

УДК 637.344

UDC 637.344

**ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ОБРАБОТКИ  
СОЛЕНОЙ СЫВОРОТКИ МЕТОДОМ  
ЭЛЕКТРОДИАЛИЗА****STUDY OF SALT WHEY TREATMENT WITH  
ELECTRO DIALYSIS**

Пермяков Анатолий Викторович  
канд. техн. наук, доцент  
*Институт сервиса, туризма и дизайна (филиал)  
ФГАОУ ВПО "Северо-Кавказский федеральный  
университет" в г. Пятигорске, Россия*

Permyakov Anatoly Viktorovich  
Cand.Tech.Sci., associate professor  
*Institute of Service, Tourism and Design (branch of  
North Caucasus Federal University in Pyatigorsk),  
Russia*

Евдокимов Иван Алексеевич  
д-р техн. наук, профессор  
*ФГАОУ ВПО "Северо-Кавказский федеральный  
университет", Ставрополь, Россия*

Evdokimov Ivan Alekseevich  
Dr.Sci.Tech., professor  
*North Caucasus Federal University, Stavropol, Russia*

Вобликова Татьяна Владимировна  
канд. техн. наук, доцент  
*ФГБОУ ВПО "Ставропольский государственный  
аграрный университет", Ставрополь, Россия*

Voblikova Tatyana Vladimirovna  
Cand.Tech.Sci., associate professor  
*Stavropol State Agrarian University, Stavropol, Russia*

Представлены результаты влияния  
электродиализной обработки на состав и свойства  
солёной сыворотки. Определены основные  
закономерности процесса деминерализации  
солёной сыворотки и его эффективность

The results of the effect of the electro dialysis  
treatment on the composition and properties of salt  
whey are presented. The main regularities of the  
demineralization process of salt whey and its  
efficiency are determined

Ключевые слова: ЭЛЕКТРОДИАЛИЗ, СОЛЕНАЯ  
СЫВОРОТКА, ДЕМИНЕРАЛИЗАЦИЯ

Keywords: ELECTRO DIALYSIS, SALT WHEY ,  
DEMINERALIZATION

Поваренная соль в сыре играет роль вкусового ингредиента, придающего продукту специфический вкус и остроту, а также регулятора микробиологических и ферментативных процессов. Содержание соли в сыре зависит от способа и продолжительности посолки, концентрации, температуры, размеров сыра и других факторов. Длительная посолка по традиционной технологии, занимающей до 15 суток, зачастую препятствует развитию микрофлоры, сдерживая ее участие в процессе созревания, поэтому все чаще сыродельные заводы применяют предварительную частичную посолку в зерне, позволяющую сократить общий срок посолки до 6-8 суток [1,5]. Это позволяет сыродельным предприятиям экономить значительные средства при обслуживании соляных бассейнов, однако, это же обстоятельство обостряет проблему утилизации солевой сыворотки вследствие еще большей ее засоленности.

В настоящее время достоверных сведений о промышленной переработке соленой сыворотки очень мало. Известно, например, что одна из новозеландских фирм применила для этой цели нанофильтрацию, удалив из соленой сыворотки 70% хлористого натрия. Из этого, однако, можно сделать вывод и о том, что размер пор в нанофильтрационной мембране был достаточно велик и, по всей видимости, наряду с минеральными веществами, мембрана пропускала в фильтрат достаточно большое количество и пищевых компонентов, например, лактозу. Электродиализный процесс обессоливания соленой сыворотки и мелассы молочного сахара-сырца, также обладающей повышенной зольностью, исследовался в течение ряда лет отечественными учеными [2,3,4,6]. Полученные результаты можно считать весьма обнадеживающими. Действительно, повышенная концентрация в соленой сыворотке хлористого натрия, являющегося сильным электролитом, обуславливает значительно более высокую ее электропроводность по сравнению с натуральной подсырной сывороткой, что и делает ее идеальным объектом для электродиализной обработки.

Объектами исследований служили образцы соленой сыворотки, деминерализованная соленая сыворотка с различной степенью обессоливания, промежуточные сывороточные растворы и концентраты.

Первоочередной задачей являлось изучения химического состава соленой сыворотки, полученной в производственных условиях. Для этого в цехе лактозы открытого акционерного общества «Сыродел» (г. Ипатово) было отобрано 15 образцов молочной сыворотки, полученной после частичной посолки в зерне твёрдого сыра «Российский».

В 15-ти отобранных, предварительно обезжиренных образцах сыворотки, определялись массовая доля: золы, в том числе хлористого натрия; сухих веществ; лактозы и белка, в том числе небелкового азота. Полученные данные приведены в таблице 1. Анализ приведённых данных,

свидетельствует о большом разбросе в значениях зольности и массовой доле хлористого натрия, отражающих степень солёности сыворотки.

Таблица 1 – Компонентный состав солёной сыворотки, полученной при частичной посолке в зерне сыра «Российский»

№ образца	Массовая доля, %					
	зола	хлористого натрия	сухих веществ	лактозы	общего белка	небелкового азота
1	1,48	0,95	7,41	5,08	0,82	0,28
2	1,53	0,97	7,48	5,09	0,82	0,28
3	1,94	1,37	7,82	5,18	0,83	0,30
4	2,13	1,65	8,08	5,22	0,85	0,30
5	2,24	1,81	8,25	5,24	0,86	0,32
6	1,75	1,26	7,72	5,18	0,82	0,27
7	2,48	2,01	8,59	5,29	0,89	0,32
8	2,08	1,61	8,09	5,20	0,83	0,29
9	2,56	2,07	8,81	5,31	0,90	0,33
10	2,51	2,06	8,70	5,28	0,90	0,32
11	2,36	1,91	8,41	5,21	0,87	0,30
12	1,88	1,40	7,71	5,08	0,83	0,28
13	2,59	2,13	8,80	5,30	0,91	0,32
14	2,43	1,98	8,53	5,25	0,89	0,30
15	2,64	2,17	8,89	5,32	0,92	0,32

Задача следующего эксперимента заключалась в изучении гидродинамических и электрохимических параметров процесса деминерализации при ЭД-обработке соленой сыворотки, а также закономерностей изменения состава и свойств солёной сыворотки. Исследования по электродиализной обработке соленой сыворотки проводились на электродиализной установке лабораторного типа ЭД-мини производства АО «Мега». Число камер обессоливания было равно 10, площадь отдельной мембраны расположенной под турбулизатором – 64 см<sup>2</sup>, толщина прокладки – 1 мм, подача обрабатываемого раствора осуществлялась с торца мембраны шириной 4 см. Прокачка растворов осуществлялась специальными мининасосами производительностью 100 л/ч. Для фиксации физико-химических показателей использовались следующие приборы: кондуктометр «Эксперт-002», рН-метр «Аквилон рН-

410» и рефрактометр RR-11. Электрофизические показатели снимали с амперметра и вольтметра, встроенных в блок питания ЭД-установки. Подсырную несоленую и соленую сыворотку привозили с Ипатовского сырзавода (ОАО «Сыродел»), отбирая образцы из одной партии молока, идущего на сыр.

На рисунке 1 представлена зависимость средней скорости движения соленой сыворотки в камерах обессоливания электродиализатора от ее давления на входе в камеры в сравнении с аналогичной зависимостью для подгущенной несоленой подсырной сыворотки, использованной в качестве аналога.

Средняя скорость определялась по формуле

$$V = \frac{P}{b \cdot h \cdot n}$$

где  $P$  – фиксируемый по ротаметру расход продукта, см<sup>3</sup>/с;

$b$  – ширина торца, см;

$h$  – толщина камер обессоливания, см;

$n$  – число камер обессоливания.

По-нашему мнению, перегиб графиков свидетельствует о переходе ламинарного режима течения в турбулентный режим. Как видно, такой переход для соленой сыворотки наступает при гораздо меньшем давлении и при большей средней скорости течения, вследствие чего повышается надежность работы ЭД-оборудования.

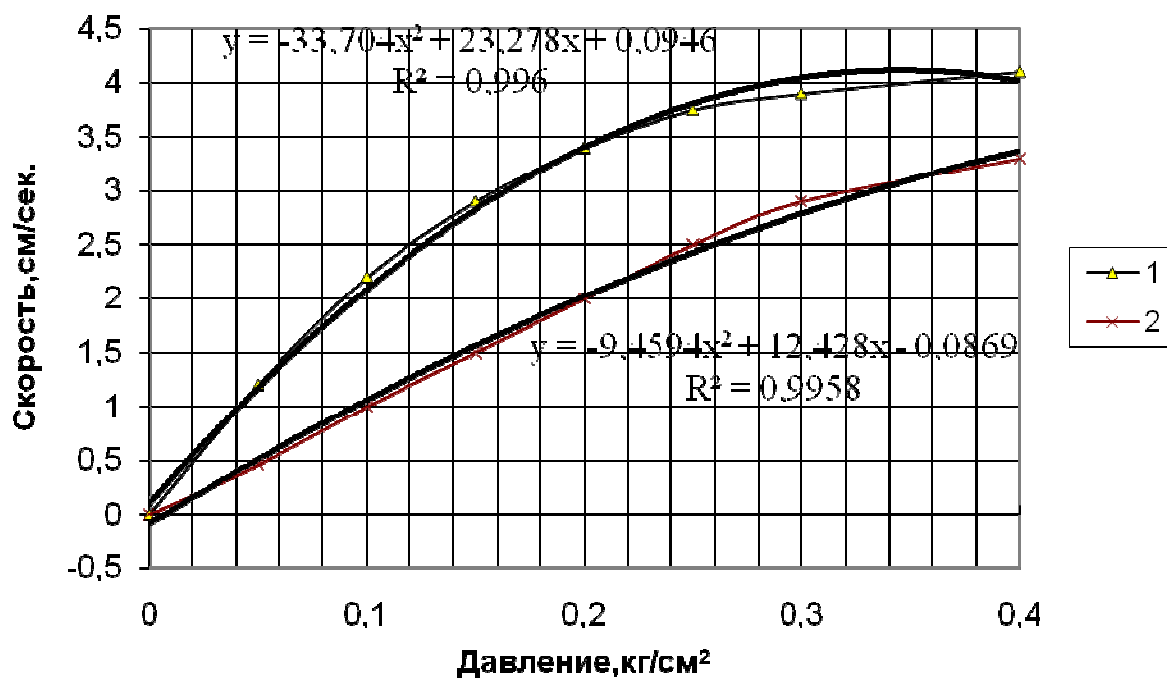


Рисунок 1 – Зависимость средней скорости течения сыворотки в камерах обессоливания от ее давления на входе: 1 – солёная сыворотка; 2 – подсгушенная несолёная подсырная сыворотка (аналог)

В таблице 2 представлен состав и физико-химические показатели образцов предварительно подсгущенной подсырной сыворотки и солёной сыворотки, предназначенных для проведения сравнительных экспериментов. Стратегическая идея эксперимента на данном этапе исследований заключалась в том, чтобы сравнить гидродинамические, электрохимические и энергетические параметры при ЭД-обработке солёной сыворотки с аналогичными для подсгущенной подсырной сыворотки, выбранной в качестве ближайшего прототипа. Массовую долю сухих веществ в подсырной сыворотке довели с 5,8-6,2 до 24% на ротационном испарителе.

Таблица 2 – Состав и физико-химические свойства подсырной сгущенной и соленой сыворотки

Объекты исследований	Массовая доля сухих веществ, %	Активная кислотность, рН	Титруемая кислотность, °Т	Электропроводность, мСм/см	Кинематическая вязкость, м <sup>2</sup> /с 10 <sup>6</sup>
Соленая сыворотка	8,1	6,23	31	35,0	2,1
Подсгущенная подсырная сыворотка	24,2	5,86	74	18,8	8,2

В таблице 3 приведены экспериментальные данные по компонентному составу, активной и титруемой кислотности, а также доброкачественности соленой сыворотки в зависимости от её зольности. Для сравнения в той же таблице приведены аналогичные показатели для несоленой подсырной сыворотки, полученной из той же партии молока, не подвергаемой электродиализу. Видно, что по мере снижения зольности последовательно снижается и массовая доля других компонентов соленой сыворотки. Характерно, что при достижении зольности подсырной сыворотки доброкачественность ЭД-обработанной соленой сыворотки выше, чем у несоленой подсырной сыворотки. По нашему мнению, это можно объяснить сопряженным удалением, наряду с минеральными солями, других несугаров - органических кислот и небелкового азота. В таблице 4 приведены данные о темпе снижения некоторых компонентов соленой сыворотки в относительных единицах, когда исходные значения принимаются за 100 %. Следует обратить внимание на высокий темп удаления небелкового азота.

Таблица 3 – Состав солёной подсырной сыворотки и аналога (p<0,05)

Показатели	Массовая доля золы, %				Подсырная сыворотка
	2,56	1,27	0,58	0,27	
Массовая доля сухих веществ, %, в том числе:					0,61
- лактоза	8,81	7,21	6,33	5,93	6,12
- общий белок	5,23	5,05	4,86	4,72	4,61
Небелковый азот, %	0,91	0,85	0,82	0,78	0,68
	0,31	0,25	0,21	0,18	0,27
Макроэлементы, % от сухого вещества					
- натрий	9,46	4,61	2,23	1,02	0,89
- калий	2,08	0,86	0,41	0,18	2,23
- кальций	0,86	0,78	0,68	0,50	0,63
- магний	0,23	0,22	0,18	0,13	0,27
Микроэлементы, мг % в сухом веществе					
- железо	1,61	1,53	1,44	1,32	1,71
- медь	0,23	0,20	0,16	0,12	0,26
- цинк	1,58	1,53	1,51	1,48	1,69
- марганец	0,11	0,11	0,10	0,11	0,09
Активная кислотность, ед.рН	6,23	6,25	6,22	6,11	6,28
Титруемая кислотность, °Т	32	23	18	15	22
Доброкачественность, %	59,4	70,0	76,7	79,6	75,3

Таблица 4 – Массовая доля основных компонентов солёной сыворотки при различных уровнях её деминерализации электродиализом

Показатели, %	Уровень деминерализации сыворотки, %			
	0	38,6-39,4	64,2-68,5	82,9-84,3
Массовая доля сухих веществ	100	81,8-82,6	71,8-71,9	67,3-68,1
Лактоза	100	96,6-96,9	91,8-92,9	90,2-90,3
Общий белок	100	93,4-95,5	89,0-92,1	85,7-87,3
Небелковый азот	100	80,1-86,7	67,7-73,3	58,1-63,3
Доброкачественность	58,8-59,3	69,5-70,0	75,7-76,7	78,2-79,6

На рисунке 2 приведены графики зависимости массовой доли сухих веществ, лактозы, общего белка и небелкового азота, выраженных в относительных единицах, в зависимости от уровня деминерализации

солёной сыворотки. На рисунке 3 представлены графики зависимости активной и титруемой кислотности от уровня деминерализации соленой сыворотки, построенные по данным таблицы 3. Значительное снижение титруемой кислотности соленой сыворотки в процессе её ЭД-обработки (от 32 °Т до 15 °Т), свидетельствует о сопряженном удалении из неё, наряду с минеральными солями, части органических кислот, в основном, молочной кислоты. Некоторое снижение pH по мере обессоливания можно объяснить нарастанием концентрационной поляризации у поверхности анионитовых мембран со стороны продукта.

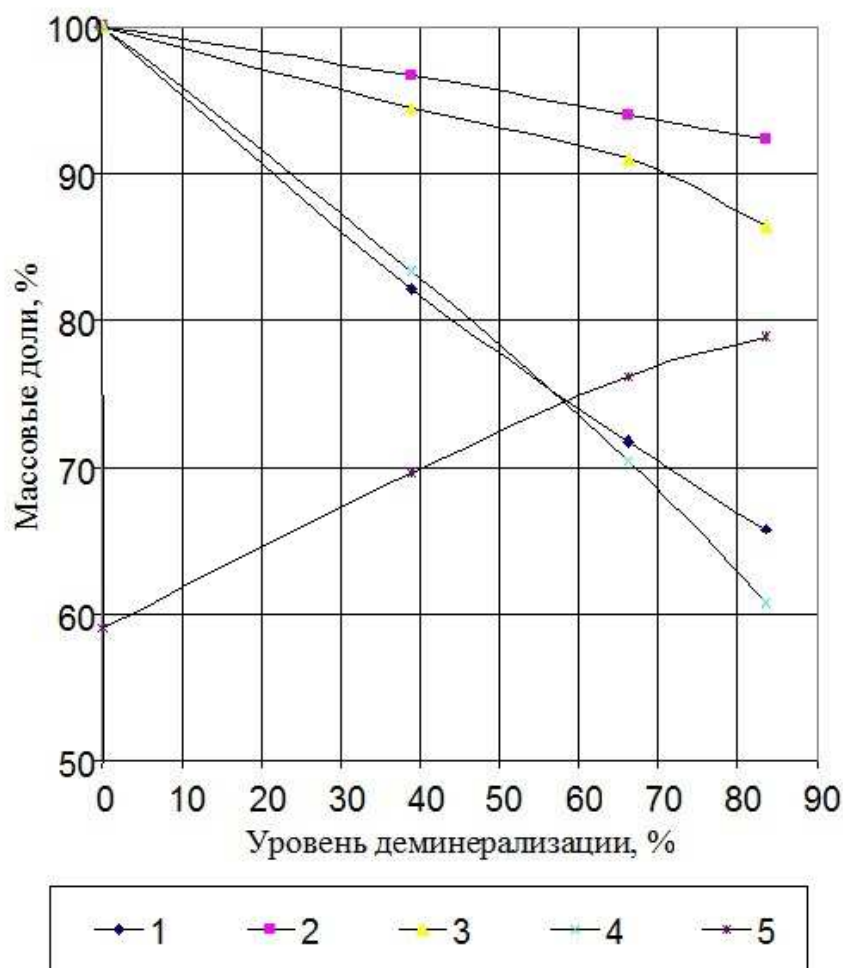
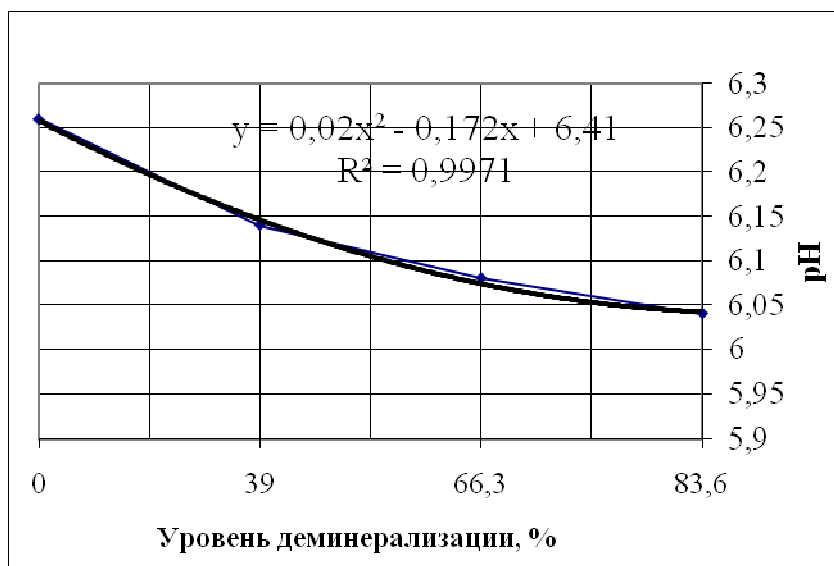
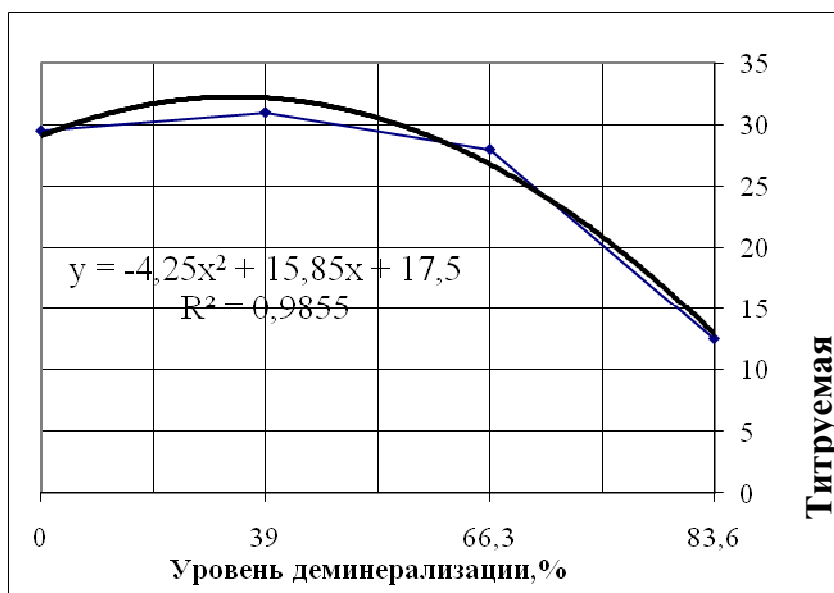


Рисунок 2 – Зависимость состава соленой сыворотки выраженного в относительных единицах от уровня деминерализации: 1 – сухие вещества; 2 – лактоза; 3 – общий белок; 4 – небелковый азот; 5 – доброкачественность.





а)



б)

Рисунок 3 – Зависимость активной (а) и титруемой (б) кислотности соленой сыворотки от уровня деминерализации

Следующим этапом стало исследование закономерностей термокоагуляционного метода очистки частично обессоленной соленой сыворотки от белков. Был использован термокоагуляционный метод выделения сывороточных белков с подкислением до  $pH = 4,5 \pm 0,1$  и температурной выдержкой  $93 \pm 2$  °С. В качестве объектов исследования

выбирались образцы отсепарированной соленой сыворотки в трех повторностях с исходной зольностью  $2,51 \pm 0,06\%$  и тремя уровнями деминерализации:  $39,6 \pm 0,8\%$ ;  $66,1 \pm 0,4\%$  и  $83,7 \pm 0,5\%$ . В качестве эталона были выбраны образцы подсырной сыворотки отобранные на стадии синерезиса сырного сгустка. Электродиализное обессоливание соленой сыворотки до фиксированных уровней деминерализации осуществлялось на пилотной ЭД-установке чешского производства по разработанным ранее режимам. Отделение скоагулированного белка осуществлялось на лабораторной центрифуге.

В таблице 5 приведён состав исходных и осветленных образцов сыворотки в виде дробных показателей, в которых числитель указывает на исходное, среднее по трём образцам, значение параметра, а знаменатель – на конечное (после осветления). Отклонение средних значений от крайних для всего массива данных колебалось от 0,5 до 7,5%.

Таблица 5 – Изменение массовой доли основных компонентов обессоленных образцов соленой сыворотки после термокоагуляции и выделения из них сывороточных белков

№ пп	Показатели	Уровень деминерализации, %				Подсырная сыворотка
		0	39,6	66,1	83,7	
1	2	3	4	5	6	7
1.	Массовая доля сухих веществ, %	<u>8,73</u>	<u>7,18</u>	<u>6,25</u>	<u>5,80</u>	<u>6,01</u>
		8,41	6,08	5,80	5,27	5,48
	в том числе:					
	- лактоза	<u>5,17</u>	<u>5,03</u>	<u>4,90</u>	<u>4,69</u>	<u>4,53</u>
		5,09	4,97	4,84	4,54	4,50
	- общий белок	<u>0,89</u>	<u>0,83</u>	<u>0,77</u>	<u>0,73</u>	<u>0,66</u>
		0,61	0,46	0,39	0,30	0,34
	- зола	<u>2,51</u>	<u>1,22</u>	<u>0,56</u>	<u>0,25</u>	<u>0,59</u>
		2,48	1,17	0,53	0,23	0,55
2.	Небелковый азот, %	<u>0,30</u>	<u>0,25</u>	<u>0,20</u>	<u>0,17</u>	<u>0,26</u>
		0,29	0,24	0,19	0,17	0,24

Приведенные в таблице 5 данные позволяют выявить основные закономерности термокоагуляционного метода осветления соленой сыворотки, частично обессоленной электродиализом до различного уровня деминерализации. На рисунке 4 представлены зависимости степени выделения белков с применением термокоагуляционного метода и доброкачественности осветленной сыворотки от уровня деминерализации.

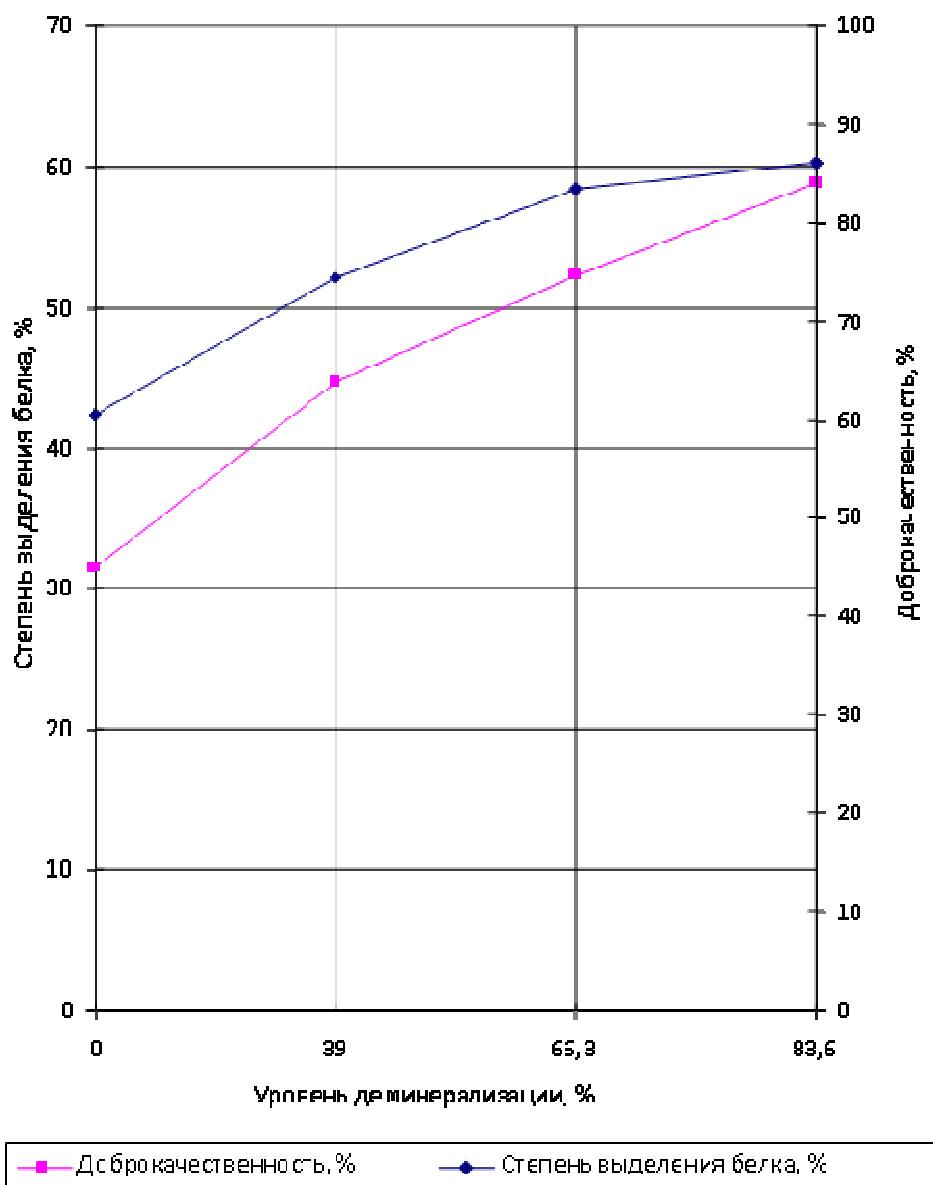


Рисунок 4 – Зависимость степени выделения белков с применением термокоагуляционного метода и доброкачественности осветленной сыворотки от уровня деминерализации

На рисунке 5 приведён график зависимости степени выделения сывороточных белков, при их коагуляции термокислотным способом, от уровня деминерализации, без учёта небелкового азота. Наблюдаемое монотонное увеличение степени выделения белков от 31,5%, при нулевом уровне обессоливания, до 56,2% при уровне деминерализации 83,7% может свидетельствовать о сильном влиянии минеральных солей на устойчивость сывороточных белков. Анализ полученной зависимости показывает, что существуют три области изменения уровня деминерализации, где устойчивость белков к коагуляции претерпевает существенные изменения. В первой области (0 - 40 %) происходит максимальное снижение устойчивости сывороточных белков к тепловому воздействию. Учитывая, что в этой области потеря ионогенных азотистых веществ в результате ЭД-обработки незначительная, можно считать, что наблюдаемая неустойчивость белков происходит, в основном, за счёт снижения минеральных веществ в сыворотке. Во второй области (40 - 67 %) устойчивость сывороточных белков практически не меняется с увеличением глубины обессоливания. В третьей области, при уровне деминерализации выше 67 %, устойчивость сывороточных белков к тепловому воздействию снова понижается.

Проведенные в данной работе исследования позволили выделить ряд особенностей соленой сыворотки, имеющих важное практическое значение.

Во-первых, состав соленой сыворотки существенно отличается от состава подсырной не только по минеральным веществам, но и по лактозе – её в соленой сыворотке на 10-15% больше. Несмотря на невысокие значения доброкачественности солёной сыворотки, можно утверждать, что обеззоливание с помощью электродиализа позволит повысить её доброкачественность, как минимум до стандартных значений, свойственных обычной подсырной сыворотке

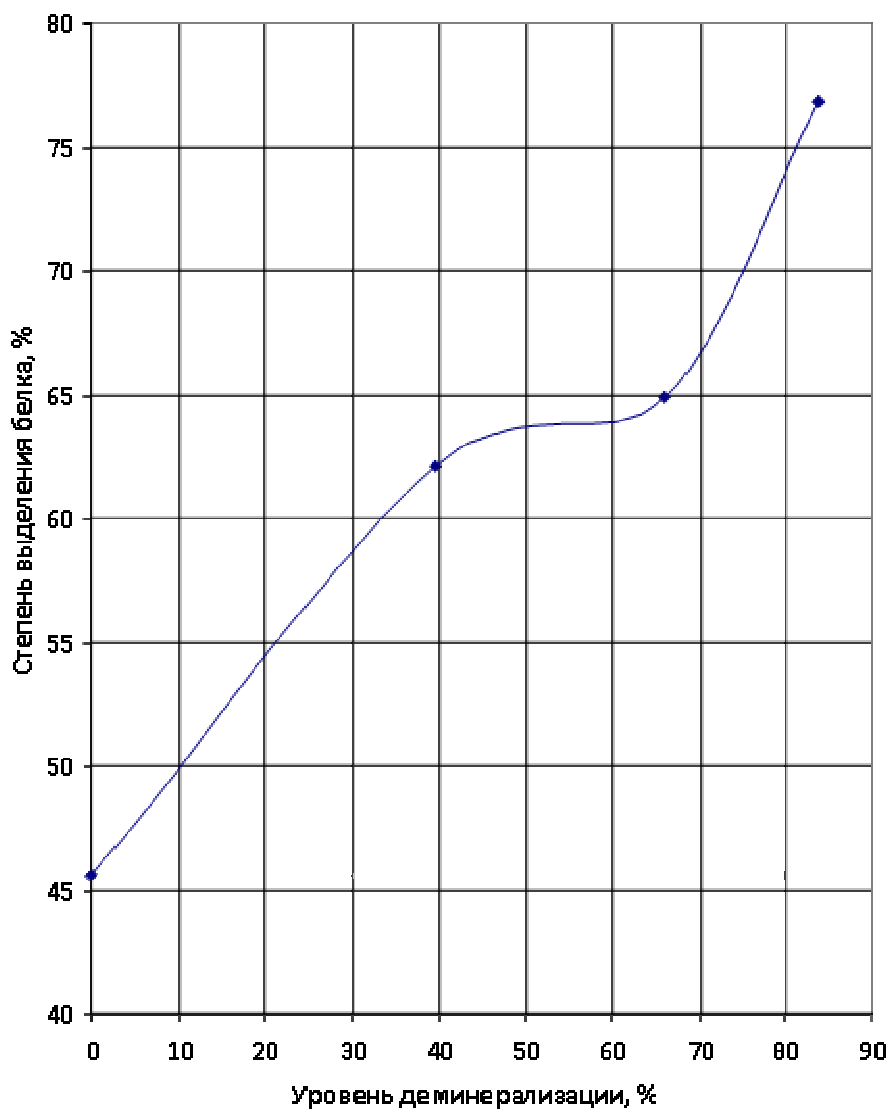


Рисунок 5 – Зависимость степени выделения сывороточных белков при их коагуляции термокислотным способом от уровня деминерализации, без учёта небелкового азота

Во-вторых, электродиализное обессоливание соленой сыворотки обеспечивает эффективное удаление из неё не только минеральных солей, но и ряда органических соединений, таких как небелковый азот и органические кислоты, трудно удаляемые другими технологическими приёмами.

Эти эффекты оказывают существенное влияние на дальнейшую возможность использования соленой сыворотки на пищевые цели.

### Литература

1. Гаврилова, Н.Т. Новое в сыроделии / Н.Т.Гаврилова // Молочная промышленность, экспресс-информация. – М.: ЦНИИТЭИмясомолпром, 1986. – вып.7, 1986. – С. 9-10.
2. Евдокимов И.А., Аспекты переработки подсырной соленой сыворотки / И.А. Евдокимов, А.В. Пермяков, Н.Я. Дыкало // – Переработка молока – №2(124). – Москва, 2010. – С.28-29.
3. Евдокимов И.А. Отчёт по инновационному проекту «Разработка технологии переработки и использования молочной сыворотки» [Рукопись] / руководитель И.А.Евдокимов // – Ставрополь, СевКавГТУ. – 1997. – 76 с.
4. Евдокимов И.А. Электродиализ молочной сыворотки (монография) / И.А. Евдокимов, А.В. Пермяков, Н.Я. Дыкало // – Георгиевск: ГТИ (филиал) СевКавГТУ, 2009. – 248 с.
5. Мартиросян А.А. Посолка и созревание сыра лори / А.А. Мартиросян, А.Г. Магакян, П.Ф. Крашенинин // Молочная промышленность. – 1975. – № 1. – С. 21-25.
6. Пермяков А.В. Альтернативные способы переработки подсырной сыворотки / А.В.Пермяков // Материалы международной научно-практической конференции «Актуальные вопросы совершенствования технологии производства и переработки продукции сельского хозяйства». – Ставрополь: АГРУС, 2013.– С. 160-163.
7. Пермяков А.В. Современные методы и направления переработки соленой сыворотки / А.В. Пермяков, И.А. Евдокимов // Проблемы развития АПК Саяно-Алтая: материалы межрегиональной научно-практической конференции. – Абакан: Хакасское книжное издательство, 2010. – С.130-131.

### References

1. Gavrilova, N.T. Novoe v syrodellii / N.T.Gavrilova // Molochnaja promyshlennost', jekspress-informacija. – M.: CNIITeImjasomolprom, 1986. – vyp.7, 1986. – S. 9-10.
2. Evdokimov I.A., Aspekty pererabotki podsyrnoj solenoj syvorotki / I.A. Evdokimov, A.V. Permjakov, N.Ja. Dykalo // – Pererabotka moloka – №2(124). – Moskva, 2010. – S.28-29.
3. Evdokimov I.A. Otchjot po innovacionnomu proektu «Razrabotka tehnologii pererabotki i ispol'zovanija molochnoj syvorotki» [Rukopis'] / rukovoditel' I.A.Evdokimov // – Stavropol', SevKavGTU. – 1997. – 76 s.
4. Evdokimov I.A. Jelektrodializ molochnoj syvorotki (monografija) / I.A. Evdokimov, A.V. Permjakov, N.Ja. Dykalo // – Georgievsk: GTI (filial) SevKavGTU, 2009. – 248 s.
5. Martirosjan A.A. Posolka i sozrevanie syra lori / A.A. Martirosjan, A.G. Magakjan, P.F. Krashenin // Molochnaja promyshlennost'. – 1975. – № 1. – S. 21-25.
6. Permjakov A.V. Al'ternativnye sposoby pererabotki podsyrnoj syvorotki / A.V.Permjakov // Materialy mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoi konferencii «Aktual'nye voprosy sovershenstvovanija tehnologii proizvodstva i pererabotki produkcii sel'skogo hozjajstva». – Stavropol': AGRUS, 2013.– S. 160-163.
7. Permjakov A.V. Sovremennye metody i napravlenija pererabotki solenoj syvorotki / A.V. Permjakov, I.A. Evdokimov // Problemy razvitija APK Sajano-Altaja: materialy mezhhregional'noj nauchno-prakticheskoi konferencii. – Abakan: Hakasskoe knizhnoe izdatel'stvo, 2010. – S.130-131.