

A.V. Pchelnikova, V.N. Babodey, K.I. Zhakova

STUDY OF INFLUENCE CHEMICAL TRANSESTERIFICATION ON QUALITY INDICATORS FATS

One of the main directions of development of fat-and-oil industry of the Republic of Belarus for the near future is improvement of technological processes by the introduction of progressive methods of producing modified fats. This will improve the performance of domestic enterprises, improve the quality and expand the range of the produced oil products. An excellent opportunity to create fat compositions relevant current safety requirements, opens the transesterification process that is widespread in many developed countries of the world. This article is devoted to the research of the influence of technological factors of chemical transesterification on physicochemical and rheological properties of modified fats.

УДК 637.142.2:621.7.044.4

Статья посвящена проблеме первичной переработки сыворотки молочной и перспективам ее обработки электрическими разрядами. Экспериментальными исследованиями, методами математического и статистического анализа, подтверждена целесообразность использования электрических разрядов в технологии первичной обработки сыворотки молочной. Подтверждено положительное влияние электрогидравлического эффекта на микробиологические показатели обрабатываемой сыворотки. Предложена технологическая схема первичной обработки молочной сыворотки с использованием электрогидравлического способа.

НОВЫЙ ПОДХОД К ПЕРВИЧНОЙ ОБРАБОТКЕ МОЛОЧНОЙ СЫВОРОТКИ

Национальный университет пищевых технологий, г. Киев, Украина

О. В. Кочубей-Литвиненко, кандидат технических наук, доцент, докторант кафедры технологии молока и молочных продуктов;

О. А. Чернюшок, кандидат технических наук, доцент кафедры технологии мяса и мясных продуктов;

Н. В. Рябокони, кандидат технических наук, ассистент кафедры теоретической механики и ресурсосберегающих технологий;

Д. В. Рындюк, кандидат технических наук, доцент кафедры теоретической механики и ресурсосберегающих технологий

На предприятиях с небольшими объемами производства преимущественной сферой использования сыворотки является возврат сельскохозяйственным товаропроизводителям на откорм скота. Как известно, молочная сыворотка благодаря содержанию полноценных белков животного происхождения — незаменимый продукт питания молодняка крупного рогатого скота и свиней. Так, по питательности 14 кг сладкой или 17 кг кислой сыворотки эквивалентны 1 кг ячменя (12,5 МДж обменной энергии и 11 % сырого протеина), однако качество протеина сыворотки вследствие значительного содержания незаменимых аминокислот значительно выше, чем у ячменя [1]. Поэтому максимальное сохранение белковой составляющей молочной сыворотки является актуальным.

Транспортировка и хранение натуральной сыворотки без предварительной обработки неизбежно сопровождается потерями белка вследствие осаждения частиц казеиновой пыли. Пос-

ледние, в свою очередь, затрудняют процесс теплообмена при нагревании свыше 65 °С. При этом на поверхностях теплообменных аппаратов интенсивно выделяется белок, который образует трудно устранимый пригар, что не только приводит к уменьшению количества ценного компонента, но и снижает эффективность пастеризации, усложняет мойку оборудования.

Устранить нежелательную денатурацию сывороточных белков и их агрегирование с казеиновой пылью возможно при использовании мягких режимов (термизации) [2], но это не предотвратит их нежелательное осаждение.

Поэтому интерес представляют исследования, направленные на поиск новых способов обработки молочной сыворотки, позволяющих сохранить в сырье все ценные компоненты, гарантировать при этом седиментационную устойчивость системы и достаточную микробиологическую чистоту.

Способность системы противостоять оседанию частиц характеризуется седиментационной устойчивостью. Она обеспечивается различными факторами, в зависимости от которых различают кинетическую седиментационную устойчивость (КСУ) и термодинамическую седиментационную устойчивость (ТСУ) [3,4].

Кинетическая седиментационная устойчивость (КСУ) (форм.1) характерна для дисперсных систем с относительно крупными частицами и ее мерой является величина обратная константе седиментации ($S_{\text{сед}}$), которая, в свою очередь, определяется скоростью седиментации (u) (форм.2):

$$КСУ = \frac{1}{S_{\text{сед}}} = \frac{9\eta}{2r^2(p-p_0)} \quad (1)$$

$$u = \frac{2g(p-p_0)r^2}{9\eta} \quad (2)$$

где g — ускорение свободного падения; p, p_0 — плотность дисперсной фазы и дисперсной среды соответственно; r — радиус частиц; η — вязкость среды.

Для частиц размером менее чем 0,1 мкм во внимание принимают также тепловое движение и диффузию. При этом, во время осаждения частиц концентрация изменяется по высоте столба — в верхних слоях уменьшается, а в нижних — увеличивается. Для таких систем характерна термодинамическая седиментационная устойчивость, непосредственно связанная с седиментационно-диффузионным равновесием (форм.3).

$$ТСУ = \frac{k_B T}{vg(p-p_0)} \quad (3)$$

где v — объём частиц, $v = \pi r^3 / 3$ T — температура, k_B — константа.

В натуральной сыворотке размер частиц сывороточных белков находится в диапазоне до 50 нм, коагулированных частиц казеиновой пыли — до 2 — 2,5 мкм [1], поэтому для данной системы, в первую очередь, следует учитывать кинетическую седиментационную устойчивость.

Как видно из формулы 1, КСУ будет выше для частиц меньшего размера.

Поэтому приемлемым решением проблемы нежелательного осаждения крупных частиц казеиновой пыли и остатков творожных зерен видится их диспергирование.

Большинство способов, основанных на различных механических и физических эффектах (раскалывание, растирание, раздавливание частиц, сверхскоростное прохождение жидкости через узкий зазор «седло-клапан», адиабатное кипение в вакууме, дисковое распыление, гидродинамическая кавитация, ударные, импульсные, ультразвуковые возмущения среды и другие) обеспечивают измельчение частиц до среднего диаметра 1...2 мкм и более.

Указанная степень диспергирования не соответствует нашей цели, поскольку размер коагулированных частиц казеиновой пыли, остающихся в сыворотке после сквашивания или осаждения основного продукта и способных образовывать нежелательный осадок, достигает 2...2,5 мкм [1].

Перспективными в данном направлении являются электрофизические методы, способствующие не только диспергированию, но и снижению количества общей микрофлоры [5, 6]. Особый интерес вызывает высоковольтный импульсный разряд в жидкости, следствием действия которого является электрогидравлический эффект. Суть данного способа обработки заключается в осуществлении внутри объёма жидкости специально сформированного импульсного электрического разряда, способствующего образованию высоких гидравлических давлений и вызывающего комплекс физических и химических явлений, среди которых ударные волны; линейные перемещения жидкости со сверхскоростями; импульсная кавитация; полидисперсное ультразвуковое излучение; действие плазмы канала искры, сопровождающееся инфракрасным, ультрафиолетовым излучением; импульсные электромагнитные поля и прочие [7, 8].

Сведений о влиянии данного электрофизического метода на состав и свойства молочной сыворотки, а также перспективы его реализации с целью диспергирования коагулированных частиц казеинового пыли и снижения уровня бактериальной загрязненности недостаточно.

В связи изложенным, усовершенствование первичной обработки молочной сыворотки за счет использования электрогидравлического эффекта является актуальным и перспективным научным направлением.

Объекты и методы исследований. Экспериментальные исследования выполнены в Проблемной научно-исследовательской лаборатории Национального университета пищевых технологий (г. Киев, Украина).

Объектом исследований выступала молочная сыворотка с массовой долей белка 1,0 ... 1,5 %, полученная при производстве творога нежирного.

Обработку молочной сыворотки электрическими разрядами осуществляли на экспериментальном технологическом комплексе, состоящем из генератора импульсных токов ГИТ 50-5Ч1/4С УХЛ4, разрядной камеры, измерительных и вспомогательных приборов [6].

Параметры разрядного контура и обрабатываемой среды были следующими:

- ♦ напряжение — 30–45 кВ с шагом 5;
- ♦ количество разрядных импульсов 5–25 с шагом 5;
- ♦ энергия в канале разряда — 4,5–5,5 кДж;
- ♦ объем разрядной камеры — 2700–3000 см³;
- ♦ температура обрабатываемой среды — (6±2) °С, (20±2) °С и (30±2) °С.

Статистическое распределение размеров частиц молочной сыворотки и электрокинетический потенциал (ζ -potential) исследовали методом динамического светорассеяния на анализаторе *Malvern Zetasizer Nano ZS* (*Malvern Instruments Ltd.*, Великобритания) с углом детектирования 173°, гелий-неоновым лазером He-Ne мощностью 4 мВт с длиной волны 633 нм. Все измерения в данном исследовании осуществлялись при температуре 25 °С. Для контроля повторяемости результатов для каждого образца было выполнено не менее трех измерений. Распределение по размерам в единицах интенсивности были получены из анализа корреляционных функций с использованием алгоритма *General purpose* программного обеспечения анализатора *Zetasizer Software 6.20*.

Микробиологические показатели исходной и обработанной сыворотки определяли стандартными методами посевом на питательной среде.

Проводили многофакторный эксперимент с последующим статистической обработкой результатов и созданием соответствующих математических зависимостей среднего гидродинамического диаметра и индекса полидисперсности от напряжения и количества электрических разрядов. Математические зависимости представляли в таком общем виде:

$$D = f(U, n) \text{ и } \text{ИП} = f(U, n), \quad (4)$$

где D – средний гидродинамический диаметр, ИП – индекс полидисперсности, U – напряжение, n – количество разрядов.

Результаты и их обсуждение. Целесообразность применения предлагаемого способа в технологии первичной обработки молочной сыворотки обосновывали на основании экспериментальных исследований размеров частиц до и после обработки, седиментационной устойчивости системы, микробиологических показателей творожной сыворотки и ее хранимоспособности.

Изучая динамику преобразований дисперсной фазы сыворотки вследствие диспергирования рассмотренным способом, установили зависимость размера частиц от параметров обработки, а именно: напряжения и количества разрядов.

В многих реальных системах, и молочная сыворотка не исключение, форма частиц отличается от сферической, поэтому для таких частиц вводится понятие средний гидродинамический радиус (диаметр).

Отмечено, что при напряжении 30 и 35 кВ и количестве разрядов 5 ... 15 диспергирование частиц было несущественным. Средний размер частиц уменьшался только на 22 ... 30%. С увеличением напряжения и количества разрядов отмечено смещение пиков на кривых распределения в сторону частиц размером до 500 ... 1000 нм и снижение среднего гидродинамического диаметра. Лучшие результаты при электрогидравлической обработке (ЭГО) сыворотки творожной были достигнуты при напряжении 45 кВ и количестве разрядов 25. Кривые распределения размеров частиц исходной сыворотки и сыворотки после ЭГО при указанных параметрах приведены на рис. 1 (а, б).

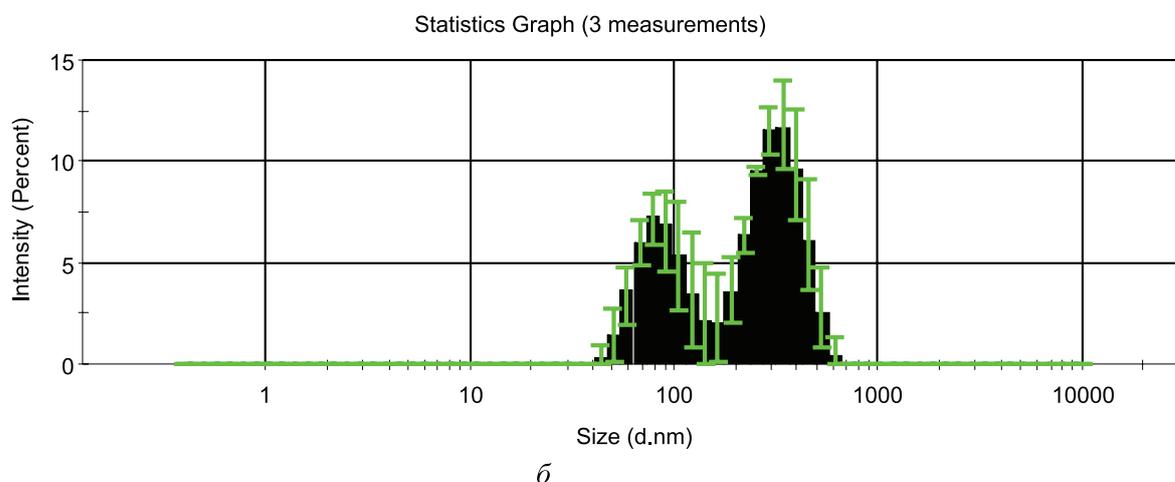
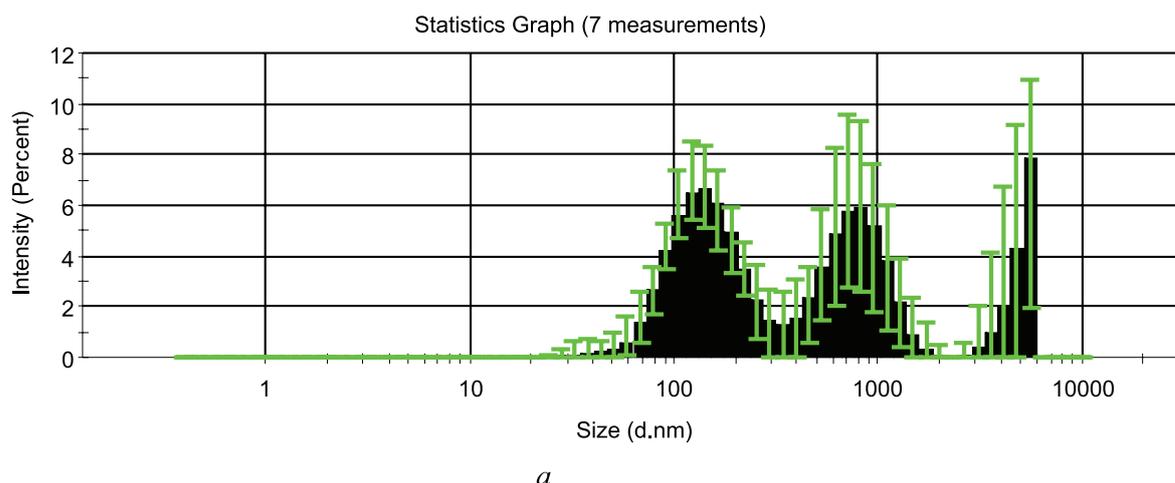


Рис. 1. Распределение по размерам частиц молочной сыворотки до (а) и после ЭГО при напряжении 45 кВ и количестве разрядов 25 (б).

Отмечено, что в исходной сыворотке размер частиц находился преимущественно в диапазоне свыше 500 нм, их объем составлял 89 %. Средний гидродинамический диаметр частиц — $(1697,5 \pm 82,38)$ нм, индекс полидисперсности — 1,0.

Обнаружено, что после обработки средний гидродинамический диаметр уменьшился с $(1697,5 \pm 82,38)$ нм до $(221,34 \pm 10,3)$ нм при максимальном напряжении и количестве разрядов. Индекс полидисперсности при этом снижался с 1,0 до 0,35 ... 0,40, что характеризует систему как приближенную к монодисперсной. Частицы с размером более 500 нм практически отсутствовали.

В результате статистической обработки результатов проведенных экспериментальных исследований получены уравнения регрессии, описывающие влияние параметров ЭГО на характеристики степени дисперсности системы — средний гидродинамический диаметр и индекс полидисперсности. Графическое отображение полученных уравнений имеет вид поверхностей отклика (рис. 2).

Математическая и статистическая обработка данных (табл. 1) подтвердила существенное влияние напряжения U и количества разрядов n на степень дисперсности частиц и позволило установить рациональные параметры электрогидравлической обработки: напряжение 45 кВ и количество разрядов 25.

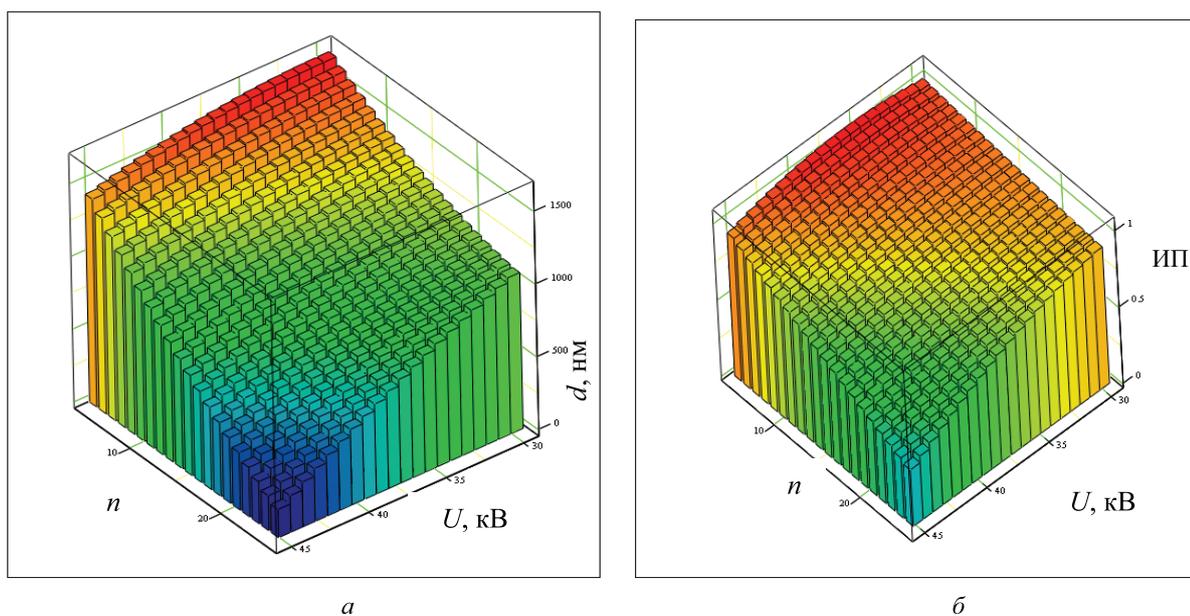


Рис. 2. Поверхности влияния напряжения и количества разрядов ЭГО на средний гидродинамический диаметр частиц молочной сыворотки (а) и индекс полидисперсности (б).

Таблица 1. Результаты статистической обработки результатов экспериментов

Управляемый показатель	Уравнение регрессии
Средний гидродинамический диаметр	$D(U,n) = 71.4116 \cdot U - 2.167 \cdot U \cdot n - 1.01036 \cdot U^2 + 0.8817 \cdot n^2 + 9.283 \cdot n + 681.1$
Индекс полидисперсности	$ИП(U,n) = 0.1092 \cdot U - 0.00149 \cdot U \cdot n - 0.0014 \cdot U^2 + 0.000068 \cdot n^2 + 0.03685 \cdot n - 0.947$

Для оценки седиментационной устойчивости частиц сыворотки до и после обработки определяли скорость оседания частиц и КСУ (формула 1 и 2), а также объем осадка, отделившегося в результате принудительного осаждения в гравитационном поле. Установлено, что в результате уменьшения размера белковых частиц вследствие ЭГО, скорость их оседания замедлялась в разы, кинетическая седиментационная устойчивость повышалась. Объем осадка в обработанной сыворотке уменьшался с 0,9 ... 1,1 до 0,1 ... 0,2 см³ при напряжении 45 кВ и количестве разрядов 25. В обработанной сыворотке видимый осадок белка отсутствовал в течение трех суток хранения в отличие от исходной сыворотки, где осаждение белковых частиц наблюдалось уже с первых часов хранения.

В пользу стабилизации системы и замедления процесса осаждения частиц сыворотки после электрогидравлической обработки свидетельствуют результаты определения электрокинетического потенциала. Так, при напряжении 45 кВ по мере увеличения количества разрядов абсолютное значение ζ -потенциала частиц обработанной сыворотки увеличивалось с $(-0,06 \pm 0,002)$ до $(-4,02 \pm 0,26)$ мВ, что свидетельствует о повышении седиментационной устойчивости обработанной молочной сыворотки.

Экспериментально подтверждено, что электрогидравлическая обработка обладает определенным инактивирующим действием на микроорганизмы. Причем на снижение популяции микроорганизмов оказывали влияние, как мощность воздействия, так и количество электрических разрядов. Так, после обработки при напряжении 30...40 кВ и количестве разрядов 5...10 наблюдалась частичная инактивация микроорганизмов — их количество уменьшилось в среднем на 8...28 % по сравнению с сывороткой творожной необработанной (контроль). Тогда как обработка электрическими разрядами с напряжением 45 кВ и количеством разрядов 15... 25 обеспечивала наиболее эффективную инактивацию микроорганизмов творожной сыворотки (табл. 2). При этом первичная бактериальная обсемененность (МАФАНМ) молочной сыворотки снижалась на один-два порядка: $n \cdot 10^5 \rightarrow n \cdot 10^4 \rightarrow n \cdot 10^3$ КОЕ/г, при n от 1 до 9.

Дальнейшее увеличение напряжения до 50 кВ не приводило к ожидаемому увеличению степени инактивации микроорганизмов, а напротив, наблюдалось снижение бактерицидного эффекта электроискровой обработки.

Таблица 2. Показатели молочной сыворотки при электрогидравлической обработке

Режимы обработки			Количество микробных клеток	
Продукт	Напряжение, U, кВ	Количество разрядов, n	МАФАНМ, КОЕ/г	Бактерии группы кишечной палочки (БГКП)
Творожная сыворотка (контроль)	Без обработки		$1,54 \times 10^5$	Обнаружено в 0,001
Творожная сыворотка после электрогидравлической обработки	45	5	$1,51 \times 10^5$	Обнаружено в 0,001
		10	$1,00 \times 10^5$	Обнаружено в 0,001
		15	$1,70 \times 10^4$	Не обнаружено
		20	$0,90 \times 10^4$	Не обнаружено
		25	$3,00 \times 10^3$	Не обнаружено

Приведенные в табл. 2 данные позволяют утверждать, что ЭГО при напряжении 45 кВ и количестве разрядов свыше 15 обеспечивает достаточную бактериальную санацию обрабатываемой молочной сыворотки.

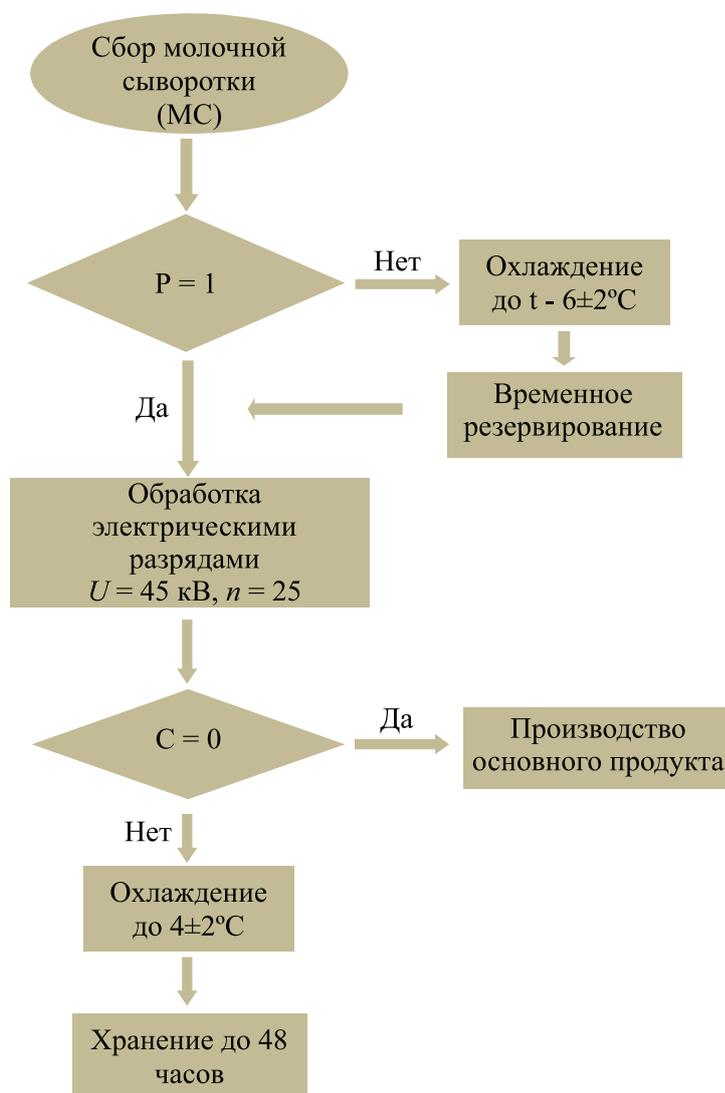
Установлено, что количество МАФАНМ в обработанной творожной сыворотке не превышало допустимого действующего нормативным документом Украины уровня.

Чувствительными к действию электрогидравлического эффекта оказались также плесневые грибы и дрожжи. Их количество после обработки электроискровыми разрядами уменьшалось на 40 ... 55 % в зависимости от напряжения и количества разрядов.

Полученные данные согласуются с результатами исследователей, изучавших действие электроискровых разрядов в других средах, в частности в диффузионном соке [8].

На основании проведенных исследований предложена блок-схема алгоритма первичной обработки молочной сыворотки с применением электрогидравлического способа (рис. 3).

Обработку можно осуществлять сразу после получения молочной сыворотки или промежуточного резервирования. После обработки электрическими разрядами сыворотку направляют на дальнейшие технологические цели в зависимости от вида вырабатываемого продукта.



$P=1$ — проверка возможности переработки молочной сыворотки после ее получения;
 $C=0$ — проверка направленности потока молочной сыворотки на дальнейшую переработку или хранение

Рис. 3. Блок-схема алгоритма технологии переработки молочной сыворотки с применением электроискровой обработки

По результатам исследований, после такой обработки молочная сыворотка способна храниться в течение 48 часов сохраняя седиментационную устойчивость, органолептические, физико-химические и микробиологические свойства.

Таким образом, в результате серии экспериментов нами установлено, что электрогидравлическая обработка творожной сыворотки обеспечивает повышение ее седиментационной устойчивости за счет диспергирования частиц казеиновой пыли до среднего гидродинамического диаметра ($221,34 \pm 10,3$) нм. Был определен рациональный режим обработки творожной сыворотки, а именно: напряжение 45 кВ, количество разрядов 25. Доказано, что данный режим обработки приводит к снижению числа МАФАНМ на два порядка, полному уничтожению БГКП и стабильности свойств в течение 48 часов.

Итак, предложенная технологическая схема первичной обработки молочной сыворотки с использованием электрогидравлического способа позволит добиться стабилизации и сохранения качества исходной сыворотки, а также продления сроков ее хранения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Храмцов, А. Г. Феномен молочной сыворотки / А. Г. Храмцов. — СПб.: Профессия, 2011. — 804 с.
2. Процессы и методы переработки молочной сыворотки / В. В. Червецов [и др.] // Переработка молока. — 2007. — № 12. — С. 30–32.
3. Нужин, Е. В. Гомогенизация и гомогенизаторы: монография / Е. В. Нужин, А. К. Гладушняк. — Одесса: Печатный дом, 2007. — 264 с.
4. Фиалкова, Е. А. Гомогенизация. Новый взгляд: монография-справочник / Е. А. Фиалкова. — СПб.: ГИОРД, 2006. — 392 с.
5. Микробиологические показатели качества при обработке электроимпульсным методом / Л. Д. Божко [и др.] // Пищевая промышленность: наука и технологии. — 2009. — №3 (5). — С. 31–35.
6. Вплив електрогідравлічного ефекту на мікрофлору дифузійного соку / Ю.В. Слива [та ін.] // Цукор України. — 2005. — № 4. — С.20–22.
7. Маринін, А. І. Розроблення та застосування імпульсного електро-гідравлічного способу оброблення сировини рослинного походження: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.18.12 / А. І. Маринін; НУХТ. — К., 2007. — 20 с.
8. Василів, В. П. Розроблення та застосування способу електрогідравлічної інтенсифікації процесів харчових виробництв: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.18.12 / В. П. Василів; НУХТ.— К., 2005. — 20 с.

Рукопись статьи поступила в редакцию 24.12.2015

**O. V. Kochubei-Lytvynenko, O. A. Chernyushok,
N. V. Ryabokon, D.V. Rindyuk**

NEW APPROACH TO PRIMARY PROCESSING OF MILK WHEY

The article is about the primary processing of milk whey, in particular, the prospect of its processing with electric spark discharges. Reasonability of application of electric discharges in whey processing technology is confirmed by experimental researches and mathematical and statistical analysis.

It is confirmed that electro-hydraulic impact influenced positively on microbiological indicators of processed milk whey. It is proposed a technological scheme of primary processing of milk whey with electro-hydraulic method.