УДК 637.344

ПЕРЕТВОРЕННЯ КОМПОНЕНТІВ МОЛОЧНОЇ СИРОВАТКИ В ПРОЦЕСІ ЕЛЕКТРОІСКРОВОГО ОБРОБЛЕННЯ

О.В. Кочубей-Литвиненко, В.М. Іщенко, К.Г. Лопатько, В.В. Фоменко

Запропоновано напрями можливого перетворення складових молочної сироватки, зокрема лактози, при електроіскровому диспергуванні гранул металів магнію та мангану в її середовищі. Вивчено зміну фізико-хімічних показників досліджуваної сироватки. Наведено дифрактограми зразків молочної сироватки до та після оброблення.

Ключові слова: *молочна сироватка, лактоза, електроіскрове оброблення, магній, манган.*

ПРЕОБРАЗОВАНИЕ КОМПОНЕНТОВ МОЛОЧНОЙ СЫВОРОТКИ В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОИСКРОВОЙ ОБРАБОТКИ

О.В. Кочубей-Литвиненко, В.Н. Ищенко, К.Г. Лопатько, В.В. Фоменко

Предложены направления возможного преобразования компонентов молочной сыворотки, в частности лактозы, при электроискровом диспергировании гранул металлов магния и марганца в ее среде. Изучено изменение физико-химических показателей исследуемой сыворотки. Приведены дифрактограммы образцов молочной сыворотки до и после обработки.

Ключевые слова: *молочная сыворотка, лактоза, электроискровая обработка, магний, марганец.*

CONVERSION OF WHEY COMPONENTS DURING ELECTRICAL DISCHARGE PROCESSING

O. Kochubei-Lytvynenko, V. Ischenko, K. Lopatko, V. Fomenko

The article studies the possibility of accomplishing electrical discharge dispersion of electroconductive metal granules in milk whey with the aim of their enrichment by bigeneric particles of magnesium and manganese. The object of the study is milk whey of cheese – skimmed and purified of casein dust particles. Electrical discharge process was performed on experimental technological complex

© Кочубей-Литвиненко О.В., Іщенко В.М., Лопатько К.Г., Фоменко В.В., 2015

consisting of charge impulse generator, control block, charge chamber, measuring and auxiliary equipment. Duration of processing varied between 30 and 120 seconds. Content of metal elements in whey patterns was measured by atom absorption spectrometry method with the use of atom absorption spectrometer AAS1N (Carl-Zeiss Jena, Germany).

The possibility of enriching whey particles of magnesium and manganese during electrical discharge processing was determined. As long as these elements are catalysts to many processes, including acceleration of lactose transformation under certain conditions, physicochemical processes under electrical discharge dispersion of whey were studied.

Results of physicochemical surveys of whey before and after electrical discharge dispersion in the layer of electroconductive metal granules are presented. The directions of possible conversion components of whey during electrical discharge processing was proposed. It was observed increasing of the pH and decreasing of the redox potential in the whey during the electrical discharge processing, which suggests interaction between the particles of magnesium and manganese with whey components, namely lactic and citric acid, lactose.

Diffraction patterns of milk whey samples before and after processing are presented. Appearance of new peaks in the diffraction pattern of whey at 2Θ = 13, 22, 31 and 41 after electrical discharge processing confirms changers in the whey structure. It was established that the increased time of exposure to 2 minutes leads to destruction of crystal structure of whey and its transition to roentgen amorphous state.

Keywords: *whey, lactose, electrical discharge processing, magnesium, manganese.*

Постановка проблеми у загальному вигляді. Лактоза – єдиний низькомолекулярний вуглевод тваринного походження, основний компонент молочної сироватки. Унікальні фізико-хімічні та біотехнологічні властивості лактози, а також сполук, які з неї одержують, зумовлюють стійкий інтерес дослідників до цієї речовини. Похідні лактози, зокрема лактулоза, лактитол і лактобіонова кислота, застосовуються навіть більш широко, ніж лактоза [1–4]. Фізико-хімічні властивості лактози та шляхи синтезу її похідних досліджені в монографії А. Храмцов [4]. Найбільш поширеною сировиною для одержання корисних похідних лактози є молочний цукор. Проте ця сировина, хоча й вважається найкращою, є досить дорогою. Молочна сироватка, що містить усю лактозу молока, належить до відносно дешевої та доступної сировини та становить особливий інтерес як розчин для електрохімічних процесів, котрі, як відомо, застосовуються для синтезу похідних лактози, зокрема лактулози [5].

Вивчення інноваційних методів електрофізичного оброблення молочної сироватки з метою отриманням цінних компонентів є актуальним.

Аналіз останніх досліджень і публікацій засвідчує, що за електрохімічної активації молочної сироватки залежно від умов може відбуватись як процес окислення лактози з утворенням лактобіонової кислоти [6], так і процес її ізомеризації з перетворенням на лактулозу [5; 7].

Роль електроактивації молочної сироватки в досягненні вищого ступеня ізомеризації лактози порівняно з використанням лужних каталізаторів показана в роботі «Исследование процесса изомеризации лактозы в лактулозу при электроактивации молочной сыворотки» [5]. Автори доводять, що молочна сироватка внаслідок відносно високого вмісту мінеральних речовин має необхідні властивості для швидкого та ефективного накопичення активних заряджених частинок під час проходження крізь неї електричного струму. При протіканні електрохімічної реакції гідроксид іони, утворені в католіті, виконують функцію акцепторів протонів в реакції ізомеризації лактози. Досягнутий ефект пояснюється зміною енергії активації під дією електричного поля та міграцією з католіта іонів молочної кислоти, що здатні уповільнювати реакцію ізомеризації [5].

Науковцями Інституту прикладної фізики АН Молдови запропоновано спосіб електрофізичного оброблення молочної сироватки з одночасним отриманням білково-мінерального концентрату та розчину, що містить інвертовану лактулозу [7; 8].

Перспективним способом перетворення складових молочної сироватки, зокрема лактози, з метою одержання цінних компонентів є електроіскрове оброблення. Сьогодні цим способом отримують седиментаційно-стійкі колоїдні розчини металів [9–10], що знаходять практичне використання в аграрній промисловості, ветеринарії; триває вивчення доцільності їх використання як каталізаторів харчових виробництв.

Відомо, що метод об’ємного електроіскрового диспергування гранул металів передбачає протікання процесу в середовищі з низькою електропровідністю [9]. Електропровідність молочної сироватки не перевищує 7…8 мСм/см, що сприяє, не перешкоджає протіканню електроіскрових розрядів.

Авторами досліджено можливість реалізації цього процесу в середовищі молочної сироватки з метою її збагачення частинками біогенних елементів магнію та мангану [11]. Оскільки ці елементи є каталізаторами багатьох процесів, у тому числі можуть прискорювати трансформацію лактози за певних умов, на увагу заслуговують дослідження, спрямовані на вивчення процесів, які протікатимуть за електроіскрового оброблення молочної сироватки.

Мета статі – дослідити перетворення складових компонентів молочної сироватки, що відбуваються під час реалізації об'ємного електроіскрового диспергування гранул металів в її середовищі.

Виклад основного матеріалу дослідження. Проведення електроіскрового процесу в середовищі молочної сироватки може зумовити ряд фізико-хімічних процесів, а саме:

1. Окисно-відновні процеси, зумовлені дією точкового електричного розряду.
2. Перехід металу електроду в розчин: $M \leftrightarrow M_{(атом)}$ і $M \leftrightarrow M^{n+} + ne$, де M – відповідний метал, e – вільні електрони.
3. Можлива агрегація частинок металу: $M \leftrightarrow M_{(колоїд)}$.
4. Взаємодія частинок металу з компонентами сироватки: молочною і лимонною кислотами, вуглеводами та білками.

Об'єктом досліджень була молочна сироватка, одержана внаслідок виробництва сиру кисломолочного, знежирена та очищена від частинок казеїнового пилу (далі – сироватка освітлена).

Електроіскровий процес реалізовували на експериментальному технологічному комплексі, що складається з генератора розрядних імпульсів, блоку управління, розрядної камери, вимірювальних і допоміжних приладів [10]. Тривалість оброблення варіювали від 30 до 120 с.

Водневий показник середовища визначали на іономірі універсальному І-160 М. Окисно-відновний потенціал – платиновим електродом за допомогою іономіру універсального ЕВ-74.

Рентгенофазовий аналіз здійснювали на установці ДРОН-3М у монохроматичному CuKα-випромінюванні (U = 30 kV, I = 20 mA, кут відбиття 2 Θ) із щільовим фокусуванням рентгенівських променів по Бреггу-Брентану.

Вміст металічних елементів у зразках сироватки визначали методом атомно-абсорбційної спектрометрії. Для цього використовували атомно-абсорбційний спектрометр AAS1N (Carl-Zeiss Jena, Німеччина), обладнаний пальником для полум'я ацетилен-повітря та лампами з порожнистим катодом на магній та манган. Реєстрація атомного поглинання здійснювалась за довжини хвилі резонансної лінії 285,2 нм (Mg) та 279,5 нм (Mn) у полум'ї ацетилен-повітря.

Результати фізико-хімічних досліджень молочної сироватки до та після електроіскрового оброблення в шарі струмопровідних гранул металів подані в таблиці.

Із таблиці видно, що внаслідок електроіскрового оброблення молочної сироватки зростає pH зразків, причому цей ефект виражений дещо сильніше за умови використання манганових електродів. Поясненням цього факту може бути взаємодія металів із «кислою» складовою сироватки: молочною та лимонною кислотами. Як магній, так і манган мають тенденцію до утворення лактатів і цитратів.

Комплекси мають склад 1:1 і близькі значення констант стійкості. Для комплексів з молочною кислотою lgβ=0,93 (магній лактат) і lgβ=1,19 (манган лактат) [12].

Зменшення окисно-відновного потенціалу в цих системах (зростання антиоксидантних властивостей) може свідчити як про можливе проходження в системі процесу $M \leftrightarrow M^{n+} + ne$, так і ймовірне комплексоутворенням між йонами магнію і мангану та біолігандами, що містяться в сироватці. Незначне збільшення потенціалу за експозиції 60 с з Mn-електродами може свідчити про часткове утворення в системі Mn^{4+} (зразки сироватки набували світло-коричневого забарвлення).

Таблиця

Фізико-хімічні характеристики дослідних зразків сироватки

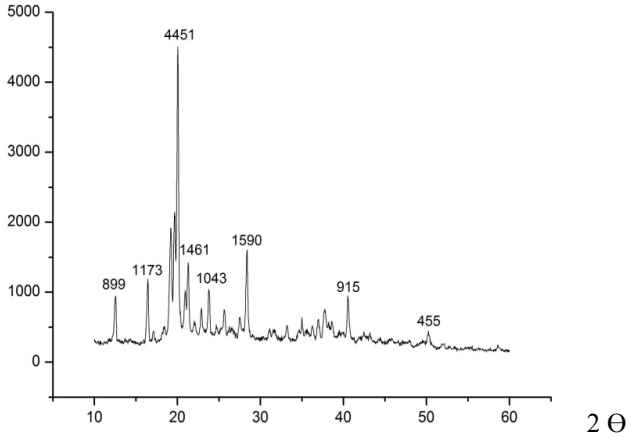
Зразок	Тривалість оброб-лення, с	pH	ОВ-потенціал, (–) Е, мв	Вміст Mg, мг/100 г	Вміст Mn, мкг/100 г
Сироватка освітлена (контроль)	–	4,18	10	5,3±0,27	3,5±0,15
Сироватка, оброблена електроіскровими розрядами в камері з шаром гранул металів між основними електродами з:					*
мангнію	30	4,31	56	8,1±0,40	
	60	4,76	73	14,8±0,70	
	120	5,18	195	25,7±1,15	
мангану	30	4,99	219	*	6,0±0,30
	60	5,17	102		7,1±0,35

* Вимірювання не проводили.

Відомо, що з досягненням температури плазми в каналі розряду від 6×10^3 до 8×10^3 К відбувається дисоціація водяного пару (в умовах атмосферному тиску) з утворенням атомарних та молекулярних форм, O_2, H_2, O^-, H^+, OH^- [9]. Тому за таких умов може відбуватись як процес окиснення лактози з утворенням лактобіонової кислоти, так і процес її ізомеризації з перетворенням на лактулозу. Проте в цій системі не можна виключати і можливий процес відновлення лактози з утворенням цукрового спирту лактитолу.

Рентгенофазовий аналіз зразків сироватки (рентгендифракційні спектри наведено на рисунку) показав, що основним компонентом необробленої молочної сироватки є α-лактоза (дифрактограма 1).

Дифрактограма 1



Дифрактограма 2

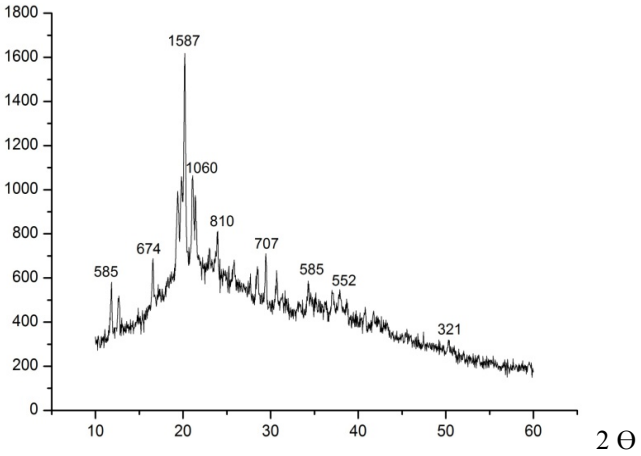
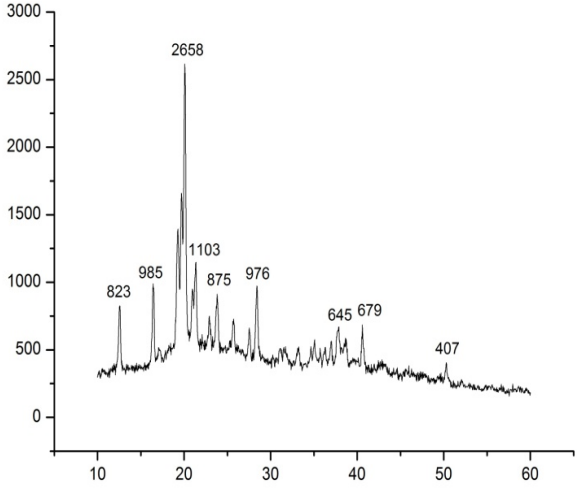


Рис. Рентгендифракційні спектри вихідної молочної сироватки (дифрактограма 1) та сироватки після електроіскрового оброблення в розрядній камері з електродами магнію (дифрактограми 2 і 4) і мангану (дифрактограма 3)

Дифрактограма 3



Дифрактограма 4

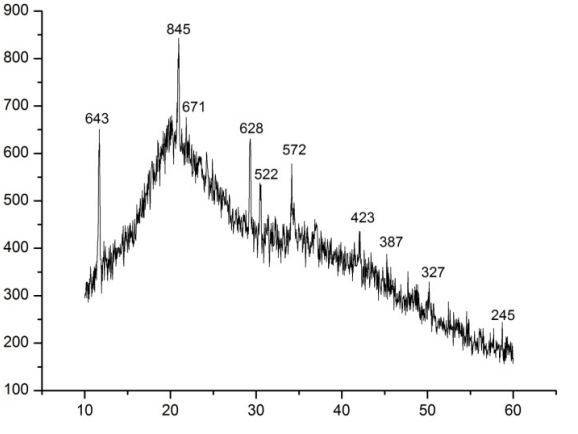


Рис., аркуш 2

Дифрактограма 3 (Mn-електроди, експозиція 30–с) нічим не відрізняється від 1-ї: це означає, що видимого перетворення лактози в системі не спостерігається. Поява додаткових піків при 2Θ = 13, 22, 31 та 41 на дифрактограмі 2 (Mg-електроди, експозиція 60–с) може свідчити про зміну в структурі лактози, але для підтвердження цього припущення необхідно додатково провести хромато-мас-

спектрометричний аналіз. Збільшення часу експозиції до 2 хв призводить до руйнування кристалічної структури сироватки та її переходу в рентгеноаморфний стан (дифрактограма 4).

Висновки. Розглянутий спосіб дозволяє не тільки збагатити молочну сироватку частинками біогенних металів, але й активізувати в ній процеси перетворення складових компонентів, зокрема лактози.

Запропоновано напрями можливого перетворення складових молочної сироватки під час електроіскрового диспергування гранул металів магнію та мангану в її середовищі. Визначено зміну фізико-хімічних показників досліджуваної сироватки. Проведено рентгенофазовий аналіз зразків молочної сироватки до та після оброблення.

Список джерел інформації / References

1. Saarela, M., Kallamaa, K., Mattila-Sandholm [et. al.] (2003), "The effect of lactose derivatives lactulose, lactitol and lactobionic acid on the functional and technological properties of potentially probiotic *Lactobacillus* strains" ["*Vliyanie proizvodnyih laktozyi – laktulozyi, laktitolu i laktobionovoy kislotyi na funktsionalnyie i tehnologicheskie svoystva potentsialno probioticheskih shtammov Lactobacillus*"], *International Dairy Journal*, Vol. 13, pp. 291-302.
2. McSweeney, P.L.H, Fox, P.F (2009), *Advanced dairy chemistry. Vol. 3: lactose, water, salts and minor constituents* [*Peredovaya molochnaya himiya. T. 3: laktoza, voda, soli i minornyie komponentyi*], Springer, New York, 784 p.
3. Полумбрик М. О. Вуглеводи в харчових продуктах і здоров'я людини / М. О. Полумбрик. – К. : Академперіодика, 2011. – 487 с.

Polumbryk, M.O. (2011), "*Carbohydrates in food and health*" [*Vuglevody v harchovyh produktah i zdorov'ya ludyny*], Academperyodyka, Kyiv, 487 p.

4. Храмцов А. Г. Феномен молочной сыворотки / А. Г. Храмцов. – Спб. : Профессия, 2011. – 804 с.

Hramcov, A.G. (2011), *The phenomenon of whey* [*Fenomen molochnoy syvorotky*], Professya, St. Petersburg, 804 p.

5. Храмцов А. Г. Исследование процесса изомеризации лактозы в лактулозу при электроактивации молочной сыворотки / А. Г. Храмцов, С. А. Рябцева, Б. О. Суюнчева // Вестник СевКавГТУ. Сер. Продовольствие. – 2004. – Вып. 7. – С. 20–27.

Hramcov, A.G., Rjabceva, S.A., Sujuncheva, B.O. (2004), "Investigation of the process of isomerization of lactose into lactulose at electroactivation whey" ["Issledovanie processa izomerizacii laktozy v laktulozu pri jelektroaktivacii molochnoj syvorotki", *Vestnik SevKavGTU, serija «Prodovol'stvie»*], Vol. 7, pp. 20-27.

6. Лактобионовая кислота и перспективы ее использования / М. В. Грицаева, А. В. Серов, С. А. Рябцева, А. Г. Храмцов // Молочная промышленность. – 2008. – №12. – С. 51–52.

Gricaeva, M.V., Serov, A.V., Rjabceva, S.A., Hramcov, A.G. (2008), "Lactobionic acid and prospects of its use" ["Laktobionovaja kislota i perspektivy ee ispol'zovanija"], *Dairy industry*, No. 12, pp. 51-52.

7. Оптимизация изомеризации лактозы в лактулозу электрофизическим методом / [М. К. Болога, Г. Г. Степурина, А. М. Болога та ін.] // Электронная обработка материалов. – 2009. – № 5. – С. 80–85.

Bologa, M.K., Stepurina, G.G., Bologa, A.M., Polikarpov, A.A., Spirinchan, E.G. (2009), "Optimization of the isomerization of lactose into lactulose by electrophysical methods" ["Optimizacija izomerizacii laktozy v laktulozu jelektrofizicheskim metodom", *Elektronnaya obrabotka materialov*], No. 5, pp. 80-85.

8. Спринчан Е. Г. Оптимизация технологических режимов получения белково-минерального концентрата из вторичного молочного сырья / Е. Г. Спринчан // Электронная обработка материалов. – 2009. – № 1. – С. 73–80.

Sprinchan, E.G. (2009), "Optimization of technological modes of producing protein-mineral concentrate from recycled raw milk" ["Optimizacija tehnologicheskih rezhimov poluchenija belkovo-mineral'nogo koncentrata iz vtorichnogo molochnogo syr'ja", *Elektronnaya obrabotka materialov*], No. 1, pp. 73-80.

9. Лопатько К. Г. Обгрунтування фізико-технологічних основ біологічної функціональності наночастинок металів : автореф. дис. ... д-ра техн. наук : спец. 03.00.20 «Біотехнологія» / К. Г. Лопатько ; НУБіП. – К., 2015. – 46 с.

Lopatko, K.G. (2015), *Justification of the physical and technological bases of biological functionality nanoparticles of metals*: *Author's thesis [Obгruntuvannja fiziko-tehnologichnih osnov biologichnoy funkcional'nosti nanochastinok metaliv: avtoref. dis. ... d-ra tehn. nauk*], Kyiv, 46 p.

10. Образование наноразмерной фракции металлов при электроискровой обработке гранул / К. Г. Лопатько, В. В. Олишевский, А. И. Маринин, Е. Г. Афтандилянц // Электронная обработка материалов. – 2013. – № 49 (6). – С. 80–85.

Lopatko, K.G. Olishevsky, V.V., Marinin, A.I., Aftandilyanc, E. G. (2013), "Education nanoscale metal fraction in the spark erosion of pellets" ["Obrazovanie nanorazmernoj frakcii metallov pri jelektroiskrovoj obrabotke granul", *Elektronnaya obrabotka materialov*], No. 49 (6), pp. 80-85.

11. Перспективы использования молочной сыворотки, обогащенной коллоидными частицами магния и марганца / О. В. Кочубей-Литвиненко, Е. А. Билык, В. В. Олишевский и др. // Междунар. науч.-практ. конф. «Инновационные технологии производства продуктов питания функционального назначения», 17 апр. 2015 г., г. Кутаиси / Гос. университет Акакия Церетели. – 2015. – С. 75–78.

Kochubei-Lytvynenko, O.V., Bilyk, E.A., Olishevsky, V.V., Marinin, A.I., Lopatko, K.G. (2015), "The prospects of using of whey, enriched in colloidal particles of magnesium and manganese" ["Perspektivy ispol'zovanija molochnoj syvorotki, obogashhennoj kolloidnymi chasticami magnija i marganca", *Mezhdunarod. nauchno-prakt. konf. «Innovacionnye tehnologii proizvodstva produktov pitanija funkcional'nogo naznachenija»*], Kutaisi, Gos. universitet Akakija Cereteli, pp. 75-78.

12. Arthur E. Martell, Robert M. Smith (1977), Critical Stability Constants. Vol. 3: Other Organic Ligands, Springer Science+Business Media New York.

Кочубей-Литвиненко Оксана Валер'янівна, канд. техн. наук, доц., кафедра технології молока і молочних продуктів, Національний університет харчових технологій. Адреса: вул. Володимирська, 68, м. Київ, Україна, 01601. Тел.: (044)2879794; e-mail: okolit@email.ua.

Кочубей-Литвиненко Оксана Валерьяновна, канд. техн. наук, доц., кафедра технологии молока и молочных продуктов, Национальный университет пищевых технологий. Адрес: ул. Владимирская, 68, г. Киев, Украина, 01601. Тел.: (044)2879794; e-mail: okolit@email.ua.

Kochubei-Lytvynenko Oksana, Candidate of Sciences (comparable to the academic degree of Doctor of Philosophy, Ph.D.), Associate Professor, Department of milk and dairy products technology, National University of Food Technology. Address: 68 Volodymyrska str., Kyiv, Ukraine, 01601. Tel.: (044)2879794; e-mail: okolit@email.ua.

Іщенко Віра Миколаївна, канд. хім. наук, доц. кафедри загальної та неорганічної хімії, Національний університет харчових технологій. Адреса: вул. Володимирська, 68, м. Київ, Україна, 01601. Тел.: (044)4126466; e-mail: ischenko_vn@ukr.net.

Ищенко Вера Николаевна, канд. хим. наук, доц. кафедры общей и неорганической химии, Национальный университет пищевых технологий. Адрес: ул. Владимирская, 68, г. Киев, Украина, 01601. Тел.: (044)4126466; e-mail: ischenko_vn@ukr.net.

Ischenko Vira, Candidate of Sciences (comparable to the academic degree of Doctor of Philosophy, Ph.D.), Associate Professor, Department of General and inorganic chemistry, National University of Food Technology. Address: Volodymyrska str., 68, Kyiv, Ukraine, 01601. Tel.: (044)4126466; e-mail: ischenko_vn@ukr.net.

Лопатько Костянтин Георгійович, д-р техн. наук, доц. кафедри технології конструкційних матеріалів і матеріалознавства, Національний університет біоресурсів та природокористування України. Адреса: вул. Героїв Оборони, 15, м. Київ, Україна, 03041. Тел.: (044)5278574; e-mail: Lopatko_konst@hotmail.com.

Лопатько Константин Георгиевич, д-р техн. наук, доц. кафедры технологии конструкционных материалов и материаловедения, Национальный университет биоресурсов и природопользования Украины. Адрес: ул. Героев Обороны, 15, г. Київ, Украина, 03041. Тел.: (044)5278574; e-mail: Lopatko_konst@hotmail.com.

Lopatko Kostiantyn, Doctor of Science, Associate Professor, Department of Structural Materials Technology and Materials National University of Life and Environmental Sciences of Ukraine. Address: Heroyiv Oborony st., 15, Kyiv, Ukraine, 03041. Tel.: (044)5278574; e-mail: Lopatko_konst@hotmail.com.

Фоменко Веніамін Васильович, канд. хім. наук, доц. кафедри загальної та неорганічної хімії, Національний університет харчових технологій. Адреса: вул. Володимирська, 68, м. Київ, Україна, 01601. Тел.: (044)2879833.

Фоменко Вениамин Васильевич, канд. хим. наук, доц. кафедры общей и неорганической химии, Национальный университет пищевых технологий. Адрес: ул. Владимирская, 68, г. Киев, Украина, 01601. Тел.: (044)2879833.

Fomenko Veniamin, Candidate of Sciences (comparable to the academic degree of Doctor of Philosophy, Ph.D.), Associate Professor, Department of General and inorganic chemistry, National University of Food Technology. Address: 68 Volodymyrska str., Kyiv, Ukraine, 01601. Tel.: (044)2879833.

Рекомендовано до публікації д-ром техн. наук, проф. Є.Г. Афтанділянцем, д-ром техн. наук, проф. Г.Є. Поліщук.
Отримано 1.08.2015. ХДУХТ, Харків.

УДК 663.45

ВПЛИВ КОНЦЕНТРАЦІЇ СУСЛА НА СТАДІЇ КУЛЬТИВУВАННЯ ДРІЖДЖІВ НА ЗБРОДЖУВАННЯ ВИСОКОКОНЦЕНТРОВАНОГО ПИВНОГО СУСЛА

Т.В. Харандюк, Р.Б. Косів, Л.Я. Паляниця, Н.І. Березовська

Досліджено вплив концентрації сусла 10, 12, 14, 16 та 18% сухих речовин на стадії культивування дріжджів на їх фізіологічний стан і біомасу клітин, динаміку зброджування висококонцентрованого пивного сусла та фізико-хімічні показники молодого пива. Визначено оптимальний діапазон концентрації поживного середовища, який становить 10–12% сухих речовин.

Ключові слова: *пивні дріжджі, культивування, концентрація культурального середовища, високогустинне пивоваріння.*

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ СУСЛА НА СТАДИИ КУЛЬТИВИРОВАНИЯ ДРОЖЖЕЙ НА СБРАЖИВАНИЕ ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННОГО ПИВНОГО СУСЛА

Т.В. Харандюк, Р.Б. Косив, Л.Я. Паляныця, Н.И. Березовская

Исследовано влияние концентрации сусла 10, 12, 14, 16 и 18% сухих веществ на стадии культивирования дрожжей на их физиологическое состояние и биомассу клеток, динамику сбраживания высококонцентрированного пивного сусла и физико-химические показатели молодого

© Харандюк Т.В., Косів Р.Б., Паляниця Л.Я., Березовська Н.І., 2015