

Возможности интенсификации санитарной обработки при производстве функциональных продуктов на молочной основе

Д-р техн. наук **Ж.И.КУЗИНА**,
канд. техн. наук **Б.В.МАНЕВИЧ**,
Н.А.БУРЫКИНА
ВНИИ молочной промышленности

В средствах массовой информации и отраслевых изданиях все чаще акцентируется внимание на проблемах питания и здоровья человека. Эти вопросы касаются различных возрастных категорий, как детей, так и пожилых людей. В последние годы выросло количество заболеваний желудочно-кишечного тракта, эндокринной патологии, в том числе у школьников. Отмечен рост сердечно-сосудистых и онкологических заболеваний людей не только старшего поколения, но и молодых. Ряд ученых связывают эти нарушения с неправильным питанием, заключающемся в дефиците белков, минеральных солей, витаминов, пищевых волокон, других субстанций, обеспечивающих нормальную жизнедеятельность организма [1–3]. По этим причинам возникла необходимость в создании функциональных продуктов, способных нивелировать указанные недостатки в рационе питания. В результате многолетнего изучения установлено, что употребление продуктов, содержащих витамины, минеральные вещества, бета-каротин, антиоксиданты и другие функциональные ингредиенты, позволяет снизить факторы риска развития остеопороза, онкологических, сердечно-сосудистых и других заболеваний [2].

Реализация Стратегии повышения качества пищевой продукции в Российской Федерации до 2030 г. и Доктрины продовольственной безопасности Российской Федерации создает условия для производства функциональных и обогащенных продуктов на молочной основе нового поколения с заданными характеристиками качества.

Конечными стадиями технологического процесса производства любого

пищевого продукта являются мойка и дезинфекция оборудования. Эти процедуры должны обеспечивать идеальное с микробиологической точки зрения состояние оборудования. В работах ряда исследователей сообщается о быстром развитии, в течение 2–4–6 часов, на поверхностях оборудования адгезионных биопленок при некачественном удалении органических белково-жировых отложений (БЖО) [4]. Известно, что даже ничтожные количества БЖО значительно, а иногда на 100 %, инактивируют практически все дезинфицирующие субстанции с различными действующими веществами. Поэтому очень важно полное удаление органических загрязнений перед проведением дезинфекционных мероприятий. Этап последующей дезинфекции должен обеспечивать обеззараживание поверхностей не менее чем на 6 ч. В связи с этим при проведении процесса санитарной обработки оборудования необходимо акцентировать внимание на применении в операциях мойки средств, обладающих не только высокими смачивающими и эмульгирующими свойствами, но и адсорбционными, способных к отрыву от поверхности оборудования как БЖО, так и функциональных добавок, т.е. пищевых волокон с высокой адгезионной способностью, минеральных солей и других. Для удаления БЖО, в которых присутствуют соли кальция, в моющем средстве должно быть повышенное содержание комплексообразователя. Что касается наличия в остатках БЖО жировых веществ, особенно компонентов заменителей молочного жира, необходимо наличие в моющем растворе специальных ПАВ с углеродной цепочкой C_{12} – C_{16} [5]. Эти вещества обладают высокой пенообразующей способностью, что хорошо для пенной обработки, но неприемлемо для циркуляционной мойки (или СИП). При СИП-мойке потребуются введение в состав моющего средства высокого содержа-

ния органических спиртов для погашения пены.

До недавнего времени в качестве комплексообразователей [6–8] использовали карбонильные, полимерные, акриловые соли кислот: глюконат натрия, цитрат натрия, особенно широко применяли фосфаты, но ввиду их негативного влияния на окружающую среду встал вопрос о замене их на экологически безопасные вещества. Из экологически безопасных, «зеленых», комплексонов следует назвать глутаминовую кислоту, N,N-диуксусную кислоту и ее тетранатриевую соль (N,N-(карбоксилатометил)-L-глутамат натрия). Достоинствами этого комплексона являются безопасность для окружающей среды, хорошая растворимость в кислой и щелочной средах, образование прочных комплексов с ионами не только кальция и магния, но и железа в кислой среде. Недостаток комплексов – низкие константы устойчивости. Аналогичными достоинствами и недостатками обладает и метилглициндиксусная кислота и ее тринатриевая соль.

Особенностью молекулы любого комплексона является наличие одновременно кислотной и основной групп. Так, комплексон из группы карбоксилатов – иминодиуксусная кислота (ИДА) имеет в своем составе три электронодонорные группы. Существуют комплексоны и с более высоким числом этих групп, до шести. Чем выше число электронодонорных групп, тем выше дентатность лиганда комплексона. А чем выше дентатность, тем прочнее захватывается комплексоном ион металла, что обуславливает высокую его устойчивость. Путем замены карбоксильных групп на фосфоновые ($CH_2PO_3H_2$) был получен лиганд – фосфонат с высокой степенью дентатности по сравнению с карбоксилатом. Из комплексонов с фосфоновыми группами следует отметить нитрилтриметиленфосфоновую кислоту $N(CH_2PO_3H_2)_3$, или НТФ.

Наибольший интерес представляют собой алкилдифосфоновые кислоты, в частности, оксиэтилендифосфоновая кислота (ОЭДФ). Большую роль в создании этого класса комплексонов сыграла отечественная наука. Установлено [9, 10], что фосфоновые кислоты и комплексоны на их основе обладают многими уникальными свойствами. Они способны к образованию комплексонов с высокой степенью устойчивости, увеличивают смачивание электролитов и за счет адсорбции на поверхности загрязнения диспергируют и стабилизируют его, что создает синергизм моющего действия этих комплексонов с электролитами.

Фосфорсодержащие комплексоны, сочетающие в своем составе и фосфонозные, и карбоксильные группы, обладают свойствами и тех, и других. Но поскольку в щелочном диапазоне pH более эффективными относительно катионов, определяющих жесткость воды, признаны аминокарбоксилаты, то в составе моющей композиции целесообразно присутствие наряду с фосфонатами соли нитрилтриуксусной кислоты – тринатриевой соли НТА (Na₃NTA).

Для выявления наиболее рационального комплексонообразователя в первую очередь определить его емкость, т.е. количество, необходимое для связывания определенного содержания ионов металла, в частности, Ca²⁺ и Mg²⁺, характеризующих жесткость воды, и ионов железа (Fe²⁺ и Fe³⁺), часто встречающихся в воде из артезианской скважины.

Проведены расчеты степени связывания солей жесткости воды, соответствующих их содержанию 7,2 мг-экв/л, взятой из водопроводной сети одного из молочных предприятий. Компоненты выбирали с учетом их наличия на отечественном рынке по основным показателям – комплексообразующей способности по отношению к ионам жесткости воды (кальция, магния и железа) и отсутствию пенообразующей способности в связи с планируемым применением в рециркуляционных системах мойки. В табл. 1 представлены расчетные данные комплексообразующей способности рациональных видов фосфонатов, определенные расчетным методом.

Исследовано влияние выявленных рациональных видов комплексонов и их соотношения на степень растворения белково-жировых загрязнений (табл. 2).

Таблица 1
Комплексообразующая способность ряда комплексонов и комплексонов по отношению к ионам металлов Ca²⁺, Mg²⁺, Fe³⁺

Комплексообразующий реагент	Мк, г/моль	С осн. в-ва, мин., %	Ca ²⁺ (М.в.=40)	Mg ²⁺ (М.в.=24)	Fe ³⁺ (М.в.=56)
H4OЭДФ (Россия)	206	100	208	127	301
H4OЭДФ (Китай)	206	60	128	84	175
Na4OЭДФ (Россия)	294	85	131	88	177
H3NTA	191	100	215	137	309
Trilon A (93 %), Na3NTA	257	92	157	93	221

Примечание: Мк – молекулярная масса комплексонообразователя (комплексонообразователя), г/моль; С – минимальная концентрация основного вещества в реагенте, %; М.в. – молекулярный вес вещества, г/моль.

Таблица 2
Влияние введения комплексонообразователя в растворы гидроксида натрия на степень растворения БЖО

Концентрации гидроксида натрия, %	Степень растворения БЖО, %	
	В растворах гидроксида натрия	В растворах смеси гидроксида натрия и комплексонов (0,05 %)
0,1	29,2	44,4
0,2	32,3	46,5
0,3	35,9	50,3
0,4	38,1	55,7
0,5	39,2	60,1
0,6	41,8	64,2
0,7	41,9	65,8

Следует отметить, что при совместном использовании гидроксида натрия со смесью комплексонов степень растворения БЖО возрастала (с 42 до 64 %), что указывает на синергетический эффект.

Кроме комплексообразователей второй активной основой в рецептурах моющих средств являются поверхностно-активные вещества (ПАВ). Прозрачность и стабильность создаваемых моющих средств обеспечивается за счет определенного соотношения этих различных по классу и гидрофильности органических соединений. Проведенные ранее исследования новых видов ПАВ, поступивших на российский рынок, позволили выбрать из них наиболее рациональные по показателю поверхностного натяжения, ККМ (критической концентрации мицеллообразования) и эмульгирующей способности. В присутствии ПАВ поверхностное натяжение моющего раствора (электролит–вода–ПАВ) понижается, что обеспечивает полноту смачивания им обрабатываемой поверхности. Во-вторых, наличие ПАВ в растворе электролита способствует эмульгированию жировой части молочного загрязнения [11, 12]. За счет этих факторов резко возрастает степень растворения молочного загрязнения и перевод его в моющий раствор в виде мелкодисперсной эмульсии.

Необходимость создания моющего средства в виде композиции, состоящей из электролитов, комплексонов и ПАВ,

диктуется рядом причин. Одна из них заключается в том, что при высокотемпературной обработке молока и молочных функциональных смесей, в частности, содержащих повышенное количество кальция, в молоке происходит укрупнение единиц казеинат-кальций-фосфатного комплекса (ККФК), отлагающегося на поверхности оборудования за счет адгезионных свойств. Адгезионный слой на поверхности уплотняется и за счет наличия в продукте внесенного кальция и солей жесткости воды, присутствующих после ополаскивания поверхности оборудования Сывороточные белки, более чувствительные к тепловому воздействию, также претерпевают изменения, выражающиеся в первую очередь в их коагуляции и денатурации. Продолжительное воздействие высоких температур способствует частичной карамелизации молочного сахара, мгновенно происходит его адгезия на поверхностях оборудования, и ухудшается процесс теплопередачи. Вследствие этих причин возникает необходимость увеличивать продолжительность процесса тепловой обработки, что приводит к повышению расхода электроэнергии. Кроме этих причин физического воздействия природы нередко наблюдаются изменения, вызванные химическими процессами. Они происходят в связи с использованием моющих средств с низкой моющей способностью. Постепенное накопле-

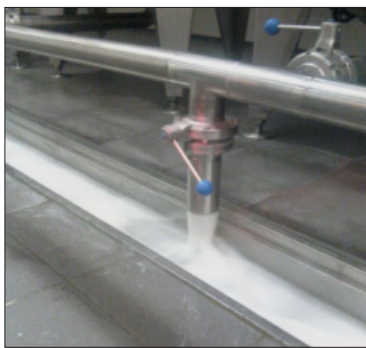


Рис. 1. Внешний вид отработанного раствора каустической соды после СИП-мойки резервуаров и трубопроводов с использованием воды жесткостью свыше 7,0 мг-экв/л

ние денатурированных остатков молочного-белковых отложений в смеси с минеральными солями и солями жесткости воды приводит к уплотнению слоя, удаление которого возможно лишь с помощью скребков и повторной мойкой по полной программе щелочным и кислотным растворами. При использовании жесткой воды и растворов каустической соды, в которой, как правило, есть примеси в виде карбонатов натрия, на поверхности оборудования образуется налет мелкокристаллического карбоната кальция и магния белого цвета.

На рис. 1 представлен отработанный раствор каустической соды, который сбрасывается в канализационный сток из-за своей непригодности. На рис. 2 показан элемент фасовочного автомата, полностью покрытого слоем мелкокристаллического «солевого» налета.

Повышение технических свойств (смачивания, эмульгирования, связывания солей жесткости воды) моющей композиции планировалось за счет введения в рецептуру рациональных ПАВ или их смесей, а также функциональности про-



Рис. 2. Отложение солей жесткости воды на поверхности станины фасовочного автомата

цесса комплексообразования, достигнутого рациональным соотношением в рецептуре двух комплексонов.

Апробация созданного моющего средства проведена на двух российских молочных предприятиях в процессах мойки пастеризатора и стерилизатора. Результаты производственных испытаний с использованием рабочих растворов, содержащих 0,55 % щелочных электролитов в пересчете на гидроксид натрия и 0,03 % активных веществ в виде комплексонов и ПАВ представлены на рис. 3 (а, б).

Таким образом, в процессе лабораторных и производственных экспериментов отработана рецептура и режимы применения моющей композиции. При этом достигалось полное удаление сложного адгезионного органического загрязнения, а последующая дезинфекция обеспечивала требуемые показатели по микробиологической оценке. В результате практической апробации на различных видах теплообменного оборудования отмечено, что эффективность удаления отложений с поверхно-

сти оборудования достигалось даже при температуре рабочих моющих растворов в интервале 30–40 оС, но наибольшая эффективность отмечалась при 60–70 оС, что объясняется более интенсивной диссоциацией ионов электролитов при повышенных температурах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кочеткова, А.А. Функциональное питание/ А.А.Кочеткова [и др.]// Вопросы питания. 2000. № 4. С. 15–20.
2. Донская, Г.А. Продукты, богатые кальцием/ Г.А.Донская// Молочная промышленность. 2013. № 9. С. 44–45.
3. Агаркова, Е.Ю. Использование гидролизатов молочной сыворотки при разработке функциональных продуктов/ Е.Ю.Агаркова, А.Г.Кручинин, К.А.Рязанцева// Переработка молока. 2017. № 8. С. 16–19.
4. МР 4.2.0161–19 «Методы индикации биологических плёнок микроорганизмов на абиотических объектах», утв. Главным государственным санитарным врачом РФ А.Ю.Поповой 23.12.2019.
5. Маневич, Б.В. Аспекты санитарной обработки в программах производственного контроля/ Б.В.Маневич// Материалы Международной научно-практической конференции «Молочная индустрия–2009». – М.: АНО «Молочная промышленность», 2009. – С. 116–117.
6. Кропачева, Т.Н. Моделирование растворения железистоокисных отложений в присутствии комплексонов/ Т.Н.Кропачева, В.И.Корнев// Вестник Удмуртского университета. Физика. Химия. 2012. Вып. 1. С. 92–97.
7. Noren, K. Adsorption mechanisms of EDTA at the water – iron oxide interface: implications for dissolution/ K.Noren [et al.]// J. Phys. Chem. С. 2009. Vol. 113. No 18. P. 7762–7771.
8. Меркулов, Д.А. Исследование процесса растворения магнетита в отмывочных композициях на основе оксиэтилендифосфоновой и дикарбоновых кислот/ Д.А.Меркулов// Вест. Удм. ун-та. 2007. № 8. С. 10–112.
9. Дятлова, Н.М. Комплексоны и комплексоны металлов/ Н.М.Дятлова, В.Я.Темкина, К.И.Попов. – М.: Химия, 1988. 544 с.
10. Горичев, И.Г. Сравнительная оценка эффективности действия водных растворов ЭДТА и ОЭДФ при растворении магнетита/ И.Г.Горичев [и др.]// Журн. Неорг. Химии. 2009. Т. 54, № 5. С. 869–880.
11. Ланге, К.Р. Поверхностно-активные вещества. Синтез, свойства, анализ, применение. (пер. с англ.)/ К.Р.Ланге – СПб.: Профессия, 2005. – 240 с.
12. Ушакова В.Н. Мойка и дезинфекция. Пищевая промышленность, торговля, общественное питание. – СПб.: Профессия, 2009. – 288 с.

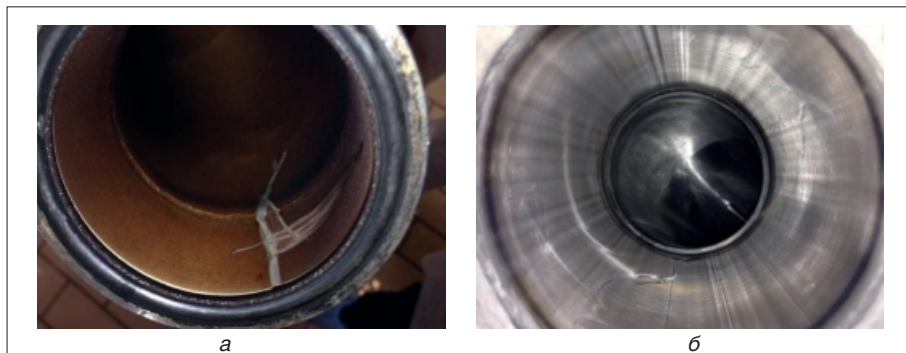


Рис. 3. Внешний вид участка трубопровода на выходе из секции высокотемпературной пастеризации функционального наполнителя для йогуртов после мойки в течение 40 мин при 50–60 °С: а – раствором каустической соды концентрацией 3 % в течение 40 мин при 50–60 °С; б – 2%-ным раствором созданного моющего средства, содержащим щелочные электролиты в пересчете на каустическую соду – 0,55 % и активных веществ (комплексонов и ПАВ), концентрацией 0,03 %.