

С. Д. Шестаков, О. Н. Красуля

*Московский государственный университет технологий и управления*

*e-mail: [tppexpert@mgut.ru](mailto:tppexpert@mgut.ru)*

## Исследования и опыт применения сонохимических технологий в пищевой промышленности

*Получена 15.04.2010, опубликована 24.05.2010*

В статье приводятся результаты исследований и испытаний разработанных Московским государственным университетом технологий и управления сонохимических реакторов нового поколения для пищевой промышленности. Исследования проводились в отношении их технической эффективности и безопасности, а также безопасности обрабатываемых ими пищевых сред и получаемых из них продуктов питания. Как вывод из полученного опыта сформулирована концепция пищевой сонохимии и принципы, побуждающие рассматривать ее как самостоятельный раздел сонохимии или химии высоких энергий.

Ключевые слова: пищевая сонохимия, акустическая кавитация, кавитационный реактор.

### ВВЕДЕНИЕ

Пищевая сонохимия является сравнительно новым научным направлением, исследования в котором интенсивно ведутся сейчас во многих университетах мира. Этот раздел сонохимии изучает процессы, происходящие при трансформации энергии упругих колебаний ультразвуковой частоты в жидких пищевых средах. Истинно сонохимическими принято считать реакции, происходящие в газовой фазе внутри кавитационных пузырьков, при пульсации которых периодически достигаются температуры плазмохимических реакций, и в результате взаимодействия продуктов таких реакций с жидкой фазой. Тем не менее, одна из сонохимических реакций воды в жидком состоянии, которая не сопровождается диссоциацией ее молекул – разрушение распространяемыми от пульсирующих пузырьков импульсами давления образованной водородными связями собственной ассоциативной структуры – по массе участвующего в ней реагента несоизмеримо превосходит реакции пиролиза в парогазовой фазе пузырьков. Эту находящуюся при обычных условиях в термодинамическом равновесии и смещаемую вправо надтепловым действием кавитации реакцию  $(\text{H}_2\text{O})_n \rightleftharpoons n\text{H}_2\text{O}$  в соответствии с представлениями современной химии можно отнести к химическим реакциям. Аналогичны механизмы действия кавитации при сонохимической денатурации биополимеров в их коллоидных растворах, реструктурировании гидратных оболочек ионов в истинных растворах, и даже диспергировании фаз зольей

[1–4], то есть в любых процессах, где объектом воздействия являются связи, образованные диполь-дипольными и ион-дипольными взаимодействиями. Многие инициируемые ультразвуком полезные реакции в растворах пищевых сред основаны именно на этих явлениях [5, 6], тогда как образующиеся в результате пиролиза парогазовой смеси в пузырьках свободные радикалы, синтезируемые и диффундирующие в жидкость перекисные соединения, в составе пищевого продукта нежелательны [6].

Недавно завершена государственная санитарно-эпидемиологическая экспертиза и сертификация кавитационных реакторов серии РКУ для реализации сонохимических технологий в пищевой промышленности, разработанных Московским государственным университетом технологий и управления (МГУТУ) совместно с северодвинским НПП «Ультратехника-СИ». По ее результатам Федеральной службой по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека и Госстандартом России типовариантный ряд реакторов мощностью от 0,4 до 4,0 *кВт* разрешен к производству для использования в составе технологических аппаратов пищевой промышленности (рис. 1), на что выдан сертификат соответствия РОСС RU.TM05.B01457.



Рис. 1. Внешний вид и внутреннее устройство установки сонохимической обработки растворов посолочных веществ для мясных кулинарных изделий и полуфабрикатов с кавитационным реактором РКУ по ТУ 5130-002-26784341-08

Предваряя экспертизу и в ходе нее, были проведены всесторонние исследования и испытания сонотехнологий обработки разных используемых в производстве продуктов питания жидких пищевых сред и кавитационных реакторов в лаборатории пищевой сонохимии МГУТУ, лабораториях институтов РАН и РАМН, в испытательных центрах Роспотребнадзора и на предприятиях пищевой промышленности. Ниже приведены наиболее интересные результаты исследований важных аспектов пищевой сонохимии: технической эффективности и безопасности оборудования, безопасности технологии в отношении пищевых сред, а также пищевой безопасности и пищевой ценности получаемых из них полуфабрикатов и продуктов питания.

## 1. ТЕХНИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ

Проблема безопасного для здоровья и эффективного связывания влаги в биомассе становится все значимее по мере увеличения объемов этого сырья, которое приходится хранить в высушенном и замороженном виде. Традиционно эта проблема решается использованием влагосвязывающих веществ, например, различных гидроколлоидов или фосфатных солей, которые называются пищевыми добавками, но к традиционной человеческой пище имеют весьма отдаленное отношение. Однако известно, что альтернативой химическим реактивам, используемым при гидратации пищевых биополимеров, являются безреактивные методы химии высоких энергий, позволяющие повысить гидратационную активность воды путем изменения ее энергетического состояния [4, 7]. Выполненные в Лейденском университете К. Цинешем и Дж. Френкенем исследования показали, что структура воды даже при комнатной температуре идентична структуре льда [8], что делает ее менее активной. Эта структура эффективно разрушается в результате сонохимической реакции дегидратации, после которой вода на время переходит в термодинамически неравновесное состояние [7]. С целью установления продолжительности процесса возврата к равновесию в Институте химической физики им. Н. Н. Семенова РАН были выполнены измерения протонной магнитной релаксации в воде, подвергнутой сонохимической обработке в кавитационном реакторе РКУ. Они показали, что в результате обработки спин-спиновая релаксация приобретает двухкомпонентный характер, указывающий на наличие фаз с сильно различающейся молекулярной подвижностью, который отчетливо наблюдается в течение 2–3 часов. Ранее было установлено, что хотя полностью деструктурировать воду до мономолекулярного состояния надтепловым воздействием практически невозможно, но из всех известных методов химии высоких энергий лишь сонохимический метод позволяет осуществлять деструкцию больших объемов воды почти изотермически и не требует для этого больших затрат энергии [4].

Поскольку большинство процессов пищевой биотехнологии с целью бактериостаза и инактивации микробных ферментов осуществляется при пониженных температурах, сонохимическая обработка пищевых сред становится безальтернативным способом подготовки входящей в их состав воды к гидратации биополимеров пищевого сырья. А в процессах, где нагрев пищевой среды предусмотрен технологией, надтепловой механизм передачи энергии в сонохимических процессах делает их более чем на порядок экономичнее термических. Стоит сравнить, например, пастеризацию, когда всю содержащую микробы массу жидкости нагревают до температуры около  $+70^{\circ}\text{C}$ , а иногда потом и принудительно охлаждают, и кавитационный бактериолиз, при котором для механического разрушения оболочек микробных тел требуется всего лишь несколько периодов вызывающей кавитацию ультразвуковой волны [9], следовательно кавитационный реактор средней мощности может обрабатывать вполне промышленные объемы жидкостей [10]. Кроме того, в НИИ ЭЧ и ГОС им. А. Н. Сысина РАМН, также испытывавшем реакторы РКУ, установили, что обработанная в них вода проявляет бактериостатические свойства, то есть, подавляет активность микроорганизмов даже после прекращения кавитационного воздействия на нее [11]. Все это дает значимые

экономические эффекты [4, 12–14], поэтому сонохимия как нельзя лучше отвечает современным тенденциям применения энергосберегающих технологий, рационального использования сырья и повышения безопасности пищевых продуктов.

Известно, что на кавитации рассеивается всего около 15% энергии порождающей ее гармонической волны [15], но существуют как параметрические [16, 17] так и непараметрические [18] способы управления кавитацией без увеличения интенсивности ультразвука, в том числе приемлемые для пищевой сонохимии. Достигнутая удельная производительность кавитационных реакторов РКУ при дезинтеграции воды, которая сопровождается ее нагревом не более чем на 3–5°K, составляет 0,12 м<sup>3</sup>/кВт·ч. По этому техническому показателю они соизмеримы с реакторами ультразвуковых промышленных процессоров серии UIP германской фирмы *Hielscher Systems GmbH* с гантельными согласующими волноводными трансформаторами (Рис. 3).

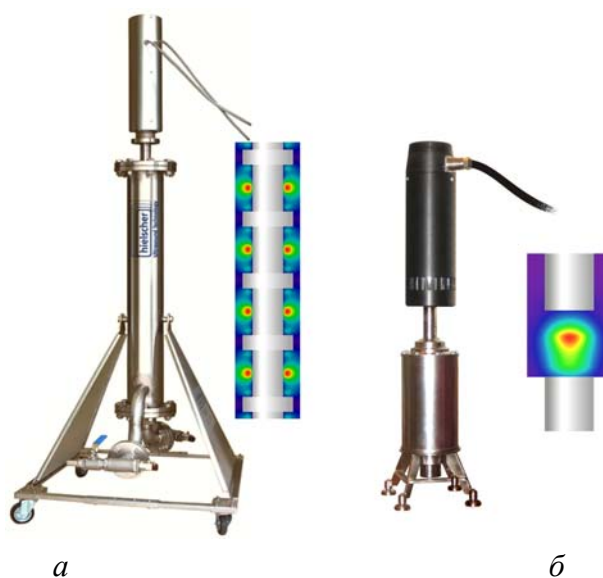


Рис. 3. Кавитационные реакторы: *а* – UIP 4000 (фото с сайта <http://www.hielscher.com>); *б* – РКУ 0,63 в масштабе 2:1 к первому. Справа от аппаратов также в масштабе 2:1 к каждому показаны построенные по [19] функции распределения плотности кавитационной мощности в их диаметральных сечениях

Создаваемый реакторами UIP и РКУ уровень неравновесности воды, если ее использовать тот час же после прекращения кавитационного воздействия, позволяет связать, например, с протеинами мясного сырья за счет их гидратации дополнительное ее количество [20, 21]. Это подтверждено испытаниями технологии сонохимической обработки растворов *NaCl*, используемых в качестве посолочных рассолов, на четырех российских мясоперерабатывающих предприятиях, в которых участвовали ВНИИМП им. В. М. Горбатова и университет Хоэнхайм (Германия).

С целью выяснения технической эффективности сонотехнологии при участии специалистов из МГУ им. М. В. Ломоносова и испытательной лаборатории «ЭкоЗонд» были исследованы водные экстракты мясных фаршей, приготовленных на обычном (контроль) и обработанном (опыт) растворах *NaCl* [12]. Полученные физико-химические характеристики экстрактов приведены в таблице 2.

Таблица 2. Физико-химические характеристики водных экстрактов

ХАРАКТЕРИСТИКА	ЗНАЧЕНИЕ		МЕТОД измерения
	Контроль	Опыт	
Удельная электропроводность, $\mu\text{См/см}$	228	619	ИСО 7888
Общее солесодержание (по $\text{NaCl}$ ), $\text{мг/л}$	108	298	МИ №8160
Экстрактивность, %	36	54	Рефрактометрический

Высокий уровень минерализации экстрактов из опытных образцов сырых фаршей, связанная с ним удельная электрическая проводимость и показатель экстрактивности, свидетельствуют о повышенной растворяющей способности обработанных растворов  $\text{NaCl}$  в отношении органических и неорганических веществ. Практически это увеличивает выход в раствор соле- и водорастворимых белков мяса, соединение воды с ними и с нерастворимыми белками химической водородной связью, то есть связывание их друг с другом в плотную массу, способную удержать еще больше воды за счет капиллярных явлений.

Термопротекторные свойства в отношении биополимеров, возникающие при их гидратации водой из раствора  $\text{NaCl}$  исследовались хромато-масс-спектрометрическим методом на спиртовых экстрактах из фаршей. Примечательно то, что после термообработки фаршей в них хорошо сохранялись термически нестойкие эфиры карбоновых кислот и сами высшие карбоновые кислоты, придающие вкус и аромат мясopодуктам, а также энергетически ценные соединения типа креатинина и сочетающие в себе ароматы целого ряда пряностей пиперин и циклогексилпиперидин.

Таблица 3. Химический состав спиртовых экстрактов до и после термообработки

КОМПОНЕНТ	СОДЕРЖАНИЕ, $\text{мг/кг}$			
	Контроль		Опыт	
	до	после	до	после
Метилловый эфир изостеариновой кислоты	–	Не обн.	–	1,2
Этилгексиловый эфир адипиновой кислоты	9,4	Не обн.	7,6	10,6
Гексадекановая кислота	9,6	Не обн.	6,0	1,0
9,12-октадекадиеновая кислота	19,6	Не обн.	12,0	12,0
Креатинин	398	Не обн.	208	32
Циклогексилпиперидин	19,6	Не обн.	14,0	4,0

Все это позволяет в производстве мясopодуктов экономить без снижения потребительских качеств и на основном сырье и на весьма дорогих специях. А полученные при гидратации термопротекторные свойства приблизили осуществление мечты биотехнологов — сохранение полезных свойств сырья биологического происхождения после его термообработки.

## 2. БЕЗОПАСНОСТЬ ПОЛУЧАЕМОГО ПРОДУКТА

Интенсивность акустических колебаний в обрабатываемых средах у реакторов серии РКУ искусственно ограничена, что отличает их от реакторов первого поколения [22], тем, что в них не образуются свободные радикалы и не синтезируются перекисные соединения в количествах, превышающих предельно допустимые концентрации. В ходе испытаний реакторов РКУ был установлен и оформлен официальным протоколом факт неизменяемости значения перманганатной окисляемости даже после обработки проб, содержащих легко окисляемые соединения — свободные гуминовые кислоты. А скорость растворения в них таблетированного натрия хлорида при этом увеличивалась в 1,7 раза (рис. 2). Таким образом, достигнуто значительное увеличение фактора, отвечающего за гидратируемость биополимеров, что позже еще раз подтвердил НИИ ЭЧ и ГОС им. А. Н. Сысина РАМН [11], а возникновения факторов, могущих повлиять на их окисляемость, обнаружено не было.



Рис. 2. Образцы таблетированного  $NaCl$ , после пятиминутного пребывания:  
*a* — в обычной питьевой воде; *б* — в воде, обработанной в реакторе РКУ 0,63

Пищевая безопасность сонохимически обработанных сред проверена совместно со специалистами МГУ Прикладной Биотехнологии по методике токсикологической оценки пищевых продуктов, разработанной ими совместно с Всероссийским институтом ветеринарной санитарии, гигиены и экологии. Методика заключается в тестировании пищевой среды весьма чувствительными к ее биологической безопасности и пищевой ценности простейшими организмами [23].

В роли «дегустаторов» выступали инфузории рода *Tetrahymena pyriformis*. Сравнивался прирост их культуры в растворах сухой подсырной сыворотки в обычной питьевой воде и воде, прошедшей сонохимическую обработку. Увеличенный почти в 1,5 раза рост культуры простейших характеризует более высокую концентрацию в растворе питательных веществ и отсутствие химических соединений, которые препятствовали бы росту их колоний [24] (Рис. 4).



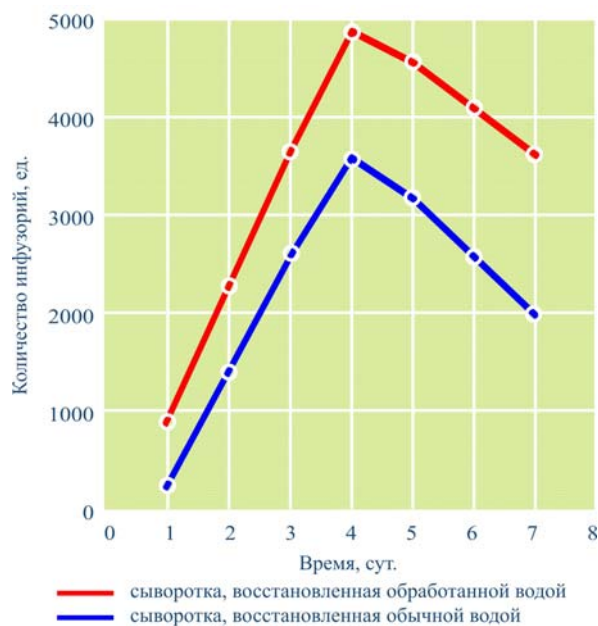


Рис. 4.

Графики роста культур *Tetrahymena pyriformis* в растворах сывороток

### 3. БЕЗОПАСНОСТЬ ОБОРУДОВАНИЯ

Медицина уже давно использует УЗИ-диагностику что говорит о существовании установленных ею предельно допустимых норм воздействия ультразвука на человеческий организм. Несмотря на это само слово «ультразвук» вызывает иногда опасения относительно безвредности сонотехнологического оборудования для здоровья обслуживающего его персонала. Это препятствие отмечают и зарубежные разработчики пищевых сонотехнологий [6]. По действующим в России стандартам при сертификации на соответствие им ультразвуковой аппаратуры и ее приемочных испытаниях на предприятии-изготовителе уровни производимого слышимого шума и ультразвука тщательно измеряются.

Испытания реакторов серии РКУ, имеющих источник ультразвука частотой 22 кГц, Испытательным центром АНО «Независимый институт экспертизы и сертификации» официально установили полное отсутствие оснований для каких-либо опасений, как в отношении производимого слышимого шума, так и ультразвука (Таблицы 4 и 5).

Таблица 4. Слышимый шум

СанПиН 2.2.4/2.1.8.562-96	Уровень звукового (дБ) давления на среднегеометрических частотах октавных полос, Гц									Шум, дБА
	31,5	63	125	250	500	1000	2000	4000	8000	
В номинальном режиме	66,8	64,2	62,5	60,8	58,9	57,5	55,9	54,0	48,3	63
Допустимый	107	95	87	82	78	75	73	71	69	80

Таблица 5. Воздушный ультразвук

СанПиН 2.2.4/2.1.8.582-96	Уровень звукового (дБ) давления на среднегеометрических частотах третьоктавных полос, кГц									
	12,5	16	20	25	31,5	40	50	63	80	100
В кожухе	59,0	58,0	90,5	89,6	84,0	83,5	83,0	80,0	80,0	80,0
Без кожуха	65,0	63,8	100	91,1	90,5	90,1	89,3	89,0	88,0	88,0
Допустимый	80	90	100	105	110	110	110	110	110	110

Технологические установки с реакторами РКУ, как того требуют стандарты на оборудование пищевых производств, имеют кожухи из нержавеющей стали, которые кроме всего прочего снижают и уровень звукового давления воздушного ультразвука. Но даже и без кожуха, излучаемый в воздух ультразвук у них не превышает допустимых нормативными документами значений (табл. 5).

Авторам этой статьи доводилось слышать опасения и по поводу очень экзотического параметра безопасности – радиационного. Очевидно, они связаны со словом «кавитация» и навеяны попавшими в СМИ отголосками разразившейся в 2002–2007 гг. научной дискуссии по поводу попыток осуществить при кавитации инерциальный термоядерный соносинтез. Исследователи его в качестве рабочей жидкости использовали тяжелый ацетон с химической формулой  $C_3D_6O$ , в молекулах которого атомы водорода с ядром, состоящим из одного протона, были заменены атомами дейтерия, содержащего в составе ядра кроме протона еще и нейтрон. Теоретически между ядрами этого тяжелого изотопа водорода относительно несложно осуществить реакцию термоядерного синтеза. Для инъекции в дейтерированный ацетон кавитационных зародышей в их опытах служил нейтронный источник. Опубликование результатов опытов в «*Science*» все же не убедило оппонентов в значащем превышении полученного в них выхода нейтронов, который должен был в опытах характеризовать наличие реакций термоядерного синтеза, над фоном от этого нейтронного источника. Но даже, если соносинтез в реакторах РКУ теоретически и возможен, то откуда взяться дейтерию в пищевых средах, для обработки которых они предназначены? Видимо поэтому органы надзора в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека не потребовали при сертификации измерения их нейтронного фона, хотя в ходе нее пришлось доказывать даже отсутствие у них атмосферных выбросов.



## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из описанного выше опыта авторами сформулированы принципы, на которых должна базироваться концепция пищевой сонохимии. Отличительные особенности, требующие считать ее самостоятельным разделом сонохимии, по мнению авторов, должны быть следующими.

Во-первых, это применение сонохимической обработки преимущественно в отношении воды и водных растворов пищевых электролитов типа поваренной соли и большая осторожность в случаях воздействия кавитации на растворы полиэлектролитов и биополимеров самого пищевого сырья, результаты которого должно тщательно исследоваться в каждом конкретном случае.

Во-вторых, это минимизация всеми доступными средствами химических изменений в обрабатываемой среде, которые могут повлечь за собой продукты пиролиза парогазовой смеси, образующиеся внутри кавитационных пузырьков при их сжатии.

В-третьих, это использование при разработке промышленных сонохимических аппаратов теории физического подобия кавитационных процессов, позволяющей избавиться от трудоемких и затратных этапов натурного макетирования и выполнять их инженерные расчеты, опираясь на результаты исследований и оптимизации того или иного процесса в малогабаритном лабораторном реакторе [25].

Такой подход делает перспективу использования сонотехнологий и кавитационных реакторов в пищевой промышленности реальной даже при существующей пока осторожной оценке их рентабельности и безопасности.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Wang L. C. Soybean protein agglomeration: promotion by ultrasonic treatment // J. of Agricultural and Food Chemistry, vol. 29 (1), 1981.
2. Furukawa T., Ohta S. Ultrasonic-induced modification of flow properties of soy protein dispersion // Agricultural and Biological Chemistry., vol. 47, 4, 1983.
3. Hawkes J. J. *et al.* Ultrasonic deposition of cells on a surface // Biosensors and Bioelectronics, vol. 19, 9, 2004.
4. Рогов И. А., Шестаков С. Д. Надтепловое изменение термодинамического равновесия воды и водных растворов: Заблуждения и реальность // Хранение и переработка сельхозсырья, 4, 2004; 10, 2004.
5. WO 2007111524 / Biopolymer hydrating method, 2007.
6. Mawson R., Knoerzer K. A brief history of the application of ultrasonics in food processing // 19<sup>th</sup> ICA Congress, Madrid, 2007.
7. Шестаков С.Д. Энергетическое состояние воды и ее связываемость биополимерами пищевого сырья // Хранение и переработка сельхозсырья, 4, 2003.
8. Jinesh K. B., Frenken J. W. M. Experimental evidence for ice formation at room temperature // Physical Review Letters, 101, 2008, 036101.
9. Бергман Л. Ультразвук и его применение в науке и технике. М: ИИЛ, 1956.

10. Шестаков С. Д. Основы технологии кавитационной дезинтеграции. Теория кавитационного реактора. М.: ЕВА-пресс, 2001.
11. Протокол испытаний № 6/177 от 11.05.2010 г. НИИ ЭЧ и ГОС им. А.Н. Сысина РАМН / Аттестат аккредитации Департамента госсанэпиднадзора МЗ РФ ГСЭН.RU.ЦОА.234 № РОСС RU.0001.511603.
12. Красуля О. Н. и др. Процессы и аппараты пищевой сонотехнологии для мясной промышленности // Мясная индустрия, 7, 2009.
13. Шестаков С. Д. Управление гидратацией биополимеров пищевых сред // в кн. Теоретические основы пищевых технологий.-М: КолосС, 2009
14. Piyasena P., Mohareb E. and McKellar R. C. Inactivation of microbes using ultrasound // Int. journal of food microbiology, vol. 87, 3, 2003.
15. Физика и техника мощного ультразвука / под ред. Л. Д. Розенберга.- М: Наука, 1968
16. Flannigan D. and Suslik K. Plasma formation and temperature measurement during single-bubble cavitation // Letters to Nature, 434, 2005.
17. Dezhkunov N. V. et al. Enhancement of sonoluminescence emission from a multibubble cavitation zone// Ultrasonics Sonochemistry, 7, 2000
18. Шестаков С. Д. Исследование возможности непараметрического усиления многопузырьковой кавитации // Прикладная физика, 6, 2008
19. Шестаков С. Д. О распределении плотности потенциальной энергии многопузырьковой кавитации относительно порождающей ее гармонической волны // Труды XVI сессии Российского акустического общества, Т.1.- М.: ГЕОС, 2005.
20. Akimov I. Using Ultrasonics in meat curing // Meat processing global, May/June, 2005.
21. Шленская Т. В. и др. Кавитационный реактор как средство сонохимических исследований и технологий в пищевой промышленности // «Инфо 2008»: Материалы науч.-техн. конф.- Сочи: 2008.
22. Патент РФ (ПМ) 44461 / Соколов В.Б., Сучков В.Н., Подхомутов Н.В. и др., 2005
23. Черемных Е. Г., Симбирева Е. И. Инфузории пробуют пищу // Химия и жизнь, 1, 2009.
24. Красуля О. Н. и др. Исследование возможности применения сонотехнологий в производстве молочных напитков из восстановленного сырья // Молочная река, 3, 2009.
25. Большаков О.В. и др. Кавитационный реактор как средство сонохимических исследований и технологий в пищевой промышленности // Хранение и переработка сельхозсырья, 2, 2010.