

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ**

Հայաստանի քիմիական հանդես 64, 1 3, 2011 Химический журнал Армении

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 637.344: 66. 064

КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА МОЛОЧНОЙ СЫВОРОТКИ

**А. Е. АГАДЖАНЫН, А. О. ЦАТУРЯН, Г. Ж. ОГАНЕСЯН,
К. И. ЕГЯН и А. С. САГИЯН**

Научно-производственный центр “Армбиотехнология”
НАН Республики Армения
Армения, 0056, Ереван, ул. Гюрджяна, 14
Факс: (374-10) 654183
E-mail: am-biotech@yahoo.com

Поступило 27 X 2010

Исследованы процессы предварительной обработки и обессоливания молочной сыворотки электромембранным способом и определены оптимальные параметры осуществления процессов. Сняты кривые изменения концентрации неорганических ионов в сыворотке в процессе обессоливания в зависимости от степени деминерализации. Показана возможность получения лактулозы в одном цикле с одновременной щелочной обработкой и обессоливанием молочной сыворотки электромембранным способом. На основании полученных данных разработан эффективный способ получения из молочной сыворотки белкового концентрата, лактозы и ее изомера – лактулозы.

Рис. 5, библи. ссылок 24.

Молочная сыворотка и ее компоненты являются ценнейшим сельскохозяйственным сырьем для переработки в пищевые продукты, полуфабрикаты и кормовые средства. В натуральном виде сыворотка не пригодна для непосредственного употребления в качестве пищевого продукта вследствие высокого содержания в ней солевых элементов (до 0,6-0,8%) [1]. Однако она является богатым источником протеинов, витаминов, минеральных компонентов и лактозы, из которой можно получить лактулозу.

Лактулоза является естественным сильным бифидогенным фактором активации роста бифидобактерий в кишечнике ребенка и взрослого человека. Полезные свойства лактулозы широко используются в производстве продуктов детского и диетического питания, а также в медицине. В литературе опубликовано много работ о способах получе-

ния лактозы и ее изомера – лактулозы [2,3]. Однако при использовании указанных способов полученные продукты содержат минеральные соли, что ограничивает сферу их применения [4].

Получение лактулозы из чистой лактозы или молочной сыворотки осуществляется внутримолекулярной перегруппировкой лактозы в щелочной среде. Во время изомеризации остаток глюкозы в молекуле лактозы трансформируется во фруктозу, что приводит к образованию лактулозы [5].

Известен способ получения сиропа лактулозы, включающий подщелачивание лактозосодержащего раствора в трехкамерном электродиализаторе [6]. Способ является недостаточно эффективным из-за низкой скорости образования гидроксильных ионов в электродиализаторе, что приводит к необходимости добавления щелочи для ускорения процесса изомеризации и поддержания оптимального значения pH раствора лактозы.

Способ получения кристаллической лактулозы описан в работе [7]. Согласно этому методу, водный раствор лактулозы, содержащей приблизительно столько же лактозы, упаривают до достижения концентрации сухих веществ до 70%. Затем раствор охлаждают до 13°C, в качестве затравки добавляют кристаллическую лактулозу и выдерживают при этой температуре 24 ч. После этого смесь нагревают до 35-40°C и отфильтровывают. В результате получается кристаллическая масса с содержанием в нем 54,5% основного вещества.

В биотехнологических производствах растворы биологически активных веществ обычно подвергают обессоливанию различными способами: ионным обменом, электродиализом, нанофильтрацией или обратным осмосом. Выбор способа обессоливания зависит от состава раствора.

Применение ионообменной хроматографии для деминерализации молочной сыворотки обеспечивает полное удаление минеральных компонентов [8,9]. Несмотря на то, что указанный метод экономичен и конструктивно прост, в течение обессоливания сыворотки происходит необратимая сорбция белков на ионообменниках. Адсорбированные белки блокируют поверхность смол, и при продолжительной эксплуатации ионный обмен прекращается. Для устранения этого часто перед ионным обменом белковые компоненты сыворотки отделяют центрифугированием, ультра- или нанофильтрацией [9]. Однако основным недостатком ионообменной технологии является необходимость регенерации ионообменных смол после исчерпания их обменной емкости. В связи с нестехиометричностью ионного обмена для регенерации используют многократный избыток кислот и щелочей, что в итоге приводит к сбросу в сточные воды значительно большей массы в основном неорганических веществ, чем масса извлекаемых целевых продуктов. Поэтому использование ионного обмена для этих целей экономически нецелесообразно.

Для деминерализации молочной сыворотки используется также электродиализная технология, которая по сравнению с ионообменной имеет ряд преимуществ [8-10]. Однако при обессоливании сыворотки с использованием катионо- и анионообменных мембран сталкиваются с двумя препятствиями, обусловленными засорением мембран малорастворимыми кальциевыми солями и отложением на поверхности анионообмен-

ных мембран белковых фракций [1]. Для предотвращения этих явлений перед электродиализом вышеуказанные компоненты удаляют из сыворотки с использованием метода ультра- или нанофильтрации [9]. С экономической точки зрения электродиализ оправдывает себя только при уровне деминерализации сыворотки на 70 %. При уровне деминерализации на 90 % и более обессоливание сыворотки эффективнее осуществлять другими способами, например, с помощью ионообменных смол.

Установлено, что при обессоливании натуральной (недеминерализованной) сыворотки производственные затраты выше, чем при обессоливании сгущенной сыворотки [9].

Целью представленной работы является разработка более эффективных способов получения белкового концентрата, лактозы и лактулозы из молочной сыворотки.

Экспериментальная часть

Отделение осадка и взвеси из творожной (или подсырной) молочной сыворотки осуществляли методом центрифугирования (4000 об/мин, 15 мин, при факторе разделения 1480).

Ультрафильтрацию полученного фугата проводили пропусканием его через разделительный ультрафильтрационный аппарат с полыми волокнами “AP-02M” периодического действия (РФ). Рабочая смесь циркулировала по замкнутому контуру со скоростью циркуляции 190-230 см³/мин.

Эксперименты по обессоливанию пермеата сыворотки проводили в изготовленном нами прямоточном циркуляционном многокамерном аппарате с межмембранным расстоянием 3 мм. Камеры электродиализатора были разделены катионообменной мембраной МК-40 и анионообменной мембраной МА-40 (РФ). Рабочая площадь каждой из мембран составляла 53 см².

Для определения величины предельной плотности тока по методу Cowan и Brown [11] на концах ионообменных мембран помещали два платиновых провода для измерения внутреннего потенциала (U_i), и через мембраны, отключая электроды, напряжение увеличивали определенными шагами и наблюдали за соответствующими значениями силы тока (J). Расчет сопротивления мембраны (R_m) проводили соотношением $R_m = U_i / J$ и составляли диаграммы на координатах сопротивления и обратного значения силы тока ($1/J$) [9]. На графике получали данные в виде двух прямых линий, точка пересечения которых соответствовала 1,05 А⁻¹. Отношение значения $1/1,05 = 0,952$ А к эффективной поверхности мембран (53 см²) дает предельную плотность тока, которая составляла ~18 мА/см².

Обессоливание и щелочную обработку сыворотки проводили в четырехкамерном электродиализаторе при постоянной величине предельной плотности тока.

Объем циркулируемых растворов – 500-700 см³, линейная скорость потока жидкости через камеры – 6,5 см/с. Скорость подачи жидкости регулировали с использованием перистальтических насосов типа “Masterflex” (США).

Содержание катионов металлов в растворе определяли атомно-абсорбционным методом на приборе "AAS-1" (Германия), анионов – титрованием, а также ионообменным хроматографическим методом [12]. Содержание лактулозы в растворе рассчитывали косвенным путем, измеряя содержание глюкозы в исходной сыворотке и полученном продукте [13,14]. Молочную кислоту определяли качественно, колориметрическим методом с *p*-оксидифенилом и энзиматическим методом с использованием фермента лактатдегидрогеназы[15].

Качественное определение лимонной кислоты и ее соли проводили после перевода их в пентабромацетон, его экстракцией хлороформом с последующим определением оптической плотности экстракта при длине волны 245 *нм* [16].

Цветность раствора определяли фотометрическим методом [17]. Вакуум-выпаривание растворов проводили при остаточном давлении 0,08-0,1 *МПа* и температуре 55-60°C. Электропроводность сыворотки в процессе электромембранной деминерализации измеряли кондуктометром "ОК 102/1" (Венгрия). Содержание сухих веществ (СВ) в растворе определяли рефрактометрическим методом на рефрактометре "RL-10" (Польша).

Результаты и их обсуждение

Обессоливание сыворотки электромембранным способом с целью получения лактозы осуществляли в трехкамерном электродиализаторе, а одновременное обессоливание и щелочную обработку сыворотки для получения лактулозы – в четырехкамерном электродиализаторе.

На рис. 1 представлены результаты обессоливания упаренной до сухих веществ (СВ)- 10,5% подсырной сыворотки в трехкамерном электродиализаторе, средняя камера которого отделена от соседних анионообменной и катионообменной мембранами.

В первом приближении, как принято в научной литературе [9,18], критерием обессоливания на электродиализаторе может служить характеристика изменения тока и электропроводности. Как видно из рис.1 (кр.3), исходя из данных по электропроводности за короткий срок времени (приблизительно 40 *мин*) сыворотку удалось обессолить до ~65%.

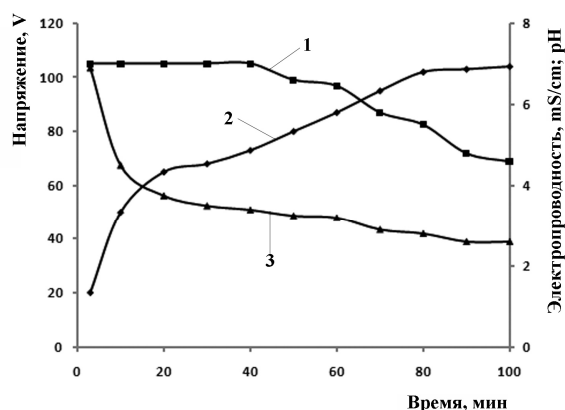


Рис. 1. Кинетика обессоливания упаренной подсырной сыворотки в трехкамерном электродиализаторе: 1 – pH сыворотки, 2 – напряжение в цепи, 3 – электропроводность сыворотки.

Так как современные анионообменные мембраны не обладают абсолютной способностью к ограничению диффузии подвижных протонов [19], то в процессе электродиализа после 40 мин часть H^+ -ионов из анодной камеры диффундирует в среднюю, что в конце процесса обессоливания приводит к снижению pH сыворотки от 7,0 до 4,5 (рис. 1, кр.1), а электропроводность существенно не меняется.

Из литературы известно [20], что при обессоливании молочной сыворотки электромембранным способом с увеличением плотности тока из-за конверсии лактозы в молочную кислоту происходит линейное уменьшение величины pH сыворотки по уравнению:

$$pH = 4,5 - 0,2 i,$$

где 4,5 – значение pH натуральной исходной сыворотки. В наших экспериментах pH исходной сыворотки при обессоливании электромембранным способом составляет 7,0. Исходя из данного уравнения очевидно, что выбранная величина предельной плотности тока (i) является оптимальной (18 мА/см^2), т. к. уменьшение значения i ниже этой величины приводит к снижению pH сыворотки, а повышение i выше этой величины – к протеканию побочных процессов в электродных камерах. Из того же рис. 1 видно, что после ~40 мин от начала обессоливания процесс необходимо остановить, т. к. дальнейшее продолжение процесса существенно не влияет на показатели электропроводности. В процессе обессоливания, вследствие снижения минерализованности раствора, происходит уменьшение величины предельной плотности тока, поэтому для сохранения ее на постоянном уровне приходится поднимать напряжение в цепи и в конце процесса оно доходит до 108 В (рис. 1, кр.2).

Результаты изучения изменения концентрации неорганических ионов в сыворотке при ее деминерализации в зависимости от степени обессоливания представлены на рис. 2.

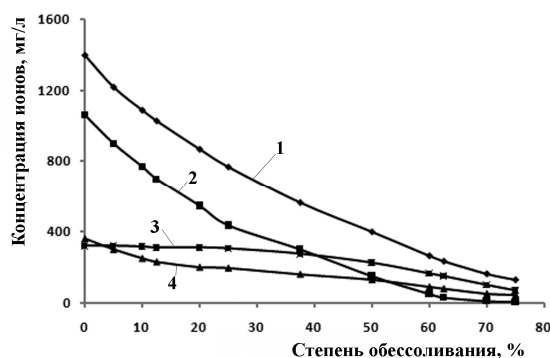


Рис. 2. Изменение концентрации ионов в сыворотке в процессе обессоливания в зависимости от уровня деминерализации: 1 – K⁺, 2 – Cl⁻, 3 – Ca²⁺, 4 – Na⁺.

Из рис. 2 видно, что при обессоливании сыворотки электромембранным способом диффундирование различных ионов в соседние камеры происходит с неодинаковой скоростью. В начальный период обессоливания удаляются в основном одновалентные ионы натрия, калия, хлора, обладающие большей подвижностью и наиболее сильно влияющие на вкусовые качества сыворотки. Затем по мере обессоливания начинают удаляться ионы кальция. Установлено, что перенос двухвалентных ионов в соседнюю камеру происходит после удаления ~65-75% одновалентных ионов из сыворотки. Технологически предпочтительно обессоливание сыворотки проводить до 55-60% степени.

В работе [1] указано, что при обессоливании молочной сыворотки электромембранным способом диффундирование молочной кислоты из дилуатной камеры в соседние происходит с той же скоростью, с какой диффундирование одновалентных ионов.

Таким образом, исходя из полученных данных (кратковременность процесса электродиализа при небольших энергетических затратах, а также достижение необходимой степени обессоливания) можно сделать заключение об эффективности выбранного способа обработки сыворотки.

Нами впервые [21] изучен процесс обессоливания и одновременной щелочной обработки (без добавления щелочи извне) упаренной творожной сыворотки в четырехкамерном электродиализаторе, расположение ионообменных мембран которого представлено на рис. 3. Параллельно обессоливанию сыворотки в первой и третьей камерах, в первой камере происходит ее щелочная обработка, т. к. в первой камере происходит электролиз воды, в результате чего образуются гидроксильные ионы.

В электродиализаторе с представленной схемой расположения ионообменных мембран удастся диффундирование протонов в камеру целевого продукта довести до минимума, что позволяет проводить процесс обессоливания сыворотки и ее щелочную обработку практически без использования химических реагентов.

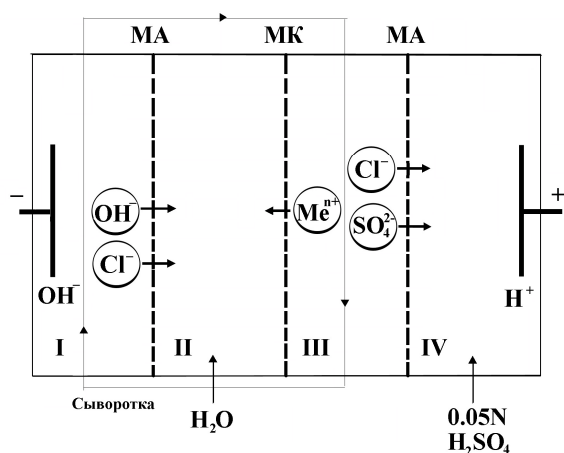


Рис. 3. Схема расположения мембран в четырехкамерном электродиализаторе в процессе обессоливания и щелочной обработки сыровотки.

Результаты обессоливания и щелочной обработки творожной сыровотки, предварительно упаренной до содержания СВ-10,3%, в четырехкамерном электродиализаторе представлены на рис. 4.

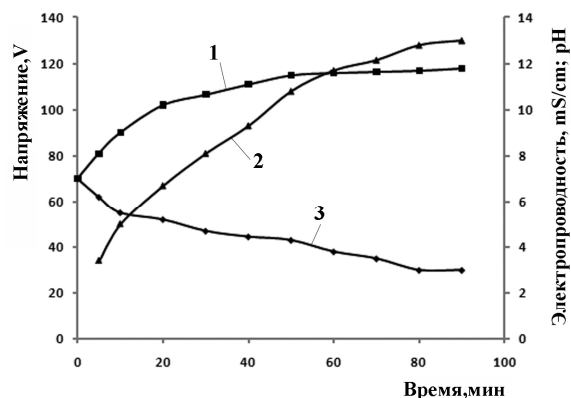


Рис. 4. Кинетика обессоливания и щелочной обработки упаренной творожной сыровотки в четырехкамерном электродиализаторе: 1 – pH сыровотки, 2 – напряжение в цепи, 3 – электропроводность сыровотки.

Из рис. 4 видно, что параллельно обессоливанию сыровотки электропроводность снижается от 7,0 до 3,0 *ms* (кр.3). Сравнительно слабое снижение электропроводности сыровотки обусловлено тем, что вместе с обессоливанием, вследствие диффундирования диссоциированных ионов из первой и третьей камер в соседние вторую и четвертую, а также в результате электролиза воды в катодной камере, где одновременно происходит образование OH^- ионов, происходит постепенное увеличение pH сыровотки до значения 12. Так как при обессоливании происходит понижение электропроводности, то для сохранения плотности тока на предельном уровне приходится повышать напряжение в цепи до 130 В (рис. 4, кр. 2). В конце процесса степень обессоливания творожной молочной сыровотки составляет 60-65%.

Исходя из данных, полученных при применении двух типов электродиализаторов для обессоливания сыворотки с целью получения лактозы и лактулозы, а также белкового концентрата и казеиновой пыли, разработана эффективная технологическая схема комплексной переработки молочной сыворотки, которая состоит из следующих этапов.

1. Процесс извлечения казеиновой пыли и жира. В творожной и подсырной сыворотках содержится до 0,5% взвешенных белковых частиц (казеиновая пыль) и до 0,4% жира. Литературные данные [22], а также проведенные нами эксперименты свидетельствуют о том, что наиболее доступным способом извлечения этих частиц является центрифугирование сыворотки при 4000 *об/мин* (фактор разделения 1480) в течение 15 *мин*.

2. Извлечение сывороточных белков. Извлечение белков из супернатанта, полученного после центрифугирования сыворотки, осуществляли коагуляционным способом. Исследования показали, что для коагуляции белков из творожной или подсырной сыворотки необходимо повышение pH от 3,6-4,0 до 6,8-7,0. После этого для разрушения сольватной оболочки белковых гранул раствор подвергали термической обработке при 65-68°C в течение 10 *мин*. Затем суспензию охладил до 18-20°C, центрифугировали, образовавшуюся белковую фракцию отделили от прозрачного супернатанта и высушили при 55-60°C продувкой горячего воздуха. Содержание белка в высушенном продукте составляло 30-37%. Остальными компонентами сухого продукта были лактоза, лактат и цитрат натрия, остаточная казеиновая пыль и т. д., которые имеют большую пищевую ценность. Полученный продукт можно использовать в пищевой промышленности, в частности, в производстве кондитерских изделий, продуктов для питания спортсменов, десертов и мороженого, пищевых добавок, молочных продуктов, продуктов детского питания и т.д. [23,24].

3. Получение лактозы. Для освобождения от высокомолекулярных компонентов и остаточных взвесей супернатант, содержащий до 5% лактозы, подвергали ультрафильтрации. Солевой состав полученного пермеата составлял 0,15-0,18 *г-экв/л*. Пермеат обессоливали электромембранным способом в трехкамерном электродиализаторе по вышеописанной схеме, при плотности тока 18 *мА/см²* и скорости потока жидкости через камеру 6,5 *см/с*. Солевой состав пермеата сыворотки после обессоливания составляет 0,05-0,06 *г-экв/л*. В этих условиях степень обессоливания сыворотки составила 60-63%. Для получения лактозы из обессоленной сыворотки раствор подвергали вакуум-упариванию до содержания СВ 65-67%, и затем методом изогидрической кристаллизации выделяли кристаллы лактозы. Полученные кристаллы подвергали перекристаллизации и после сушки получали чистые кристаллы лактозы.

4. Получение лактулозы. Изомеризацию сывороточной лактозы в лактулозу осуществляли следующим образом. По вышеописанной схеме (рис. 3) пермеат сыворотки в четырехкамерном электродиализаторе электромембранным способом одновременно подвергали и обессоливанию, и щелочной обработке. Далее обессоленный до ~60% пермеат сыворотки (pH 11,6-11,8) подвергали термической обработке при 65°C в течение 20 *мин*. В результате этого происходила изомеризация лактозы и превращение ее в лактулозу [3]. Вследствие того, что в щелочной среде при 65-70°C происходит образование кра-

сящих веществ и появляется запах, то для освобождения от них нейтрализованной кислой сывороткой ($>200^{\circ}\text{C}$) раствор лактулозы обесцвечивали с использованием активированного угля марки ОУ-В при $55-60^{\circ}\text{C}$ в течение 30 мин. Расход угля – 1,5-2,0% от количества раствора. Обесцвеченный фильтрат подвергали вакуум-упариванию до содержания СВ 60-65%, затем методом изогидрической кристаллизации из него выделяли остаточные неизомеризованные кристаллы лактозы. Далее фильтрат доупаривали до содержания СВ 70-75%. Содержание лактулозы в упаренном сиропе сыворотки составило 10,6%, остаточные белки сыворотки в щелочной среде подвергались гидролизу на 40-50%. Остальными компонентами являются остаточная лактоза, белок или продукты его гидролиза, лактат и цитрат-ионы, остаточные минеральные соли, а также небелковые азотистые соединения, витамины, гормоны, иммунные тела и другие соединения.

Так как по компонентному составу творожная и подсырная молочные сыворотки мало отличаются друг от друга, то разработанный технологический подход переработки молочной сыворотки можно применять для обоих типов сыворотки.

Технологическая схема комплексной переработки молочной сыворотки (получение казеиновой пыли, белкового концентрата, лактозы, лактулозы) представлена на рис. 5.

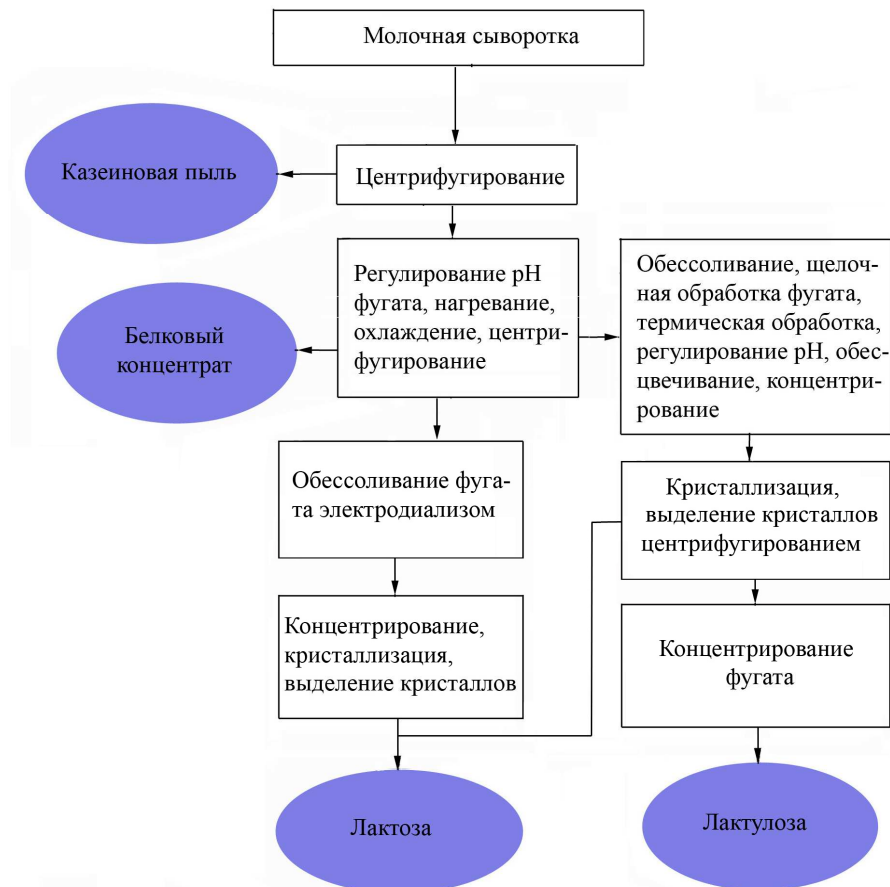


Рис. 5. Технологическая схема комплексной переработки молочной сыворотки.

Таким образом, нами изучен процесс обессоливания молочной сыворотки электро-мембранным способом, определены параметры осуществления процесса и выдан новый технологический подход по получению лактулозы из молочной сыворотки.

Полученные результаты легли в основу для разработки технологических подходов по получению из молочной сыворотки ряда биологически активных веществ, имеющих большую практическую ценность [21].

ԿԱԹԻ ՇԻՃՈՒԿԻ ԿՈՄՊԼԵՔՍԱՅԻՆ ՄՇԱԿՈՒՄԸ

**Ա. Ե. ԱՂԱՋԱՆՅԱՆ, Ա. Հ. ԾԱՏՈՒԹՅԱՆ, Գ. Ժ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ,
Կ. Ի. ԵՂՅԱՆ և Ա. Ս. ՍԱՂՅԱՆ**

Ուսումնասիրված է կաթի շիճուկի նախնական մշակումը ու էլեկտրաթաղանթային եղանակով աղազրկումը: Որոշվել են պրոցեսի իրականացման օպտիմալ տխնոլոգիական ցուցանիշները: Ներկայացված է աղազրկման պրոցեսում շիճուկում

պարունակվող անօրգանական աղերի իոնների կոնցենտրացիայի փոփոխության կախումը աղազրկման աստիճանից: Ցույց է տրված, որ էլեկտրաթաղանթային եղանակով կարելի է մեկ փուլով միաժամանակ իրականացնել շիճուկի թե հիմքով մշակումը, և թե աղազրկումը: Ստացված տվյալների հիման վրա մշակված է կաթի շիճուկից սպիտակուցային կոնցենտրատի, լակտոզի և լակտուլոզի ստացման արդյունավետ տեխնոլոգիական եղանակ:

COMPLEX TREATMENT OF WHEY

**A. E. AGHAJANYAN, A. O. TSATURYAN, G.Zh. HOVHANNISYAN,
K. I. EGHIYAN and A. S. SAGHYAN**

Scientific and Production Center "Armbiotechnology" NAS RA
14, Gyurjan Str., 0056, Yerevan, Armenia
e – mail: am – biotech@yahoo.com

The processes of preliminary treatment and electromembrane method for whey desalination were explored and optimal parameters of the process realization were determined. Curves of changes of inorganic ions concentration in whey in the desalination process depending on the degree of demineralization were plotted. The electromembrane method was shown to make possible to obtain lactulose in one cycle with simultaneous alkaline treatment and whey desalination.

Based on the obtained data, an efficient method for obtaining protein concentrate, lactose and its isomer-lactulose from whey has been elaborated.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Industrial processing with membranes / Editet by Pobert E. Lacey and Sidney Loeb, Toronto, 1972, p. 64.
- [2] Заявка России №98100019/13, 1998.
- [3] Патент России №2133778, 1999.
- [4] Патент России №2218798 C2, 7A23C21/00, 2003.
- [5] Хромцов А.Г., Синельникова Б.М., Евдокимов И.А. // Вестник СевКав. ГТУ, Серия Продовольствие, 2004, №1(7), с.20.
- [6] Патент России №2053306, 1996.
- [7] Патент Финляндии №92489, 1993.
- [8] Houldsworth D. W. // J. of the Society of Dairy Technology, 1980, v.33, p.45.
- [9] Greiter M., Novalin S., Wendland M, Kulbe K., Fischer J. // J. of Membrane Science, 2002, v. 210, p. 91.
- [10] US Patent №6270823, 2001.
- [11] Cowan D.A., Brown J.H. // Ind. Eng. Chem., 1959, v.51(12), p. 1445.
- [12] Лурье Ю.Ю., Рыбникова А.И. Химический анализ производственных сточных вод. М., Химия, 1974, с. 100.
- [13] Wilson, R., A.P.F. Turner // Biosens. Bioelectron, 1992, v. 7, p. 165.
- [14] ГОСТ Р51939-2002- Молоко. Метод определения лактулозы.
- [15] Практикум по биохимии/ под общей ред. Н.Л.Мешковой и С.Е.Северина, М., Изд. МГУ, 1979, с. 44.
- [16] Жаболевская Н.А., Агеев Л.М., Петрова Л.Ф. // Хлебопекарная и кондитерская промышленность, 1968, №5, с. 22.

- [17] *Харламова О.А.* Натуральные пищевые красители. Изд. Пищевой промышленности, 1979, с. 173.
- [18] *Храмцов А.Г., Дыкало Н.Я., Варданын Г.С., Панова Н.М.* // Известия вузов, Пищевая технология, 1988, №3, с. 49.
- [19] *Novalic S., Okwor J., Kulbe K.D.* // Desalination, 1996, v.105, p. 271.
- [20] *Полянский К.К., Шапошник В.А., Пономарев А.Н.* // Молочная промышленность, 2004, №10, с. 48.
- [21] Патент РА №2401, 2010.
- [22] *Храмцов А.Г.* Переработка и использование молочной сыворотки. Технологическая тетрадь. М., Госагропромиздат, 1989, 271 с.
- [23] *Храмцов А.Г., Рябцева С.А., Евдокимов И.А.* // Переработка молока, 2009, №5, с. 8.
- [24] *Bazinet L.* // J. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2005, v. 45, p. 307.