
ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ И ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ МОЛОЧНОЙ СЫВОРОТКИ

Е.Г. Спринчан, М.К. Болога, Т.Г. Степурина, Ал.М. Болога, А.А. Поликарпов

*Институт прикладной физики АН Молдовы,
ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова, vrabie657@yahoo.com*

Обоснование новых направлений переработки как вторичного молочного сырья, так и биологических жидкостей становится все более актуальным, привлекает внимание широкого круга исследователей и практиков, озадаченных возможностями разработки эффективных экологических технологий. Глубокая переработка молочного сырья позволяет получать продукты для функционального питания, в том числе лечебно-профилактического назначения. Перспективной является электрофизико-химическая активация (ЭФХА), которая предусматривает получение новых продуктов и препаратов в метастабильном состоянии в водных растворах различных соединений при существенном сокращении и даже исключении химических реагентов.

Электрофизико-химическая активация – это совокупность осуществляемых в области пространственного заряда, у поверхности электродов, электрофизико-химических воздействий на среду с содержащимися в ней ионами и молекулами растворенных веществ при неравновесном переносе заряда через границу «электрод-электролит» в условиях минимального выделения тепла. Главные структурные преобразования молекул воды происходят у поверхности электрода, где электрическое напряжение выше на несколько порядков [1]. С помощью электролизеров различного типа выделены три группы факторов, обуславливающих физико-химическую активность католита и анолита: 1 – стабильные продукты электрохимических реакций, стабильные основания и т.д.; 2 – высокоактивные неустойчивые продукты с периодом существования до десятков часов (в том числе свободные радикалы); 3 – долгоживущие квазиустойчивые структуры, сформированные в области объемного заряда у поверхности электродов, как в виде свободных структурных комплексов, так и гидратированных оболочек ионов, молекул, радикалов, атомов [2]. Факторы первой группы определяют в основном щелочные свойства сред, обуславливающие значения pH; второй – усиливают восстановительные (электронодонорные, противокислительные) свойства католита, определяющие аномальные характеристики окислительно-восстановительного потенциала (ОВП); третьей – придают средам каталитические (в том числе биокаталитические) свойства. Продукты 2-й и 3-й групп могут быть получены только в уникальных условиях электрофизико-химического синтеза. Они вызывают модификацию активационных энергетических барьеров между взаимодействующими атомно-молекулярными компонентами, осуществляя активацию обработанной среды по показателям каталитической активности. В упрощенной форме основные процессы, происходящие в электролизере, можно представить следующим образом: окисление воды на аноде: $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e} \rightarrow 4\text{H}^+ + \text{O}_2$; восстановление воды на катоде: $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$; образование на аноде газообразного хлора: $2\text{Cl}^- - 2\text{e} \rightarrow \text{Cl}_2$; образование в анодной камере высокоактивных окислителей: Cl_2 , O , ClO_2 , ClO^- , HClO , Cl^* , O_2^* , O_3 , HO_2 , OH^* ; образование в катодной камере высокоактивных восстановителей: OH^- , H_3O_2^- , H_2 , HO_2^* , HO_2^- , O_2^- .

Католит, насыщенный восстановителями, приобретает высокую адсорбционно-химическую активность [3]. Образцы анолита и католита водных сред с различными уровнями минерализации характеризуются резкими сдвигами pH и ОВП относительно исходных значений: в анолите – pH снижен, ОВП увеличен до крайних положительных (окислительных) значений, в католите – pH увеличен и ОВП уменьшен до крайних отрицательных (восстановительных) значений.

При растворении в воде электролита происходит ионизация, степень которой определяется электронодонорными и электроноакцепторными свойствами растворенного вещества и воды. В водном растворе ионы находятся в виде гидратов. Энергия гидратации настолько велика, что образуются аквакомплексы (в которых лигандами служат молекулы воды). Образующиеся комплексные катионы и анионы в свою очередь гидратируются с образованием аквакомплексов [4],

которые ведут себя, как кислоты. Их кислотные свойства выражены тем сильнее, чем выше степень окисления атома-комплексообразователя. Они диссоциируют и переходят в гидрокомплексы (содержащие в качестве лигандов гидроксид-ионы (ОН⁻)), минуя промежуточную форму аквагидрокомплексов. Равновесие их взаимоперехода смещено в сторону аквакомплексов в кислой среде и гидрокомплексов – в щелочной [5].

Вода с модифицированной структурой легко образует аквакомплексы, усиливающие реакционную и каталитическую активность водно-минеральной среды. Это и есть одно из наиболее существенных проявлений ЭФХА.

Аквакомплексы в составе концентрированных электрохимически обработанных растворов в силу их малой устойчивости не оказывают существенного влияния на электронный статус. В разбавленных растворах концентрация стабильных ионов ниже, чем в минерализованных. В связи с этим электронное равновесие в электрохимически обработанных разбавленных растворах преимущественно определяется аквакомплексами (образовавшимися вследствие гидратации высокоактивных метастабильных заряженных частиц, активность которых выходит на первый план).

Суперактивные частицы, возникающие при электрохимическом синтезе, в силу их метастабильности подвержены самопроизвольному распаду в процессе релаксации растворов. Соответственно значения ОВП обработанных, разбавленных водно-минеральных сред также релаксируют. Релаксации подвергаются и значения рН.

Растворы активированы только в период существования аномальных свойств, по завершении которого эти признаки исчезают и устанавливается термодинамическое равновесие рН и ОВП, характерное для обычных растворов.

В отличие от известных электрохимических процессов для ЭФХА используются разбавленные водно-солевые растворы, пресная или слабоминерализованная вода, то есть жидкости низкой электропроводности [6].

Существуют конструктивные (и технологические) приёмы, позволяющие производить униполярную (анодную и/или катодную) ЭФХА воды с низким уровнем минерализации – 0,01–0,02 г/л. При таких условиях обработки пресной, ультрапресной и даже дистиллированной воды получаются анолит или католит, тождественные по физико-химическим свойствам (характеристикам рН и ОВП) концентрированным (неактивированным) растворам кислот и щелочей. Анолит или католит, полученные при униполярной ЭФХА, проявляют свойства и сочетания рН и ОВП, которые не могут быть смоделированы в обычных химических растворах, не подвергавшихся электрохимическим воздействиям, что, безусловно, является наиболее ярким проявлением процесса ЭФХА [7].

Целью ЭФХА являются уменьшение или полное исключение расхода химических реагентов, снижение загрязненности растворов, повышение качества целевых продуктов, сокращение продолжительности обработки, повышение эффективности и упрощение различных технологических процессов. Иными словами, ЭФХА используется для создания высокоэффективных и экологически чистых технологий переработки водных сред.

Особый интерес для ЭФХА представляет молочная сыворотка (МС). Имея относительно высокое содержание минеральных веществ (0,05 г/л), она обладает необходимыми свойствами для быстрого и эффективного накопления активных заряженных частиц [8].

Поскольку известно, что изменение основных физико-химических параметров, среди которых и рН, а главное, их релаксация, наблюдаемая после процесса электрофизической обработки, свидетельствует о наличии явления ЭФХА, представляется интересным исследовать изменения активной кислотности и выявить основные факторы, определяющие их при обработке МС, а также установление факта её релаксации по окончании процесса.

Опыты проводились в двухкамерном электролизере проточного типа. Подача сыворотки в обе камеры постоянна – 5 мл/мин. Обработку осуществляли при разных плотностях тока в интервале 12–20 мА/см². Значения рН определяли в образцах обработанной сыворотки (ОС), получаемых из катодной камеры каждые 5 минут. Белково-минеральный концентрат (БМК) отделяли в поле массовых сил. Оставшаяся частично депротеинизированная и деминерализованная ОС может быть использована для дальнейшей обработки.

В процессе обработки сыворотки и исследовании рН при разных плотностях тока (12–20 мА/см²) можно выделить три этапа его изменений, характер которых сохраняется во всех изученных вариантах (рис. 1). Незначительное изменение рН на первом этапе обработки демонстрирует высокую буферность системы, что способствует устойчивости аквакомплексов.

На втором (20–40 мин) – наблюдается резкое увеличение рН, обусловленное прежде всего миграцией ионов (как положительных к катоду, так и отрицательных к аноду), а также метастабильных радикалов, образующихся в результате электролиза воды. При этом, очевидно, происходит переход аквакомплексов в гидрокомплексы, и чем выше плотность тока, тем быстрее происходит преобразование аквакомплексов в гидро. Одновременно регистрируется интенсификация выделения белковых фракций и изомеризации лактозы в лактулозу. Наблюдается прямая зависимость перехода белка в концентрат от плотности тока [9, 10]. Затем рост активной кислотности замедляется и при продолжении процесса останавливается. Ко времени снижения скорости роста рН завершаются основные процессы выделения белковых фракций в БМК и изомеризации лактозы в лактулозу. Поэтому обработку МС завершали по достижении рН 11,0–11,5. Дальнейшее его увеличение может привести к щелочному гидролизу белков, а также к образованию нежелательных окрашенных побочных продуктов реакции изомеризации лактозы, обладающих кислыми свойствами [11, 12]. Кроме того, сильное нагревание сыворотки при дальнейшей обработке может привести к термической денатурации белковых фракций.

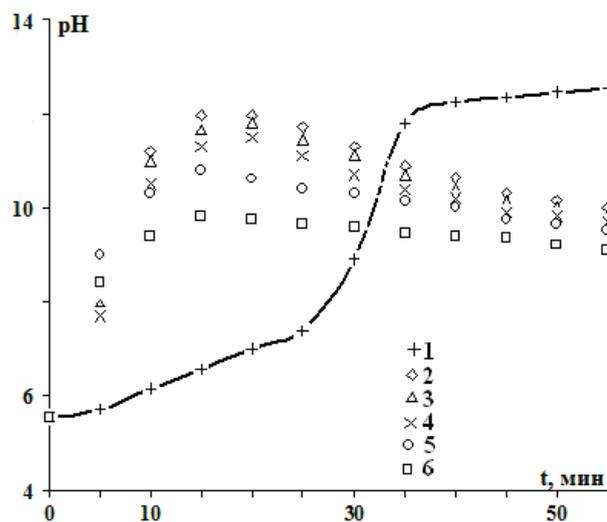
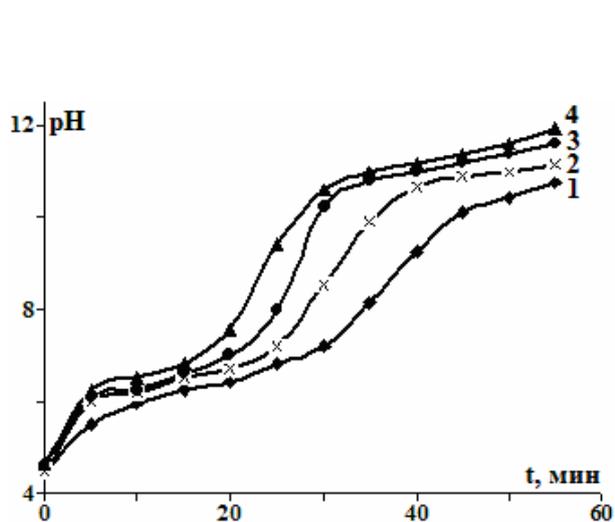


Рис. 1. Изменение рН остаточной сыворотки (ОС) при разных плотностях тока, мА/см²: 1 – 12; 2 – 14; 3 – 18; 4 – 20. Брезентовая мембрана

Рис. 2. Изменение рН в остаточной сыворотке при обработке (t, мин) и по окончании процесса: 1 – 5 мин; 2 – 2, 3 – 6, 4 – 8, 5 – 24, 6 – 30 часов хранения

Изменение рН по окончании процесса обработки наблюдали в образцах ОС (после отделения БМК), полученных (в проточном режиме) при использовании в качестве анодной жидкости 1% хлористого кальция в ОС и плотности тока 20 мА/см². Проточный режим в обеих камерах – 5 мл/мин. Отобранные образцы ОС хранились (при +10°С) в течение 30 часов. Активную кислотность измеряли через определенные периоды времени после обработки (рис. 2).

В образцах, отобранных в первые 10–30 минут обработки, по прошествии двух часов наблюдается максимальное увеличение рН – до сильнощелочных значений. В образце, отобранном через 5 мин, наибольшее изменение кислотности достигается только по истечении 24 часов после обработки. Вероятно, за это время в ОС продолжается переход аква- в гидрокомплексы благодаря наличию в ней избыточных количеств как аквакомплексов щелочных и щелочно-земельных металлов, так и высокоактивных восстановителей, образовавшихся в результате ЭФХА. Наибольшие изменения происходят в образцах, имеющих изначально кислый или нейтральный рН. При дальнейшем их хранении активная кислотность снижается. По-видимому, происходит самораспад метастабильных веществ, образовавшихся в результате электрохимического синтеза. В сыворотке, отобранной после 30 минут обработки, исходная активная кислотность в пределах 11,8–12,5, изменение рН первоначально имеет противоположную направленность – медленное снижение. Следует отметить, что подкислению среды могут способствовать продукты окисления, разложения лактозы при хранении ОС, имеющей сильнощелочной рН [13].

Очевидно, за время обработки сыворотка переходит в метастабильное состояние, стремление которого к равновесию наблюдалось на протяжении периода хранения. Такое поведение обрабаты-

ваемой сыворотки, по-видимому, обусловлено наличием в течение определенного времени после окончания электрохимического воздействия химических и физических возбужденных состояний.

Из проведенных опытов по электроактивации молочной сыворотки и исследованию параметра активной кислотности непосредственно по окончании ЭФХА и во времени можно заключить, что: после прекращения активирующего воздействия электрического тока обработанная сыворотка пребывает в метастабильном состоянии, которое может сохраниться в течение определенного времени; ОС, находящаяся в метастабильном состоянии, является неравновесной системой и со временем вступает в период медленной стадии электрохимической релаксации; в реакциях с участием электроактивированного вещества происходят необратимые физико-химические изменения, позволяющие достичь оптимального выделения белковых фракций в БМК с одновременной изомеризацией лактозы в лактулозу.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бахир В.М., Задорожний Ю.Г., Леонов Б.И., Паничева С.А., Прилуцкий В.И., Сухова О.И. *Электрохимическая активация: история, состояние, перспективы*. М.: ВНИИИМТ, 1999. 256 с.
2. Бахир В.М. *Электрохимическая активация*. М.: ВНИИИ мед. техники, 1992. 2 ч. 657 с.
3. Леонов Б.И., Прилуцкий В.И., Бахир В.М. *Физико-химические аспекты биологического действия электрохимически активированной воды*. М.: ВНИИИМТ, 1999. 244 с.
4. Прилуцкий В.И., Бахир В.М. *Электрохимически активированная вода: аномальные свойства, механизм биологического действия*. М.: ВНИИИМТ, 1997. 228 с.
5. Гликина Ф.Б., Ключников Н.Г. *Химия комплексных соединений*. М.: Просвещение, 1982; Кукушкин Ю.Н. *Соединения высшего порядка*. Л.: Химия. Ленингр. отд-ние, 1991.
6. Бахир В.М., Задорожний Ю.Г., Леонов Б.И., Паничева С.А., Прилуцкий В.И. *Электрохимическая активация: очистка воды и получение полезных растворов*. М.: ВНИИИМТ, 2001. 176 с.
7. Бахир В.М., Цикоридзе Н.Г., Спектор Л.Е. и др. *Электрохимическая активация водных растворов и ее технологическое применение в пищевой промышленности. Серия "Пищевая промышленность"*. Тбилиси: ГрузНИИ науч.-техн. информ., 1988. (3), 81 с.
8. Храмцов А. Г. *Молочная сыворотка*. М.: Агропромиздат, 1990. 240 с.
9. Храмцов А.Г., Рябцева С.А., Суюнчева Б.О. Исследование процесса изомеризации лактозы в лактулозу при электроактивации молочной сыворотки. *Вестник СевКавГТУ, серия «Продовольствие»*, 2004, (7), 20–27.
10. Спринчан Е.Г., Болога М.К. Солевой состав белково-сывороточного концентрата, полученного электроконтактным способом. *Электронная обработка материалов*. 2006, (6), 50–55.
11. Sprinchan E. G. Optimization of technological regimes for obtaining protein-mineral concentrated products from secondary milk raw materials. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2009, **45**(1). 63–70.
12. Храмцов А.Г., Рябцева С.А., Журба Л.Н. Закономерности процесса изомеризации лактозы в лактулозу в подсырной сыворотке. *Вестник СевКавГТУ, серия «Продовольствие»*, 2003, (6), 16–20.
13. Bologa M. K., Stepurina T. G., Bologa A. M., Polikarpov A. A. and Sprinchan E. G. Optimization of lactose isomerization into lactulose by the electrophysical method. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2009, **45**(5), 415–419.

Поступила 26.03.10

Summary

The main peculiarities of the electrophysico-chemical activation of whey are described; the parameters of activation of whey and its behavior in the relaxation process are analyzed. The variations of the main parameters under the action of the electrical activation were rationalized. The results are presented of the investigations of pH values of the activated whey immediately after the process and during its storage. These pH values are one of the most significant conditions of the protein-mineral concentrate recovery and lactose – lactulose isomerisation.