

УДК 637.344.2:637.127

ЗМІНА МІНЕРАЛЬНОГО СКЛАДУ СУХОЇ МОЛОЧНОЇ СИРОВАТКИ ЗА РІЗНИХ МЕТОДІВ ОБРОБЛЕННЯ

Гондар Ольга Петрівна науковий співробітник

Романчук Ірина Олегівна к.т.н.

Інститут продовольчих ресурсів НААН України

Gondar O.

Romanchuk I.

Food resources institute NAASU

Анотація: у статті проаналізовано особливості баромембранних та електромембранних технологій знесолювання молочної сироватки, наведено експериментальні дані щодо зміни фізико - хімічного складу та властивостей сироватки після нанофільтрації та електродіалізу. Не залежно від різного ступеню демінералізації відмічено найбільш суттєве зменшення вмісту одновалентних іонів, що призводить до покращання органолептичних властивостей сухої сироватки.

Ключові слова: молочна сироватка, нанофільтрація, електродіаліз, рівень демінералізації, мінеральний склад, зола.

Вступ

Розвиток молочної індустрії можна оцінювати за ступенем та повнотою переробки молочної сировини, що забезпечує використання усіх складових молока та одержання на їх основі високоякісних продуктів. За останні роки в Україні набули поширення технології, що дозволяють підвищити ефективність переробки молочної сироватки. Щорічні ресурси кислої та підсирної молочної сироватки досить значні і становлять близько 2,2 млн.т. В умовах зростання цін на молочну сировину потреба повного використання цінної молочної сировини є економічно обґрунтованою. Необхідність переробки молочної сироватки обумовлена також погіршенням екологічної ситуації, оскільки при викидах сироватки в каналізацію поряд з втратою цінних харчових речовин, виникає проблема очищення стічних вод.

На сьогоднішній день в Україні асортимент продуктів на основі молочної сироватки досить обмежений. Однією з основних проблем під час переробки молочної сироватки є вкрай нестабільна якість вихідної сировини. Зокрема, це стосується кислої молочної сироватки, використання якої обмежується наростанням кислотності під час резервування. Ускладнення існують також під час такого традиційного способу переробки сироватки як сушіння, через високий вміст мінеральних речовин, лактози і низький вміст сухих речовин [1].

Очевидно, що традиційні методи перероблення молочної сироватки не можуть забезпечити повноту її використання на харчові цілі. Сфера застосування сухої сироватки зазвичай обмежена через підвищену кислотність, високу гігроскопічність, недоліки органолептичних властивостей (солонуватий і кислуватий смак, виражений сироватковий запах). Сучасний рівень розвитку мембранних технологій розширює можливості переробки сироватки у молочній галузі [2]. Основною перевагою мембранних процесів є здатність спрямованого регулювання складу і властивостей молочної сироватки під час її обробки, забезпечення безвідходних технологічних циклів при менших енергетичних затратах. Крім того, досягнуто значного прогресу щодо можливостей одержання нових видів продуктів із молочної сироватки [3].

Серед сучасних мембранних технологій до яких відносять зворотній осмос, мікрофільтрацію, ультрафільтрацію, нанофільтрацію та електродіаліз в Україні практичного застосування набули нанофільтрація та електродіаліз.

Процес нанофільтрації (НФ) за своїми функціями в класифікації баромембранних процесів знаходиться між ультрафільтрацією і зворотнім осмосом. Розміри пор мембран, що використовуються під час нанофільтрації, забезпечують пропускання частинок діаметром від 0,1 до 1

нм. Завдяки цьому мінеральні компоненти, що знаходяться в іонній формі, частково видаляються із сироватки, проте лактоза утримується [2].

За допомогою нанофільтрації можна видалити з молочної сироватки до 40% мінеральних солей та отримати сироватку з вмістом сухих речовин 17-20%. Використання нанофільтрації є доцільним для попереднього концентрування молочної сироватки під час виробництва згущених і сухих продуктів, оскільки витрати енергоресурсів у цьому разі на порядок менші у порівнянні з вакуум-випарюванням [2].

Демінералізації молочної сироватки з використанням електродіалізу (ЕД) дає можливість видалити із підсирної та кислої молочної сироватки до 90 % золи і 50 % молочної кислоти, хоча для практичних цілей зазвичай достатнім є знесолювання на рівні 50-60 %. Під час електродіалізу селективна іонітова мембрана, що знаходиться в контакт з розчином, під впливом електричного поля пропускає іони одного заряду і утримує іони протилежного заряду. При пропусканні електричного струму катіони солей, що містяться в молочної сироватці і робочому розчині, переміщуються у напрямку до катода, а аніони солей - до анода [4].

Електродіаліз молочної сироватки не має суттєвого впливу на якість і вміст сироваткових білків, лактози і вітамінів. В результаті електродіалізу обробки зі зменшенням вмісту солей одночасно відбувається зниження титрованої кислотності та поліпшення органолептичних показників. Так, вже на рівні демінералізації 50 % сироватка набуває солодкуватий смак, а при подальшому підвищенні рівня демінералізації - солодкий [3].

Таким чином, вивчення хімічного складу і властивостей продуктів переробки сироватки, отриманих за допомогою мембранних технологій, є необхідним з огляду визначення перспективи їх подальшого використання у виробництві інших видів продуктів.

Мета роботи – провести оцінку органолептичних та фізико-хімічних властивостей сухої сироватки з різним ступенем демінералізації, одержаної із застосуванням нанофільтрації та електродіалізу.

Демінералізацію молочної сироватки проводили на дослідній електродіалізувальній («MEGA», Чехія) та нанофільтраційній установках («GEA», Данія). Фізико-хімічні показники визначали за загальноприйнятими методиками. Мінеральний склад визначали згідно з ДСТУ ISO11885:2005 Якість води. «Визначання 33 елементів методом атомно-емісійної спектроскопії з індуктивно-зв'язаною плазмою».

Результати та їх обговорення

Впровадження мембранних технологій є тим напрямом, що зможе підняти вітчизняну молочну промисловість на новий, більш високий рівень організації виробничих процесів, підвищити рентабельність виробництва та конкурентоздатність продукції. Дослідження у цьому напрямі є важливою науковою і практичною задачею. На базі інституту опрацьовано способи обробки сироватки, що базуються на розділенні полідисперсних систем із застосуванням мембран. Зокрема, вироблено та проведено дослідження сухої демінералізованої молочної сироватки, одержаної із застосуванням нанофільтрації та електродіалізу. Підготування сироватки включало традиційні технологічні операції: видалення жиру та білкового пилу шляхом сепарування, пастеризацію.

У попередніх дослідженнях було встановлено, що максимальний рівень демінералізації під час електродіалізу може досягати для підсирної молочної сироватки – до 86,3%, для кислої – до 94,7 %, для підсирної солоної сироватки – до 97,9 %, для казеїнової – до 96,0 %. При цьому масова частка золи вихідної сироватки зменшувались від 0,56%-0,71% до 0,02%-0,08% після електродіалізу [6]. Максимальне зменшення вмісту мінеральних солей у молочної підсирній сироватці за допомогою нанофільтрації досягнуто на рівні 40%. В табл. 1 наведено порівняльну характеристику сухої підсирної сироватки та сухої демінералізованої підсирної сироватки з різним ступенем знесолювання після нанофільтрації та електродіалізу. Рівень демінералізації молочної сироватки становив 34 % та 80 %, відповідно.

Очевидно, що у сухій сироватці, одержаній після електродіалізу, вміст лактози менший ніж у сироватці після нанофільтрації. За даними Храмцова А.Г. [4] під час електродіалізу обробки, що призводить до видалення 90% мінеральних речовин, втрати лактози становлять близько 4-5%, білків 3-4%.

Таблиця 1

Фізико-хімічні показники сухої демінералізованої сироватки

| Найменування показників | Сироватка підсирна Суха (контроль) | Сироватка демінералізована суха (після нанофільтрації) | Сироватка демінералізована суха (після електродіалізу) |
|--|------------------------------------|--|--|
| М.ч.сухих речовин, % | 95,0 | 97,8 | 95,0 |
| М.ч. лактози, % | 60,0 | 83,0 | 76,0 |
| М.ч. золи, % | 7,5 | 5,36 | 1,55 |
| М. ч. жиру, % | 2,0 | 1,0 | 1,0 |
| Кислотність, °Т | 20 | 10,0 | 10 |
| Індекс розчинності, см ³ сирого осаду | 0,8 | 0,1 | < 0,1 |

Перспективи подальшого використання сироватки на харчові цілі визначаються, зокрема, її складом та функціональними властивостями. Відомо, що завдяки високій біологічній цінності сироваткових білків продукти переробки сироватки широко використовуються для виробництва дитячого харчування, продуктів для спортсменів тощо. В рецептурах кондитерських виробів сироватку використовують для заміни молока, у виробництві морозива – як емульгуючий та піноутворюючий компонент. З огляду на зазначене, було проведено визначення мінерального складу одержаних зразків демінералізованої сироватки для встановлення її відповідності нормативним вимогам. Одержані результати, наведені в таблиці 2, свідчать про те, що за показниками умовно небезпечних елементів (кадмій, мідь, свинець) зразки сухої молочної сироватки не перевищують значення допустимих рівнів, встановлених відповідними нормативними документами для сухих молочних продуктів.

Таблиця 2

Мінеральний склад сухої молочної сироватки

| Найменування показників, одиниці вимірювання | Сироватка підсирна (контроль) | Сироватка підсирна демінералізована (34%) | Сироватка підсирна демінералізована (80%) |
|--|-------------------------------|---|---|
| Кальцій, г/кг | 4,45 ± 0,08 | 6,12 ± 0,12 | 1,51±0,04 |
| Кадмій, мг/кг | < 0,003 | < 0,003 | 0,020±0,002 |
| Залізо,мг/кг | 2,81 ± 0,25 | 8,27 ± 1,58 | 29,69±2,14 |
| Калій, г/кг | 26,69 ± 0,33 | 16,33 ± 0,27 | 2,77±0,11 |
| Магній, г/кг | 0,93 ± 0,01 | 0,94 ± 0,01 | 1,5± 0,01 |
| Марганець, мг/кг | 0,14 ± 0,02 | 0,09 ± 0,01 | 0,66± 0,04 |
| Мідь, мг/кг | 0,48±0,08 | 0,54 ± 0,05 | 1,05±0,09 |
| Натрій, г/кг | 8,26 ± 0,12 | 3,64±0,02 | 0,98± 0,02 |
| Нікель, мг/кг | 0,19 ± 0,07 | 0,10 ± 0,02 | 2,14± 0,40 |
| Свинець, мг/кг | < 0,04 | 0,05± 0,05 | 0,058± 0,018 |
| Фосфор, г/кг | 5,50 ± 0,11 | 5,38 ± 0,04 | 2,44 ± 0,08 |
| Цинк, мг/кг | 1,52 ± 0,05 | 1,62 ± 0,03 | 5,84± 0,46 |

Очевидно, що вміст міді та свинцю під час електродіалізу та нанофільтрації змінюється не суттєво у порівнянні з вихідним їх вмістом у сироватці.

Встановлено, що під час електродіалізу обробки сироватки швидкість зниження вмісту іонів мінеральних речовин різна. Причиною цього є різна іонна рухливість, що залежить від ступеня дисоціації солей. Крім того, частина солей знаходиться у вигляді комплексів або у нерозчинній формі, що, природно, позначається на швидкості демінералізації. Встановлено, що на початку електродіалізу

обробки відбувається видалення однозарядних іонів (K^+ , Na^+ , Cl^-), а іони, що мають більш високий заряд, видаляються тільки після 50 % -го рівня демінералізації [2, 4].

Слід зазначити, що не зважаючи на те, що дослідні зразки були одержані за різних методів оброблення та характеризувалися різним ступенем демінералізації, вміст натрію та калію в обох зразках був значно нижчий у порівнянні з сухою молочною підсирною сироваткою. Найбільші зміни відбулися по натрію, вміст якого зменшився на 60% після нанофільтрації та на 90% - після електродіалізу. Така ж закономірність простежувалась і для калію, вміст якого зменшився на 39% та 90%, за відповідних умов. Слід зауважити, що зменшення вмісту калію та натрію в сироватці супроводжувалося покращенням органолептичних властивостей сухої сироватки, навіть за 34% рівня демінералізації (таблиця 3). При підвищенні рівня знесолювання сироватки до 80%, окрім поліпшення смакових властивостей відмічено покращення розчинності сухої демінералізованої сироватки, одержаної після електродіалізу. Показник індексу розчинності у цьому варіанті становив менше $0,1 \text{ cm}^3$ сирого осаду.

В більшій мірі відмінності мінерального складу дослідних зразків демінералізованої сироватки стосувалися деяких мікроелементів та кальцію, вміст яких у кінцевому продукті, вочевидь, визначався особливостями міграції іонів цих металів через селективні мембрани під впливом тиску або електричного поля.

Таблиця 3

Органолептичні властивості сухої сироватки з різним рівнем демінералізації

| Назва | Сироватка підсирна (контроль) | Сироватка підсирна демінералізована (34%) | Сироватка підсирна демінералізована (80%) |
|---------------------------------|--|--|--|
| Зовнішній вигляд і консистенція | Тонкодисперсний порошок, наявність грудочок, які легко розсипаються під впливом механічної дії | Тонкодисперсний порошок, наявність грудочок, які легко розсипаються під впливом механічної дії | Тонкодисперсний порошок. |
| Смак і запах | Солодкувато-солонуватий, з присмаком, характерним для сироватки | Солодкувато-солонуватий, без сторонніх присмаків та запахів | Солодкий, без сторонніх присмаків та запахів |
| Колір | Білий або світло-жовтий | Білий або світло-жовтий | Білий або світло-жовтий |

Як видно з наведених даних, вміст кальцію в сухій сироватці після нанофільтрації дещо збільшувався у порівнянні з контролем, а в сироватці, одержаній після електродіалізу вміст кальцію зменшувався до $1,5 \text{ г/кг}$. В той же час, не залежно від способу оброблення вміст заліза збільшувався в обох зразках демінералізованої сироватки, а вміст міді, цинку, марганцю, магнію та нікелю – лише під час електродіалізу при рівні знесолювання 80%.

Отже, демінералізовану молочну сироватку, можна розглядати як повноцінну сировину для виробництва інших харчових продуктів. На сьогоднішній день така сироватка широко використовується в біотехнології, виробництві варених ковбасних виробів, йогуртів, морозива, сирних паст, сирів, молочного цукру, лактулози, глюкозно-галактозних сиропів та багатьох інших продуктів [7-9].

Список літератури

1. Фетисов Е.А. Мембранные и молекулярно-ситовые методы переработки молока / Е. Фетисов, А. Чагаровский. – М.: Агропромиздат, 1991. – 272 с.
2. Евдокимов И.А. Обработка молочного сырья мембранными методами / И.А. Евдокимов, Д.Н. Володин, М.В. Головкина, М.С. Золотарёва, В.К. Топалов // Молочная промышленность. – 2012. – №2. – С. 34 – 37.
3. Продукты, получаемые с помощью методов мембранной фильтрации / [автор текста ООО «ГЕА Процессный инжиниринг». // Молочная промышленность. – 2010. – №1. – С. 38 – 39.
4. Храмов А.Г. Технология продуктов из молочной сыворотки: учебное пособие / А.Г. Храмов, П.Г.

Нестеренко. – М.: ДеЛіпрінт, 2004. – 587 с.

5. Дыкало Н. Еще раз о молочной сыворотке / Н. Дыкало // Молочная промышленность. – 2006. – № 10. – С. 72 – 73.

6. Мінорова А.В. Застосування електродіалізної обробки для знесолювання молочної сироватки / А.В. Мінорова, І.О. Романчук, О.П. Недорізанюк, Н.Л. Крушельницька // Вісник аграрної науки. – 2010. – №3. – С. 58 – 60.

7. Indrani D. Influence of whey protein concentrate on the rheological characteristics of dough, microstructure and quality of unleavened flat bread (parotta) / D Indrani, P. Prabhasankar // Food Research International. – 2007. – Vol.14. – P.1254 – 1260.

8. Sodini I. Influence of pH and heat treatment of whey on the functional properties of whey protein concentrates in yoghurt / I. Sodini, J. Mattas, P. Tong // Int. Dairy Journal. – 2006. – Vol.16. – P.1464 – 1469.

9. Золотарева М.С. Молочная сыворотка в технологии выработки цельномолочных продуктов / М.С. Золотарева, В.А. Михнева, И.А. Евдокимов, Б.В. Чаблин // Переработка молока. – 2010. – №5. – С. 6 – 8.

References

1. Fetisov Ye.A. Membrannyye i molekulyarno-Sitovyy metody pererabotki moloka / Ye. Fetisov, A. Chagarovskiy. - M.: Agropromizdat, 1991. - 272 s.

2. Yevdokimov I.A. Obrabotka molochnogo syr'ya membrannymi metodami / I.A. Yevdokimov, D.N. Volodin, M.V. Golovkina, M.S. Zolotareva, V.K. Topalov // Molochnaya promyshlennost'. - 2012. - №2. - S. 34 - 37.

3. Produkty, poluchayemye s pomoshch'yu metodov membrannoy fil'tratsii / [avtor teksta OOO «GEA Protsessnyy inzhiniring». // Molochnaya promyshlennost'. - 2010. - №1. - S. 38 - 39.

4. Khramtsov A.G. Tekhnologiya produktov iz molochnoy syvorotki: uchebnoye posobiye / A.G. Khramtsov, P. Nesterenko. - M.: DeLiprint, 2004. - 587 s.

5. Dykalo N. Yeshche raz o molochnoy syvorotke / N. Dykalo // Molochnaya promyshlennost'. - 2006. - № 10. - S. 72 - 73.

6. Minorova A.V. Zastosuvannya elektrodializnoyi obrobky dlya znesolyvannya molochnoyi syrovatky / A.V. Minorova, I.O. Romanchuk, O.P. Nedorizanyuk, N.L. Krushelnytska // Visnyk ahrarnoyi nauky. - 2010. - №3. - S. 58 - 60.

7. Indrani D. Influence of whey protein concentrate on the rheological characteristics of dough, microstructure and quality of unleavened flat bread (parotta) / D Indrani, P. Prabhasankar // Food Research International. – 2007. – Vol.14. – P.1254 – 1260.

8. Sodini I. Influence of pH and heat treatment of whey on the functional properties of whey protein concentrates in yoghurt / I. Sodini, J. Mattas, P. Tong // Int. Dairy Journal. – 2006. – Vol.16. – P.1464 – 1469.

9. Zolotareva M.S. Molochnaya syvorotka v tekhnologii vyrabotki tsel'nomolochnykh produktov / M.S. Zolotareva, V.A. Mikhnevo, I.A. Yevdokimov, B.V. Chablin // Pererabotka moloka. - 2010. - №5. - S. 6 - 8.

ИЗМЕНЕНИЕ МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА СУХОЙ ДЕМИНЕРАЛИЗОВАННОЙ СЫВОРОТКИ ПРИ РАЗНЫХ МЕТОДАХ ОБРАБОТКИ

Аннотация: в статье проанализированы особенности баромембранных и электромембранных технологий, применяемых для обессоливания сыворотки. Приведены данные экспериментальных исследований состава и органолептических свойств сухой подсырной сыворотки, полученной в лабораторных условиях с использованием нанофильтрационной и электродиализной обработки. Установлено, что наибольшие изменения состава произошли по содержанию одновалентных ионов калия и натрия, не смотря на различный уровень обессоливания, достигнутый в процессе деминерализации подсырной сыворотки. В сухой сыворотке, полученной с использованием электродиализа, содержание меди, цинка, марганца, магния и никеля было выше чем в контроле и сыворотке после нанофильтрации. Вместе с тем, отмечена тенденция к увеличению содержания железа в обоих случаях обработки. По показателям органолептической оценки и растворимости полученные образцы деминерализованной сыворотки превышали контрольный образец. В дальнейшем сухая деминерализованная сыворотка может использоваться для замены сухого молока в производстве других пищевых продуктов.

Ключевые слова: молочная сыворотка, нанофильтрация, электродиализ, уровень деминерализации, минеральный состав, зола.

CHANGING OF MINERAL COMPOSITION DRY DEMINERALIZED WHEY AT DIFFERENT PROCESSING METHODS

Summary: special features of baromembrane and electromembrane technologies used for desalting of whey

are analyzed in the article. Experimental data concerning the composition and sensorial properties of the dry cheese whey processed under laboratory conditions with the use of nanofiltration and electro dialysis methods. The most sufficient composition changes were determined in the contents of potassium and sodium univalent ions, notwithstanding the different desalting level achieved in the process of cheese whey demineralizing. The contents of copper, zinc, manganese, magnesium and nickel in the dry whey obtained with the use of electro dialysis were higher than in control and in the whey processed by nanofiltration. However, the contents of iron tended to rise for both of processing methods used. Sensorial evaluation and solubility parameters of the samples obtained were higher than those of the control sample. The dry demineralized whey can be further used to replace dried milk in the production of different food products.

Keywords: *whey, nanofiltration, electro dialysis, the level of demineralization, mineral composition, ash.*