УДК 637.344 https://doi.org/10.21603/1019-8946-2024-4-6

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ДЕМИНЕРАЛИЗАЦИИ МОЛОЧНОЙ СЫВОРОТКИ: АНАЛИЗ МЕТОДОВ И ОПТИМИЗАЦИЯ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

ОРИГИНАЛЬНАЯ СТАТЬЯ

Дмитрий Николаевич Володин [1], канд. техн. наук, директор
Виктор Константинович Топалов [1], руководитель службы продаж
Ирина Кирилловна Куликова [1], канд. техн. наук, технолог-аналитик
Иван Алексеевич Евдокимов [2], д-р. техн. наук, член-корр. РАН
Дмитрий Сергеевич Хазов [2], аспирант
Кирилл Юрьевич Сорокин [2], студент магистратуры
[1]ООО «ДМП», г. Ставрополь
[2]Северо-Кавказский федеральный университет, г. Ставрополь

Деминерализованная молочная сыворотка, благодаря улучшенным органолептическим свойствам, занимает важное место на рынке пищевых ингредиентов, так как используется в широком спектре пищевых продуктов, включая детское питание. С учетом растущего спроса на здоровое питание, развитие рынка функциональных продуктов и увеличения общего потребления молочных продуктов, развитие новых технологий обработки сыворотки обеспечивает еще более широкие возможности для производства ценных продуктов на ее основе. Статья посвящена современным методам деминерализации молочной сыворотки, применяемым в молочной промышленности. Рассматриваются три основных метода: нанофильтрация, электродиализ и ионообмен, с описанием их преимуществ и недостатков. Нанофильтрация, характеризующаяся низкой селективностью к одновалентным ионам, позволяет частично деминерализовать и концентрировать молочную сыворотку. Электродиализ, электромембранный процесс, который использует электрическое поле для разделения ионов из раствора, обладает более высокой эффективностью удаления минеральных веществ и позволяет достигать 90 % уровня деминерализации. Эффективность электродиализа зависит от типа ионов, их концентрации и свойств мембран. Высокая концентрация двухвалентных ионов может привести к замедлению процесса и увеличению продолжительности обработки. Метод ионообмена основан на использовании ионообменных смол – полимерных материалов с функциональными группами, которые могут связываться с ионами (катионами или анионами) в растворе и обменивать свои собственные ионы на ионы из раствора. Также проанализированы варианты сочетания методов деминерализации молочной сыворотки, основанные на типе используемого сырья и требованиях, предъявляемых к готовому продукту.

Ключевые слова: молочная сыворотка, деминерализация, уровень деминерализации, нанофильтрация, электродиализ, ионообмен, микрофильтрация

Для цитирования: Эффективность деминерализации молочной сыворотки: анализ методов и оптимизация их использования / Д. Н. Володин, В. К. Топалов, И. К. Куликова [и др.] // Молочная промышленность. 2024. № 4. С. 50–55. https://www.doi.org/10.21603/1019-8946-2024-4-6

За последние десятилетия тематика дискуссий по проблеме использования молочной сыворотки уверенно сместилась от вопроса необходимости ее переработки к вопросу выбора и реализации технологий получения наиболее маржинальных продуктов на основе этого уникального вида вторичного молочного сырья. Состав молочной сыворотки, функциональные свойства ее компонентов в сочетании с современными методами обработки дают возможность получения достаточно широкого спектра востребованных на рынке ингредиентов: от сухой сыворотки до белковых концентратов и производных лактозы. Конечно, на фоне активно развивающегося рынка здорового питания рынок сухой молочной сыворотки, по данным международных маркетинговых агентств, показывает некоторое снижение объемов по сравнению с белковыми ингредиентами. Тем не менее доля потребления этого продукта, включая деминерализованную молочную сыворотку, остается довольно значительной. Так объем мирового

рынка деминерализованной сыворотки в 2023 году оценивался в 100 млрд $ США и, по прогнозам маркетинговых агентств, достигнет 532,88 млрд долларов США к 2030 году, при среднегодовом темпе роста около 30 % в течение прогнозируемого периода с 2024 по 2030 гг.

Особенностью деминерализованной сыворотки является частичное удаление минеральных солей, которое улучшает органолептические свойства и расширяет области применения молочной сыворотки в качестве ингредиента пищевых продуктов, в том числе детского питания [1, 2].

Технология производства сухой деминерализованной сыворотки хорошо известна и успешно реализуется многими предприятиями молочной отрасли в России и за рубежом. Укрупненно, современные производственные линии по выработке этого продукта можно разделить на несколько участков (рис. 1): приемка сырья, подготовка к переработке, корректировка минерального состава, сгущение и сушка. Конечный уровень деминерализации устанавливается по массовой доле золы в сухом веществе (ГОСТ Р 56833-2015 «Сыворотка молочная деминерализованная. Технические условия»).

В зависимости от типа перерабатываемого сырья, состава и свойств готового продукта реализация каждого из этапов обработки может отличаться. Участок приемки и первичной обработки включает оборудование для удаления механических загрязнений (фильтр механической очистки), остаточного жира и казеиновой пыли (вибросито и/или сепаратор-осветлитель и сепаратор-сливкоотделитель). Затем следует тепловая обработка сырья, основной целью которой является обеспечение микробиологических показателей готового продукта. Помимо стандартного оборудования – пастеризационно-охладительных установок – могут также применяться микрофильтрационные, которые позволяют дополнительно снизить содержание микроорганизмов в сырье на 3–4 порядка[1].

Пастеризованное охлажденное сырье направляется на деминерализацию – процесс удаления минеральных солей с использованием трех основных методов: нанофильтрации (НФ), электродиализа (ЭД), ионообмена (ИО), либо их сочетания [1, 3].

Нанофильтрационной обработкой принято называть процесс баромембранного фракционирования сырья с использованием полупроницаемых мембран, размер пор которых находится в пределах 0,5–2,0 нм, а отсечка по молекулярной массе составляет от 300 до 1000 Да [4]. Для НФ мембран характерна низкая селективность или удерживающая способность по отношению к одновалентным ионам и органическим соединениям с молекулярной массой ниже 300 Да [5, 6]. Поэтому из компонентов сыворотки НФ мембранами задерживаются остаточные жиры, сывороточные белки, лактоза и основная часть двухвалентных ионов (рис. 2), а одновалентные ионы и низкомолекулярные азотистые вещества переходят в пермеат. Формирующаяся в процессе обработки сыворотки концентрированная фракция (ретентат)

Рисунок 1. Принципиальная схема деминерализации молочной сыворотки

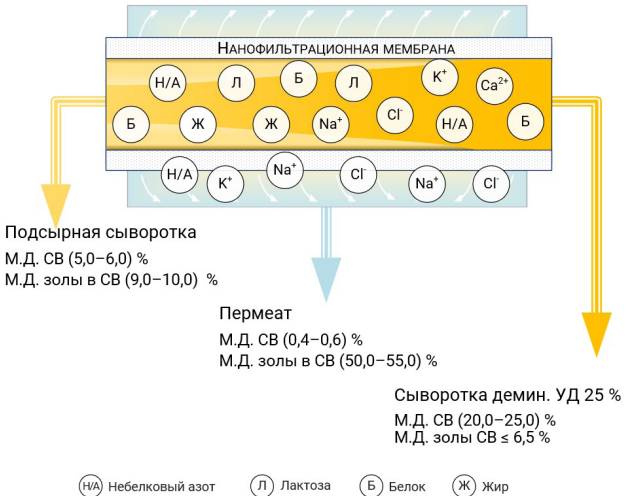

Рисунок 2. Схема удаления ионов в процессе нанофильтрации

[1]Володин, Д. Н. Мембранные технологии переработки сыворотки: эффективные и рентабельные решения / Д. Н. Володин, А. С. Гридин, В. К. Топалов [и др.] // Переработка молока. 2022. № 7(273). С. 6–11. https://www.elibrary.ru/edkzid

с массовой долей сухих веществ около 20 %, является частично деминерализованной сывороткой с уровнем деминерализации (УД) 25–30 %. Более полное удаление солей может быть достигнуто при дополнительном использовании процесса диафильтрации: повторной обработке ретентата, разбавленного водой [7]. Однако в промышленности при концентрировании сыворотки этот прием практически не используется [1].

Электродиализная обработка (рис. 3) представляет собой процесс электромембранного разделения компонентов, основанный на миграции заряженных ионных частиц через селективные мембраны под воздействием электрического поля [3].

Эффективность электродиализной обработки в значительной мере определяется типом ионов, находящихся в составе минеральной фракции сырья. Поскольку ионы с разными зарядами и размерами имеют разную подвижность, то и удаляются они из сырья неравномерно. Одновалентные ионы имеют меньший ионный радиус и большую подвижность, чем двухвалентные. Соответственно, катионы натрия и калия будут удаляться быстрее, чем двухвалентные ионы кальция и магния, а анионы лактата и фосфата будут удаляться после удаления большей части хлорид-ионов [8]. Для глубокой деминерализации такое повышение концентрации двухвалентных ионов увеличивают продолжительность обработки, а значит и конечную себестоимость продукта. Тем не менее, электродиализ остается одним из наиболее распространенных процессов, и позволяет получать продукт с уровнем деминерализации до 90 % [1].

Процесс может быть реализован в непрерывном и периодическом режиме. Электродиализные установки периодического действия состоят из одного или нескольких электродиализных модулей, по которым молочная сыворотка циркулирует до тех пор, пока содержанием минеральных веществ не достигнет заданного уровня. Оперативный контроль уровня деминерализации ведется путем измерения электропроводимости обрабатываемого сырья. Непрерывные электродиализные установки предусматривают обессоливание сырья до требуемого уровня деминерализации при его последовательном прохождении через один или несколько электродиализных модулей. Принято считать, что периодический электродиализ выгоднее использовать при деминерализации, например до уровня 90 %, а при уровне деминерализации до 70 % и значительных объемах перерабатываемого сырья более предпочтителен непрерывный способ [1].

Ионообменная деминерализация сыворотки (рис. 4) основана на способности макромолекулярных смол обменивать свои поверхностно-связанные ионы на подвижные ионы того же заряда, присутствующие в сырье [9].

Для проведения процесса используется последовательная обработка сыворотки на сильной катионообменной и слабой анионообменной смолах. Катионообменные смолы содержат функциональные группы, которые в процессе обработки «захватывают» положительно заряженные ионы (K^+, Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}...) сырья.

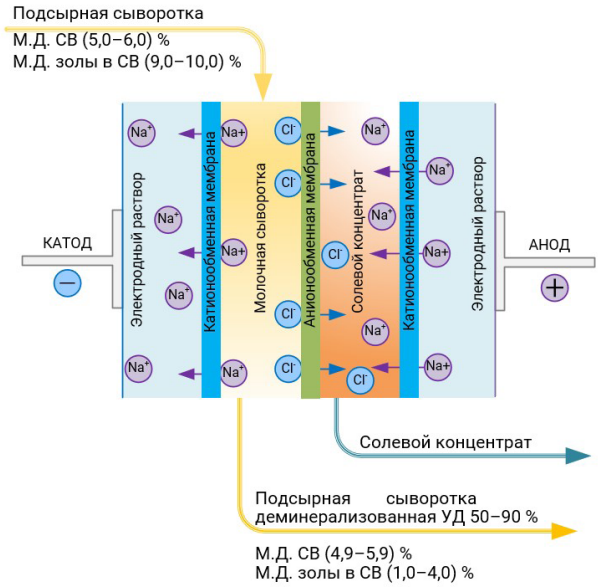

Рисунок 3. Схема удаления ионов в процессе электродиализа

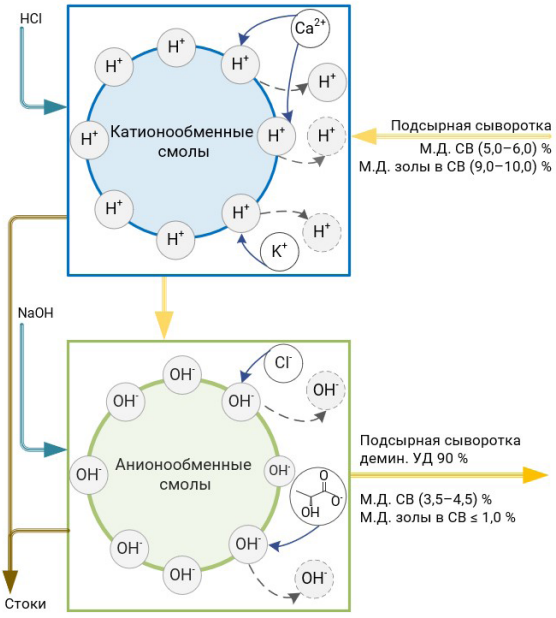

Рисунок 4. Схема удаления ионов в процессе ионообмена

Затем сырье проходит через анионообменные смолы, функциональные группы которых «захватывают» отрицательно заряженные ионы сырья (Cl^-, PO_4^{3-}, цитраты, лактаты и др.). После насыщения функциональных групп смолы регенерируются: положительно заряженные ионы должны быть замещены водородионом (H^+), отрицательно зараженные – гидроксид ионом (OH^-). Соответственно, регенерация катионообменных смол проводится раствором соляной кислоты, регенерация анионообменных раствором едкого натра. После регенерации процесс деминерализации может проводиться снова, т. е. фактически ионный обмен является периодическим процессом.

Технически процесс реализуется на ионообменных установках, состоящих из катионообменной и анионообменной колонн, в которых находятся ионообменные смолы. Ионообменная установка обычно рассчитывается на 2–3 рабочих цикла в сутки. Каждый рабочий цикл включает время для деминерализации сырья, вытеснения продукта, промывки и регенерации смол. Поскольку ионообмен работает в периодическом режиме, для обеспечения непрерывной работы полной линии устанавливают либо несколько пар колонн, которые используются по очереди, либо дополнительные буферные емкости. Теоретически, ионный обмен является самым эффективным методом, позволяющим выделить из молочной сыворотки до 99 % минеральных веществ. Но, по сравнению с нанофильтрацией и электродиализом, этот метод по предполагает довольно высокие операционные расходы за счет использования ионообменных смол, химикатов на регенерацию и т. д.

Выбор метода или сочетания методов деминерализации молочной сыворотки, как указывалось выше, обуславливается видом сырья и требованиями, предъявляемыми к готовому продукту [10].

Например, для получения продукта с уровнем деминерализации около 25 %, согласно ГОСТ Р 56833-2015, требуется понизить массовую долю зольного остатка в сухом веществе до значения, не превышающего 6,5 %. При переработке подсырной сыворотки целевое значение может быть достигнуто уже при использовании нанофильтрации (рис. 5 а). Более глубокая деминерализация потребует использования электродиализа либо комбинирования нанофильтрации и электродиализа (рис. 5 б) для повышения производительности последнего за счет обработки уже частично деминерализованной концентрированной сыворотки (рис. 6).

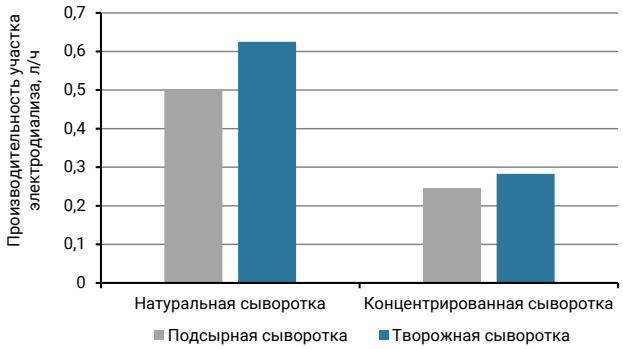

Рисунок 6. Сравнение производительности участка электродиализа (в пересчете на натуральную сыворотку) при обработке натуральной и концентрированной (НФ) сыворотки

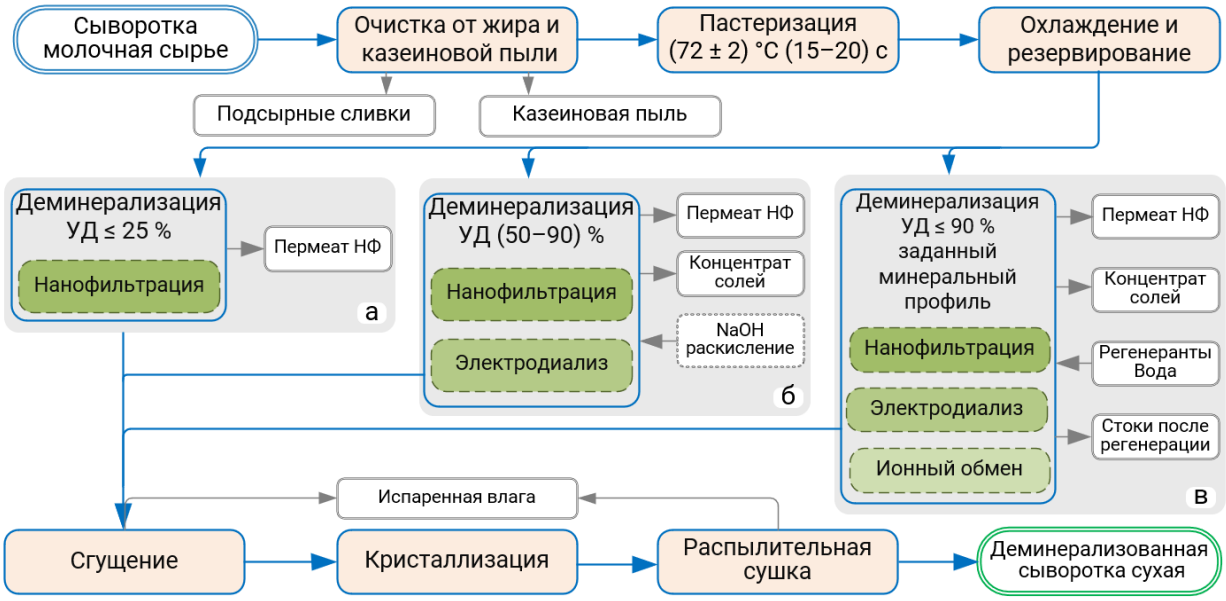

Рисунок 5. Схема формирования комплексных линий деминерализации молочной сыворотки

В целом, комбинация процессов нанофильтрации и электродиализа позволяет получать продукт с уровнем деминерализации порядка 90 %, в котором массовая доля зольного остатка не будет превышать 1,0 %.

Добавление ионного обмена (рис. 5 в), как правило, используется при производстве молочной сыворотки для детского питания, для обеспечения «минерального профиля» продукта, в соответствии с ГОСТ 35005-2023. «Сыворотка молочная деминерализованная. Технические условия», вступающем в действие с января 2025 г. Минеральный профиль учитывает не только массовую долю золы в целом, но и допустимые пределы отдельных минеральных компонентов (ГОСТ 35005-2023. «Сыворотка молочная деминерализованная. Технические условия»). Обычно, в качестве сырья для производства сухой деминерализованной сыворотки для детского питания используется подсырная сыворотка. Все большую популярность в данном направлении приобретает использование в качестве сырья нативной молочной сыворотки, т. е. пермеата от фракционирования мицеллярного казеина из обезжиренного молока на установке микрофильтрации [11, 12]. Комбинации этапов деминерализации, использующиеся после первичной обработки сырья, могут быть самыми разнообразными [1, 9].

Например, в качестве первого шага деминерализации может использоваться нанофильтрация, удаляя часть минеральных солей (одновалентные ионы) из сырья при его концентрировании. Затем в процессе электродиализной обработки минеральные вещества снижаются до достижения уровня деминерализации 50 % или 70 %, что уменьшает нагрузку на заключительную стадию обессоливания – процесс ионного обмена, обеспечивающий снижение содержания ионов до заданного уровня. Подобный вариант описан в патенте WO 2011132178A1, 22.04.2011 «A process for removing divalent cations from milk by-products». Возможна реализация другой концепции: подсырная сыворотка обрабатывается на катионообменных смолах, где двухвалентные катионы замещаются на протон водорода, затем сыворотка с низким pH последовательно обессоливается методом нанофильтрации, электродиализа, ионообмена на слабых анионитах, с повышением и дальнейшей регулировкой pH (патент US6383540B1. 2002-05-07 «Method of processing whey for demineralization purposes»). Получаемый продукт также имеет уровень деминерализации выше 90 %.

В отличие от подсырной, творожная сыворотка считается более проблемным сырьем, поскольку обладает повышенной кислотностью и содержит большее количество ионов кальция и лактатов [13, 14]. При нанофильтрации ионы органических кислот, как и двухвалентные ионы кальция, остаются в концентрированной фракции [7, 15], что, в сочетании с повышенной кислотностью, негативно влияет как на процессы дальнейшей переработки сырья, так и на органолептические свойства готового продукта. Электродиализная обработка снижает воздействие этих факторов, поскольку помимо удаления части лактатов позволяет регулировать кислотность обрабатываемого сырья, тем самым расширяя возможности его использования.

Как правило, для предотвращения развития микроорганизмов и получения микробиологически чистого продукта [16, 17], оборудование для деминерализации работает при пониженных температурах: (10–12) °C для нанофильтрации, (10–15) °C для электродиализа, (4–6) °C для ионообмена, хотя возможны и «теплые» режимы обработки. Следует отметить, что эффективность использования любого метода деминерализации во многом зависит от предварительной обработки молочной сыворотки, поскольку наличие взвешенных частиц казеиновой пыли и молочного жира в количестве более чем 0,1 % и 0,05 % соответственно будет способствовать как быстрому загрязнению и порче нанофильтрационных и электродиализных мембран, так и разрушению ионообменных смол.

После деминерализации сыворотку концентрируют путем выпаривания до содержания сухих веществ (55–58) %. Для получения сыворотки с улучшенными физико-химическими свойствами, а также оптимизации процесса сушки, перед направлением сгущенного продукта на сушку проводится предварительная кристаллизация лактозы. Основная цель процесса – минимизировать содержания аморфной лактозы в сыворотке для снижения вязкости сгущенного продукта, обеспечения требуемой гигроскопичности сухого продукта, а также предотвращения комкования и слеживаемости в процессе его хранения[2] [10]. Кристаллизованную сгущенную сыворотку направляют на распылительную многостадийную сушку, обеспечивающую минимальные затраты энергии и высокое качество готового продукта. В зависимости от условий производства, система очистки воздуха распылительной сушилки предусматривает использование высокоэффективных циклонов и/или специализированных рукавных фильтров. Готовый продукт фасуется в мешки, либо биг-бэги.

Таким образом, использование различных комбинаций методов обессоливания делает технологию переработки сыворотки очень гибкой и позволяет

организовать переработку всех видов сыворотки с получением высококачественного продукта с требуемым составом и свойствами: заданные содержание минеральных веществ и кислотность, низкая гигроскопичность, высокое микробиологическое качество. При выборе методов деминерализации следует учитывать, что сочетание нанофильтрации, электродиализа и ионообмена потребует значительных капитальных вложений и операционных затрат. Поэтому для принятия решения о комплектации линии производства деминерализованной молочной сыворотки необходим профессиональный подход не только к анализу объемов и качеству сырья, но и учет требований потенциальных потребителей к компонентному составу и функциональным свойствам готового продукта. ■

EFFICIENT WHEY DEMINERALIZATION: METHODS AND OPTIMIZATION

Dmitry N. Volodin[1], **Viktor K. Topalov**[1], **Irina K. Kulikova**[1], **Ivan A. Evdokimov**[2], **Dmitry S. Khazov**[2], **Kirill Yu. Sorokin**[2]
[1]DMP Ltd., Stavropol
[2]North-Caucasus Federal University, Stavropol

ORIGINAL ARTICLE

Demineralized whey has good sensory and functional properties. As a result, it is important on the global market of food ingredients. Demineralized whey is part of numerous formulations, including baby food. As healthy diets and functional foods get more popular, the overall consumption of dairy products continues to grow. New whey processing technologies open greater opportunities for products with increased value. The review features modern industrial methods of whey demineralization, i.e., nanofiltration, electrodialysis, and ion exchange, as well as their advantages and disadvantages. Nanofiltration has low selectivity for monovalent ions, which means it provides only partial demineralization and concentration. Electrodialysis is an electromembrane process that separates ions from a solution with the help of electric field. It is more effective in removing minerals and provides 90% demineralization. However, its efficiency depends on the type of ions, their concentration, and membrane properties. High concentrations of divalent ions slow demineralization down and increase the processing time. The ion exchange method involves exchange resins, i.e., polymeric materials with functional groups that can bind to ions (cations or anions) in the solution and exchange ions. Different whey demineralization methods can be combined based on the type of raw materials and final product.

Keywords: whey, demineralization, demineralization level, nanofiltration, electrodialysis, ion exchange, microfiltration

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Ozel, B.** Challenges in dried whey powder production: Quality problems / B. Ozel [et al.] // Food Research International. Elsevier Ltd. 2022. Vol. 160. 111682. https://doi.org/10.1016/j.foodres.2022.111682
2. **Юрова, Е. А.** Деминерализованная молочная сыворотка как основное сырье для производства продуктов специализированного питания / Е. А. Юрова, Т. В. Кобзева, С. А. Фильчакова // Пищевая промышленность. 2022. № 3. С. 64–67. https://doi.org/10.52653/PPI.2022.3.3.015; https://www.elibrary.ru/iqsxuo
3. **Paladii, I.** Whey: State of the Art. Part II. Processes and Treatment Methods / I. Paladii, E. Vrabie, C. Sprincean, M. Bologa // Elektronnaya Obrabotka Materialov. 2021. Vol. 57 № 3. P. 83–101. https://doi.org/10.52577/eom.2021.57.3.83
4. **Belleville, M. P.** Nanofiltration in the Food Industry / M. P. Belleville [et al.] // Nanofiltration: Principles, Applications, and New Materials. 2021. Vol. 1–2. https://doi.org/10.1002/9783527824984.ch11
5. **Charcosset, C.** Classical and Recent Applications of Membrane Processes in the Food Industry / C. Charcosset // Food Engineering Reviews. 2021. Vol. 13. № 2. P. 322–343. https://doi.org/10.1007/s12393-020-09262-9
6. **Hofmann, K.** Screening and Scale-Up of Nanofiltration Membranes for Concentration of Lactose and Real Whey Permeate / K. Hofmann, C. Hamel // Membranes (Basel). 2023. Vol. 13. № 2. 173. https://doi.org/10.3390/membranes13020173
7. **Chandrapala, J.** Nanofiltration and nanodiafiltration of acid whey as a function of pH and temperature / J. Chandrapala [et al.] // Sepfration Purification Technology Elsevier. 2016. Vol. 160. P. 18–27. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.12.046
8. **Nielsen, E. N.** Effect of calcium-binding compounds in acid whey on calcium removal during electrodialysis / Nielsen, E. N. [et al.] // Food and Bioproducts Processing. 2022. Vol. 131. P. 224–234. https://doi.org/10.1016/j.fbp.2021.11.008
9. **Okawa, T.** Demineralization of whey by a combination of nanofiltration and anion-exchange treatment: A preliminary study / T. Okawa [et al.] // International Journal of Dairy Technology. 2015. Vol. 68, № 4. P. 478–485. http://doi.org/10.1111/1471-0307.12283
10. **Chegini, G.** Whey powder: Process technology and physical properties: A review / G. Chegini, M. Taheri // Middle East Journal of Scientific Research. 2013. Vol. 13 № 10 P. 1377–1387. http://doi.org/10.5829/idosi.mejsr.2013.13.10.1239
11. **Володин, Д. Н.** Концентрат мицеллярного казеина: принцип фракционирования, свойства и возможности использования / Д. Н. Володин, В. И. Шипулин, И. А. Евдокимов [и др.] // Молочная промышленность. 2022. № 10. С. 44–48. https://doi.org/10.31515/1019-8946-2022-10-44-48; https://elibrary.ru/yzbuoy
12. **Hammam, A.** Progress in micellar *casei*n concentrate: Production and applications. Comprehensive Reviews/ A. Hammam, S. Martinez-Monteagudo, Metzger L. // Food Science and Food Safety. 2021. V. 20. I. 5. P. 4211 – 5318. https://doi.org/10.1111/1541-4337.12795
13. **Nielsen, E. N.** The effect of acid whey composition on the removal of calcium and lactate during electrodialysis / E. N. Nielsen [et al/] // International Dairy Journal. 2021. Vol. 117. 104985. https://doi.org/10.1016/j.idairyj.2021.104985
14. **Кравцов, В. А.** Классический и биполярный электродиализ в инновационных технологиях переработки творожной сыворотки / И. А. Евдокимов, Л. И. Толмачев, А. Д. Бондарчук [и др.] // Молочная промышленность. 2018. № 9. С. 69–73. https://doi.org/10.31515/1019-8946-2018-9-69-72, https://elibrary.ru/naidcl
15. **Дыкало, Н. Я.** Диафильтрация творожной сыворотки в процессе нанофильтрации / Н. Я. Дыкало, Е. А. Фиалкова, Д. М. Костюков, В. Н. Шохалова // Сыроделие и маслоделие. 2013. № 2. С. 26–27. https://elibrary.ru/pwwmrb
16. **Marx, M.** Manufacturing of demineralized whey concentrates with extended shelf life: Impact of the degree of demineralization on functional and microbial quality criteria / M. Marx [et al.] // Food and Bioproducts Processing. 2019. Vol. 114. P. 1–11 http://doi.org/10.1016/j.fbp.2018.10.011
17. **Евдокимов, И. А.** Электродиализ молочной сыворотки. Монография / И. А. Евдокимов, Н. Я. Дыкало, А. В. Пермяков. – Георгиевск: ГТИ (филиал) СевКавГТУ, 2009. – 248 с.