Электронный журнал «Техническая акустика»
http://www.ejta.org
2013, 7

Ультразвуковая обработка молочных систем для улучшения их свойств

С. Д. Шестаков[1], О. Н. Красуля[1], Р. Ринк[2], М. Ашоккумар[3]

[1] *Московский государственный университет технологий и управления, Россия, 109004, Москва, Земляной вал, 73, e-mail: sdsh@mail.ru*
[2] *Oil Tech Production OY, Эстония, 11913, Tallinn, Kressi Tee, 34 A, , e-mail: info@oiltech-nordic.eu*
Институт химии, Мельбурнский университет, VIC 3010, Австралия, e-mail: masho@unimelb.edu.au

Получена 01.08.2013, опубликована 04.09.2013

В статье описаны результаты последних исследований в области пищевой сонохимии молочных продуктов, проведенных в университетах Австралии, России и Эстонии. Работа относится к области техники и технологий приготовления составных молочных смесей из натурального молока, растительных жиров и сухих молочных продуктов с помощью кавитационной обработки используемой воды. Она посвящена получению гомогенного молочного полупродукта, из которого в дальнейшем производят такие молочные продукты, как творог или сыр, где основная часть воды отделяется в составе сывороток. Показано, что сонохимическая водоподготовка оказывает положительное действие на весь процесс и его конечный результат.

Ключевые слова: сонохимия, водоподготовка, молочный полупродукт.

ВВЕДЕНИЕ

Молочная промышленность является одной из ведущих в пищевой промышленности по использованию искусственной гидратации, так как в ней больше всего держат молоко в сухом виде и восстанавливают его в случае необходимости водой. Даже, несмотря на то, что вода во многих продуктах из молока удаляется в процессе приготовления пищи в виде сыворотки, но она имеет важное влияние на качество готовой продукции. Вода в молоке, а также в составе жидкостей, которые производит живой организм, обладает особыми свойствами. Прежде чем попасть в них вода проходит через биологические мембраны, распадается на отдельные молекулы, участвует в синтезе белка и повышает гидрофильность аминокислот. Вода, используемая в восстановлении сухих молочных ингредиентов, может быть близка к состоянию, в котором она находится в натуральном молоке, когда энергия ее связи с белком является максимальной. Сама же гидратация, как любая обратимая химическая реакция, в соответствии с законом Ле-Шателье-Брауна идет более интенсивно в энергетически выгодных для нее условиях. Так как гидратация — экзотермический процесс, это происходит, когда гидратная оболочка белка строится из отдельных молекул воды, не связанных между собой до начала реакции [1].

1. ОБЗОР ТЕХНИЧЕСКОЙ И ПАТЕНТНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Применение кавитации при переработке молока известно. Например, для этого применяется гидродинамическая кавитация в аппаратах роторно-пульсационого типа для пастеризации и гомогенизации молока. Специалисты из университета Мексики разработали кавитационный метод обеззараживания молока, который не требует его нагрева, но также может заменить пастеризацию.

Многие инициируемые ультразвуком полезные реакции в среде молока, базируются на механизмах изменения воздействия на надмолекулярную структуру биополимеров [2]. Тогда как образующиеся в результате пиролиза парогазовой смеси в кавитационных пузырьках свободные радикалы, а также синтезируемые и диффундирующие в жидкость перекисные соединения в составе пищевого продукта нежелательны. Это установлено ранее авторами [3, 4].

Также в Институте химической физики РАН им. Н. Н. Семёнова были выполнены измерения часто используемой теперь в исследованиях состояния влаги в пищевых средах протонной магнитной релаксации в дистиллированной воде, подвергнутой сонохимической обработке в кавитационном реакторе. Они показали, что спин-спиновая релаксация с характеристическим временем T_2 приобретает после сонохимической обработки двухкомпонентный характер. Двухкомпонентный спад отчетливо наблюдается в течение 2–3 часов, что говорит о появлении в воде фазы с сильно отличающейся молекулярной подвижностью, которая существует в течение ограниченного времени. Именно в течение периода релаксации термодинамически неравновесного состояния, полученного от воздействия кавитации, вода и обладает аномальной растворяющей способностью и в этот период она асимптотически возвращается к равновесию. При этом создаются такие плотные и прочные гидратные оболочки, которые способны повышать терморезистентность растворенных в ней белков [3].

Гомогенизация молока (диспергирование крупных жировых шариков) при кавитационном воздействии происходит за счет селективности. Частицы жира разных размеров деформируются импульсами давления не одинаково, что в первую очередь приводит к разрушению более крупных. В процессе диспергирования на увеличивающейся поверхности жира возникает дефицит веществ, которые стабилизируют эмульсию молока: белков, ди- и моноглицеридов жирных кислот. Если белки могут перейти на поверхность жира из коллоидной фазы, хотя и нарушая при этом равновесие всей системы, то ди- и моноглицеридам в сбалансированной дисперсной системе цельного молока взяться неоткуда.

Установлено, что на частотах промышленных излучателей ультразвука порог кавитации, приводящей к локальному гидролизу молочного жира, преодолевается при амплитуде звукового давления приблизительно в 3 раза превышающей гидростатическое давление [4]. Но образующиеся в результате гидролиза еще и жирнокислотные остатки (ацилы) снижают стабильность получаемой смеси. В этой работе были проведены исследования молочных смесей, синтезированных в кавитационном реакторе в условиях отсутствия гидролиза жира. Обработка

производилась в режиме гидролиза жира (контроль) и в режиме дезинтеграции структуры белка сухого обезжиренного молока (опыт). Относительная седиментационная устойчивость образцов измерялась фотометрическим методом. Для этого у проб каждого из образцов, взятых из нижней и верхней части объема мерного стакана после отстаивания были измерены значения оптических коэффициентов пропускания в зеленой области спектра и вычислено их отношение. Оказалось, что у смесей, приготовленных в режиме гидролиза жира, оптическая плотность в целом выше, так как у них выше получаемая дисперсность. Но расслоение приготовленных без гидролиза проб меньше, так как в них исключено влияние на стабильность повышенной кислотности среды.

Используется для гомогенизации, том числе, и молока с помощью ультразвука устройство по патенту CA 2111802. В нем невозможно управление соотношением гидростатического и среднего звукового давления, поскольку зазор, в котором протекает процесс, очень мал. Но из-за этого затраты энергии на создание кавитации должны быть велики. Гомогенизация молока по [5] включает обработку его путем рециркуляции при температуре до +85°C относительно акустического излучателя, образующего кавитацию. Но нагрев молока является недостатком такой гомогенизации, поскольку, хотя кавитационный порог в жидкостях при увеличении температуры снижается, но это сопровождается снижением энергии самой кавитации [6]. Это уменьшает образование в молоке при кавитации веществ двойственной растворимости, которые стабилизируют эмульсию молока. Обработка молока в роторно-пульсационном устройстве используется для гомогенизации [7]. В таком устройстве в результате градиентов давления в молоке возникает кавитация, которая дробит и делает однородной по размерам частиц жировую фазу молока. При увеличении площади поверхности жировой фазы в процессе гомогенизации на поверхности частиц жира возникает дефицит оболочечных веществ, стабилизирующих эмульсию молока. Это в последствии может приводить к обратному процессу — коалесценции жира. Значит и полученная молочная смесь также не будет стабильной. Для повышения стабильности эмульсии молока на границе между жировой фазой и водной средой, увеличивающейся в процессе гомогенизации, иногда искусственно создают и разделительную белковую оболочку [4]. Для этого в молоко перед воздействием акустической кавитации добавляют молочные белки в количестве пропорциональном ожидаемому увеличению удельной поверхности жировой фазы. Поэтому смесь получается обладающей повышенным содержанием белка. Но сам белок остается недостаточно подготовленным к гидратации, поскольку для дезинтеграции его структуры более важна кинетическая составляющая энергии кавитации. При акустической же кавитации соотношение энергий имеет преимущество в пользу потенциальной составляющей [8].

В большинстве известных способов гидратации биополимеров энергоемкость кавитационной обработки прямо не установлена. Например, в [9], где воду или водный раствор перед смешиванием с биомассой подвергают обработке ультразвуковой кавитацией, задан только нижний предел отношения интенсивности ультразвука к

квадрату гидростатического давления, который определяет только требуемую мощность. Время же воздействия кавитации, то есть количество энергии для обеспечения сонохимических преобразований в воде остается произвольным. В патентной заявке WO 2007111524 кавитацию вызывают, излучая ультразвук с амплитудой звукового давления не меньшей 5,5 значений статического давления в кавитационном реакторе. Необходимую для разрушения структуры воды энергию задают здесь через максимальную производительность процесса равную 450 объемов реактора в час. Но продолжительность кавитационной обработки воды здесь установлена путем исследования зависимости динамической вязкости воды в термостатических условиях от времени кавитационного воздействия. При этом полагалось, что вязкость воды определяется соотношением объемов ее структурированной и неструктурированной составляющих и подчиняется уравнению Эйнштейна-Смолуховского [10]. Однако исследования, выполненные в Лейденском университете [11], заставляют предположить, что основанное на этой гипотезе значение производительности процесса занижено. На практике это может привести к излишним затратам энергии.

Вообще надтепловой механизм передачи энергии в процессах сонохимии делает их более чем на порядок экономичнее термических. Можно сравнить, например, пастеризацию, когда всю содержащую микробы массу жидкости нагревают до температуры +70°С и выше, выдерживают при ней определенное время 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.

2. ВЫДВИНУТЫЕ ГИПОТЕЗЫ

Перед авторами работы стояла задача найти сонохимический способ получения гомогенных высокобелковых стабильных молочных смесей без излишних затрат акустической энергии.

Известно, что кавитация при определенном уровне потенциальной энергии на определенное время выводит воду из состояния термодинамического равновесия. Вода на время релаксации этого неравновесного состояния приобретает аномально высокую гидратационную способность по отношению к белкам [12]. Плотные гидратные оболочки, образованные в результате гидратации у молекулярных групп аминокислот белка, препятствуют его термической денатурации [13]. Поэтому, образованные у включающих серу молекулярных групп молочного белка, они не будут допускать блокирования κ-казеина β-лактоглобулином при термическом воздействии во время дальнейшей пастеризации смеси, что позволит улучшить ее сычужную свертываемость.

Кроме того, восстановлению сухого молока способствует пониженная временная жесткость используемой воды. Кавитация же позволяет легко переводить растворимые бикарбонаты в нерастворимую карбонатную форму, эффективно снижая эту временную жесткость. Механизм реакций основан на разрушении импульсами давления от кавитации гидратных оболочек растворенных и существующих в виде

ионов бикарбонатов $Ca(HCO_3)_2$ и $Mg(HCO_3)_2$. То есть он основан на то же самом явлении, которое разрушает надмолекулярную структуру самой воды, и стимулирует переход этих солей жесткости в аморфную коллоидную форму $CaCO_3$, и $MgCO_3$ [14].

В естественных условиях в молоке белки образуют надмолекулярную структуру за счет диполь-дипольных взаимодействий между молекулами амонокислот. Эта структура может быть разрушена гидродинамической кавитацией в роторно-пульсационном аппарате, подготавливая аминокислоты к вступлению в реакцию гидратации. Высвобожденные полярные центры аминокислот активнее, чем с молекулярными ассоциатами воды, вступают во взаимодействие с диполями, которые представляют собой отдельные водные молекулы. Но для этого сама вода, также имеющая даже при достаточно высоких температурах собственную структуру, должна быть предварительно деструктурирована. Известно, что лучше всего для разрушения структуры воды, то есть подготовки ее к реакции гидратации подходит сонохимическая обработка в кавитационном реакторе [12]. Следовательно, для получения положительного результата, достаточно соединить входной патрубок механического смесителя сухого обезжиренного молока и воды с выходным патрубком такого реактора. Поскольку аномальные свойства воды сохраняются недолго, то в условиях непрерывного приготовления смеси в таком включающем кавитационный реактор устройстве возникает необходимость согласования скорости обработки всей смеси в роторно-пульсационном аппарате со скоростью сонохимической обработки воды в реакторе. Последний должен иметь заданную производительность, зависящую от затрачиваемой энергии. Но для ее определения нужно знать удельную (на единицу объема) энергию сонохимической обработки.

В монографии [15] описан факт наличия максимума у функции выхода пероксида водорода в результате сонолиза воды, который объясняется рассеянием акустической энергии на внутреннем трении в воде с образованием ослабляющего кавитацию тепла. Следовательно, и зависимость степени дезинтеграции структуры воды от затраченной энергии также должна иметь максимум. Поэтому диапазон удельных энергий сонохимической обработки может быть найден посредством практической оптимизации процесса. Этот диапазон будет являться общим для всей области предмета изобретения в соответствии с принципом подобия кавитационных процессов [8]. Ясно, что здесь имеется в виду акустическая энергия, поскольку существует несколько обладающих определенными коэффициентами полезного действия (КПД) способов преобразования электрической энергии в энергию упругих колебаний. В устройстве, по WO 2007111524 используется способ преобразования за счет обратного пьезоэффекта. Удельная производительность этого устройства равна 0,17 $м^3/КВт{\cdot}ч$. Использованный здесь для практической оптимизации реактор электрической мощностью 630 *Вт*, который работает от магнитострикционного преобразователя, имеет производительность около 2 $дм^3/мин$.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ПОДТВЕРЖДЕНИЕ ГИПОТЕЗ

Оптимизацию осуществляли с помощью такого реактора 1 в порционном режиме на стенде (рис. 1), состоящем из диспергатора 2, в качестве которого использовали лабораторный насос-эмульгатор, и смесителя 3, заполняемого перед каждым опытом цельным молоком на три четверти. Скорость подачи в смеситель воды поддерживали всегда неизменной. Для этого использовали стабилизатор 4, состоящий из коаксиально помещенных одна в другой емкостей и дросселя 5, установленного на соосно выходящем из них патрубке и отрегулированного на минимальный расход воды в эксперименте. Сухое обезжиренное молоко вводили, просто насыпая его в смеситель 3. Во внутреннюю емкость стабилизатора из расходного патрубка реактора через трехходовой кран 6 непрерывно подавали прошедшую сонохимическую обработку воду. Производительность регулировали посредством установленного на выходе реактора дросселя 7 и мерной емкости. Таким образом, реактор мог работать с любой заданной производительностью, а из стабилизатора в смеситель обработанная вода всегда подавалась с одинаковой скоростью. Излишек воды вытекал по заполнении внутренней емкости через сливной патрубок 8, установленный в дне внешней. В смесителе, заполняемом во время каждого опыта до сделанной в нем отметки уровня 9, для эффективного механического перемешивания был установлен импеллер 10. То есть, смеситель имел вид, используемой в промышленности пастеризационной либо заквасочной емкости.

Смеситель был включен в схему рециркуляции смеси через диспергатор с заданной дросселем 11 скоростью. Эксперимент проводили при комнатной температуре. Приготавливали пять образцов молочной смеси с разной производительностью реактора. Для этого с помощью дросселя 7 и мерной емкости предварительно устанавливали требуемую скорость слива воды из стабилизатора в смеситель. Затем при включенном реакторе и трехходовом кране 6, поставленном на сброс воды через сливной патрубок 12, устанавливали нужную производительность, используя мерную емкость. В смеситель заливали цельное молоко, добавляли в него сухое обезжиренное молоко в соответствии с WO 2007111524, включали импеллер, диспергатор и через 5 секунд переводили трехходовой кран в положение подачи обработанной воды в стабилизатор. По заполнении смесителя до отметки переключали кран 6 на сброс воды через сливной патрубок, прекращали ее подачу в реактор, отключали его, но продолжали перемешивание и диспергирование еще в течение 20 минут.

Вязкость полученных образцов измеряли в пробах отобранных из центральной части емкостей для хранения образцов после их отстаивания в течение трех суток при температуре +8°С ротационным вискозиметром. Результаты этих измерений относили к измеренной таким же образом вязкости цельного молока с добавлением такого же количества сухого обезжиренного молока и воды, не проходившей сонохимической обработки. Полученные зависимости относительной вязкости от скорости обработки приближали полиномом второго порядка методом наименьших квадратов. Точка, соответствующая производительности 2 *дм*^{3}/*мин*, лежащая на ветви параболы по другую сторону от максимума функции имела абсциссу 5 *дм*^{3}/*мин*. Внутри полученного

таким образом диапазона вязкость молока а, следовательно, и дисперсность его жировой фазы, больше чем у WO 2007111524. Ему соответствует диапазон удельных энергий обработки воды 5…9 *МДж/м*^{3}, который должен быть общим для кавитационных процессов вблизи синпериодичности и при более высоких амплитудах звукового давления [12, 15].

В работе [16], было показано, что величина эрозионной мощности (ΔP) кавитации зависит от статического давления p (рис. 2).

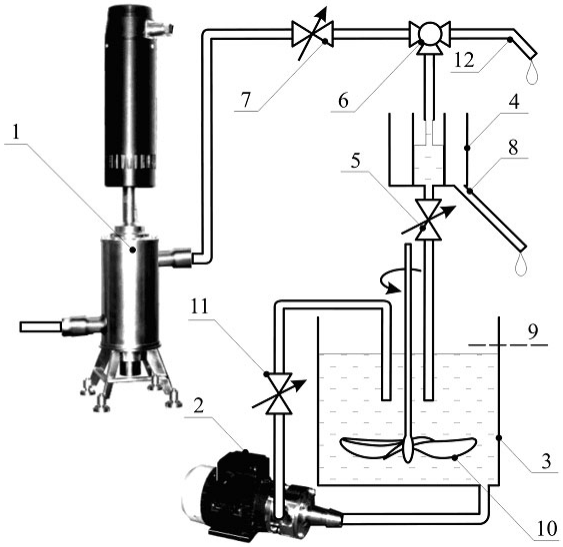

Рис. 1. Схема экспериментального стенда, на котором была осуществлена практическая оптимизация приготовления молочной смеси:
1 – кавитационный реактор;
2 – диспергатор; 3 – смеситель;
4 – стабилизатор; 5 – дроссель;
6 – трехходовой кран; 7 – дроссель;
8 – сливной патрубок; 9 – отметка уровня; 10 – импеллер;
11 – дроссель; 12 – сливной патрубок

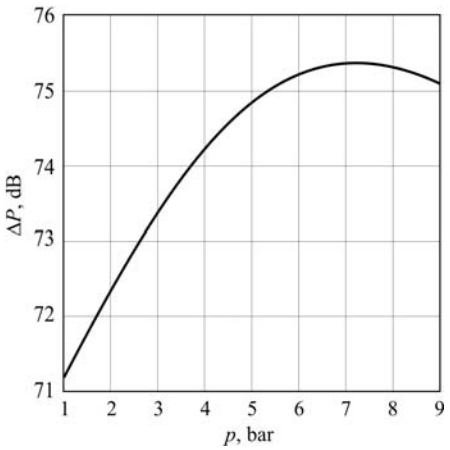

Рис. 2 (из [16]).

Зависимость эрозионной мощности кавитации ΔP в ротационном супрамолекулярном дезинтеграторе от статического давления в его камере p

Было обнаружено, что в роторе с n прямоугольными отверстиями в роторе и с N отверстиями в статоре, через которые течет поток обрабатываемой жидкости, общее количество отверстий должно удовлетворять условию: $Nn \geq \left\lfloor \frac{\pi R}{a + 0{,}75\delta} \right\rfloor^2$ где скобками $\lfloor\ \rfloor$ отмечена нижняя целая часть числа; a – ширина отверстий; R – внешний радиус ротора; δ – зазор между статором и ротором. Это позволяет достигнуть наибольшей степени кавитационной эрозии.

4. ВЫВОДЫ. ПРАКТИЧЕСКАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Эта разработка в промышленном масштабе может быть реализована (рис. 3) путем использования в качестве диспергатора роторного дезинтегратора (рис. 4), разработанного на родине одного из первых исследователей эффекта механической дезинтеграции доктора Й. Хинта [16], а в качестве сонохимического реактора, например, индустриального процессора UIP4000 (Германия) [17]. В соответствии с WO 2007111524 это требует добавления на один килограмм цельного молока 20…30 *г* сухого молочного белка. Если белок способен присоединять при гидратации до 40% воды по массе [1], то требуется добавление на это количество сухого молока еще и мономолекулярной воды. Это одна треть объема воды, который подвергали обработке кавитацией [10]. Белки, составляющие структурно-механический слой на границе жировой фазы, при этом будут в большей степени гидратированы, следовательно, будут обладать большей смачиваемостью и поверхностной активностью. Роторный дезинтегратор можно замкнуть в схему рециркуляции смеси через эту емкость, включив в нее насос. Выходящую из реактора обработанную воду можно подавать непосредственно в емкость. Дозирование этой воды и установку требуемой производительности реактора можно осуществлять насосом-дозатором.

Рис. 3. Вариант промышленного осуществления изобретения:
1 – ротационный диспергатор; 2 – сонохимический реактор с генератором 3; 4 – смесительная емкость; 5 – насос рециркуляции; 6 – насос-дозатор; 7 – приспособление для введения сухого молока; 8 – вход воды

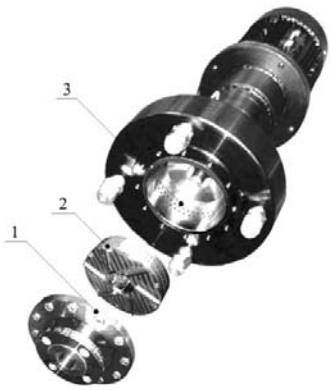

Рис. 4.

Ротационный аппарат компании *Oil Tech Production OY* из [7] со снятой уплотняющей крышкой рабочего объема 1 и ротором 2 изъятым из статора 3

ЛИТЕРАТУРА

1. Kuntz I. D. The physical properties of water bound to biomacromolecules // Water relations of foods / Ed. by R.B. Duckworth. – London: Academic Press, 1975.
2. Ashokkumar M. at al. The ultrasonic processing of dairy products // Dairy Science and Technology, 2010, V.90, pp. 147-168.
3. Шестаков С. Д., Красуля О. Н. Исследования и опыт применения сонохимических технологий в пищевой промышленности // Электронный журнал «Техническая акустика», http://www.ejta.org, 2010, 10.
4. Шестаков С. Д. Технологии кавитационной дезинтеграции в молочном производстве // Молочная промышленность, 9, 2007, С. 58-60
5. Глазнев Н. В. и др. Способ пастеризации и гомогенизации жидких пищевых продуктов и устройство для его реализации // Патент RU 2172107, 2001.
6. Knapp R., Daily J., Hammitt F. Cavitation. – New York: McGraw Book Company, 1970.
7. Волков Г. А. и др. Способ получения питьевого молока и линия для его производства // Патент RU 2222952, 2004.
8. Shestakov S., Babak V. Mathematical Model of the Spatial Distributing of Density of Erosive Power of Multibubble Cavitation // Applied Physics Research, V.4, 1, 2012, pp. 64-77.
9. Шестаков С. Д. Способ гидратации биополимеров и продукт из гидратированной биомассы // Патент 2331478, 2008.
10. Рогов И. А., Шестаков С. Д. Надтепловое изменение термодинамического равновесия воды и водных растворов: Заблуждения и реальность // Хранение и переработка сельхозсырья, 10, 2004, С. 9-13.
11. Jinesh K. B., Frenken J. W. M. Experimental evidence for ice formation at room temperature // Physical Review Letters, 2008, 101, 036101.
12. Шестаков С. Пищевая сонохимия: концепция, теоретические аспекты и практические приложения. – Саарбрюккен: LAMBERT Academic Publishing, 2012. 152 с.: ил.
13. Красуля О. Н. и др. Способ повышения терморезистентности биологически активных компонентов пищевого и лекарственного сырья растительного и животного происхождения // Патент RU 2444201, 2012.
14. Тихомирова Н. А. и др. Способ снижения временной жесткости воды в потоке и кавитационный реактор для его осуществления // Патент RU 2422371, 2011.
15. Шестаков С. Д. Основы технологии кавитационной дезинтеграции. – М.: ЕВА-пресс, 2001. 173 с.: ил.
16. Ashokkumar M. at al. A New Look at Cavitation and the Applications of Its Liquid-Phase Effects in the Processing of Food and Fuel // Applied Physics Research, V.4, 1, 2012, pp. 19-29.
17. Zisu B. et al. Ultrasonic processing of dairy systems in large scale reactors // Ultrasonics Sonochemistry, 17, 2010, pp. 1075-1081.