

Электроактивация – передовой метод обработки молочной сыворотки со средним содержанием белка

И. В. Паладий^{а,*,**}, Е. Г. Врабие^а, М. К. Болога^а, В. Г. Врабие^б,
Т. Г. Степурина^а, А. А. Поликарпов^а, К. Г. Спринчан^а

^аИнститут прикладной физики, МолдГУ, г. Кишинев, MD-2028, Молдова,

*e-mail: irina.paladii@ifa.usm.md, **e-mail: paladii-irina@mail.ru

^бИнститут физиологии и санокреатологии, МолдГУ, г. Кишинев, MD-2028, Молдова

Поступила в редакцию 19.04.2023

После доработки 30.06.2023

Принята к публикации 05.07.2023

Представлены результаты исследований электроактивации молочной сыворотки (МС) – передового метода безотходной переработки вторичных молочных продуктов со средним содержанием белка для выделения белков сыворотки и получения белково-минерального концентрата (БМК). Переработку МС проводили в электролизерах с различным соотношением объема обрабатываемой молочной сыворотки к поверхности электрода/катода с разными конструктивно-геометрическими параметрами, влияющими на удельные энергозатраты на единицу объема. Основная цель – максимальное извлечение сывороточных белков в БМК при низких энергозатратах. Проанализирована степень выделения сывороточного белка в зависимости от значений рН, окислительно-восстановительного потенциала и температуры при электроактивации, что дает возможность оптимизировать технические параметры электролизеров для молочной сыворотки со средним содержанием белка.

Ключевые слова: электроактивация, электролизеры, вторичные молочные продукты, сывороточные белки, конструктивно-геометрические параметры, молочная сыворотка

УДК 637.344.2(637.024), 637.344.8

<https://doi.org/10.52577/eom.2023.59.4.42>

ВВЕДЕНИЕ

Первичная переработка молока позволяет производить различные виды сыров и творожных продуктов, в результате чего получают вторичные молочные продукты – молочная сыворотка (МС), пахта, обезжиренное молоко, казеинат, ультрафильтрат и др. с различным содержанием сухих веществ и ценным пищевым составом [1–3]. Мировое количество получаемой сыворотки оценивается в $180\text{--}190 \times 10^6$ т/год, из которых перерабатывается около 50% [4–6].

Молочная промышленность ежегодно производит огромное количество МС, переработка которой создает глобальную экологическую проблему [7]. Разработка новых технологий безотходной переработки вторичных молочных продуктов, таких как МС, становится все более мотивированной, актуальной и перспективной [5, 8].

Сухой остаток МС (7–8%) составляет 50–70% от массы исходного молока и включает более 200 компонентов [9]. В сыворотку переходят практически вся лактоза и наиболее ценные белковые фракции (20% от общего содержания белка в молоке), которые не сохраняются в молочных продуктах при первичной переработке

молока, а также ряд макро- и микроэлементов, некоторые липиды и витамины [10–12].

Сывороточные белки МС являются натуральными белками наилучшего качества, они содержат четыре основные белковые фракции: β -лактоглобулин (β -Lg), составляющий 50% содержания белка в сыворотке, форма А и В; α -лактальбумин (α -La) представляет собой 25% сывороточных белков МС; иммуноглобулины (Ig); бычий сывороточный альбумин (BSA), который составляет 10–15% от содержания сывороточных белков МС [12–14]. Лактоферрин (LF), лактопероксидаза (LP) и протеазо-пептоны (PP) являются минорными белками МС (табл. 1) [15, 16].

Сывороточные белки имеют компактную глобулярную структуру, что объясняет их растворимость, в отличие от казеинов, которые существуют в виде мицеллярной суспензии с относительно однородным распределением неполярных, полярных и заряженных аминокислотных групп. Аминокислотные профили сывороточных белков отличаются от профилей казеина, эти белки дефосфорилированы, легко денатурируются под действием температуры, нечувствительны к действию ионов Ca^{2+} и склонны к образованию внутримолекулярных связей через

Таблица 1. Химические и физико-химические свойства сывороточных белков МС [2, 20, 21]

	β -Lg	α -La	BSA	Ig	PP	GMP	LF	LP
Содержание, %	30,0–55,0	20,0–25,0	5,0–10,0	10,0	12,0	10,0–15,0	1,0–2,0	0,5
Молекулярная масса, kDa	18,4	14,2	66,5	≥ 145	4,0–22,0	6,8	78,0	89,0
Количество аминокислот	162	123	582	–	135	–	700	612
Температура денатурации, °C	78	62	64	72	Стабильные при нагревании до 95 °C в течение 30 мин	Термически стабильные	Термостабильны при pH 4,0 и 90 °C в течение 5 мин	Выдерживает HTST*, инактивируется при 78 °C в течение 15 с
Изоэлектрическая точка, (ИЭТ)	5,2/5,4	4,5–4,8	4,7–4,9/5,5	5,5–8,3	3,7	4,3–4,6	7,0–9,0	9,5

* HTST – высокотемпературная кратковременная пастеризация.

Таблица 2. Сравнительный состав разных видов МС [21]

	Содержание воды, %	Лактоза, %	Белки, %	Липиды, %	Зола, %	pH
Сладкая МС	94–98	69–76	11–14	0,5–2	6–9	6–6,8
Кислая МС	93–97	65–69	7–9	–	9–12	4,2–5
Казеиновая МС	93–98	64–68	9–11	–	10–13	4,0–4,8

дисульфидные мостики между сульфгидрильными группами цистеина [17–19].

Переработка МС часто приводит к неэффективным методам утилизации, таким как сброс в водоемы и на поля или простая переработка в малоценные порошкообразные товары, которые продолжают ограничиваться экологическими нормами. Безотходное использование сухого состава МС с использованием всех компонентов является приоритетом в разработке новых процессов и технологий на международном уровне [22–25]. Хотя сыворотка является богатым источником белков с различными питательными свойствами для пищевых, биологических и функциональных целей, коммерческое использование этих белков не получило широкого распространения из-за ограниченной базы применения, отсутствия жизнеспособных промышленных технологий фракционирования белков и непостоянства качества продукта. Эти недостатки устраняются за счет разработки новых технологий переработки МС, новых продуктов, включающих фракции сывороточного белка МС, и использования их в различных пищевых рецептурах [25, 26]. Состав МС варьирует в зависимости от способа первичной обработки молока, технологии переработки и используемого оборудования.

При получении различных видов сыров и творожных продуктов содержание казеина во

многочисленно предопределяет вид вторичного молочного продукта (кислая или сладкая МС). Вода в сыворотке составляет 93–95% и по формам связей находится в свободном физико-химическом или химическом состоянии. Содержание небелковых азотистых веществ колеблется в зависимости от способа производства первичных молочных продуктов. В незначительных количествах содержатся арабиноза, лактулоза, амилоид – продукты первичной молочной продукции [27–29]. Основные отличия заключаются в содержании кальция, фосфатов, молочной кислоты и лактата, которых в кислой МС больше, чем в сладкой МС (табл. 2).

Благодаря биологическим и питательным свойствам сывороточные белки представляют повышенный интерес для использования как в пищевой, так и в фармацевтической промышленности. Высокий потенциал МС как ценного сырья для получения из нее пищевых и биологически активных веществ с добавленной стоимостью порождает новые направления в разработке технологий повторного использования побочных продуктов молочной промышленности [27, 30, 31].

Безотходная переработка и валоризация содержания сывороточных белков представляет собой сложную задачу с технической и технологической точек зрения. Переработка сыворотки разнообразна и включает разные

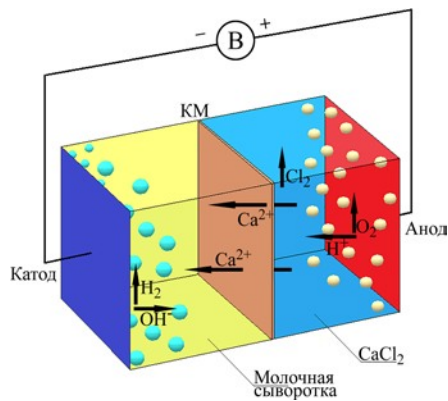


Рис. 1. Принципиальная схема электролизеров EDP-2 и EDP-4.

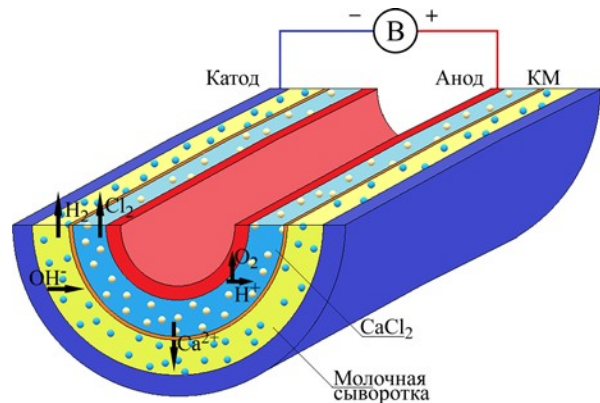


Рис. 2. Принципиальная схема электролизеров EDC-3 и EDC-pilot.

Таблица 3. Основные конструктивные характеристики электролизеров

Конструктивные характеристики	EDP-2	EDP-4	EDC-3	EDC-pilot
Расстояние между катодом и анодом С-А, l_1 , мм	18	18	30	20
Расстояние между катодом и мембраной С-М, l_2 , мм	10	10	15	10
Расстояние между мембраной и анодом М-А, l_3 , мм	8	8	15	10
Соотношение V/S , мл/см ²	1,4	1,0	2	0,75

методы, что позволяет извлечь все полезные фракции. Основными технологическими процессами и методами переработки являются: термические, химические, физико-химические, биотехнологические, электрофизические [32–34].

Электроактивация считается перспективным методом и предусматривает исключение прямого использования химических реагентов, снижение выбросов, что приводит к повышению качества конечных продуктов, сокращению продолжительности обработки, повышению эффективности и упрощению технологических процессов [35–37]. Она используется и при обработке высокоэффективных и экологически чистых технологий получения различных биологических сред [38].

Комплексная технология электроактивации МС заключается в извлечении сывороточных белков и получении белково-минеральных концентратов (БМК) с высокой биологической ценностью, она исключает прямое использование химических реагентов и представляет собой эффективный процесс, обеспечивающий безотходную обработку.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Электроактивация МС, полученной после изготовления творога с содержанием жира 5% (поставляется АО JLC, Кишинев, РМ) и позже определяемой как МС со средним содержанием белка (ССБ), накладывает определенные ограничения на технические требования к обеспечению управления технологическим

процессом и его контроля, которые приведены на схеме диафрагменного электролизера (рис. 1, 2) [39].

Результаты исследований по установлению факторов, влияющих на электроактивацию молочной сыворотки, понимание физико-химических и биохимических процессов, происходящих при прохождении электрического тока через дисперсную среду со сложной биологической структурой, такую как сыворотка, позволили разработать принципы и конструктивные схемы ряда электролизеров различной геометрической конфигурации, адаптированных к особенностям и технологическим требованиям переработки вторичных молочных продуктов с выделением БМК и одновременной изомеризацией лактозы в лактулозу. Рассмотрены различные типы электролизеров (условно называемые EDP-2, EDP-4, EDC-3, EDC-pilot) с определенными геометрическими параметрами, позволяющими осуществлять безотходную переработку сыворотки (табл. 3). Электролизеры EDP-2 и EDP-4 в виде параллелепипеда (рис. 1) имеют одинаковое расстояние между электродами и электродами и мембраной, но разное соотношение (V/S , мл/см²) обрабатываемого объема сыворотки (V , мл) к поверхности электрода (S , см²), так что для EDP-2 это отношение равно 1,4, а для EDP-4 – 1,0 (табл. 3).

Электролизеры EDC-3 и EDC-pilot предназначены для переработки МС (рабочая жидкость) в периодическом и непрерывном режимах подачи МС и вторичной жидкости

(анодной жидкости). Электролизеры содержат полуцилиндрический диэлектрический корпус с анодной и катодной ячейками, мембрану, расположенную на полуцилиндрическом корпусе, электроды: катод и анод, впускной и выпускной клапаны катодной и анодной жидкости; имеют разные расстояния между электродами и электродами и мембраной. Отношение объема перерабатываемой сыворотки (V , мл) к поверхности электрода (S , см^2) для EDC-3 составляет $2,0 \text{ мл}/\text{см}^2$, а для электролизера EDC-pilot – $0,75 \text{ мл}/\text{см}^2$ (табл. 3).

Электроактивацию МС проводили в различных электролизерах при плотностях электрического тока 10 и $20 \text{ мА}/\text{см}^2$ в течение всего периода обработки. Режим подачи рабочей жидкости (различные виды сыворотки в катодной камере) и вторичной жидкости (2% раствор CaCl_2) в анодной камере носит периодический характер. БМК собирали через определенные периоды обработки. Переработанную сыворотку отводили в виде пены, перемешивали для ее разрушения, разделяли на БМК и депротеинизированную сыворотку (ДС) как надосадочную жидкость в поле массовых сил. Вторичная жидкость из анодной ячейки подвергалась рециркуляции.

Содержание белка определяли методом Варбурга на спектрофотометре СФ-56 (стандартный раствор – бычий сывороточный альбумин BSA, калибровочный коэффициент $k = 1,72$) [40].

Количество белка, извлекаемого в БМК (степень извлечения белка в БМК – Q , %), рассчитывали по разнице между содержанием белка в исходной молочной сыворотке (ИМС) и оставшимся в ДС:

$$Q = Q_{\text{ИМС}} - Q_{\text{ДС}}, \% \quad (1)$$

где Q – содержание белка в БМК; $Q_{\text{ИМС}}$ – содержание белка в ИМС; $Q_{\text{ДС}}$ – содержание белка в ДС.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Основными электрическими параметрами при электроактивации МС являются плотность электрического тока (j) и напряжение. Значение напряжения менялось во время опытов, что свидетельствовало о проводимости обрабатываемой среды, обусловленной многими факторами: расстоянием между электродами, типом используемой мембраны – МК-40, объемом перерабатываемой сыворотки, содержанием вторичной жидкости. Повышение проводимости или уменьшение сопротивления обрабатываемой среды приводило к снижению удельного расхода энергии при электроактивации МС.

Изменение напряжения в процессе электроактивации МС ССБ в стационарном режиме (периодическая подача МС) при плотностях электрического тока 10 и $20 \text{ мА}/\text{см}^2$ в различных электролизерах в значительной степени зависит от объема обрабатываемой сыворотки (соответственно отношение V/S), конструктивно-геометрических параметров (с параллелепипедным или полуцилиндрическим каркасом), сухого содержания белка исходной МС, объема вторичной жидкости (анодной жидкости) и концентрации ионов кальция $v(\text{Ca}^{2+})$, моль/л.

Для электролизеров с геометрической конфигурацией в виде параллелепипеда – EDP-2 и EDP-4 характерны более низкие значения изменения напряжения, с меньшим отношением V/S – $1,4$ и $1,0$ соответственно, и асимметричные расстояния между электродами и электродами и мембраной. В электролизерах с полуцилиндрическим корпусом EDC-3 и EDC-pilot, имеющих симметричное расстояние между электродами и электродами и мембраной и соотношением V/S – $2,0$ и $0,75$ соответственно, регистрируется незначительное повышение напряжения, но, имея в виду большой объем перерабатываемой сыворотки (особенно EDC-3), не превышает такой же вариации по сравнению с электролизерами EDP-2 и EDP-4. Содержание сухих веществ, особенно белков и минералов, влияет на проводимость среды и соответственно на изменение напряжения, которое в EDC-3 при $j = 10 \text{ мА}/\text{см}^2$ остается постоянным практически в течение всего периода обработки (рис. 3). При $j = 20 \text{ мА}/\text{см}^2$ фиксируются повышенный прирост напряжения и сохранение стабильной проводимости при обработке сыворотки в EDC-pilot (рис. 4).

Энергозатраты при электроактивации МС ССБ при плотности тока 10 и $20 \text{ мА}/\text{см}^2$ в периодическом режиме подачи рабочей и вторичной жидкости в электролизерах EDP-2, EDP-4, EDC-3 и EDC-pilot показаны на рис. 5, 6.

Обработка МС в EDP-4 в виде параллелепипеда и несимметричных катодных и анодных камер существенно не отличается от обработки МС в электролизере EDC-pilot с полуцилиндрическим корпусом и симметричными камерами, оба электролизера имеют одинаковое расстояние между электродами и электродами и мембранами, однако различаются объемом перерабатываемой сыворотки. Высокое значение энергозатрат фиксируется при обработке в диафрагменном электролизере EDC-3 (с полуцилиндрическим корпусом), что связано с большим объемом перерабатываемой сыворотки, симметричностью катодной и анодной ячеек,

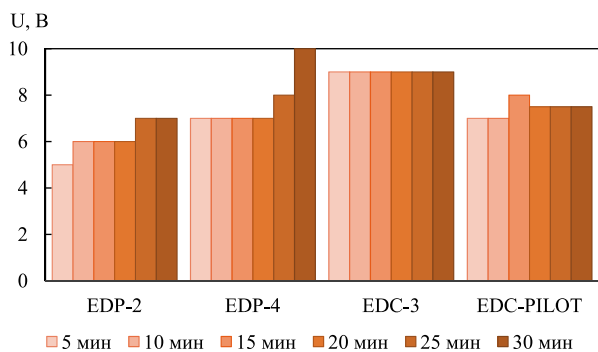


Рис. 3. Изменение напряжения в электролизерах EDP-2, EDP-4, EDC-3, EDC-pilot от длительности обработки при электроактивации МС ССБ, $j = 10 \text{ mA/cm}^2$.

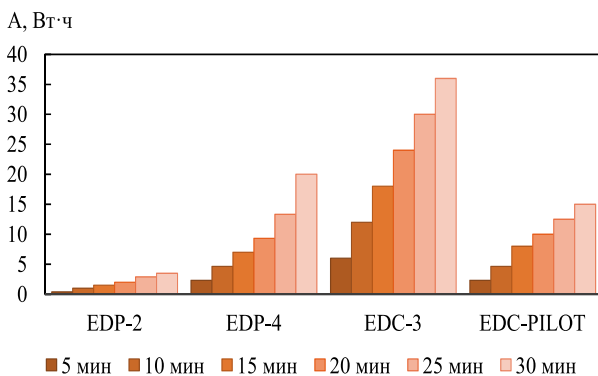


Рис. 5. Изменение расхода энергии в электролизерах EDP-2, EDP-4, EDC-3, EDC-pilot от длительности обработки при электроактивации МС ССБ, $j = 10 \text{ mA/cm}^2$.

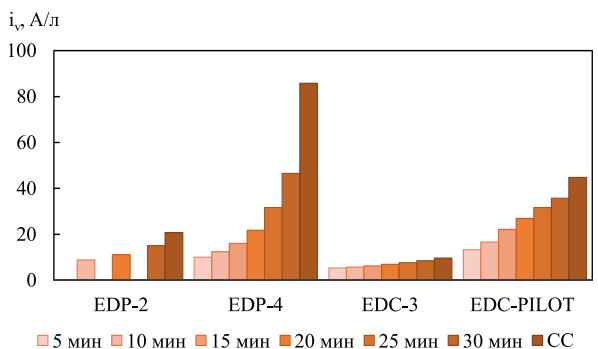


Рис. 7. Изменение объемной плотности электрического тока i_v , (А/л) от длительности обработки при электроактивации МС ССБ, $j = 10 \text{ mA/cm}^2$ в электролизерах EDP-2, EDP-4, EDC-3, EDC-pilot, CC – содержание МС в катодной камере.

соотношением $V/S = 2 \text{ мл/см}^2$, однако обработка в этом электролизере позволяет более эффективно извлекать как белковые фракции в БМК, так и увеличивать количество выделенного БМК. Использование электролизера EDC-pilot с полцилиндрическим корпусом и оптимизированными конструктивными параметрами свидетельствует о значительно меньшем энергопотреблении по сравнению с EDC-3 (рис. 5 и 6).

Исследование изменения объемной плотности электрического тока (i_v , А/л) при электроактивации МС ССБ в электролизерах EDP-2, EDP-4, EDC-3, EDC-pilot при $j = 10 \text{ mA/cm}^2$ указывает на рентабельность использования

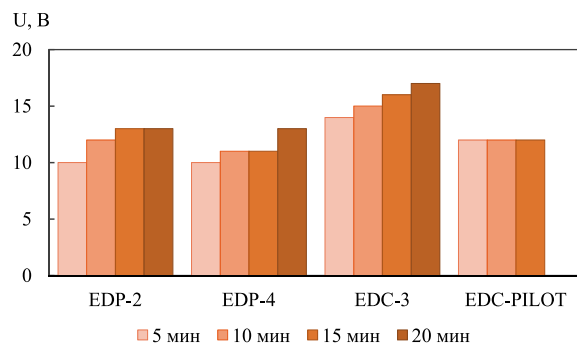


Рис. 4. Изменение напряжения в электролизерах EDP-2, EDP-4, EDC-3, EDC-pilot от длительности обработки при электроактивации МС ССБ, $j = 20 \text{ mA/cm}^2$.

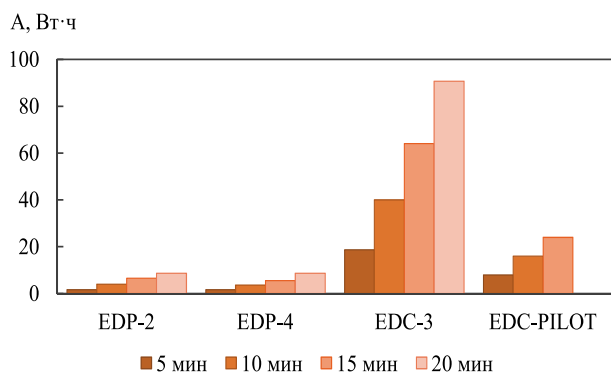


Рис. 6. Изменение расхода энергии в электролизерах EDP-2, EDP-4, EDC-3, EDC-pilot от длительности обработки при электроактивации МС ССБ, $j = 20 \text{ mA/cm}^2$.

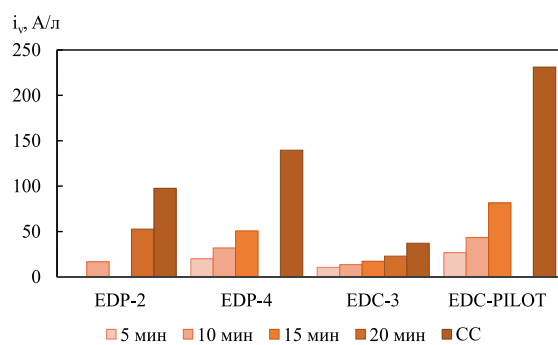


Рис. 8. Изменение объемной плотности электрического тока i_v , (А/л) от длительности обработки при электроактивации МС ССБ, $j = 20 \text{ mA/cm}^2$ в электролизерах EDP-2, EDP-4, EDC-3, EDC-pilot, CC – содержание МС в катодной камере.

электролизера EDC-3 при периодической подаче МС, оно продемонстрировало влияние объема перерабатываемой сыворотки и необходимость обработки МС в больших объемах, что выгодно и при непрерывной обработке МС в промышленных условиях (рис. 7, 8).

Удельный расход энергии на единицу объема A/B (Вт·ч/мл) при электроактивации МС ССБ при $j = 10$ и 20 mA/cm^2 в электролизерах EDP-2, EDP-4, EDC-3, EDC-pilot сохраняет характер вариации, как и в случае изменения объемной плотности, и в значительной степени зависит не только от конструктивно-

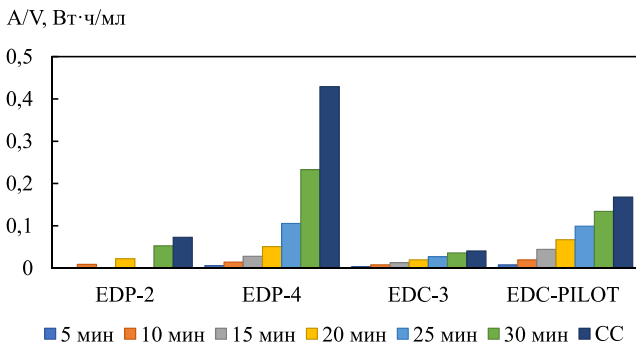


Рис. 9. Изменение удельного расхода энергии на единицу объема A/B (Вт·ч/мл) в электролизерах EDP-2, EDP-4, EDC-3, EDC-pilot от длительности обработки при электроактивации МС ССБ, $j = 10 \text{ mA/cm}^2$, СС – содержание МС в катодной камере.

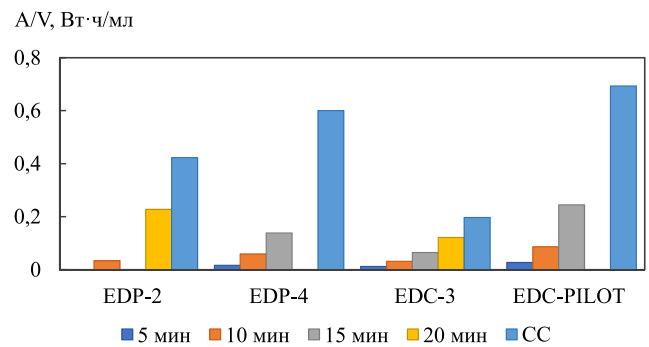


Рис. 10. Изменение удельного расхода энергии на единицу объема A/B (Вт·ч/мл) в электролизерах EDP-2, EDP-4, EDC-3, EDC-pilot от длительности обработки при электроактивации МС ССБ, $j = 20 \text{ mA/cm}^2$, СС – содержание МС в катодной камере.

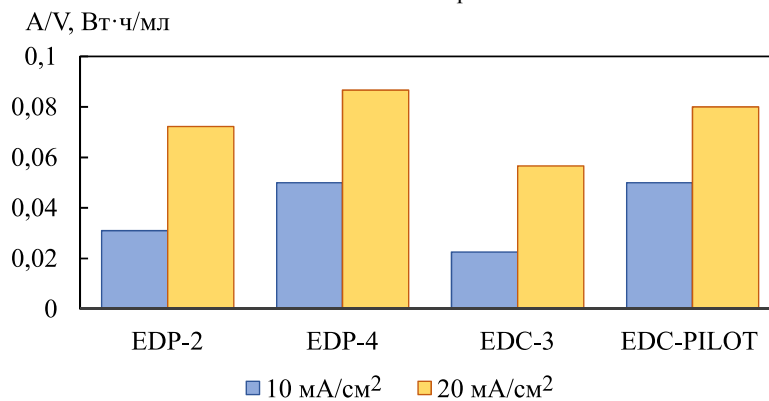


Рис. 11. Изменение общего удельного расхода энергии на единицу объема A/B (Вт·ч/мл) при электроактивации МС ССБ в электролизерах EDP-2, EDP-4, EDC-3, EDC-pilot при i_c , равных 10 и 20 mA/cm^2 в периодическом режиме.

геометрических параметров аппаратов, расстояния между электродами и электродами и мембраной, от симметрии или асимметрии рабочих и вторичных ячеек, но и от обрабатываемого объема (рис. 9, 10).

Изменение общего удельного расхода энергии на единицу объема A/B (Вт·ч/мл) при электроактивации ССБ в электролизерах EDP-2, EDP-4, EDC-3, EDC-pilot при плотности тока 10 и 20 mA/cm^2 свидетельствует об эффективности использования электролизера EDC-3 в периодическом режиме обработки (рис. 11).

Порог термической денатурации сывороточных белков составляет 55–60 °С, а их выделение в БМК предполагает соблюдение определенных режимов обработки.

Электроактивация МС в различных электролизерах требует надлежащего управления условиями обработки, что обусловлено джоулевым нагревом, зависящим от электропроводности обрабатываемой среды. Необходимыми условиями снижения сопротивления системы являются: обеспечение наличия носителей заряда (в зависимости от содержания сухого вещества), снижение сопротивления мембраны, соблюдение оптимального расстояния между электродами, а также между электродами и мембраной (в зависимости от содержания и состава вторичной жидкости).

Электроактивация сыворотки позволяет выделить две фракции: белковые концентраты, которые собираются в виде пены и разделяются центрифугированием для получения БМК и ДС. Обработка МС в катодной камере происходит путем образования двух фаз: пенной и жидкой, что дает возможность регистрировать температуру в жидкой и пенной фазах.

Повышение температуры при электроактивации МС ССБ в стационарном режиме обработки при плотности электрического тока 10 mA/cm^2 в различных электролизерах обусловлено эффектом Джоуля, который в значительной степени зависит от энергии, сообщаемой обрабатываемой среде, и ее проводимости. Геометрическая конфигурация диафрагменного электролизера EDC-3 подтверждает рентабельность его использования и с точки зрения более медленного повышения температуры, что особенно важно для сывороточных белков, имеющих температуру денатурации 55 °С (рис. 12).

Повышение температуры при электроактивации МС ССБ в стационарном режиме обработки при $j = 10 \text{ mA/cm}^2$ в различных электролизерах носит более медленный характер роста по сравнению с обработкой при $j = 20 \text{ mA/cm}^2$, что также подтверждает

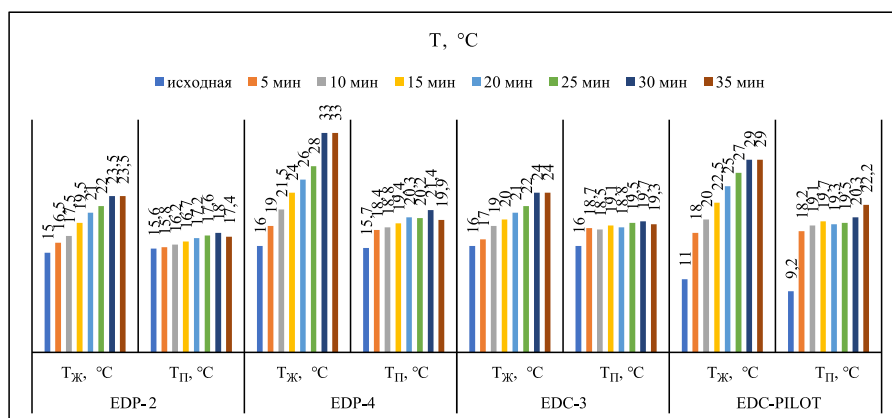


Рис. 12. Изменение температуры жидкой ($T_{ж}$, °C) и пенной ($T_{п}$, °C) фаз в электролизерах EDP-2, EDP-4, EDC-3, EDC-pilot при электроактивации МС ССБ, $j = 10 \text{ mA/cm}^2$.

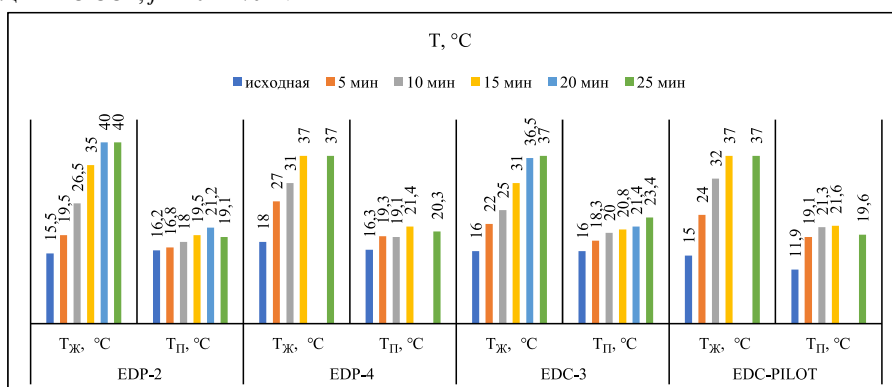


Рис. 13. Изменение температуры жидкой ($T_{ж}$, °C) и пенной ($T_{п}$, °C) фаз в электролизерах EDP-2, EDP-4, EDC-3, EDC-pilot при электроактивации МС ССБ, $j = 20 \text{ mA/cm}^2$.

рентабельность использования электролизера EDC-3, имеющего возможность перерабатывать больший объем сыворотки по сравнению с другими электролизерами (рис. 13).

Основные физико-химические параметры – значения pH и окислительно-восстановительный потенциал (E , мВ) при электроактивации МС ССБ в разных электролизерах изменяются из-за характерных реакций процесса разложения воды в катодной и анодной камерах на поверхности электродов и влияют на физико-химические и биохимические характеристики изменения сыворотки.

Обработка МС происходит в основной рабочей ячейке – катодной камере, а анодная камера играет роль вторичной ячейки, цель которой поддерживать проводимость системы.

Белки, содержащиеся в сыворотке в нативном виде, имеют глобулярную структуру. Белковая глобула образована таким образом, что большая часть поляризованных аминокислот с гидрофильными боковыми радикалами ориентирована на поверхность глобулы и контактирует с растворителем, а большая часть неполярных (гидрофобных) аминокислот ориентирована внутрь глобулы и остается изолированной от взаимодействия с водой. Находящиеся на поверхности ионные радикалы

аминокислот проявляют кислотно-щелочные свойства, обуславливая амфотерность и заряд белковой молекулы. В зависимости от реакции обрабатываемой среды и соотношения кислых или щелочных радикалов аминокислот белки имеют положительный или отрицательный заряд [41].

В растворах молекула белка окружена гидратирующей (сольватной) пленкой ориентированной по периметру гидрофильными радикалами диполей воды. Белки в растворе сохраняются в нативном состоянии за счет факторов устойчивости, представленных зарядом молекулы и пленкой вокруг нее, предохраняющей молекулу белка от слияния. Удаление этих факторов приводит к коагуляции и осаждению белков. Повреждение гидратирующей пленки сывороточных белков при электролизе воды в результате электроактивации сыворотки в катодной области подталкивает их к коагуляции и извлечению в БМК с первых минут обработки. Кроме того, активация нековалентных связей под действием электрического тока, поддерживающих глобулярную структуру белков, и активация боковых ионных радикалов аминокислот приводят к образованию новых связей и,

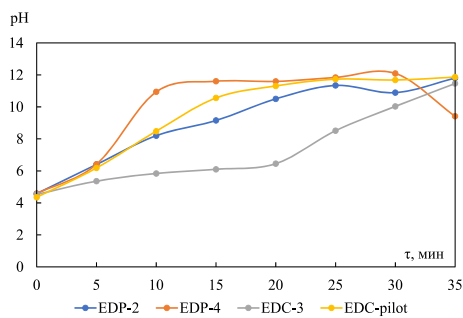


Рис. 14. Изменение pH в электролизерах EDP-2, EDP-4, EDC-3, EDC-pilot от длительности обработки при электроактивации МС ССБ, $j = 10 \text{ mA/cm}^2$.

следовательно, к агрегации или преобразованию белковых молекул [41].

Одновременно при электроактивации происходит электролиз воды на катоде и образование гидроксильных ионов, что характеризует щелочную среду, а также выделение газообразного водорода, вызывающего ионную флотацию через пенообразование, одновременно сопровождающееся высаливанием белков за счет миграции двухвалентных ионов кальция из анодной ячейки, что активизирует процесс вспенивания и «разворачивания» белковых молекул. Аминогруппы, в свою очередь, интенсифицируют щелочную среду, вызывая быстрое увеличение pH в катодной камере, что способствует прохождению белковых фракций через их изоэлектрическую точку и значительному снижению окислительно-восстановительного потенциала, характеризующегося интенсивными восстанавливающими реакциями. Повышение pH при электроактивации дисперсных сред также сопровождается преобразованием аквакомплексов, где лигандами служат поляризованные молекулы воды, сохраняющие коллоидную структуру раствора, в гидрокомплексы, в которых в качестве лигандов выступают гидроксильные ионы [41].

В зависимости как от содержания белка в сыворотке, так и от геометрической формы электролизера и обрабатываемого объема жидкости переход аквакомплексов в гидрокомплексы происходит по-разному. Также по-разному осуществляется и снижение потенциала (E , мВ), который характеризует окислительно-восстановительные реакции, имеющие интенсивно отрицательные значения в катодной ячейке, где соответственно и протекают редокс-реакции, присущие обрабатываемой среде.

Увеличение pH и соответственно снижение значений параметров окислительно-восстановительного потенциала (E , мВ) в электролизерах EDP-2, EDP-4, EDC-pilot при электроактивации

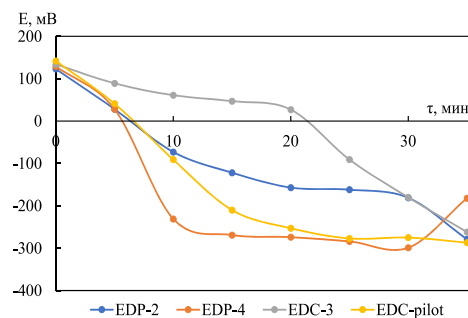


Рис. 15. Изменение E , мВ в электролизерах EDP-2, EDP-4, EDC-3, EDC-pilot, от длительности обработки при электроактивации МС ССБ, $j = 10 \text{ mA/cm}^2$.

МС ССБ при $j = 10 \text{ mA/cm}^2$ подтверждает более быстрый переход аквакомплексов в гидрокомплексы в отличие от обработки МС в EDC-3, где этот переход более медленный. Значения окислительно-восстановительного потенциала при электроактивации сыворотки при $j = 10 \text{ mA/cm}^2$ свидетельствуют о более высокой скорости образования активных восстановителей при обработке в EDP-2, EDP-4, EDC-pilot по сравнению с EDC-3, который отличается более медленным переходом, ускоряющийся только после 20 мин обработки и характеризующим восстановительные реакции, протекающие в катодной камере EDC-3 (рис. 14, 15).

Изменение pH в электролизерах EDP-2, EDP-4, EDC-pilot при электроактивации МС ССБ при $j = 20 \text{ mA/cm}^2$ свидетельствует о быстром переходе аквакомплексов в гидрокомплексы, а для EDC-3 этот переход практически сокращается вдвое по сравнению с обработкой при $j = 10 \text{ mA/cm}^2$. Снижение окислительно-восстановительного потенциала протекает также в два раза быстрее в этих условиях обработки (рис. 16, 17).

Выделение сывороточных белков в БМК (Q , %) из ИМС варьирует в зависимости от содержания сухих веществ в сыворотке, режима обработки (разные плотности тока, количество обрабатываемой МС), изменения электрических, термических, физико-химических параметров во время обработки МС. Интенсивное пенообразование в первые минуты свидетельствует об интенсивном высаливании белковых фракций, что приводит к образованию белково-минеральных соединений. Высаливание сывороточных белков при электроактивации является одним из многочисленных механизмов, способствующих выделению белковых фракций в БМК.

Изменение степени извлечения (Q , %) сывороточных белков МС в БМК при электроактивации МС ССБ при $j = 10 \text{ mA/cm}^2$ в электролизерах EDP-2, EDP-4, EDC-3, EDC-pilot указывает, что оптимизация технических характеристик электролизера EDC-pilot по

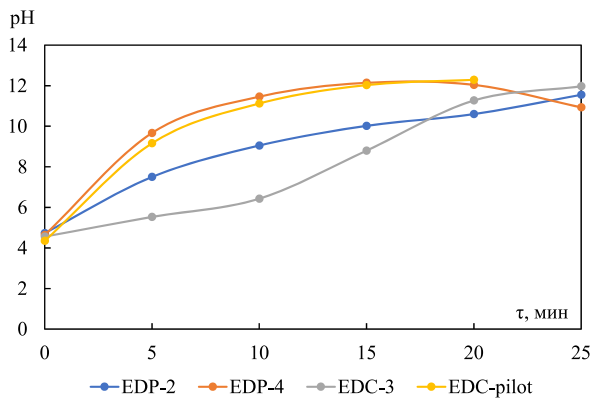


Рис. 16. Изменение pH в электролизерах EDP-2, EDP-4, EDC-3, EDC-pilot от длительности обработки при электроактивации MC ССБ, $j = 20 \text{ мА/см}^2$.

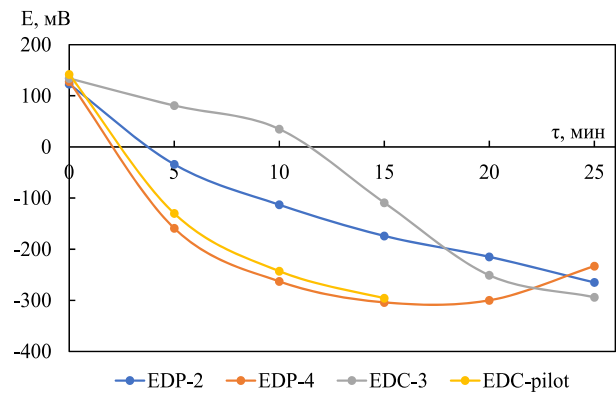


Рис. 17. Изменение E , мВ в электролизерах EDP-2, EDP-4, EDC-3, EDC-pilot от длительности обработки при электроактивации MC ССБ, $j = 20 \text{ мА/см}^2$.

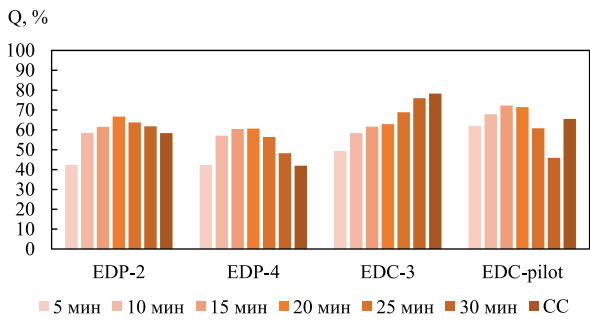


Рис. 18. Изменение степени выделения сывороточных белков в БМК (Q , %) от длительности обработки при электроактивации MC ССБ при $j = 10 \text{ мА/см}^2$ в электролизерах EDP-2, EDP-4, EDC-3, EDC-pilot, СС – содержание MC в катодной камере.

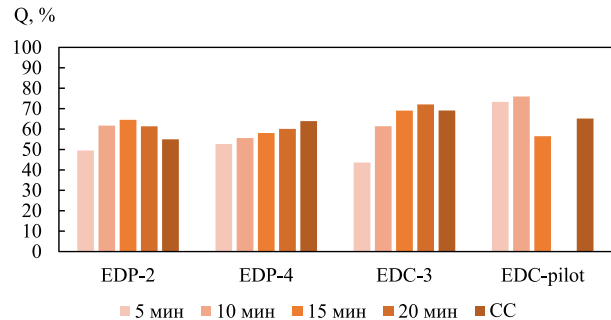


Рис. 19. Изменение степени выделения сывороточных белков в БМК (Q , %) от длительности обработки при электроактивации MC ССБ при $j = 20 \text{ мА/см}^2$ в электролизерах EDP-2, EDP-4, EDC-3, EDC-pilot, СС – содержание MC в катодной камере.

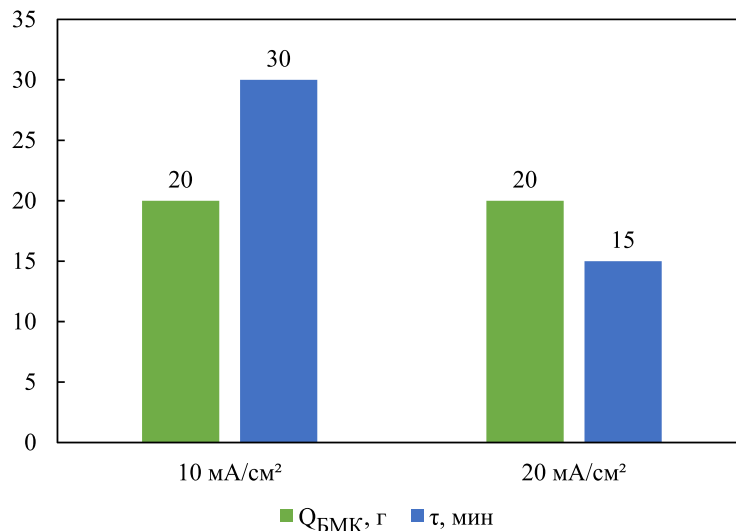


Рис. 20. Количественное извлечение сывороточных белков в БМК ($Q_{\text{БМК}}$, г) при электроактивации MC ССБ в диафрагменном электролизере EDC-3, $j = 10$ и 20 мА/см^2 .

сравнению с EDC-3 обоснована для обоих режимов обработки ($j = 10$ и 20 мА/см^2). Степень выделения сывороточных белков в первые 5–10 мин обработки достигает около 75%. Электроактивация MC в EDC-3 показывает максимальное выделение сывороточных белков в БМК при $j = 10 \text{ мА/см}^2$ к концу процесса (30 мин обработки) – в пенной фазе (около 75%), а в жидкой фазе в катодной камере содержание

сывороточных белков в БМК составляет около 78% (рис. 18, 19).

Количественное извлечение сывороточных белков в БМК ($Q_{\text{БМК}}$, г), при электроактивации MC ССБ при плотностях электрического тока $j = 10$ и 20 мА/см^2 в диафрагменном электролизере EDC-3 одинаково для обоих режимов, но продолжительность обработки сокращается практически в два раза при 20 мА/см^2 (от 30 до 15 мин) (рис. 20).

Различное и неоднородное извлечение сывороточных белков в БМК при электроактивации МС ССБ в разных электролизерах обусловлено, в первую очередь, свойствами каждой отдельной фракции белков МС, исходным содержанием сухих веществ, особенно белков, конструктивно-геометрическими параметрами, режимами обработки, электрическими, термическими, физико-химическими параметрами, что свидетельствует о необходимости обеспечения оптимальных технических и технологических условий обработки.

Важно корректировать технико-технологические параметры по характеристикам удельных энергозатрат на единицу объема и объемной плотности тока для достижения максимальной эффективности выделения сывороточных белков и рентабельности электроактивации различных видов вторичных молочных продуктов.

ВЫВОДЫ

1. В работе представлены результаты исследования электроактивации МС ССБ с целью выделения белков сыворотки в белково-минеральные концентраты.

2. Показано, что основными факторами, влияющими на электроактивацию МС ССБ, являются: конструктивно-геометрические параметры электролизеров, объем переработанной сыворотки и соотношение V/S ; расстояние между электродами и электродами и мембраной; плотность электрического тока; содержание сухих веществ в исходной молочной сыворотке; объем вторичной жидкости (анодной).

3. Установлено, что основные электрические параметры – напряжение (U , В), потребление энергии (A , Вт·ч), удельный расход энергии на единицу объема (A/V , Вт·ч/мл), объемная плотность электрического тока (i_v , А/л) в значительной степени зависят от объема перерабатываемой сыворотки (соотношение V/S), от формы (с параллелепипедным или полуцилиндрическим корпусом), сухого содержания исходной сыворотки, объема вторичной жидкости (анодной).

4. Повышение температуры при электроактивации МС ССБ в различных электролизерах и режимах обработки зависит от проводимости и энергии, сообщаемой обрабатываемой среде в результате джоулевого нагрева. Геометрическо-конструктивные параметры аппаратов подтверждают рентабельность использования электролизера EDC-3 за счет более медленного повышения температуры в них, что особенно важно для

сывороточных белков, имеющих низкую предельную температуру денатурации – 55 °С.

5. Значения рН и окислительно-восстановительного потенциала (E , мВ) при электроактивации МС ССБ в электролизерах с разными конструктивно-геометрическими параметрами изменяются за счет характерных реакций процесса электролиза воды на поверхностях электродов в катодной и анодной камерах, что и влияет на физико-химические и биохимические превращения основного состава МС. Повышение рН сопровождается переходом аквакомплексов (где лигандами служат поляризованные молекулы воды, сохраняющие коллоидную структуру, совместно с белками) в гидрокомплексы, имеющие в качестве лигандов гидроксильные ионы.

6. Снижение окислительно-восстановительного потенциала (E , мВ) при электроактивации в катодной камере свидетельствует о скорости образования активных восстановителей, а также о многократных превращениях основных компонентов сыворотки, в первую очередь, выделении белковых фракций в БМК, а также о состоянии активации аминокислот, которая зависит от энергии сообщаемой системе.

7. Различное и неоднородное извлечение сывороточных белков в БМК при электроактивации МС ССБ в разных электролизерах обусловлено свойствами каждой отдельной фракции, исходным содержанием сухих веществ (особенно содержанием белка и минералов), наличием двухвалентных щелочноземельных металлов, конструктивно-геометрическими характеристиками электролизеров, режимами обработки, электрическими, термическими, физико-химическими параметрами, что требует индивидуального подхода к обработке разных типов МС.

8. Максимальная степень извлечения сывороточных белков в БМК (Q , %) при электроактивации МС ССБ составляет около 80% в EDC-3 при $j = 10$ мА/см² и около 75% в электролизере EDC-pilot при значительных пониженных энергетических затратах, что позволяет оптимизировать технические параметры опытного электролизера EDC-pilot по сравнению с EDC-3 и сократить время обработки исходной молочной сыворотки.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках проекта ANCD 20.80009.5007.06 (2020–2023) «Интенсификация процессов переноса и обработки в электрических, электромагнитных, кавита-ционных полях; практичность».

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

- Guo, M. and Wang, G. History of whey production and whey protein manufacturing. *Whey protein production, chemistry, functionality, and applications*. Mingruo Guo (Ed.). John Wiley & Sons Ltd, 2019, p. 1. <https://doi.org/10.1002/9781119256052.ch1>.
- Mehra, R., Kumar, H., Kumar, N., Ranvir, S., et al., Whey proteins processing and emergent derivatives: An insight perspective from constituents, bioactivities, functionalities to therapeutic applications, *Journal of Functional Foods*, 2021, vol. 87, p. 1. <https://doi.org/10.1016/j.jff.2021.104760>.
- Minj, S. and Anand, S., Whey proteins and its derivatives: bioactivity, functionality, and current applications, *Dairy*, 2020, vol. 1, no. 3, p. 233. <https://doi.org/10.3390/dairy1030016>.
- Israni, N., Venkatachalam, P., Gajaraj, B., Varalakshmi, K.N., et al., Whey valorization for sustainable polyhydroxyalkanoate production by *Bacillus megaterium*: Production, characterization and in vitro biocompatibility evaluation, *J. Environ. Manage.*, 2020, vol. 255, p. 1. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109884>.
- Bintsis, T. and Papademas, P., Sustainable Approaches in Whey Cheese Production: A Review, *Dairy*, 2023, vol. 4, no. 2, p. 249. <https://doi.org/10.3390/dairy4020018>.
- Kazimierowicz, J., Zieliński, M., Bartkowska, I. and Dębowski, M., Effect of acid whey pretreatment using ultrasonic disintegration on the removal of organic compounds and anaerobic digestion efficiency, *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 2022, vol. 19, p. 1. <https://doi.org/10.3390/ijerph191811362>.
- Buchanan, D., Martindale, W., Romeih, E. and Hebshy, E., Recent advances in whey processing and valorisation: Technological and environmental perspectives, *Int. J. Dairy Technol.*, 2023, vol. 76, no. 2, p. 291. <https://doi.org/10.1111/1471-0307.12935>.
- Pires, A.F., Marnotes, N.G., Rubio, O.D., Garcia, A.C., et al., Dairy by-products: a review on the valorization of whey and second cheese whey, *Foods*, 2021, vol. 10, no. 5, p. 1. <https://doi.org/10.3390/foods10051067>.
- Ahmed, M.E., Ahmed, H. and Ahmed R.A.H., Therapeutic benefits and applications of whey protein, *Int. J. Curr. Microbiol. App. Sci.*, 2020, vol. 9, no. 7, p. 337. <https://doi.org/10.20546/ijemas.2020.907.036>.
- Panghal, A., Patidar, R., Jaglan, S., Chhikara, N., et al., Whey valorization: current options and future scenario – a critical review, *Nutrition & Food Science*, 2018, vol. 48, no. 3, p. 520. <https://doi.org/10.1108/NFS-01-2018-0017>.
- Ganju, S. and Gogate, P.R., A review on approaches for efficient recovery of whey proteins from dairy industry effluents, *J. Food Eng.*, 2017, vol. 215, p. 84. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2017.07.021>.
- Chen, G.Q., Qu, Y., Gras, S.L., et al., Separation technologies for whey protein fractionation, *Food Eng. Rev.*, 2023, vol. 15, no. 1, p. 1. <https://doi.org/10.1007/s12393-022-09330-2>.
- Paladii, I.V., Vrabie, E.G., Sprinchan, K.G., et al., Part 1: Classification, composition, properties, derivatives, and application, *Surf. Engin. Appl. Electrochem.*, 2021, vol. 57, p. 579. <https://doi.org/10.3103/S1068375521050112>.
- Batista, M.A., Campos, N.C. and Silvestre, M.P., Whey and protein derivatives: Applications in food products development, technological properties and functional effects on child health, *Cogent Food & Agriculture*, 2018, vol. 4, p. 1. <https://doi.org/10.1080/23311932.2018.1509687>.
- Hirsch, D.B., Martínez Álvarez, L.M., Urtasun, N., Baieli, M.F., et al., Lactoferrin purification and whey protein isolate recovery from cheese whey using chitosan mini-spheres, *Int. Dairy J.*, 2020, vol. 109, p. 1. <https://doi.org/10.1016/j.idairyj.2020.104764>.
- Faraji, N., Yan, Z. and Ajay, K.R., Optimization of lactoperoxidase and lactoferrin separation on an ion-exchange chromatography step, *Separations*, 2017, vol. 4, no. 2, p. 1. <https://doi.org/10.3390/separations4020010>.
- Božanić, R., Barukčić, I., Jakopović, K.L. and Tratnik, L., Possibilities of whey utilization, *Austin J Nutri Food Sci*, 2014, vol. 2, no. 7, p. 1.
- Naclerio, F., Alkhatib, A. and Jimenez, A., Effectiveness of whey protein supplement in resistance trained individuals, *J. Sports Med. Doping Stud.*, 2013, vol. 3, no. 3, p. 1. doi: 10.4172/2161-0673.1000130.
- Lavoisier, A., Vilgis, T.A. and Aguilera, J.M., Effect of cysteine addition and heat treatment on the properties and microstructure of a calcium-induced whey protein cold-set gel, *Current research in food science*, 2019, vol. 1, p. 31. <https://doi.org/10.1016/j.crf.2019.10.001>.
- Verruck, S., Sartor, S., Marendia, F.B., et al., Influence of heat treatment and microfiltration on the milk proteins properties, *Adv. Food. Technol. Nutr. Sci. Open J.*, 2019, vol. 5, no. 2, p. 54. doi: 10.17140/AFTNSOJ-5-157
- Chavan, R.S., Shraddha, R.K., Kumar, A. and Nalawade, T., Whey based beverage: Its functionality, formulations, health benefits and applications, *J. Food Process. Techno.*, 2015, vol. 6, no. 10, p. 1. doi: 10.4172/2157-7110.1000495.
- Papademas, P. and Paschalia K., Technological utilization of whey towards sustainable exploitation, *J. Adv. Dairy Res.*, 2019, vol. 7, p. 1. doi: 10.35248/2329-888X.19.7.231.
- Lappa, I.K., Papadaki, A., Kachrimanidou, V., Terpou, A., et al., Cheese whey processing: Integrated biorefinery concepts and emerging food applications,

- Foods*, 2019, vol. 8, no. 8, p. 1. doi: 10.3390/foods8080347.
24. Barba, F.J., An integrated approach for the valorization of cheese whey, *Foods*, 2021, vol. 10, no. 3, p. 1. <https://doi.org/10.3390/foods10030564>.
 25. Arab, S.A., Kaemipoor, M., Alkhaleel, R. and Mahdian, A., Recent trends in developing whey products by advanced technologies, *Sch. Acad. J. Biosci.*, 2023, vol. 11, no. 2, p. 74. doi: 10.36347/sajb.2023.v11i02.006
 26. Shinde, G., Kumar, R., Chauhan, S., et al., Whey proteins: A potential ingredient for food industry – A review. *Asian J. Dairy & Food Res.*, 2018 vol. 37, no. 4, p. 283. doi: 10.18805/ajdfr.DR-1389.
 27. Tsermoula, P., Khakimov, B., Nielsen, J.H. and Engelsen, S.B., Whey – The waste-stream that became more valuable than the food product, *Trends Food Sci. Technol.*, 2021, vol. 118, p. 230. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2021.08.025>
 28. Nishanthi, M., Vasiljevic, T. and Chandrapala, J., Properties of whey proteins obtained from different whey streams. *Int. Dairy J.*, 2017, vol. 66, p. 76. <https://doi.org/10.1016/j.idairyj.2016.11.009>.
 29. Nishanthi, M., Chandrapala, J. and Vasiljevic, T., Compositional and structural properties of whey proteins of sweet, acid and salty whey concentrates and their respective spray dried powders, *Int. Dairy J.*, 2017, vol. 74, p. 49. <https://doi.org/10.1016/j.idairyj.2017.01.002>.
 30. Sima, K., Mir, M.S., Nina, E. and Parvin, D., Whey: characteristics, applications and health aspects, *International Journal of Advanced Biotechnology and Research (IJBR)*, 2016, vol. 7, no. 2, p. 1383.
 31. Guo, M., *Human Milk Biochemistry and Infant Formula Manufacturing Technology*, Cambridge: Elsevier, 2014. p. 397.
 32. Paladii, I.V., Vrabie, E.G., Sprinchan, K.G., et al., Whey: Review. Part 2. Treatment processes and methods, *Surf. Engin. Appl. Electrochem*, 2021, vol. 57, p. 651. <https://doi.org/10.3103/S1068375521060119>.
 33. Goyal, C., Dhyani, P., Rai, D.C., Tyagi, S., et al., Emerging trends and advancements in the processing of dairy whey for sustainable biorefining, *J. Food Process. Preserv.*, 2023, vol. 2023, p. 1. <https://doi.org/10.1155/2023/6626513>
 34. Aslam, M., Khalid, A., Tahir, G. and Mukhtar, H., Recent developments in purification techniques for whey valorization, *J. Biomed. Res. Environ. Sci.*, 2021, vol. 2, no. 9, p. 876. doi: 10.37871/jbres1326.
 35. Ramos O.L., Pereira R.N., Rodrigues R.M., Teixeira J.A., et al., Whey and Whey Powders: Production and Uses. In: Caballero, B., Finglas, P., Toldrá, F. *The Encyclopedia of Food and Health vol. 5*, Oxford: Academic Press, 2016. p. 498.
 36. Sprinchan E.G., Optimization of technological regimes for obtaining protein-mineral concentrated products from secondary milk raw materials, *Surf. Engin. Appl. Electrochem.*, 2009, vol. 45, no. 1, p. 63.
 37. Бахир, В.М., Электрохимическая активация: ключ к экологически чистым технологиям водоподготовки, *Водоснабжение и канализация*, 2012, № 1–2, с. 89.
 38. Kareb, O., Goma, A., Champagne, C., Jean, J., et al., Electro-activation of sweet defatted whey: Impact on the induced Maillard reaction products and bioactive peptides, *Food Chem.*, 2017, vol. 221, p. 590. doi: 10.1016/j.foodchem.2016.11.134.
 39. Vrabie, E., Bologa, M., Paladii, I., Stepurina, T., et al., Electrical processing of whey. Role of construction, technological and energy characteristics of reactors, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2019, vol. 55, p. 197. <https://doi.org/10.3103/S1068375519020145>
 40. Ressler, N., Gahkoff, M. and Fischinger, A., Improved method for determining serum protein concentration in the far ultraviolet, *Clin. Chem.*, 1976, vol. 22, no. 8, p. 1355.
 41. Vrabie, E., Bologa, M., Stepurina, T., Bologa, Al., et al., Peculiarities of the electric activation of whey, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2011, vol. 47, p. 66. ISSN 1068-3755.

Summary

The results of the studies of electroactivation, an emerging method of non-waste processing of secondary dairy products, namely, whey with a medium protein content, in order to recover whey proteins into protein mineral concentrates, are presented. Processing was carried out in electrolyzers with different ratios of the volume of the processed whey to the surface of the electrode/cathode with different constructive and geometric parameters, which influences the specific energy consumption per unit volume. The main purpose was the maximum recovery of whey proteins into protein mineral concentrates at low energy costs, and the exclusion of "dead" / inefficient zones of diaphragm electrolyzers. The degree of the recovery of whey protein depending on the pH values, the redox potential, and the temperature during electroactivation was analysed. This justifies the optimization of the technical parameters of electrolyzers for whey with a medium protein content.

Keywords: electroactivation, electrolyzers, secondary dairy products, whey proteins, constructive and geometrical parameters, whey