg) است. انتخاب پذیری غشای پلی اترسولفون در تمام محدوده pH و قدرت یونی، پایین تر از ۱۱ است. برخلاف نتایج حاصل برای غشای سلولوز احیاشده، حداکثر میزان انتخاب پذیری در بالاترین قدرت یونی حاصل می شود که به دلیل افزایش ضریب غربالگری ( $\alpha$ -La) با افزایش قدرت یونی برای غشای پلی اترسولفون است. این رفتار بسیار متفاوت دو غشای سلولوز احیاشده و پلی اترسولفون، به دلیل ترکیب اثرات اندازه حفره غشاء و بار سطحی آن است. پتانسیل زتایی ظاهری برای غشای پلی اترسولفون در pH=۷ و محلول KCl با غلظت ۱۰ mM، مقدار ۱۵۱ mV- است در حالیکه پتانسیل زتای غشای سلولوز احیاشده در شرایط مشابه، فقط ۲۲ mV- است. پتانسیل زتای بزرگ منفی برای غشای پلی اترسولفون سبب دفع الکتروستاتیکی بالاتر پروتئین های دارای بار منفی از سطح غشاء می شود [۲۱].



شکل ۵- انتخاب پذیری بین ( $\beta$ -Lg) و ( $\alpha$ -La) به صورت تابعی از قدرت یونی [۲۱]

### ۳-۱-۳-۱-۴ اثر دما

شکل (۶) نمودار شار محصول تراوش یافته و انتقال پروتئین های مجزا را در دمای ۴۰°C برای دو غشای C030F و US100 نشان می دهد. با مقایسه این نمودار با نمودارهای حاصل در دمای ۲۵°C مشاهده می شود که با افزایش دما انتقال پروتئین ها، افزایش می یابد، زیرا افزایش دما گرانیوی محلول را کاهش می دهد و به تبع آن انتقال جرم از طریق جابجایی و نفوذ افزایش می یابد و بنابراین موجب افزایش دو برابر شار می شود [۱۸].

1. Ionic Strength
2. Zeta Potential

### ۳-۲-۱ پارامترهای تأثیرگذار بر عملکرد غشاءهای سرامیکی

#### ۳-۲-۱-۱ pH

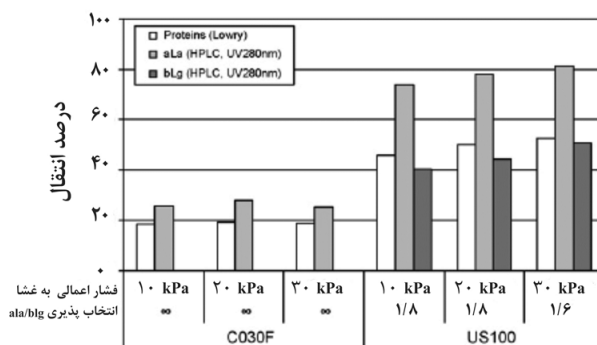
در شکل (۷) نمودارهای (شار- زمان) برای محصول تراوش یافته در مقادیر مختلف pH با استفاده از غشای سرامیکی ( $ZrO_2-TiO_2$ ) با Cut-off مساوی  $300 \text{ kgmol}^{-1}$  نشان داده شده است.

با دقت در شکل (۷) مشاهده می‌شود که کندترین صاف کردن در pH های ۴ و ۵ که نزدیک به نقطه ایزوالکتریک بسیاری از پروتئین‌های آب پنیر است، روی داده و سریع‌ترین صاف کردن در pH=۱۰ و سپس pH=۳ حاصل شده است. برای توضیح تغییر تدریجی شار محصول تراوش یافته، در این فرایند، دو رویداد متناقض در نظر گرفته می‌شود:

۱- غلظت کلی پروتئین به دلیل عبور برخی از پروتئین‌ها از طریق غشاء کاهش می‌یابد؛ این امر باعث افزایش شار محصول تراوش یافته می‌شود.

۲- گرفتگی غشاء به دلیل جذب سطحی پروتئین روی غشاء، منجر به کاهش شار محصول تراوش یافته می‌شود [۲۴].

هر دو مکانیسم رقیق‌شدگی و گرفتگی عمدتاً به اثرات الکتروستاتیک (پروتئین- پروتئین) و (پروتئین- غشاء) بستگی دارد. بنابراین نقاط ایزوالکتریک پروتئین‌های آب پنیر و نقطه بار صفر غشاء بایستی نقش مهمی را ایفا کنند. نقطه بار صفر غشاء از



شکل ۶- تأثیر TMP و افزایش دما بر انتقال کل پروتئین‌ها، انتقال  $(\alpha-LA)$  و  $(\beta-LG)$  و بر انتخاب‌پذیری  $((\alpha-LA)/(\beta-LG))$  در دمای  $40^\circ\text{C}$  و  $\text{pH}=4/3$  [۱۸]

### ۳-۲-۲ غشاءهای سرامیکی

غشاءهای سرامیکی نوع خاصی از غشاءهای میکرومتخلخل هستند که در فرایندهای ریزصاف کردن و فراصاف کردن در مواردی که حلال مقاومت بالایی دارد و یا پایداری دمایی بالا مورد نیاز است، استفاده می‌شود. ساختمان این غشاءهای متخلخل، اغلب از ذرات زیرکونیم، تیتانیوم و یا اکسیدسیلیسیم که بر روی آلومین قرار گرفته‌اند، تشکیل شده است [۱۳].

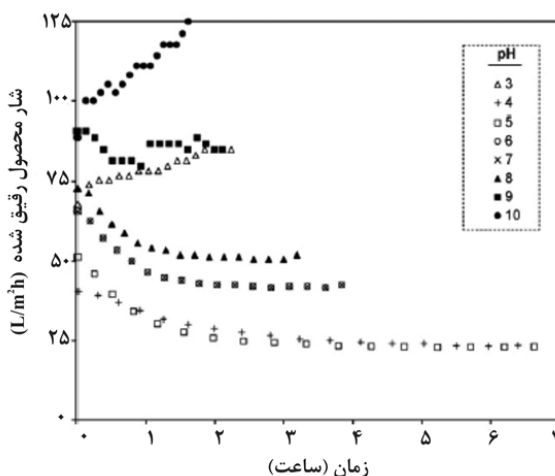
مشخصات غشاءهای سرامیکی مورد استفاده در جداسازی پروتئین‌های آب پنیر در جدول (۲) آمده است.

جدول ۲- مشخصات غشاءهای سرامیکی مورد استفاده در جداسازی پروتئین‌های آب پنیر [۲۴-۲۵]

نام غشاء	(Cut-off)	اندازه حفره	توضیحات
کربوسپ (M14)		$0.14 \mu\text{m}$	لایه جداساز $ZrO_2$ روی دیواره متخلخل کربنی
کربوسپ (M1)	$150 \text{ Kgmol}^{-1}$	$206 \text{ nm}$	لایه جداساز $ZrO_2$ روی دیواره متخلخل کربنی
$(ZrO_2-TiO_2)$	$150 \text{ Kgmol}^{-1}$		لایه جداساز $(ZrO_2-TiO_2)$ بر پایه $(\alpha)$ -آلومین
$(ZrO_2-TiO_2)$	$220 \text{ Kgmol}^{-1}$		لایه جداساز $(ZrO_2-TiO_2)$ بر پایه $(\alpha)$ -آلومین
$(ZrO_2-TiO_2)$	$300 \text{ Kgmol}^{-1}$		لایه جداساز $(ZrO_2-TiO_2)$ بر پایه $(\alpha)$ -آلومین
$(ZrO_2)$		$50 \text{ nm}$	لایه جداساز $ZrO_2$ روی پایه $(\alpha)$ -آلومین
$(\alpha-Al_2O_3)$		$200 \text{ nm}$	لایه جداساز $(\alpha-Al_2O_3)$ روی پایه $(\alpha)$ -آلومین

ایزوالکتریک فراوانترین پروتئین‌های آب پنیر)، گرفتگی به واسطه ته‌نشینی توده‌های بدون بار مولکول‌های  $(\beta\text{-Lg})$  و  $(\alpha\text{-La})$  و BSA روی غشاء مکانیسم حاکم است. این امر باعث می‌شود کاهش شدیدی در شار محصول تراوش یافته در اولین بخش فرایند تا رسیدن به یک شار ثابت به وجود بیاید [۲۴]. برای مشاهده تأثیر pH بر بازیابی پروتئین‌های  $(\beta\text{-Lg})$  و  $(\alpha\text{-La})$ ، نتایج حاصل از دیاصاف کردن آب پنیر با غشای سرامیکی  $(\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2)$  با اندازه حفره  $300\text{ kDa}$  در جدول (۳) نشان داده شده است.

با دقت در جدول (۳) می‌توان مشاهده کرد که در pH های ۴ و ۵ بازدهی بسیار پایینی برای  $(\alpha\text{-La})$  در محصول تراوش یافته به‌دست می‌آید، یعنی عملاً همه  $(\alpha\text{-La})$  اولیه در محصول عبورنکرده باقی می‌ماند. در pH های ۳، ۶ و ۱۰ بازدهی محصول عبورنکرده دستخوش کاهش محسوس از ۱۰۰ تا حدود ۶۰ درصد شده است. سرانجام در pH های ۷ و ۸ و ۹، بالاترین بازدهی محصول تراوش یافته حاصل می‌شود زیرا بیشتر از ۵۰ درصد  $(\alpha\text{-La})$  منبع در خوراک از میان غشاء عبور می‌کند. در مورد  $(\beta\text{-Lg})$  می‌توان گفت که هیچگونه انتقال محسوس پروتئین در pH های ۴ و ۵ مشاهده نمی‌شود، در مقابل انتقال حداکثر در pH های ۷، ۸ و ۹ حاصل می‌گردد. همچنین در pH های ۶ و ۱۰ بازدهی پایین محصول تراوش یافته مشاهده می‌شود [۲۴].



شکل ۷- نمودارهای (شار- زمان) در pH های مختلف برای دیاصاف کردن پیوسته آب پنیر با استفاده از یک غشای سرامیکی  $(\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2)$  [۲۴]

ترکیب شیمیایی آن محاسبه می‌شود که در این مورد مقداری مابین ۷/۳ و ۸ است. به عنوان مثال در مقادیر pH برابر با ۳ و ۱۰ همه پروتئین‌ها و غشاء علامت بار یکسانی دارند (مثبت و منفی). در این حالت گرفتگی، از طریق رقیق سازی در مخزن محصول عبور نکرده از بین می‌رود که این امر باعث افزایش شار محصول رقیق شده با زمان می‌شود؛ اما از سوی دیگر، در pH های ۴ و ۵ (حوالی نقاط

جدول ۳- بازدهی محصول عبورنکرده (R) و محصول تراوش یافته (P) به‌صورت تابعی از pH

برای دیاصاف کردن آب پنیر با غشای  $(\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2)$  [۲۴]

pH	دفعات دیاصاف کردن	(R/P)	$(\alpha\text{-Lactalbumin})$	$(\beta\text{-Lactoglobulin})$
۳	۱	R/P	۰٫۷۱/۰٫۲۹	۰٫۷۵/۰٫۲۵
۴	۱	R/P	۱/۰٫۰۴	۱/۰٫۰۱
۵	۱	R/P	۰٫۹۶/۰٫۰۶	۰٫۹۹/۰٫۰۱
۶	۱	R/P	۰٫۷۱/۰٫۲۹	۰٫۸۸/۰٫۱۴
۷	۱	R/P	۰٫۶۷/۰٫۳۲	۰٫۸۱/۰٫۱۹
۸	۱	R/P	۰٫۶۶/۰٫۳۳	۰٫۷۹/۰٫۲
۹	۱	R/P	۰٫۶۵/۰٫۳۵	۰٫۷۷/۰٫۲۱
۱۰	۱	R/P	۰٫۷۶/۰٫۲۷	۰٫۸۵/۰٫۱۳

که با افزایش غلظت خوراک ورودی میزان شار عبوری از غشاء کاهش می‌یابد که به دلیل کاهش اثر نیروی محرکه در فرایند جداسازی است.

### ۳-۲-۱-۳ اثر قدرت یونی

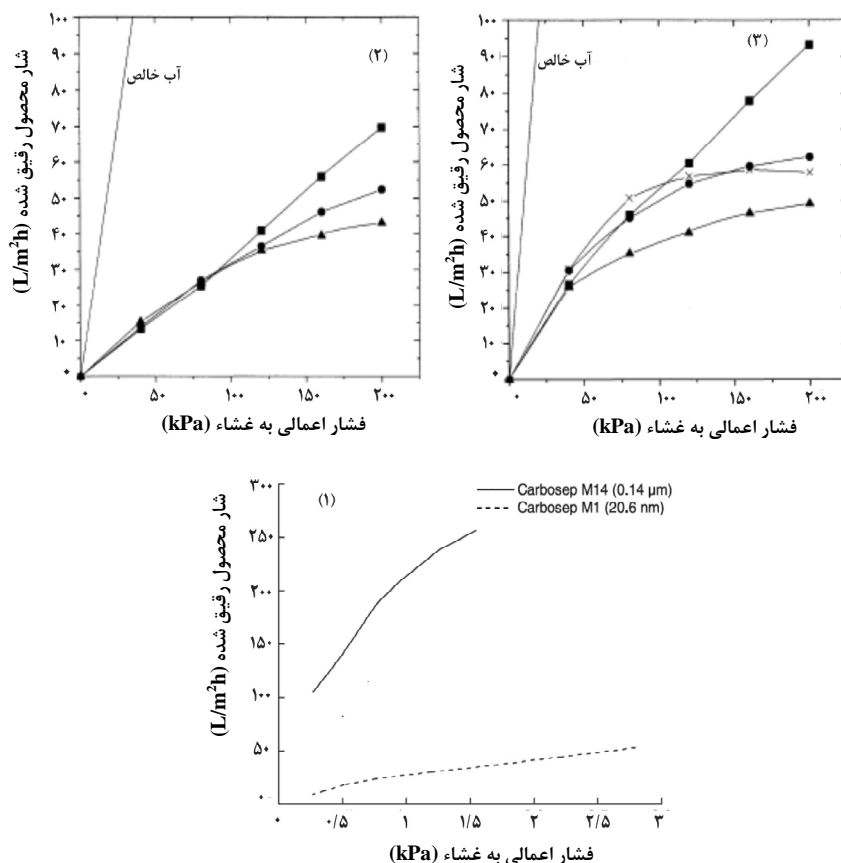
برای تنظیم قدرت یونی محلول آب پنیر نمک NaCl در سه غلظت مختلف به محلول خوراک اضافه شده که اثرات آن در شکل (۹) ارائه شده است.

شکل (۹) نشان می‌دهد که افزایش قدرت یونی موجب افزایش انتقال پروتئین‌ها می‌شود زیرا با افزایش قدرت یونی، پایداری پروتئین‌ها افزایش می‌یابد، در نتیجه میزان کدری خوراک و تقلیب پروتئین‌ها کاهش می‌یابد که این امر گرفتگی در اثر تقلیب را نیز کاهش می‌دهد [۲۳].

با در نظر گرفتن فقط وزن مولکولی مونومرهای ( $\alpha$ -La) و ( $\beta$ -Lg)، چنین به نظر می‌رسد که هر دو پروتئین بایستی به آسانی از غشاء عبور کنند. ولیکن تنوع بازدهی محصول تراوش یافته نشان می‌دهد که تغییرات الکتروستاتیکی محیط بر عملکرد غشاء اثر می‌گذارد؛ زیرا میزان تراکم مولکول‌های پروتئین وابسته به pH است. برای مثال در pHهای ۴ و ۵ هر دو پروتئین اساساً خنثی هستند، و توده‌های بزرگ بالاتر از ۸ مولکول برای ( $\beta$ -Lg) تشکیل می‌شوند که انتقال بسیار پایین را نتیجه می‌دهند؛ همچنین در pHهای (۷-۹)، انتقال حداکثر، حاصل می‌شود زیرا عکس‌العمل‌های ما بین پروتئین‌ها و غشای خنثی به حداقل می‌رسد [۲۴].

### ۳-۲-۱-۲ اثر فشار اعمال شده به غشاء

شکل (۸) اثرات اختلاف فشار اعمالی به غشاء بر میزان شار عبوری در غشاء‌های مختلف را نشان می‌دهد. نتایج حاصل نشان می‌دهند

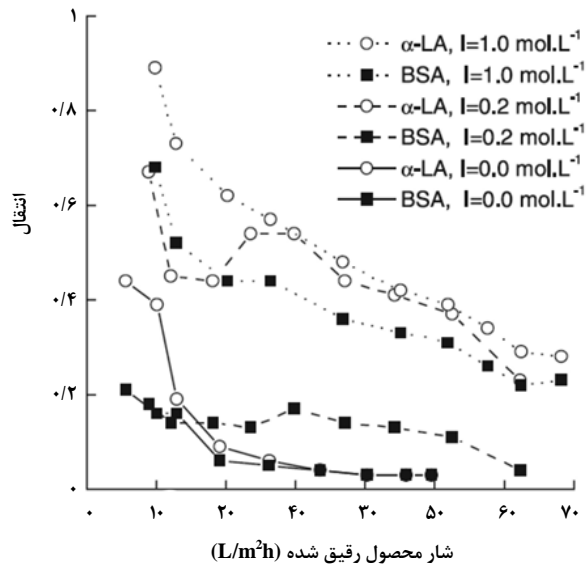


شکل ۸- شار محصول رقیق شده برای فراصاف کردن و ریزصاف کردن محلول‌های پروتئینی در برابر فشارهای اعمال شده به غشاء با استفاده از غشای کربوسپ (۱)، زیرکونیا (۲) و آلومین (۳) [۲۴، ۲۶]

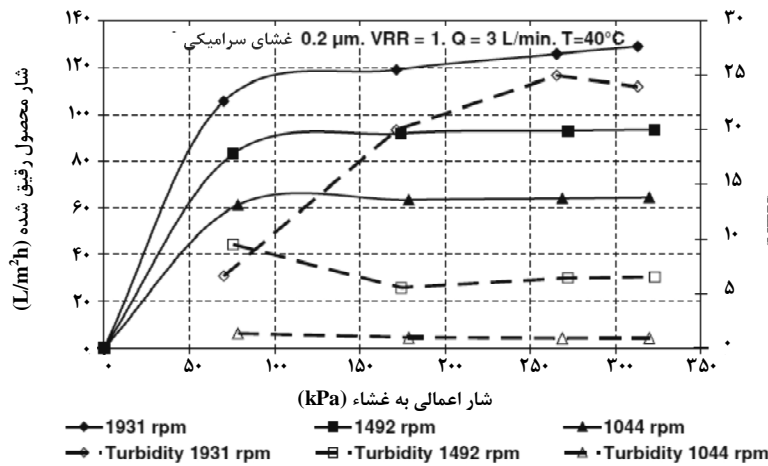
## ۳-۳ مقایسه عملکرد غشاهای سرامیکی و بسپاری

برای مقایسه کیفی غشاهای بسپاری و سرامیکی، غشای بسپاری از جنس PVDF با غشای سرامیکی از جنس  $Al_2O_3$  مورد بررسی قرار گرفته‌اند. در شکل (۱۰) شار حاصل از هر یک از غشاهای مورد نظر ارائه شده است.

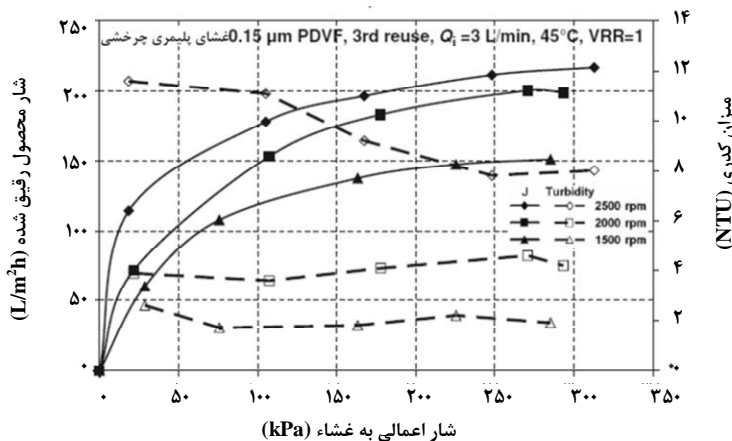
با دقت در شکل (۱۰) می‌توان مشاهده کرد که شار محصول تراوش یافته در غشای بسپاری PVDF مقادیر بالاتری را نسبت به غشای سرامیکی  $Al_2O_3$  به خود اختصاص داده است. همچنین مشاهده می‌شود با افزایش سرعت چرخش، میزان کدروی محصول تراوش یافته افزایش می‌یابد که به معنای کاهش میزان دفع کازئین است و این مقدار در غشای سرامیکی بیشتر است [۲۷ و ۲۸]. در شکل‌های (۱۱) و (۱۲) نیز میزان انتخاب‌پذیری مابین دو پروتئین ( $\alpha$ -La) و ( $\beta$ -Lg) برای هر دو غشاء مقایسه شده‌اند.



شکل ۹- تأثیر قدرت یونی روی انتقال BSA و ( $\alpha$ -La) با نسبت به شار حاصل از غشای کریوسپ MI [۲۳]



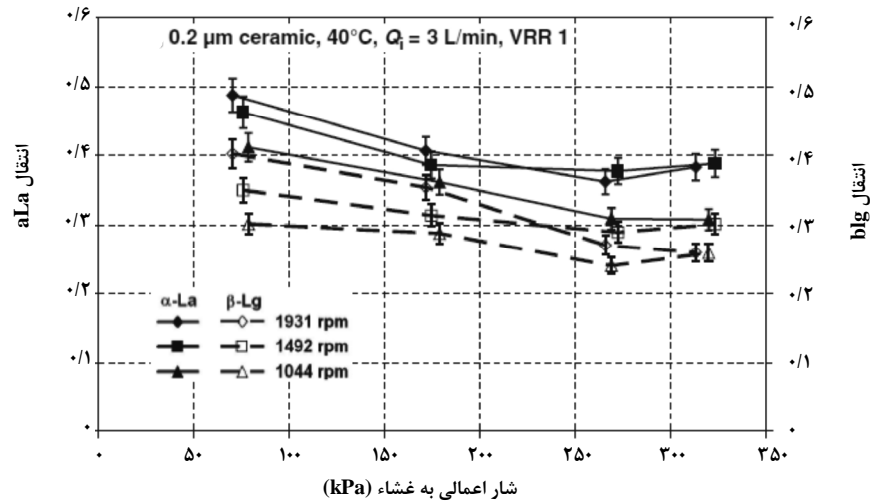
(الف)



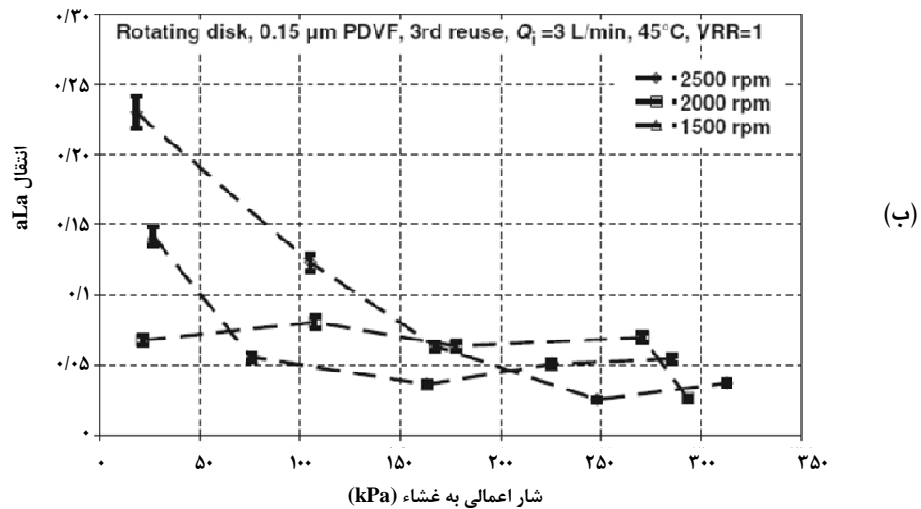
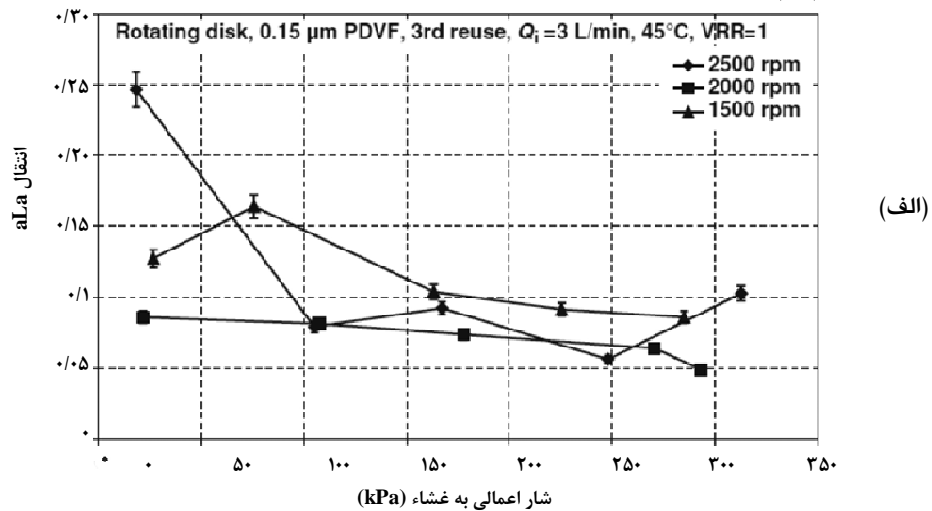
(ب)

شکل ۱۰- شار محصول تراوش یافته و میزان کدروی آن نسبت به تغییر TMP؛ (الف) غشاهای سرامیکی و

(ب) غشاهای بسپاری [۲۷، ۲۸]



شکل ۱۱- انتقال ( $\alpha\text{-La}$ ) و ( $\beta\text{-Lg}$ ) نسبت به فشار برای غشای سرامیکی  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [۲۷]



شکل ۱۲- (الف) انتقال ( $\alpha\text{-La}$ ) و (ب) انتقال ( $\beta\text{-Lg}$ ) نسبت به تغییرات فشار برای غشای PDVF [۲۷ و ۲۸]

## مراجع

- [1] HUI Y.H., "Encyclopedia Of Food Science And Technology", Volume 4 Q-Z INDEX, E62, A Wiley-Interscience publication, 2835-2845, (1992).
- [2] Kosikowski, F., "Cheese and Fermented Milk Foods", E 2, F.V. Kosikowski and Associates, 452-457, (1982).
- [3] Ranken, M.D., Kill, R.C., Baker, C.G.J., "Food Industries Manual", 24th edition, Published in collaboration with the leatherhead Food Research Association, 107-115, (1997).
- [4] پورابراهیمی، ف.، «تولید SCP از آب پنیر»، ماهنامه دام، کشت و صنعت، شماره ۱۱۲، ۶۶-۶۵، (۱۳۸۸).
- [5] Smithers Geoffrey, W., "Whey and Whey proteins – "gutter-to-gold"", International dairy Journal 18, 695-704, (2008).
- [6] Garcia-Garibay, M., Jimenez-Guzman, J., Hernandez-Sanchez, H., "Whey Proteins: Bioengineering and Health", Food Engineering: Integrated Approaches, 415-430, (2008).
- [7] Kinsella, J.E., Whitehead, D.M., "Proteins in Whey: Chemical, Physical, and Functional Properties", Advances in Food and Nutrition Research 33, 343-438, (1989).
- [8] قنبرزاده، ب.، رزمی راد، ا.، الماسی، هادی، زاهدی، ی.، «مروری بر خواص کاربردی فیلم‌های خوراکی حاصل از پروتئین‌های آب پنیر»، مجله مهندسی شیمی ایران، شماره ۴۱، ۳۱-۲۰، (۱۳۸۸).
- [9] Alomirah, H.F., Alli, I., "Separation and characterization of  $\beta$ -lactoglobulin and  $\alpha$ -lactalbumin from whey and whey protein preparations", International Dairy Journal 14, 411-419, (2004).
- [10] Eugenia Lucena, M., Alvarez, S., Mendez, C., Riera, F.A., Alvarez, R., " $\alpha$ -Lactalbumin precipitation from commercial whey protein concentrates", Separation and Purification Technology 52, 446-453, (2007).
- [11] Doultani, S., Turhan, K.N., Etzel, M.R., "Fractionation of proteins from whey using cation exchange chromatography", Process Biochemistry 39, 1737-1743, (2004).
- [12] Santos, O., Nylander, T., Paulsson, M., Tragardh, Ch., "Whey protein adsorption onto steel surfaces-effect of temperature flow rate, residence time and aggregation", Journal of Food Engineering 74, 468-483, (2006).
- [۱۳] صادقی، م.، وفائی منش، ع.، «مقدمه ای بر غشا و فرایندهای غشایی»، سپاهان، چاپ اول، ۶۵-۱۰، (۱۳۸۸).
- [14] Pouliot, Y., "Membrane processes in dairy technology-From a simple idea to worldwide panacea", International Dairy Journal 18, 735-740, (2008).

مشاهده می‌شود که میزان انتخاب‌پذیری برای غشای سرامیکی  $Al_2O_3$  بیشتر از غشای PVDF است حتی با وجود اینکه در این غشاء سرعت‌های چرخشی بالاتری به کار برده شده‌اند [۲۸-۲۷].

غشاءهای سرامیکی در فرایندهای غشایی نسبت به غشاءهای بسپاری محدود کاربرد وسیع‌تری را به خود اختصاص داده‌اند، دلیل آن، خواص مهمی از قبیل مقاومت مکانیکی، مقاومت در برابر حلال‌های شیمیایی و دماهای بالا، قابلیت مقاومت در برابر حملات میکروارگانیسم‌ها و مهم‌تر از همه سادگی تمیزکردن آنهاست. همچنین این غشاءها از نظر شیمیایی خنثی هستند. غشاءهای سرامیکی به دلیل همین ویژگی‌های مطلوب نسبت به غشاءهای بسپاری، زمینه جدیدی از کاربردها را در صنایعی همچون صنایع غذایی، دارویی، زیست‌فناوری و صنایع شیمیایی که در آنها بطور معمول نمی‌توان از غشاءهای بسپاری بهره برد، گشوده‌اند [۲۸، ۲۷، ۱۳].

## ۴- نتیجه‌گیری

براساس مباحث مطرح شده در این مقاله، نتایجی به شرح زیر حاصل می‌شوند:

- فناوری غشایی به‌دلیل کیفیت بالای پروتئین حاصل، افزایش مقیاس نسبتاً ساده آن، مدت تولید کوتاه و هزینه‌های تولید پایین در مقایسه با روش‌های جذب سطحی، بسیار مناسب‌تر است. همچنین این فرایند به‌عنوان یک فناوری تمیز و سازگار با محیط زیست در نظر گرفته می‌شود.
- در میان غشاءهای بسپاری، غشاءهایی از جنس سلولوز احیاشده، عبورپذیری و انتخاب‌پذیری بالایی از خود نشان دادند.
- در میان غشاءهای سرامیکی، غشایی با لایه جداساز ( $ZrO_2-TiO_2$ ) بر پایه ( $\alpha$ -آلومین) بهترین عبورپذیری و انتخاب‌پذیری را داشته است.
- مقایسه غشاءهای بسپاری و سرامیکی نشان داد که غشاءهای بسپاری معمولاً شار عبوری بالا دارند ولی غشاءهای سرامیکی علاوه بر مزایایی از قبیل استحکام مکانیکی و مقاومت شیمیایی بالا، انتخاب‌پذیری بالایی برای پروتئین‌های مطلوب، در مقایسه با پروتئین‌های نامطلوب دارند.

- [15] Brans, G., Schroen, C.G.P.H., Sman, R.G.M., Boom, R.M., "Membrane fractionation of milk: state of the art and challenges", *Journal of Membrane Science* 243, 263-272, (2004).
- [16] Rektor, A., Vatai, G., "Membrane filtration of Mozzarella whey", *Desalination* 162, 279-286, (2004).
- [17] Chollangi, A., Hossain, Md.M., "Separation of proteins and lactose from dairy wastewater", *Chemical Engineering and Processing* 46, 398-404, (2007).
- [18] Metsamuuronen, S., Nystrom, M., "Enrichment of  $\alpha$ -lactalbumin from diluted whey with polymeric ultrafiltration membranes", *Journal of membrane Science* 337, 248-256, (2009).
- [19] Espina, V., Jaffrin, M.Y., Frappart, M., Ding, L., "Separation of casein micelles from whey proteins by high shear microfiltration of skim milk using rotating ceramic membranes and organic membranes in a rotating disk module", *Journal of Membrane Science* 325, 872-879, (2008).
- [20] Sarkar, P., Ghosh, S., Dutta, S., Sen, D., Bhattacharjee, Ch., "Effect of different operating parameters on the recovery of proteins from casein whey using a rotating disk membrane ultrafiltration cell", *Desalination* 249, 5-11, (2009).
- [21] Cheang, B., Zydney, A.L., "Separation of  $\alpha$ -Lactalbumin and  $\beta$ -Lctoglobulin using membrane ultrafiltration", *Biotechnology and Bioengineering* 83, 201-209, (2003).
- [22] Lucas, D., Rabiller-Baubry, M., Millesime, L., Chaufer, B., Daufin, G., "Extraction of  $\alpha$ -lactalbumin from whey protein concentrate with modified inorganic membranes", *Journal of Membrane Science* 148, 1-12, (1998).
- [23] Muller, A., Chaufer, B., Merin, U., Daufin, G., "Prepurification of  $\alpha$ -lactalbumin with ultrafiltration ceramic membranes from acid casein whey: study of operating conditions", *Lait* 83, 111-129, (2003).
- [24] Almecija, M.C., Ibanez, R., Guadix, A., Guadix, E.M., "Effect of pH on the fractionation of whey proteins with a ceramic ultrafiltration membrane" *Journal of Membrane Science* 288, 28-35, (2007).
- [25] Erdem, I., Ciftcioolu, M., Harsa, S., "Separation of whey components by using ceramic composite membranes", *Desalination* 189, 87-91, (2006).
- [26] Caric, M., Milanovic, S., Krstic, D., Tekic, M., "Fouling of inorganic membrane by adsorption of whey proteins", *Journal of Membrane Science* 165, 83-88, (2000).
- [27] Espina, V., Jaffrin, M.Y., Ding, L., "Comparison of rotating ceramic membranes and polymeric membranes in fractionation of milk proteins by microfiltration", *Desalination* 245, 714-722, (2009).
- [28] Espina, V., Jaffrin, M.Y., Frappart, M., Ding, L., "Separation of casein micelles from whey proteins by high shear microfiltration of skim milk using rotating ceramic membranes and organic membranes in a rotating disk module", *Journal of Membrane Science* 325, 872-879, (2008).