

## Uzroci nastajanja mliječnog taloga na stijenkama izmjenjivača topline pri toplinskoj obradi mlijeka

Bojan Matijević i Josip Čulig

Revijalni prikaz - Review

UDK: 637.133.2

### **Sažetak**

*Ovim radom opisani su rezultati istraživanja u otkrivanju uzroka i sprječavanju nastajanja mliječnog taloga. Toplinskom obradom mlijeka dolazi do nepoželjne pojave, nastajanja mliječnog taloga na ogrjevnoj površini izmjenjivača topline. Ova pojava uzrokuje smanjenje koeficijenta prijenosa topline i pad tlaka, blokira put mlijeku, stvara dodatne troškove u proizvodnji i povećava proizvodne gubitke. Nastajanje mliječnog taloga rezultat je složenih procesa uzrokovanih zagrijavanjem proteina i mineralnih tvari mlijeka. Nastajanje mliječnog taloga uzrokuje: pH – vrijednost, količina proteina i mineralnih tvari mlijeka, plinovi otopljeni u mlijeku, karakteristika ogrjevne površine, razlika temperature mlijeko – ogrjevna površina i režim strujanja mlijeka. Na kemijski sastav mlijeka ne možemo utjecati u većoj mjeri, ali zato možemo utjecati na parametre procesa toplinske obrade kako bi minimalizirali ovu pojavu, a to i je predmet novijih istraživanja.*

*Ključne riječi: nastajanje, mliječni talog, izmjenjivač topline, toplinska obrada*

### **Uvod**

Toplinska obrada mlijeka predstavlja jednu od osnovnih jediničnih operacija u mljekarskoj industriji. Koristi se za uništavanje patogenih mikroorganizama i što većeg broja ostalih mikroorganizama i enzima prisutnih u mlijeku radi produljenja trajnosti mlijeka, a napose da bi proizvod bio odgovarajuće mikrobiološke kakvoće.

Iako je toplinska obrada neophodna u preradi mlijeka, ona ima i negativan učinak na izgled, okus i hranjivu vrijednost mlijeka. Kombinacijom temperature i vremena toplinske obrade nastoji se uništiti mikroorganizme uz minimalan negativan utjecaj topline na sastojke mlijeka, ali ipak nije moguće izbjeći taloženje mlijeka na stijenkama izmjenjivača topline.

Ova nepoželjna pojava rezultat je kemijskih reakcija i kristalizacije sastojaka mlijeka (Grandison, 1996.).

Direktni izmjenjivači topline manje su podložni nastajanju mliječnog taloga od indirektnih izmjenjivača topline (Lewis, 1996.), a razlog tome je

nedostatak ogrjevne površine (Grandison, 1996.). Kod ove vrste izmjenjivača topline mliječni talog može nastati nizvodno od injektora, u području zadrživača ili redukcionog ventila (Grandison, 1996.). U indirektnim izmjenivačima topline mliječni talog nastaje na ogrjevnoj površini i uzrokuje smanjenje koeficijenta prijenosa topline, blokira put mlijeku i uzrokuje pad tlaka (Grijnspeerdt i sur., 2003.). UHT obradom mlijeka nastaje tvrdi i kompaktniji mliječni talog koji se teže uklanja s površine izmjenjivača topline, a ukoliko nije u potpunosti uklonjen može biti stanište mikroorganizama i uzrok nesterilnosti (Grandison, 1996.).

Nastajanje mliječnog taloga zahtijeva učestalije dnevno pranje indirektnih izmjenjivača topline. To stvara dodatne troškove u proizvodnji i povećava proizvodne gubitke (Sandu i Singh, 1991.). Visser i Jeurnink (1997. b) ukazali su na ekonomski aspekt čišćenja mliječnog taloga s izmjenjivača topline u mljekarskoj industriji. Za ilustraciju veličine problema, ukupni godišnji troškovi čišćenja mliječnog taloga u Nizozemskoj premašili su granicu od oko 40 milijuna US\$ (Visser i Jeurnink, 1997. b).

Mehanizmi nastajanja mliječnog taloga nisu u potpunosti razumljivi, stoga je svrha ovog rada bila prikazati već postojeće znanje na tom području.

### ***Činitelji koji utječu na nastajanje mliječnog taloga***

Mlijeko je biološka tekućina vrlo složenog kemijskog sastava koja može biti vrlo promjenjiva i ovisi o velikom broju činitelja, a to se vjerojatno odražava na nastajanje mliječnog taloga. Fryer i sur. (1992.) su dokazali da proporcionalno s porastom udjela proteina sirutke u mlijeku raste količina mliječnog taloga. Na nastajanje mliječnog taloga mogu utjecati i genski oblici  $\beta$  - laktoglobulina i dati talog drugačijih karakteristika (Parris i sur., 1993.). Porastom suhe tvari mlijeka do 25% raste količina mliječnog taloga, a nakon toga pada (Schraml i Kessler, 1994.).

Toplinskom obradom rekonstituiranog mlijeka nastaje manje mliječnog taloga. Razlog ovoj pojavi leži u denaturaciji 25%  $\beta$  - laktoglobulina tijekom proizvodnje mlijeka u prahu. Dio  $\beta$  - laktoglobulina denaturira tijekom uparavanja mlijeka i ostane na stijenkama uparivača, a dio se izgubi u procesu sušenja (Jeurnink, 1995. a).

Ako mlijeko ohladimo i čuvamo 24 sata prije toplinske obrade, količina mliječnog taloga značajno pada, a ako mlijeko čuvamo duže od tog vremena, količina mliječnog taloga raste (Grandison, 1996.; Jeurnink, 1991.). Duže

čuvanje ohlađenog mlijeka pogoduje rastu psihrofilnih i psihrotrofnih mikroorganizama koji svojim proteolitičkim enzimima djeluju na mlijeko.

pH – vrijednost ima važnu ulogu u stabilnosti mlijeka i direktno utječe na nastajanje mliječnog taloga (Sakiyama i sur., 1994.; Grandison, 1996.). Pasterizacija ili toplinska obrada mlijeka na temperaturama ispod 100 °C ne dovodi do destabilizacije mlijeka ako je pH – vrijednost mlijeka 6,7 (Livney i sur., 2003.). Povezivanje proteina sirutke s kazeinom dovodi do nastajanja mliječnog taloga. Ovako nastale nakupine su male kod pH – vrijednosti 6,7, ali ukoliko je pH – vrijednost mlijeka ispod 6,55 veličina nakupina značajno raste (Anema i Yuming, 2003.). Vrlo male promjene u pH – vrijednosti mlijeka uzrokuju velike promjene u interakciji proteina sirutke s kazeinom (Livney i sur., 2003.). Ukoliko pH – vrijednost mlijeka poraste za manje od 0,1 pH jedinice znatno će se smanjiti količina mliječnog taloga (Grandison, 1996.).

Na nastajanje mliječnog taloga utječu i neproteinske dušične tvari mlijeka (Changani i sur., 1997.), a to je vezano za koncentraciju ureje. Ako mlijeku dodamo ureju, povećat ćemo njegovu termičku stabilnost i smanjiti količinu mliječnog taloga (Grandison, 1996.; Changani i sur., 1997.).

Količina mliječnog taloga ovisi o trajanju toplinske obrade mlijeka i što je ona duža to je više mliječnog taloga na površini izmjenjivača topline (Changani i sur., 1997.). Na većinu gore navedenih činitelja ne možemo utjecati tijekom toplinske obrade mlijeka, ali možemo utjecati na temperaturu, protok i udio zraka u mlijeku.

### ***Vrste mliječnog taloga***

Lyster (1965.) i Changani i sur. (1997.) na osnovu karakteristika razlikuju dvije vrste taloga: A i B.

Mliječni talog A je mekan, spužvast i voluminozan. Ova vrsta taloga nastaje na temperaturi od 75 do 110 °C (Changani i sur., 1997.), a sastoji se od 50 do 60% proteina, 30 do 50% mineralnih tvari i 3 do 4% masti (Visser i Jeurnink, 1997. a). Najveći udio proteinske komponente ovog taloga čini β - laktoglobulin, a mineralnu komponentu čini kalcij i fosfor (Visser i Jeurnink, 1997. a). Ukoliko toplinska obrada traje duže od jednog sata, mliječni talog A ima dva sloja (Tissier i Lalande, 1986.). U vanjskom sloju prevladavaju proteini, a u unutarnjem sloju, koji se nalazi na površini izmjenjivača topline, prevladava kalcij i fosfor (Foster i sur., 1989.). Tissier i Lalande (1986.) ukazuju i na postojanje međusloja koji nastaje difuzijom i naknadnom kristalizacijom kalcij-fosfata.

Mliječni talog B je tvrd, krhak i granulaste strukture. Ova vrsta taloga nastaje na temperaturama većim od 110 °C (Changani i sur., 1997.). Talog B se sastoji od 70 do 80% mineralnih tvari, 15 do 20% proteina i 4 do 8% masti (Visser i Jeurnink, 1997. a). Ovaj talog nije pravilne strukture kao talog A (Foster i sur., 1990.). U ovoj vrsti taloga proteini su koncentrirani zajedno s kalcijem i fosforom na vanjskoj strani taloga.

Cjelovit kemijski sastav mliječnog taloga koji nastaje pri pasterizaciji i sterilizaciji prikazan je u tablici 1.

*Tablica 1: Sastojci mliječnog taloga pasterizatora i sterilizatora (Tissier i sur., 1984.)*

*Table 1: Composition of pasteurizer and sterilizer deposits (Tissier i sur., 1984)*

Sastav Composition	Pasterizator Pasteurizer 72 °C	Sterilizator Sekcija predgrijavanja Sterilizer Preheating section 90 °C	Sterilizator Sekcija grijanja Sterilizer Heating section 138 °C
Proteini (%) Protein (%)	50	50	12
Minerali(%) Mineral (%)	15	40	75
Mast (%) Fat (%)	25	1	3
Ostali sastojci (%) Other (%)	10	9	10

Analizom Tissierovih rezultata uočljivo je, da je talog koji nastaje u pasterizatoru po kemijskom sastavu identičan mliječnom talogu A, međutim u sterilizatoru nalazimo obje vrste mliječnog taloga A i B.

Temeljitu analizu mliječnog taloga kod pločastih izmjenjivača topline napravili su Bouman i sur. (1992.). Oni su pronašli, da talog nastaje na mliječnoj strani ploče po kojoj struji sirovo mlijeko. Ukoliko toplinska obrada mlijeka traje 12 sati u sekciji predgrijavanja gdje je temperatura 57 °C na strani ploče gdje struji sirovo mlijeko, nastaje talog koji se sastoji od 30 mg fosfora, 51 mg kalcija i 52 mg proteina. U sekciji grijanja, gdje se održava temperatura od 70 °C kod istog trajanja toplinske obrade, talog je drugačijeg sastava: 36 mg fosfora, 95 mg kalcija i 133 mg proteina.

Mast nema značajnu ulogu u formiranju mliječnog taloga (Hiddink i sur., 1986.). Ona je neznatan sastojak oba tipa taloga A i B. Ukoliko

prerađujemo vrhnje s 36% mliječne masti, udio masti u talogu bit će neznan (Hiddink i sur., 1986.).

### ***Mehanizam nastajanja mliječnog taloga***

Analize pokazuju da su osnovni sastojci mliječnog taloga proteini i mineralne tvari. Međutim nameće se pitanje, što se prvo taloži na stijenkama izmjenjivača topline: proteini ili mineralne tvari? Grandison (1996.) smatra da se taloženje mlijeka odvija po dva zasebna mehanizma. Prvi mehanizam se sastoji od denaturacije termolabilnih proteina što vjerojatno uzrokuje formiranje mliječnog taloga A. Drugi mehanizam se sastoji u stvaranju netopljivog kalcij – fosfata pri višim temperaturama što uzrokuje nastajanje mliječnog taloga B. Oba mehanizma se temelje na nastajanju netopljivih nakupina koje su posljedice osjetljivosti proteina i kalcij – fosfata na toplinu (Visser i Jeurnink, 1997. a).

Changani i sur. (1997.) smatraju da je nastajanje mliječnog taloga skup reakcija koje se odvijaju u mlijeku, ali i na ogrjevnoj površini, a mogu se opisati sljedećim fazama: 1. reakcije u mlijeku; 2. prijenos mase na ogrjevnju površinu; 3. reakcije na ogrjevnoj površini i nastajanje mliječnog taloga; 4. mogući prijenos mase u mlijeko.

Oblikovanje mliječnog taloga započinje adsorpcijom pojedinačnih molekula proteina na površini izmjenjivača topline i nastajanje monosloja. Nakon što je ogrjevna površina prekrivena monoslojem proteina, dolazi do nastajanja nakupina kalcij-fosfata i proteina (Visser i Jeurnink, 1997.a).

Mlijeko sadrži dva glavna tipa potpuno različitih proteina: proteine sirutke i kazein. Osnovna razlika tih proteina je u osjetljivosti na toplinu.

U grupi proteina sirutke dominiraju dva proteina  $\beta$  - laktoglobulin i  $\alpha$  - laktalbumin. Oba proteina su globularne strukture, vrlo termolabilna i njihova denaturacija započinje na temperaturama iznad 50 °C. Od ova dva proteina najveći je udio  $\beta$  - laktoglobulina, on je osjetljiv na toplinu i ima važnu ulogu u nastajanju mliječnog taloga (Sawyer i Kontopidis, 2000.).

Utjecaj topline na  $\beta$  - laktoglobulin (Roefs i de Kruif, 1994.; Havea i sur., 2001.) odvija se u dva koraka koja su međusobno povezana. Prvi korak je denaturacija  $\beta$  - laktoglobulina koja počinje na 50 °C. Molekula se nalazi u formi dimera i disocira u dvije molekule monomera. Nastajanje monomera je ireverzibilna reakcija i tu dolazi do otvaranja molekule i izlaganja hidrofobne

*Tablica 2: Sastav suhe tvari (%) obranog mlijeka i odgovarajućeg taloga u sekciji grijanja (69 – 85 °C) pločastog izmjenjivača topline (Visser i Jeurnink, 1996.)*

*Table 2: Dry matter composition (%) of skim milk and corresponding deposit in heating section (69 – 85 °C) of plate heat exchanger (Visser i Jeurnink, 1996)*

Sastojci Component	Obrano mlijeko Skim milk	Talog Deposit
Ukupni proteini (%) Total protein (%)	37,2	44,4
Proteini sirutke (%) Whey protein (%)	6,1	33,3
Kazein (%) Casein (%)	31,1	11,1
Mineralne tvari (%) Mineral matter (%)	7,4	45,0
Kalcij (%) Calcium (%)	1,32	15,7
Fosfat (%) Phosphate (%)	2,04	23,0
Laktoza (%) Lactose (%)	52,6	0,02

jezgre s reaktivnim disulfidnim i SH – vezama. Drugi korak je nakupljanje monomernih molekula i odvija se na temperaturi od 65 °C. Monomerna molekula prelazi u aktivan oblik koji može reagirati s neaktivnim monomerom i stvoriti aktivan dimer. Aktivan dimer reagira s neaktivnim monomerom i stvara trimer. Nakupljanje molekula odvija se sve dok se ne povežu dva aktivna kompleksa koja se sastoje od n monomernih molekula.

Ove se reakcije temelje na intermolekularnoj izmjeni disulfidnih veza i otvaranju reaktivnih SH – skupine  $\beta$  - laktoglobulina, a traju sve dok polimer ne dostigne kritičnu veličinu i dvije se SH – skupine međusobno povežu. Veličina ovako nastalih nakupina može biti i do 25 nm (Visier i Jeurnink, 1997.).

Nestabilna konfiguracija postaje stabilna povezivanjem monomera  $\beta$  - laktoglobulina s drugim denaturiranim molekulama u intermolekularne nakupine. Denaturacija je ireverzibilan proces, ali nakupljanje molekula nije, a rezultat toga su u vodi netopljive nakupine (Changani i sur., 1997.).

Drugi dominantan protein sirutke je  $\alpha$ -laktalbumin. On je također termolabilan protein i nalazi se u mliječnom talogu. Denaturacija  $\alpha$ -laktalbumina je

reverzibilan proces na 85 °C, a denaturirani oblik je površinski aktivniji od prirodnog oblika i čini aktivan sastojak mliječnog taloga (Arnebrandt i sur., 1987.).

Kazein je protein u potpunosti stabilan na djelovanje topline. Uloga kazeina u nastajanju mliječnog taloga nije u potpunosti jasna. Njegova prisutnost u mliječnom talogu kod pasterizacije je neznatna (tablica 2), međutim na temperaturi od 90 °C on stupa u interakciju s proteinima sirutke (Visser, 1992.). Porastom temperature raste udio kazeina u mliječnom talogu i na temperaturama višim od 100 °C njegov udio je značajan.  $\kappa$  - kazein i  $\beta$  - laktoglobulin oblikuje mješovite nakupine s drugim termolabilnim proteinima mlijeka (Livney i sur., 2003.). Mješovite su nakupine važne za nastajanje mliječnog taloga (Jeurnink, 1995.b), međutim one ne objašnjavaju u potpunosti mehanizam nastajanja mliječnog taloga. Osim što temperatura utječe na proteine mlijeka, ona utječe i na mineralne tvari mlijeka. Nastajanje mineralnog dijela mliječnog taloga povezano je s kalcijem i fosfatom. Mlijeko sadrži kalcij i fosfate u nekristaličnom, koloidnom obliku i oni sudjeluju u stvaranju veza između micela kazeina (Visser i Jeurnink, 1997.a). Pregrijavanjem mlijeka, dio topljivog kalcija postaje netopljiv i taloži se kao kalcij-fosfat. Taloženje može biti direktno, tj. sam kalcij-fosfat taloži se na površini izmjenjivača topline, ili indirektno - kalcij-fosfat poveže se s proteinima sirutke, a onda istaloži. Na nižim temperaturama toplinske obrade, koje imamo kod pasterizacije, nastali mliječni talog bogatiji je proteinima. Ovu pojavu možemo objasniti povezivanjem kalcij-fosfata i proteina sirutke. Kod sterilizacije mlijeka kalcij-fosfat stvara matriks i taloži se na površinu izmjenjivača topline i tako nastali talog bogatiji je mineralnim tvarima (Visser i Jeurnink, 1997.a). Taloženje počinje nastajanjem amorfnog kalcij-fosfata koji postepeno prelazi u oktakalcij-fosfat, a zatim u hidroksil-apatit (Rosmaninho i sur., 2004.).

Analize pokazuje da se mliječni talog sastoji od dikalcij-fosfat-dihidrata ( $\text{Ca}_2\text{HPO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ ) i oktakalcij-fosfat-pentahidrata ( $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \times 5\text{H}_2\text{O}$ ). Ukoliko mlijeko duže grijemo, dolazi do njihova prelaska u hidroksil-apatit ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ ) (Lalande i sur., 1985.).

Bouman i sur. (1992.) su pronašli da čestice taloga kalcij-fosfata imaju oblik kugle i veličine su 0,2 – 2  $\mu\text{m}$  te da čine amorfnu strukturu na koju bi mogao utjecati veći udio hidroksil – apatita.

Taloženje mlijeka na ogrjevnoj površini započinje adsorpcijom proteina na ogrjevnu površinu izmjenjivača topline i nastajanju monosloja proteina

(Delplace i sur., 1994. i Schreier, 1995.). O strukturi monosloja proteina ovisi i struktura mliječnog taloga, a to je u izravnoj vezi s karakteristikama ogrjevne površine i kemijskim sastavom mlijeka (Rosmaninho i sur., 2004.).

Arnebrandt i sur. (1987.) su proučavali adsorpciju proteina na staklenoj površini prekrivenoj kromom i pronašli da nastajanje mliječnog taloga započinje denaturacijom i promjenom konformacije proteina prije adsorpcije na ogrjevnu površinu.

Tijekom nastajanja mliječnog taloga odvijaju se dvije vrste interakcija: talog – površina i talog – talog. Kada je ogrjevna površina jednom prekrivena monoslojem proteina značajnija postaje interakcija talog – talog od interakcije talog – površina (Yoon i Lund, 1989.).

Struktura mliječnog taloga vremenom se mijenja. Sastav monosloja proteina gotovo je identičan čistom  $\beta$  - laktoglobulinu. Nakon 150 sekundi na monosloj se vežu ioni kalcija, a nakon 60 minuta pronađen je kalcij-fosfat na površini mliječni talog – ogrjevna površina (Green i sur., 1989.).

Iz dosadašnjih istraživanja jasno je, da su proteini prvi koji se adsorbiraju na površinu izmjenjivača topline. Ioni kalcija potiču nakupljanje molekula  $\beta$  - laktoglobulina i smanjuju temperaturu denaturacije (Xiong, 1992.). Na ogrjevnoj površini ioni kalcija povezuju proteine i proteinske nakupine. Način na koji dolazi do koncentracije mineralnih tvari na površini, između taloga i metalne površine, još je nejasan (Changani i sur., 1997.).

### ***Procesni činitelji koji uzrokuju nastajanje mliječnog taloga***

Nastajanje mliječnog taloga nije uzrokovano samo kvalitetom mlijeka, već na njega utječu i drugi činitelji kao što su: otopljeni plinovi u mlijeku, karakteristika ogrjevne površine, razlika temperature mlijeko – ogrjevna površina i režim strujanja mlijeka (Reynolds, stupanj turbulencije) (Belmar – Beiny i sur., 1993. i Grijspeerdt i sur., 2004.).

Osobine mliječnog taloga bitno se mijenjaju ako mlijeko sadrži ugljik-dioksid (Calvo i de Rafael, 1995.) ili otopljeni zrak (Jeurnink, 1995a.; Grandison, 1996.). Otopljeni zrak u mlijeku na 40 °C prelazi u plinoviti oblik i raspršuje se u obliku mjehurića i pridonosi nastajanju mliječnog taloga na ogrjevnoj površini izmjenjivača topline. Mjehurići zraka ponašaju se kao osnova za budući rast i razvoj mliječnog taloga. Jednom kada se mali mjehurići zraka pričvrste na ogrjevnu površinu nije ih moguće ukloniti strujanjem mlijeka kroz izmjenjivač topline. Mjehurići zraka na ogrjevnoj površini postaju stabilni u interakciji s micelama kazeina. Njihova prisutnost na ogrjevnoj površini dovodi do lokalnog pregrijavanja i vjerojatno konačan rezultat je otpuštanje pričvršćenih mjehurića zraka i dodatno nakupljanje



micela kazeina na površini interakcije plin – tekućina na ogrjevnoj površini. Ukoliko je udio zraka u mlijeku nizak, količina mliječnog taloga na površini izmjenjivača bit će manja (Changani i sur., 1997.).

Temeljem dosadašnjeg znanja o utjecaju otopljenih plinova na nastajanje mliječnog taloga, kao moguća rješenja za smanjenje ovog činitelja na najmanju moguću mjeru Jeurnink (1995.a) predlaže otplinjavanje mlijeka prije toplinske obrade ili toplinsku obradu mlijeka pod povratnim pritiskom od  $10^5$  Pa da se zrak zadrži u otopljenom obliku.

Adsorpcija proteina sirutke i kalcij-fosfata te nastajanje mliječnog taloga ovisi o karakteristikama ogrjevne površine od nehrđajućeg čelika, a one su sljedeće:

1. Prisutnost krom-oksida ili neaktivnog sloja, debljine od 2 do 4 nm, koji inhibira koroziju i daljnju oksidaciju (Boulangé – Petermann i sur., 1995.)
2. Površinski naboj ili zeta potencijal, koji ovisi o postupku čišćenja i završnoj obradi (Boulangé – Petermann sur., 1995.)
3. Površinskoj energiji (Mantel i Wightman, 1994.)
4. Mikrostruktura površine (hrapavost i druge nepravilnosti)
5. Prisutnost aktivnih mjesta (pozitivno i negativno nabijeni atomi metala) (Roscoe i sur., 1993.)
6. Ostatci proteina (Yang i sur., 1991.) i drugi kontaminanti zaostali na ogrjevnoj površini od prethodne toplinske obrade (ostaci deterdženata, čestice korozije...)
7. Vrsta nehrđajućeg čelika

Dobro poznavanje karakteristika ogrjevne površine i njihovo mijenjanje može biti rješenje ovog problema.

Korištene su polirane ogrjevne površine ili površine prekrivene materijalom, kao što je teflon (PTFE), kako bi smanjili adsorpciju proteina sirutke i kalcij-fosfata na ogrjevnu površinu. Međutim, ovaj pristup smatra se neopravdanim jer teflon čini barijeru u prijenosu topline (Grandison, 1996.). Nove tehnike kao: direktno usađivanje iona, nanošenje tankog filma mikrovalovima, dinamičko miješanje i autokatalitičko presvlačenje Ni – P – PTFE (Zhao i Müller - Steinhagen, 2002.), mogle bi donijeti dobre rezultate u smanjenju nastajanja mliječnog taloga.

Beuf i sur. (2004.) proučavali su utjecaj modificirane ogrjevne površine pločastog izmjenjivača topline tijekom sterilizacije na nastajanje i čišćenje mliječnog taloga. Ploče su modificirane prevlačenjem različitim prevlakama tetraedarskim amorfnim ugljikom (DLC), silicij-dioksid,  $\text{SiO}_x$ , Ni-P-PTFE, Excalibur<sup>®</sup>, Xylan<sup>®</sup> i direktnim usađivanjem iona  $\text{SiF}^+$  i molekula molibden-

disulfida. Rezultati pokazuju da ne postoje razlike u nastajanju taloga između modificiranih ploča, ali se razlike mogu uočiti kod čišćenja. Najlakše se čiste ploče presvučene Ni – P – PTFE. Oni misle da na adsorpciju i čišćenje mliječnog taloga važan utjecaj ima slobodna površinska energija, dok je hrapavost manje važna. Oštećenja ogrjevne površine i stanje filma mogu promijeniti karakteristike ogrjevne površine.

Smanjenjem razlike temperature mlijeko – ogrjevna površina dolazi do smanjivanja količine nastalog mliječnog taloga, ali ovaj pristup zahtijeva veću ogrjevnu površinu. Zabilježeno je, da mliječni talog nastaje na mjestima gdje nema razlike temperature (Grandison, 1996.).

Ako povećavamo protok mlijeka, tako da strujanje mlijeka raste i prijeđe iz laminarnog u turbulentno, tada će i količina nastalog mliječnog taloga biti manja. Turbulentno strujanje mlijeka smanjuje adsorpciju mliječnog taloga (Grandison, 1996.).

Kod pločastih izmjenjivača topline početna faza nastajanja mliječnog taloga znatno je kraća od početne faze kod cijevnih izmjenjivača topline, a nakon toga, bez obzira radi li se o pasteurizaciji ili UHT toplinskoj obradi, količina mliječnog taloga raste eksponencijalno sve dok ne prekinemo toplinsku obradu (Dalglish, 1989.). Razlog ovoj pojavi je različita geometrija protoka ova dva izmjenjivača topline. Pločasti izmjenjivač ima puno složeniju geometriju protoka (Changani i sur., 1997.).

### **Zaključak**

Nastajanje mliječnog taloga kod toplinske obrade mlijeka nepoželjna je pojava koja uzrokuje smanjenje koeficijenta prijenosa topline i pad tlaka, blokira put mlijeku, stvara dodatne troškove u proizvodnji i povećava proizvodne gubitke. Činitelji koji uzrokuju nastajanje mliječnog taloga su: pH – vrijednost mlijeka, količina proteina i mineralnih tvari mlijeka, otopljeni plinovi u mlijeku, karakteristika ogrjevne površine, razlika temperature mlijeko – ogrjevna površina i režim strujanja mlijeka.

Osnovni sastav mliječnog taloga čine termolabilni proteini sirutke i istaloženi kalcij-fosfat. Ova pojava je rezultat složenih kemijskih reakcija koje se odvijaju u mlijeku pod utjecajem topline. Ogrjevnu površinu prvo prekriva sloj termolabilnih proteina sirutke i čine monosloj, a zatim slijedi adsorpcija ostalih koloidnih čestica nastalih u mlijeku i oblikovanje mliječnog taloga. Interakcija proteina i kalcij-fosfata u mliječnom talogu još uvijek je nejasna.

Kemijski sastav mlijeka varira, ovisno o sezoni, i uzrokuje promjenu u količini nastalog mliječnog taloga. Na njega ne možemo utjecati u većoj mjeri, ali zato možemo utjecati na parametre procesa toplinske obrade kako bi minimalizirali ovu pojavu, a to je i predmet novijih istraživanja.

### ***THE CAUSES OF MILK DEPOSIT FORMATION ON THE WALLS OF THE HEAT EXCHANGERS DURING THE HEAT TREATMENT OF MILK***

#### ***Summary***

*The results of research on finding the causes and preventing the formation of milk deposit are described in this paper.*

*During the heat treatment of milk, an unwanted phenomenon occurs; the formation of milk deposit on heating surfaces of heat exchangers. This phenomenon causes the decrease of heat transfer coefficient as well as the pressure drop, it restricts the flow of milk, and causes additional production costs and increases production loss.*

*The formation of milk deposit is a result of complex processes caused by thermal treatment of proteins and mineral substances in milk. Factors which cause milk deposit are: pH - value, the amount of proteins and mineral substances in milk, dissolved gases in milk, characteristics of heating surface, the difference in temperatures of milk and heating surfaces, and the regime of milk circulation. The chemical composition of milk can not be influenced, but the standards of heat treatment in order to minimise this phenomenon can, and that is precisely the topic of the latest researches.*

*Key words: formation, milk deposit, heat exchangers, heat treatment*

#### ***Literatura***

ANEMA, S.G., LI, Y. (2003.) Effect of pH on the association of denatured whey proteins with casein micelles in heated reconstituted skim milk. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51 (6), 1640 – 1646.

ARNEBRANDT, T., BARTON, K., NYLANDER, T. (1987.): Adsorption of  $\alpha$  - lactalbumin and  $\beta$  - lactoglobulin on metal surfaces versus temperature. *Journal of Colloid and Interface Science*, 119 (2), 383 – 390.

BELMAR – BEINY, M.T., GOTHAM, S.M., PATERSON, W.R., FRYER, P.J., PRITCHARD, A.M. (1993.): The effect on reynolds number and fluid temperature in whey protein fouling. *Journal of Food Engineering*, 19 (2), 119 – 139.

BEUF, M., RIZZO, G., LEULIET, J.C., MÜLLER-STEINHAGEN H., YIANTSIOS, S., KARABELAS, A., BENEZECH, T. (2004.): Fouling and cleaning of modified stainless plate heat exchangers processing milk products, 2003 ECI Conference on Heat Exchanger Fouling

and Cleaning: Fundamentals and applications, 99 – 107, <http://services.bepress.com/eci/heatexchanger/14>. (21.06.2005.)

BOULANGÉ – PETERMANN, L., DOREN, A., BAROUX, B., BELLON – FONTAINE, M.N. (1995.): Zeta potential measurements on passive metals. *Journal of Colloid and Interface Science*, 171 (1), 179 – 186.

BOUMAN, S., LUND, D.B., DRIESSEN, F.M., SCHMIDT, D.G., (1992.): Growth of thermoresistant streptococci and deposition of milk constituents on plates of heat exchangers during long operating times. *Journal of Food Protection*, 55, 806.

CALVO, M.M., DE RAFAEL, D. (1995.): Deposit formation in a heat exchanger during pasteurization of CO<sub>2</sub> – acidified milk. *Journal of Dairy Research*, 62 641- 644.

CHANGANI, S.D., BELMAR – BEINY, M.T., FRYER, P.J. (1997.): Engineering and chemical factors associated with fouling and cleaning in milk processing. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 14 (4), 392 – 406.

DALGLEISH, D.G. (1989.): The behaviour of minerals in heated milk. *Bulletin of IDF* 238, 31 – 34.

DELPLACE, F., LEULIET, J.C., TISSIER J.P. (1994.): Fouling experiments of a plate heat exchanger by whey protein solutions. *Fouling and cleaning in food processing*, Department of chemical engineering, University of Cambridge, Cambridge, UK, 1 - 8.

FOSTER, C.L., BRITTEN, M., GREEN, M., L. (1989.): A model heat exchange apparatus for the investigation of fouling of stainless steel surfaces by milk I: Deposit formation at 100 °C. *Journal of Dairy Research*, 56 201 – 209.

FOSTER, C.L., BRITTEN, M., GREEN, M.L. (1990.): A model heat exchange apparatus for the investigation of fouling of stainless steel surfaces by milk II: Deposition of fouling material at 140 °C its adhesion and depth profiling. *Journal of Dairy Research*, 57 339 – 348.

FRYER, P.J., GOTHAM, S.M., PATERSON, W.R. (1992.): The concentration dependence of fouling from whey protein concentrates. *Proc. 20th Aust. Chem. Eng. Conf. (CHEMECA 92)*, Canberra, 1, 368-375.

GRANDISON, A.S. (1996.): Foul play. *Dairy Industries International*, April, 15 –17.

GREEN, M., L., FOSTER, C.L., BRITTEN, M. (1989.) Formation and adhesion of deposit to heated surfaces in contact with milk, *Fouling in process plant*, urednik A. M. Pritchard, Institute of Corrosion, Science and Technology, London, 183 – 196.

GRIJSPEERDT, K., HAZARIKA, B., VUCINIC, D. (2003.): Application of computational fluid dynamics to model the hydrodynamics of plate heat exchangers for milk processing. *Journal of Food Engineering*, 57 (3), 237 – 242.

GRIJSPEERDT, K., MORTIER, L., DE BLOCK, J., VAN RENTERGHEM, R. (2004.): Applications of modelling to optimise ultra high temperature milk heat exchangers with respects to fouling. *Food Control*, 15 (2), 117 – 130.

HAVEA, P., SINGH, H., CREAMER, L.K. (2001.): Characterization of heat-induced aggregates of  $\beta$  - lactoglobulin,  $\alpha$  - lactalbumin and bovine serum albumin in whey protein concentrate environment. *Journal of Dairy Research*, 68 483 – 497.

- HIDDINK, J., LALANDE, M., MAAS, A.J.R., STREUPER, A. (1986.): Heat treatment of whipping cream I: Fouling of the pasteurisation equipment. *Milchwissenschaft*, 41 542 – 546.
- JEURNINK, T.J.M. (1991.): Effect of proteolysis in milk on fouling in heat exchangers. *Netherlands Milk and Dairy Journal*, 45, 23 – 32.
- JEURNINK, T.J.M. (1995.a): Fouling of heat exchangers by fresh and reconstituted milk and the influence of air bubbles. *Milchwissenschaft*, 50 (4), 189 – 193.
- JEURNINK, T.J.M. (1995.b): Fouling of heat exchangers in relation to the serum protein concentration in milk. *Milchwissenschaft*, 50 (5), 157 – 260.
- LALANDE, M., TISSIER, J.P., CORRIEU, G. (1985.): Fouling of heat transfer surfaces related to  $\beta$ -Lactoglobulin denaturation during heat processing of milk. *Biotechnology Progress*, 1 131-139.
- LEWIS M., J. (1996.): Long life and good health, *Dairy Industries International*, April, 27 – 29.
- LIVNEY, Y.D., CORREDING, M., DALGLEISH, D.G. (2003.): Influence of thermal processing on the properties of dairy colloids. *Current opinion in colloid and interface science*, 8 359 – 364.
- LYSTER, R. (1965.): The composition of milk deposits in UHT plant. *Journal of Dairy Research*, 32 203 – 208.
- MANTEL, M., WIGHTMAN, J.P. (1994.): Influence of the surface chemistry on the wettability of stainless steel. Seventh Annual Meeting and Symposium on Particle Adhesion, Orlando FL, February 20 – 23, 77 – 79.
- PARRIS, N., ANEMA, S., G., SINGH, H., CREAMER, L., K. (1993.): Aggregation of whey proteins in heated sweet whey. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 41 (3), 460 – 464.
- ROEFS, S.P.F.M., DE KRUIF, C.G. (1994.): A model for the denaturation and aggregation of  $\beta$  - lactoglobulin. *European Journal of Biochemistry*, 226 883 – 889.
- ROSCOE, S.G., FULLER, K., L., ROBITAILLE, G. (1993.): An electrochemical study of the effect of temperature on the adsorption behaviour of  $\beta$  - Lactoglobulin. *Journal of Colloid and Interface Science*, 160 (1), 243 –251.
- ROSMANINHO, R., RIZZO, G., MULLER – STEINHAGEN, H., MELO, L.F. (2004.): Study of the influence of bulk properties and surface tension on the deposition process of calcium phosphate on modified stainless steel, 2003 ECI Conference on Heat Exchanger Fouling and Cleaning: Fundamentals and applications, 113 – 120, <http://services.bepress.com/eci/heatexchanger/16>. (21.06.2005)
- SAKIYAMA, T., NAGATA, A., NAKANISHI, K., NAGAI, T., SAEKI, T. (1994.): Adsorption of  $\beta$  - Lactoglobulin onto stainless steel particles and its desorption behaviour in alkaline and stainless steel solutions, *Fouling and Cleaning in Food Processing*, Jesus College, University of Cambridge, Cambridge UK.
- SANDU, C., SINGH, R.K. (1991.): Energy increase in operation and cleaning due to heat exchanger fouling in milk pasteurization. *Food Technology*, 45 84 – 91.

- SAWYER, L., KONTOPIDIS, G. (2000.): The core lipocalin, bovine  $\beta$  - lactoglobulin. *Biochimica et Biophysica Acta*, 1482 136 – 148.
- SCHRAML, J.E., KESSLER, H.G. (1994.): Effects of concentration on fouling at hot surfaces, *Fouling and Cleaning in Food Processing*, Jesus College, University of Cambridge, Cambridge UK, 17.
- SCHREIER, P.J.R. (1995.): Monitoring and modelling of heat exchanger fouling, PhD Thesis, University of Cambridge, Cambridge, UK.
- TISSIER, J.P., LALANDE, M. (1986.): Experimental device and methods for studying milk deposit formation on heat exchange surfaces, *Biotechnology Progress*, 2 218 – 229.
- TISSIER, J.P., LALANDE, M., CORRIEU, G. (1984.): A study of milk deposit on a heat exchange surface during ultra-high-temperature treatment. *Engineering and Food*, Vol. 1: *Engineering Sciences in the Food Industry*, urednik B. M. McKenna, Applied Science Publishers.
- VISSER, J. (1992.): A new casein micelle model and it's consequences for pH and temperature effecta on the properties of milk, *Protein interactions*, urednik H. Visser, VCH Verlag, Weinheim, Germany, 135 – 165.
- VISSER, J., JEURNINK, T.J.M. (1996.): Aanpassing proces en apparatuur vermindert vervuiling warmtewisselaars aanzienlijk, *Voedingsmiddelentechnologie*, 29 (5), 11-13.
- VISSER, J., JEURNINK, T.J.M. (1997. a): Fouling of heat exchangers in the dairy industry. *Experimental thermal and fluid science*, 14 407 – 424.
- VISSER, J., JEURNINK, T.J.M. (1997. b): General aspects of fouling and cleaning, *Bulletin of the IDF* 328, 5 – 6.
- XIONG, Y., L. (1992.): Influence of pH and ionic environment on thermal aggregation of whey proteins. *Journal of Agrictural and Food Chemistry*, 40 (3), 380 – 384.
- YANG, J., MC GUIRE, J., KOLBE, E. (1991.): Use of the equilibrium contact angle as an index of contact surface cleanliness. *Journal of Food Protection*, 54, 879 – 884
- YOON, J., LUND, D.B. (1989.): Effect of operating conditions, Surface coatings and pretreatment on milk fouling in a plate heat exchanger, *Fouling and cleaning in food processing*, urednici H. G. Kessler, D. B. Lund, Munich University, Munich, Germany, 107 – 114.
- ZHAO, Q.L., MÜLLER – STEINHHAGEN, H. (2002.): Graded Ni-P-PFE coatings and their potential applications. *Surface and Coatings Technology*, 155, 279 – 284.

**Adrese autora – Autor's addresses:**

Mr. sc. Bojan Matijević  
Josip Čulig, dipl. ing.  
Veleučilište u Karlovcu  
Odjel prehrambene tehnologije  
Trg J.J. Strossmayera 9, Karlovac

**Prispjelo - Received:** 23. 01. 2006.

**Prihvaćeno - Accepted:** 24. 02. 2006.