

УДК 637.132.1:661.185

## МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ЗАГРЯЗНЕНИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ МОЛОЧНОГО ОБОРУДОВАНИЯ

Г. П. ДЕГТЕРЕВ

(Кафедра электрификации с.-х. производства)

При образовании загрязнений на поверхностях молочного оборудования в период доения коров и первичной обработки молока особенно важную роль играют микроструктурные изменения молока, возникающие в результате воздействия на молоко разных факторов механического и технологического характера.

Натуральное молоко — это не механическая смесь составляющих его элементов, а коллоидно-химическая система, составные части которой взаимосвязаны.

В этой сложной полидисперсной системе содержится множество взаимосвязанных структурных образований в виде жировых шариков, молочных телец, белков, частичек коллоидной размерности и истинно растворенных разрозненных молекул и атомов [8]. В 1 см<sup>3</sup> натурального молока обычно содержится от 2 до 4 млрд. жировых шариков диаметром от 0,5 до 20 мкм. Все они стабилизированы белково-липоидной оболочкой, представляющей собой поверхностный адсорбционный слой, который образуется под действием сил поверхностного натяжения полярных компонентов молока [7]. Оболочка как бы бронирует отдельные жировые шарики и препятствует их агрегированию между собой [4].

Однако существует мнение [3], что белково-липоидная оболочка жировых шариков — это студенистое липкое вещество, способствующее в определенных условиях слипанию шариков между собой и их прилипанию к поверхности технологического оборудования. Слипшиеся частицы в виде агрегатов всплывают на поверхность молока, образуя слой сливок. В этом случае агрегированные скопления жировых шариков слабо связаны внешними липкими частями оболочек и при встряхивании или перемешивании отслаиваются от поверхности оборудования и вновь легко диспергируются.

Подобный механизм образования загрязнений из жировых шариков может наблюдаться только на стенках молочных танков, емкостях и другом оборудовании в период кратковременного хранения в них молока. При более длительном его хранении, образовании и созревании сливок происходят глубокие микроструктурные изменения, приводящие к адсорбционному взаимодействию жировых шариков с поверхностью молочного оборудования.

Вначале жировые шарики в молоке расположены на значительном расстоянии друг от друга — 9,05—9,26 мкм, молочных телец мало и они сравнительно мелкие. При этом лецитин благодаря высокой поверхностной активности располагается непосредственно на поверхности жира. Сторона пленки, обращенная к водной фазе, состоит из белкового компонента оболочки с сильно гидратированными группами молекул, ориентированных к данной фазе. Вероятно, этот белковый компо-

нент удерживается на поверхности масляных шариков в силу молекулярных связей с лецитином.

В слое жира, прилегающем к оболочке и образующем поверхность, адсорбируются глицериды, ослабляющие межфазное натяжение жира с водой. Их молекулы располагаются ориентированно и составляют третий слой межфазной пленки — ее внутреннюю сторону. На противоположной стороне белкового слоя вместе с остальными гидрофильными цепями находятся липофильные боковые цепи, придающие поверхности шарика некоторую гидрофобность.

Гидрофобные боковые цепи 1-го белкового слоя могут взаимодействовать с гидрофобными боковыми цепями 2-го слоя, несущими в основном ионогенные группы и ориентирующимися по направлению к плазме молока. Эти поляризованные ионогенные группы внешнего бокового слоя создают электрический заряд вокруг жировых шариков [5].

Связанная вода, вероятно, находится в оболочке между гидрофильными группами фосфолипидов и гидрофильными боковыми цепями белка.

Вокруг внешних ионогенных гидрофильных групп также образуется гидратная оболочка, препятствующая слиянию жировых шариков. В процессе хранения молока и образования сливок в них появляется значительное количество более крупных молочных телец, жировые шарики сближены и расстояние между ними не превышает 2 мкм. Гидратная оболочка в этом случае ослаблена и жировые шарики под действием теплового движения чаще встречаются друг с другом, образуя крупные агрегаты. При более длительном хранении молока и созревании сливок под действием выталкивающей силы их нижних слоев верхние слои все более уплотняются и «обезвоживаются», образуя коалесцентные жировые пленки, осаждающиеся на поверхности технологического оборудования.

По мнению ряда исследователей [1, 5, 8], в процессе хранения молока жировые шарики затвердевают и их оболочка становится хрупкой. На ней могут образовываться трещины, через которые выдавливается часть фракций жира, еще находящихся в жидком состоянии. Жир растекается по поверхности оболочки и поверхность жирового шарика может стать частично или полностью гидрофобной.

В некоторых жировых шариках через 3—4 ч после дойки завершается кристаллизация более тугоплавких жиров. При этом появляются длинноручевые кристаллы, которые могут повредить оболочку жировых шариков. Через образовавшиеся отверстия жидкие фракции жира выдавливаются наружу, образуя гидрофобные жировые участки на белковой оболочке.

По литературным данным [8], через 3—4 ч после дойки в молоке появляется около 10% жировых шариков с серповидными и почковидными выступами жидкого жира на их поверхности. До 20% таких шариков обнаруживается в молоке и в сливках через 3 ч после пастеризации и сепарирования, а также в молоке после длительной транспортировки.

При частичной или полной гидрофобизации поверхности жировых шариков возможно деэмульгирование молочного жира, когда молоко из одного состояния переходит в качественно иное состояние. Жировые шарики с гидрофобизированной поверхностью, лишившись в значительной степени стабилизирующей их белково-гидратной оболочки и электрического заряда, легко оседают на поверхности технологического оборудования при действии на молоко механического фактора.

Мы убеждены, что в процессе образования жировых загрязнений на поверхности технологического оборудования важную роль играет механический фактор, являющийся основным в разрушении белковой оболочки и гидратного слоя жировых шариков и молочных телец.

Об этом можно судить по отсутствию образований прочносвязанных загрязнений на внутренней поверхности танков, фляг и других емкостей (кроме верхней кромки) при хранении в них молока. Вместе с тем при интенсивном механическом воздействии на молоко во время доения коров и его транспортировки по молокопроводу, фильтрации, очистки, охлаждения, сепарирования и других технологических процессов жировые шарики постоянно сталкиваются друг с другом и с поверхностью оборудования, что приводит к разрушению их защитных оболочек и коагуляции.

Рассмотрим возможный механизм формирования жировых отложений на внутренней поверхности молокопровода и другом оборудовании для первичной обработки молока. Отложение жира на стенках молокопровода тесно связано с процессами изменения структуры жировых шариков и процессами, протекающими на границе образования загрязнений, поэтому следует поэтапно проанализировать структурные изменения и поверхностные превращения с момента появления жировых шариков в альвеолярном молоке до их деэмульгирования и образования отложений.

В жировых шариках альвеолярного и парного молока кристаллическая часть жира отсутствует. В молоке, профильтрованном сразу же после дойки, были обнаружены кристаллы жира, количество которых с понижением температуры молока резко возрастало.

Парное молоко при поступлении в молокопровод быстро охлаждается, его температура приближается к температуре окружающей среды. Так, в разных точках молокопровода температура молока может колебаться в зависимости от погодных условий в летний период от 24 до 32°, а в зимний — от 20 до 30°.

Состав жировых фракций в молоке неодинаковый, поскольку существует несколько источников образования жировых шариков в вымени коровы. В связи с этим характер кристаллизации и форма кристаллов в жировых шариках в молоке молокопровода также могут быть различными.

Исследования показали, что кристаллический жир образуется в жировых шариках молока у стенок молокопровода. На этом основана наша гипотеза возможного механизма образования жировых загрязнений на внутренней поверхности молокопровода и другом молочном оборудовании.

По данным В. П. Тронова [9], сила взаимодействия кристаллов парафина, выросших непосредственно на твердой поверхности, зависит от природы подложки и может определяться величиной порядка  $+15 \cdot 10^{-1}$  дин для кристаллов диаметром 10 мкм, что на три порядка больше сил прилипания частиц при оседании их из жидкостей. Поэтому в условиях, когда поток молока в состоянии транспортировать жировые шарики во взвешенном состоянии, рост кристаллов жира непосредственно на поверхности молокопровода оказывается более вероятным вариантом прочного закрепления частиц на поверхности, чем сцепление с поверхностью уже образовавшихся в потоке частиц жировой фазы.

В ряде работ [4, 5, 8] подчеркивалась особая роль процессов флотации в маслообразовании. Основываясь на предположении Поккельс [8] о возможности скопления и всплывания жировых шариков на поверхность воздушных пузырьков, Ран провел параллель между процессами всплывания жировых шариков на воздушных пузырьках при маслообразовании и явлением флотации в металлургии при обогащении руд. С этого времени началась разработка флотационной теории маслообразования.

Совместное движение молока и воздуха в молокопроводе при доении коров приводит к образованию воздушно-молочной эмульсии и

обуславливает возникновение сильно развитой поверхности раздела фаз плазма — жировые шарики и плазма — воздух, что, в свою очередь, вызывает перераспределение концентрации белково-липидной оболочки в пограничных слоях контактирующих фаз.

При столкновении частиц часть поверхностно-активной лецитино-белковой оболочки, отрываясь от жировых шариков, переходит на поверхность воздушного пузырька. При этом, лишаясь части защитного слоя, жировые шарики становятся более гидрофобными и притягиваются (флотируются) поверхностью воздушного пузырька. Жидкая фракция жира на поверхности воздушного пузырька способствует, вероятно, зарождению и росту определенной части кристаллов жира как на этих поверхностях, так и на охлажденных стенках молокопровода и другого технологического оборудования.

В принципе все твердые соединения в благоприятных условиях стремятся образовывать кристаллы. Говоря о механизме возникновения зародышей и месте их образования, необходимо иметь в виду следующие обстоятельства. Механизм кристаллизации вещества в качестве предварительной стадии включает изменение структуры жидкой фазы при снижении температуры. Сущность этих процессов заключается в увеличении упорядоченности расположения молекул растворенного вещества в результате снижения энергии тепловых ударов молекул растворителя и в последующем объединении в комплексы предварительно ориентированных молекул кристаллизующегося вещества.

По мере охлаждения молока способность молекул плазмы удерживать частицы жира в рассеянном и изолированном друг от друга состоянии снижается, что способствует образованию и росту кристаллов. Все известные в молоке жиры при определенных условиях могут образовывать кристаллы [4]. Однако в данной работе речь идет о способности молочного жира образовывать кристаллические структуры именно в молоке и при тех условиях, которые создаются при его движении по молокопроводу и затем в процессе переработки и хранения.

В настоящее время идея образования зародышей кристаллизации не за счет флуктуаций, а путем кристаллизации на уже готовых поверхностях раздела фаз — на твердых частицах — получает все большее распространение [6]. Наилучшими объектами для возникновения зародыша и последующего роста кристаллов жира на поверхности молокопровода и молочного оборудования являются: 1) возможно более мелкие кристаллы жира в жировых шариках; 2) поверхности раздела фаз плазма — жировой шарик, плазма — воздух, плазма — твердое тело модифицированными стабилизирующими лецитино-белковыми оболочками и жидкими фракциями жира; 3) твердые механические частицы, попадающие в молоко с воздухом в период доения и способные адсорбировать молекулы твердых жиров.

Наряду с этим большое значение в возникновении зародышей имеет вид материала и состояние поверхности, т. е. наличие на ней впадин, шероховатостей, неоднородность и т. д. Кристаллы жира или их скопления могут также механически застревать в неровностях, пазах, щелях соединительных элементов, например, между отдельными трубами в молокопроводе. С течением времени в результате перекристаллизации отложения жира уплотняются, причем наиболее интенсивно — непосредственно на охлаждаемой поверхности и в прилегающих к ней зонах.

Исследования показали, что процесс накопления жировых отложений на поверхности молокопровода, как правило, чередуется с их частичными (поверхностными) или полными срывами, зависящими как от природы поверхности материала, так и от качества ее обработки и модификации.

Замечено, что отложения жира с поверхности стекла срываются легче и чаще, чем с поверхности резины и полиэтилена. При этом сорванные отложения жира легко увлекаются потоком молока и при дальнейшем механическом воздействии на них могут частично измельчаться.

Таким образом, механизм образования жировых отложений заключается в возникновении зародыша и последующем росте кристалла жира на поверхности молокопровода и другом молочном оборудовании. Удаление жировых загрязнений с поверхности оборудования требует применения специальных моющих или моюще-дезинфицирующих средств.

Еще более сложен механизм образования твердых осадков, которые накапливаются на поверхности молочного оборудования после длительной его эксплуатации. По окончании доения для удаления остатков молока из молокопровода, резиновых и полиэтиленовых патрубков и другого оборудования в практике всегда вначале производят промывку холодной или теплой водой (30°). При этом с жировых шариков и образовавшихся на поверхности оборудования пристенных отложений жира частично или полностью отделяется оболочечное вещество.

Не исключена возможность захватывания оболочечного материала молочными тельцами, играющими, по нашему мнению, основную роль в образовании белково-липидных пленок, со временем переходящих в твердый осадок, так называемый молочный камень.

В смывных водах молокопровода имеется масса крупных молочных телец, часто неправильной формы, представляющих собой закристаллизовавшийся материал. Эти структурные образования могут оседать в труднодоступных или неудобных для очистки и мойки местах молочного оборудования: в коллекторе доильного аппарата, патрубках, в местах соединения молочных патрубков с кранами молокопровода, в стыках различных соединений, в доильных ведрах, в придонных изгибах и швах, на пластинах охладителей и т. д.

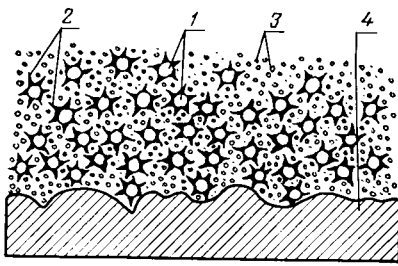
Под микроскопом легко отличить молочные тельца от стабилизированных жировых шариков. Молочные тельца, обладая защитной гидрофобной оболочкой, устремляются к поверхности раздела воздух — плазма, т. е. к поверхности воздушного пузырька, а стабилизированные жировые шарики благодаря гидрофильной оболочке отталкиваются от нее.

По данным Г. Г. Тинякова и др. [8], сначала образуются узкие серповидные тельца, которые затем увеличиваются и, отделяясь от поверхности пузырька, принимают правильную округлую форму. В некоторых случаях молочные тельца могут возникать также вокруг мелких твердых частиц и кристаллов, находящихся на стенках молокопровода, в молоке и смывной воде. Почти во всех молочных тельцах осуществляется очень быстрый процесс кристаллизации. При этом возникают самые разнообразные кристаллы, но преобладают игольчатые, ветвистые и звездчатые.

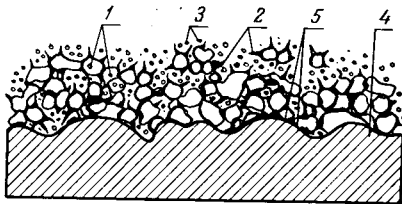
Процесс образования и закрепления твердых загрязнений, вероятно, такой же, как и рассмотренный выше процесс возникновения и роста кристаллов жировых загрязнений.

Следует отметить, что на процесс образования твердых отложений определенное влияние оказывают минеральные соли и особенно соли кальция как в самом молоке, так и в воде, используемой для мойки оборудования. Замечено сильное изменение дисперсности частиц белка (в частности казеина) при изменении количества ионизированного кальция в молоке. При уменьшении концентрации ионизированного кальция частицы уменьшаются, а при ее увеличении наблюдается их агрегация, что влияет на процесс образования молочных телец.

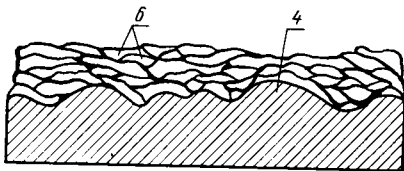
В результате термического воздействия на молоко при его пастеризации и стерилизации происходит коагуляция белков и они выпа-



*a*



*б*



*в*

*a* — адгезионно связанные остатки молока молочного жира; *б* — адсорбционно связанный молочный жир и гелеобразные отложения; *в* — прочносвязанные твердые отложения в виде молочного камня; 1 — жировые шарики; 2 — белково-липидная оболочка; 3 — молекулы воды; 4 — поверхность молочного оборудования; 5 — точки слипания жировых шариков между собой и с поверхностью оборудования; 6 — твердые отложения.

Жезных очистителях и другом молочном оборудовании, можно разделить на три группы, резко различающиеся по физико-химическим и механическим свойствам и, следовательно, требующие различных средств и способов очистки или мойки (рис. 1):

1. Загрязнения, образовавшиеся на стенках оборудования в результате неполного удаления молока. Это тонкая молочная пленка, содержащая неадсорбированный жир, белок и плазму. Такие загрязнения образуются в основном на поверхности оборудования для хранения молока — танках, цистернах и других емкостях (рис. 1, *a*).

2. Загрязнения в виде адсорбированного жира, гелеобразных слизистых отложений, пастообразных мягких осадков, состоящих из фосфатов кальция, денатурировавшего белка и жира. Такие загрязнения могут покрывать как внутренние, так и наружные поверхности молокопроводов, молочной шлангов, коллекторы, стенки насосов и выдерживателей, сосковой резины, пластины охладителей и пастеризаторов, фильтры, сепараторы и др. (рис. 1, *б*).

дают в осадок, что интенсифицирует и ускоряет сложные физико-химические процессы образования твердых отложений на поверхности молочного оборудования.

На стенках молочного оборудования могут образовываться отложения не только жира, но и белков, а также солей жесткости, что связано с составом молока, механическими и термодинамическими условиями технологического процесса его переработки. Входя в состав отложений, соли могут образовывать армирующий их скелет особенно высокой прочности. Очистка оборудования от этих загрязнений требует применения специальных сильно действующих химических средств (растворов кислоты, концентрированной щелочи) или интенсивного механического воздействия.

Рассмотренные отложения и механизм их образования следует считать основными. В условиях эксплуатации доильных установок и оборудования для первичной обработки молока, помимо перечисленных отложений, можно встретить еще целый ряд других загрязнений, свойства которых определяются как строением молекул самих загрязнений и факторами их формирования, так и физико-химическими свойствами твердой поверхности. В связи с этим и механические свойства загрязнений изменяются в широких пределах: от свойств чистого молока, оставшегося на поверхности, до свойств мазеобразных, твердых и прочных образований. Все загрязнения, образующиеся в молокопроводах, коллекторах, молочных шлангах, пастеризаторах, сепараторах, центро-

3. Загрязнения в виде твердого осадка, продуктов коррозии, лакообразных отложений (рис. 1, в). Эти осадки более минерализованны и тверже, чем отложения 2-й группы. Они образуются в основном на поверхности пластин стерилизаторов, пастеризаторов и на поверхностях любого другого молочного оборудования при нерегулярном и неправильном его обслуживании и очистке. Слой твердого осадка, который осаждается со временем на поверхности молочного оборудования, не подверженного воздействию высоких температур;— это, как правило, результат взаимодействия молока, жесткой воды и неэффективных моющих средств [3].

В зависимости от вида и свойств загрязнений производят соответствующий выбор химических моющих и технических средств для полного удаления отложений и дезинфекции оборудования [2].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Богданов В. М. Микробиология молока и молочных продуктов. М., Пищепромиздат, 1957. — 2. Дегтярев Г. П. Научные основы составления композиций синтетических моющих средств для очистки технологического оборудования животноводческих ферм. «Изв. ТСХА», 1975, вып. 4, с. 186—194. — 3. Гигиена молока. Всемирная организация здравоохранения. Пер. с англ. Женева, 1963. — 4. Зайковский Я. С. Химия и физика молока и молочных продуктов. М., Пищепромиздат, 1950. — 5. Кинг Н. Оболочки жировых шариков молока. М., Пищепромиздат, 1956. —

6. Кузнецов В. Д. Кристаллы и кристаллизация. М., Гостоптехиздат, 1954. — 7. Кнооп Е., Вортман А., Кнооп А. Изучение оболочек жировых шариков посредством электронного микроскопа. Тр. XV Междунар. конгресса по молочному делу. М., Пищепромиздат, 1961. — 8. Тиняков Г. Г., Тиняков В. Г. Микроструктура молока и молочных продуктов. М., «Пищевая промышленность», 1972. — 9. Тронов В. П. Механизм образования смоло-парафиновых отложений и борьба с ними. М., «Недра», 1970.

*Статья поступила 13 января 1978 г.*

#### SUMMARY

The mechanism of milk line and collector surface, milk hoses, pasteurizers, centrifugal purifiers and other milking equipment contamination is discussed in the paper.

The classification of contaminations by the degree of their connection with the surface and by the difficulty of their removal has been suggested.