

УДК 637.146

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ БЕЛКОВЫХ СГУСТКОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ КОАГУЛЯНТОВ

О. В. Кольтюгина

ФГБОУ ВПО «Алтайский государственный технический университет
им. И. И. Ползунова» (г. Барнаул, Российская Федерация)

Сущность термокислотной коагуляции белков молока заключается в одновременном воздействии на них повышенных температур и кислотного фактора. Следствием такой обработки является тепловая денатурация и кислотная коагуляция белков. Преимуществом данного способа является осаждение как белковых фракций казеина, так и сывороточных белков [1].

В качестве коагулянтов использовали лимонную и уксусную кислоты, творожную сыворотку, обезжиренный облепиховый сок и смесь сока с творожной или подсырной сывороткой в различных процентных соотношениях.

Интервал варьирования для лимонной и уксусной кислот был установлен в пределах от 2 до 14 % с шагом.

По результатам исследования с помощью компьютерной программы Maple 12 построены математические модели, описывающие получение термокислотных сгустков с применением различных коагулянтов, а также уточнены технологические параметры процессов.

Для построения модели зависимости выхода сгустка от H^+ – концентрации ионов H , функция распределения глобул казеина в растворе имеет вид

$$dW_n = A_0 e^{-\frac{E_n}{kT}} \cdot e^{-\frac{(z_n - z_0)^2}{2\sigma^2}} \cdot dV, \quad (1)$$

где dW_n – вероятность иметь заряд z_n и энергию E ;

z_0 – средний заряд глобул;

σ – среднеквадратическое отклонение (примем, что заряд распределен нормально);

T – температура раствора;

k – постоянная Больцмана;

A_0 – нормировочный коэффициент.

Учитывая только двухчастичные взаимодействия, энергия глобулы выражается

$$E_n = K_n + \beta z_n^2 - \gamma z_n N + U_n, \quad (2)$$

где E_n – кинетическая энергия;

βz_n^2 – электростатическая потенциальная энергия глобулы;

$\gamma z_n N$ – электростатическая энергия глобулы в поле свободных ионов водорода H^+ ;

U_n – потенциал двухчастичного взаимодействия глобул.

Смоделируем U_n в виде:

$$U_n = \begin{cases} -U_0, & r \leq r_0 \\ -\alpha z_n, & r_0 < r \leq r_1 \\ 0, & r > r_1 \end{cases} \quad (3)$$

Глобулы притягиваются при $r \leq r_0$ и отталкиваются при $r_1 \geq r > r_0$. Высота потенциального барьера $U_n = -\alpha z_n$ падает при уменьшении среднего заряда глобул z_0 (при приближении к изоэлектрической точке).

Поскольку заряд глобулы $z_n = ne$ вдали от изоэлектрической точки велик ($n \gg 1$) по сравнению с элементарным зарядом e , при вычислении примем $n \in (-\infty; \infty)$.

Используя разложение Эйлера-Маклорена заменим суммирование по n интегрированием по заряду z в пределах $-\infty \dots \infty$ и вместо функции распределения (1) используем

$$dW = A e^{-\frac{E}{kT}} \cdot e^{-\frac{(z-z_0)^2}{2\sigma^2}} \cdot dz \cdot dV. \quad (4)$$

Средний заряд положительно и отрицательно заряженных глобул равен $\pm \sqrt{z^2}$ и их притяжение возрастает с ростом $\sqrt{z^2}$, что приводит к увеличению выхода сгустка. Поэтому $\sqrt{\varphi} \gg \mu, \nu$.

$$dW = \frac{e^{-\varphi z^2}}{\sqrt{\pi\varphi}} \left(\varphi + \mu\nu + 2\mu\nu(\mu+\nu)z - 2\mu\nu\varphi z^2 - \frac{4}{3}\mu\nu(\mu+\nu)\varphi z^3 \right) dz, \quad (5)$$

Выход сгустка B пропорционален вероятности нахождения глобул вблизи изоэлектрической точки ($\frac{1}{\sqrt{\pi\varphi}}$ включаем в B_0)

$$B = B_0 e^{-\varphi z^2} \left(\varphi + \mu\nu + 2\mu\nu(\mu+\nu)z - 2\mu\nu\varphi z^2 - \frac{4}{3}\mu\nu(\mu+\nu)\varphi z^3 \right). \quad (6)$$

Заменяя параметры:

$\varphi = \chi/q^2$; $\mu\nu = \eta\chi/q^2$; $\mu\nu(\mu+\nu) = \xi\chi/q^3$; $B_1 = B_0 \chi/q^2$, получаем модель

$$B = B_1 \left(1 + \eta + 2\xi H_0 - 2\eta\chi H_0^2 - \frac{4}{3}\xi\chi H_0^3 \right) e^{-\chi H_0^2}.$$

(7)

Параметры модели (7) B_1 , η , ξ , χ определяются из эксперимента.

Качество математических моделей можно оценить с помощью коэффициента детерминации и точности, которые должны находиться в установленных пределах.

При определении выхода сгустка B (%) в зависимости от процентной концентрации коагулянта концентрацию ионов H^+ в смеси вычисляем по формуле

$$H = \frac{B}{H_c} + (1 - \frac{B}{H_c}) H_s,$$

(8)

где H_c и H_s – концентрации ионов водорода в сгустке и сыворотке.

По результатам исследований получаем модели. При использовании в качестве коагулянта лимонной кислоты модель имеет вид

$$B \cong (17,74 + 0,1200H_0 + 0,07005H_0^2 - 0,0002947H_0^3) e^{-0,003686H_c}$$

(9)

Максимальное значение выхода сгустка, вычисленное по формуле (8) достигается при $H_0 = 6,056$ ($pH=4,54$) и равно 18,32 %. Коэффициент детерминации $R^2 = 0,90$. Точность $S/P = 0,021$. Средняя ошибка аппроксимации 1,48 %.

При использовании в качестве коагулянта уксусной кислоты модель имеет вид

$$B \cong (17,85 + 0,06038H_0 + 1,865 \cdot 10^{-4} H_0^2 - 7,588 \cdot 10^{-6} H_0^3) e^{-0,0001885H_c}$$

(10)

Наибольшее значение выхода сгустка, прогнозируется при $H_0 = 8,920$ ($pH=4,5$) и равно 18,32 %. Коэффициент детерминации $R^2 = 0,91$. Точность $S/P = 0,007$. Средняя ошибка аппроксимации 0,52 %.

В качестве коагулянта удобнее использовать творожную сыворотку, так как ее титруемая кислотность выше, чем у подсырной. Интервал кислотности коагулянта варьировали в пределах от 110 до 170 °Т с шагом 10. При применении сыворотки с кислотностью менее 110 °Т необходимо большое ее количество для достижения изоэлектрической точки казеина, это влечет за собой увеличение объемов выделившейся после коагуляции сыворотки и проблему ее утилизации, а полученный сгусток характеризуется несвязанной текстурой. При применении коагулянта кислотностью более 170 °Т, сгусток получается неоднородный, очень плотный, грубый. Содержание сухих веществ творожной сыворотки – 6 %.

Выход сгустка B (%) в зависимости от кислотности творожной сыворотки. Модель в этом случае имеет вид

$$B \cong (18,34 + 0,006705H_0 + 6,801 \cdot 10^{-6} H_0^2 - 1,138 \cdot 10^{-8} H_0^3) e^{-2,546 \cdot 10^{-6} H_c}$$

(11)

Максимальный выхода сгустка, ожидается при $N_0 = 8,920$ ($pH=4,00$) и равно 18,7 %. Коэффициент детерминации $R^2 = 0,62$. Точность $S/P = 0,0067$. Средняя ошибка аппроксимации 0,48 %.

Анализ результатов показал, что наиболее приемлемой для творожной сыворотки-дестабилизатора является кислотность от $(140 \pm 10) ^\circ T$.

Для проведения следующей серии экспериментов использовали в качестве коагулянтов свободно выделившийся после размораживания облепиховый сок и смесь сока с творожной или подсырной сывороткой в различных процентных соотношениях, за контроль принята уксусная кислота.

Выбор облепихового сока обоснован распространенностью плодов облепихи в Алтайском крае, который обладает высокими выраженными органолептическими показателями, биологической и пищевой ценностью; применением растительного сырья как улучшителей качества комбинированных молочных продуктов [2,3]. Использование уксусной кислоты обусловлено низкой ценой, небольшой дозой внесения, необходимой для коагуляции.

Соотношение сока и сыворотки было подобрано в ходе экспериментальных варок. При сочетаниях 25 % облепихового сока + 75 % подсырной сыворотки сгусток получался с высоким содержанием влаги и низкой степенью использования сухих веществ молока и молочного жира. При кислотности коагулянтов от 110 до 200 $^\circ T$ сырный продукт получался менее влажным, а степень использования сухих веществ сырья значительно возрастала.

Применение в качестве коагулянта облепихового сока позволяет не только увеличить выход продукта по сравнению со сгустками, полученными при использовании уксусной кислоты, но и повысить энергетическую и биологическую ценность продукта. Наибольший выход сырного продукта наблюдается при следующем составе коагулянтов: 1:3 облепихового сока и творожной сыворотки, 3:1 облепихового сока и подсырной сыворотки.

Облепиховый сок обладает высокой пищевой ценностью за счет значительного количества минеральных веществ, витаминов и других биологически активных веществ, необходимых для нормальной жизнедеятельности организма человека. При коагуляции, помимо казеина и сывороточных белков молока, в продукт переходят растворимый пектин и дубильные вещества, за счет которых повышается выход сырного продукта, и улучшаются его органолептические показатели. Полученный продукт отличается тонким ароматом и вкусом, формирующимся за счет химических превращений ароматических веществ молока и используемых коагулянтов [4].

При определении выхода сгустка B (%) в зависимости от состава коагулянта и pH модель имеет вид

$$B \cong (19,61 + 0,1580N_0 + 0,01063 N_0^2 - 0,6787 \cdot 10^{-4} N_0^3) e^{-0,0006443} \quad (12)$$

Согласно модели (12) ожидается максимальный выход сгустка 20,9 %, при $N_0 = 8,920$ ($pH=4,4$). Коэффициент детерминации $R^2 = 0,83$. Точность $S/P = 0,07$. Средняя ошибка аппроксимации 5,5 %.

Установлено, что использование в качестве коагулянта облепихового сока в сочетании с творожной или подсырной сывороткой позволяет увеличить выход сгустка до 20 % за счет содержания в сыворотке белков молока. При нагревании молока сывороточные белки денатурируют в присутствии органических кислот и солей кальция, разворачивая свои полипептидные цепи. Получаемые при денатурации комплексы сывороточных белков и казеина захватывают жир и являются основными компонентами, составляющими структуру сыров термокислотного способа осаждения. Выход сгустков, полученных при применении в качестве коагулянта 100 % сока меньше, чем при использовании коагулянтов, в состав которых входит сок и сыворотка.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гудков А. В. Сыроделие: технологические, биологические и физико-химические аспекты / Под редакцией С.В.Гудкова. – М.: ДеЛи принт, 2003. – 800 с.
2. Кольтюгина, О. В. Разработка технологии поликомпонентных молочных продуктов с облепихой / О. В. Кольтюгина // Вестник Алтайской науки. – № 2-1. – 2013. – С. 73-75.
3. Облепиха и безотходные технологии производства продуктов питания с ее использованием / М. П. Щетинин, О. В. Кольтюгина, Г. А. Лоскутова. – М.: КолосС, 2011. – 176 с. ил.
4. Получение сырного продукта и сывороточного напитка методом термокислотной коагуляции / М. П. Щетинин, О. В. Кольтюгина, М. В. Бычкова // Сыроделие и маслоделие. – № 4. – 2012. – С. 39-40.