УДК 637.024

А.Е. Рябова, А.Г. Галстян, Т.И. Малова, И.А. Радаева, С.Н. Туровская

К ВОПРОСУ О ГЕТЕРОГЕННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ЛАКТОЗЫ В ТЕХНОЛОГИЯХ СГУЩЕННЫХ МОЛОЧНЫХ ПРОДУКТОВ С САХАРОМ

Рассмотрена возможность направленной гетерогенной кристаллизации в производстве сгущенных молочных продуктов с сахаром. Представлены результаты исследований гетерогенных кристаллов лактозы, а также имитационных зародышевых материалов. Также приведены принципиальные технологические схемы производства молочного и молокосодержащего продукта, сгущенного с сахаром, с интегрированным процессом гетерогенной кристаллизации.

Лактоза, гетерогенная кристаллизация, сгущенный молочный продукт с сахаром, имитационные затравочные материалы.

Введение

Обеспечение населения страны качественными продуктами питания в востребованном ассортименте и количестве является важной народнохозяйственной задачей. Априори в реализации соответствующих социально-экономических программ важное место занимает продукция молочной промышленности.

Сбалансированные и легкоусвояемые белки, жиры, углеводы, минеральные вещества и витамины, содержащиеся в молоке и молочных продуктах, ставят их на одно из важнейших мест в рационе питания человека. Однако полноценное обеспечение молочными продуктами населения России, особенно в регионах с неразвитым молочным животноводством, затрудняется малыми сроками хранения продуктов. Данную проблему способно решить производство молочных консервов с длительными сроками хранения [1].

При производстве концентрированных молочных консервов с сахаром одним из главных технологических процессов является кристаллизация лактозы, заключающаяся в создании условий для массового формирования центров кристаллизации и последующего регулируемого роста при определенных параметрах производственного процесса и условиях посттехнологического хранения. В традиционных технологиях производства сгущенных молочных консервов с сахаром предусматривается проведение процесса кристаллизации с внесением затравки в виде мелкокристаллической лактозы или проведение ее частичного ферментативного гидролиза [2–4]. Актуальная проблема первого варианта – при незначительном несоблюдении технологических режимов нарушается целостность системы, что приводит к неконтролируемому росту кристаллов лактозы. В технологии классического сгущенного молока с сахаром не всегда удается получить желаемую консистенцию кристаллита, так как большое влияние на процесс кристаллизации оказывает техника внесения затравочного материала и его свойства.

Применение второго варианта – ферментации – нецелесообразно из-за появления риска потемнения продукта в результате реакции Майяра и удорожания готового продукта.

В печатных публикациях и интернет-источниках, в том числе по кристаллизации солей, различных сплавов, биологических жидкостей, указывается, что центры кристаллизации могут быть гомогенными, зарождающимися в результате локальных флуктуаций состава или структуры, так и гетерогенными – на примесных центрах инородной фазы [5–9]. Имеющиеся данные по наличию гетерогенной кристаллизации сахаров позволили предположить гипотезу о возможности её направленного проведения в технологии сгущенных молочных продуктов с сахаром [7]. При этом, развивая идею, было решено исследовать возможность применения не растворимых в воде веществ, что при положительных результатах, то есть при подтверждении кристаллизационного эффекта, вероятно, в дальнейшем позволит сделать универсальным момент внесения зародышевых центров и существенно видоизменить традиционные технологии и оборудование.

Объект и методы исследования

Работа выполнена в лаборатории технологии молочных консервов ГНУ Всероссийский научно-исследовательский институт молочной промышленности Россельхозакадемии (ГНУ ВНИМИ Россельхозакадемии). Часть исследований на уровне консультаций и проведения специфичных анализов с применением современных аналитических методов проводилась в творческом сотрудничестве со специалистами Института проблем экологии и эволюции имени А.Н. Северцова (ИПЭиЭ им. А.Н. Северцова) с четким разделением объектов интеллектуальной собственности.

На различных этапах работы объектом исследования являлись: сухая лактоза по ГОСТ Р 54664-11, имитационные зародышевые центры (табл. 1) и дистиллированная вода. Все применяемые в ходе работ компоненты и вещества соответствовали требованиям действующей нормативно-технической документации.

Таблица 1

Выборка имитационных затравочных материалов

Индекс	Добавка	Основные технологические функции	Содержание основного вещества, % не менее
E170	Карбонат кальция (CALCIUM CARBONATE)	Краситель, антислеживающий агент, стабилизатор, носитель	98 % на безводной основе
E171	Диоксид титана (TITANIUM DIOXIDE)	Краситель	99 % на основе алюминия и без кремния
E226	Сульфит кальция (CALCIUM SULPHITE)	Консервант, антиокислитель	95 % $CaSO_3 \cdot 2H_2O$ и не менее 39 % SO_2
E341	Фосфаты кальция (CALCIUM PHOSPHATES): (i) орто-фосфат кальция 1-замещенный (Monocalcium orthophosphate)	Регулятор кислотности, вещество для обработки муки, стабилизатор, разрыхлитель, агент антислеживающий, агент влагоудерживающий, эмульгирующая соль, носитель	95 % на сухой основе
	(ii) орто-фосфат кальция 2-замещенный (Dicalcium orthophosphate)		Дикальцийфосфат, после высушивания при температуре 200 °C в течение трех часов, содержит не менее 98 % и не более, чем эквивалент 102 % $CaHPO_4$
	(iii) орто-фосфат кальция 3-замещенный (Tricalcium orthophosphate)		90 % рассчитанные на зажженной основе
E504	Карбонаты магния (MAGNESIUM CARBONATES): (i) карбонат магния (Magnesium carbonate)	Регулятор кислотности, агент антислеживающий, фиксатор окраски, носитель	Не менее 24 % и не более 26,4 % Mg
	(ii) гидрокарбонат магния (Magnesium hydrogen carbonate)		Mg Содержание не менее 40 % и не более 45 % рассчитывается как MgO
E542	Фосфат костный (фосфат кальция) (BONE PHOSPHATE (essentiale Calcium phosphate, tribasic)	Эмульгатор, агент антислеживающий, агент влагоудерживающий	Не менее 30 % и не более 40 % Ca, и не менее 32 % P_2O_5
E551	Диоксид кремния аморфный (SILICON DIOXIDE AMORPHOUS)	Агент антислеживающий, носитель	Содержание после зажигания не менее 99 % (белой сажи), или 94 % (гидратированные формы)
E552	Силикат кальция (CALCIUM SILICATE)	Антислеживающий агент, носитель	Содержание на безводной основе: – SiO_2 не менее 50 % и не более 95 % – CaO не менее 3 % и не более 35 %

Предварительный отбор имитационных затравочных материалов был осуществлен на основе анализа перечня допустимых добавок СанПиН 2.3.2.1293-03 «Гигиенические требования по применению пищевых добавок» с учетом их рекомендуемых доз и безопасности. Следует отметить, что с учетом вступления в силу Технического регламента Таможенного союза «Требования безопасности пищевых добавок, ароматизаторов и технологических средств» (ТР ТС 029/2012) был произведен повторный анализ, который не выявил необходимости корректировки в связи с идентичностью допускаемых пищевых добавок с аналогичным списком СанПиН 2.3.2.1293-03.

При выполнении работы использовали стандартизованные (массовая доля влаги и сухого вещества – ГОСТ 29246-91, ГОСТ 30305.1-95; определение размеров кристаллов лактозы – ГОСТ 29245-91) и общепринятые в химико-технологическом и микробиологическом контроле молочных продуктов и воды методы исследований, изложенные в специализированных литературных источниках, а также оригинальные методы, комплексно обеспечивающие выполнение поставленных задач. В частности, общие структурные особенности гетерогенных кристаллов определяли методом микроскопирования с применением ближнепольного оптического микроскопа МИКМЕД-6 (объектив-планахромат – Plan 10/0.25 ∞/0.17) с программным обеспечением «Микро-Анализ PRO» (на базе ГНУ ВНИМИ Россельхозакадемии). Более детальные исследования кристаллов выполнены на цифровом сканирующем (растровом) микроскопе Tescan Vega 5130MM (Чешская Республика, г. Брно) (второе название CamScan MV2300), оснащенном YIG детекторами вторичных (SE) и обратно рассеянных (отраженных) электронов (BSE)[1] (на базе ИПЭиЭ им. А.Н. Северцова). По паспорту[2] микроскоп Tescan Vega 5130MM при ускоряющем напряжении 30 кВ имеет разрешение 3нм. Конструкция микроскопа позволяет работать при ускоряющем напряжении от 0,5 до 30 кВ.

Линейные размеры кристаллов лактозы в исследуемых образцах сгущенных молочных продуктов с сахаром определяли микроскопированием по методике Л.В. Чекулаевой при увеличении в 600 раз.

[1] Детекторы микроскопа оснащены сцинтилляторами, изготовленными из иттрий-железистых гранатов (YAG).

[2] Данные характеристики получаются на специальных контрольных образцах при идеальных условиях эксплуатации, т.е при отсутствии сетевых и эфирных электромагнитных помех, а также при отсутствии механических вибраций (микроскоп *Tescan Vega5130MM* имеет механическую подвеску колонны, что затрудняет его эксплуатацию в условиях большого города.

Средний размер кристаллов:

$$Д = \sum na / \sum n,$$

где $Д$ – среднее значение размера кристаллов лактозы, мкм; n – частота кристаллов; a – линейный размер кристаллов, мкм.

Коэффициент однородности кристаллизации определяли по формуле Н. Фигуровского

$$U = \Delta a \sqrt{\sum n / (2 \sum n v^2)},$$

где U – коэффициент однородности; Δa – предел размера кристаллов, мкм; n – частота кристаллов; v – расхождение данного размера со средним, мкм.

Ориентировочное количество кристаллов лактозы в 1 мм^3 продукта определяли по среднему размеру кристаллов справочными данными.

Статистическая обработка и визуализация экспериментальных данных проводились с применением методов матричной алгебры с помощью программ «STATGRAPHICS», Microsoft Exel, «MatCad», «CurveExpert», «MatLab» и др. Повторность опытов на всех этапах выполнения работы – не менее 3.

Результаты и их обсуждение

При базовой выборке потенциальных имитационных затравочных центров задавались такие критерии, как: вещество кристаллической структуры, не растворимое в воде (в 100 г H_2O – меньше 0,01 г вещества). Данная выборка дала восемь результатов – табл. 1.

Далее вводили дополнительные параметры отбора: допустимую дозировку и максимальное суточное потребление; минимальную реакционную способность; термоустойчивость; оценку экономической целесообразности использования; рациональность (технологичность) применения в молочной промышленности (последнее – на базе экспертной оценки). В итоге всем установленным критериям отвечают только три вещества – карбонат кальция, диоксид титана и диоксид кремния.

Подготовка и стандартизация имитационного затравочного материала. В соответствии с требованиями ГОСТ Р 53436, размеры затравочного материала не должны превышать 4 мкм. Предварительные исследования гранулометрического состава ИЗМ, проведенные с применением микроскопии, показали, что вышеуказанным требованиям соответствует только TiO_2, размеры частиц которого не превышали 1 мкм. Для стандартизации SiO_2 и Ca_2CO_3 создан лабораторный стенд (рис. 1) на базе мельницы Cyclone Sample Mill.

Принцип работы мельницы заключается в создании воздушного вихревого потока, обеспечивающего контакт частиц с абразивной поверхностью из карбида вольфрама, их помол и просеивание до размеров 5–10 мкм при однократном прохождении через сетчатый фильтр. Для более дисперсного дробления предложена система циркуляции воздушно-пылевой смеси (рис. Б). Суть работы стенда следующая. Исходную фракцию $CaCO_3$ или SiO_2 загружают через дозатор 1 в перемалывающие устройство 2 (мельница Cyclone Sample Mill), на выходе из которого измельченный ИЗМ разделяется на два потока I и II. Поток I с размерами частиц до 10 мкм рециркулирует, возвращая в исходный дозатор 1. Поток II (пылевая фракция) направляется в емкость 3 (соотношение Н/Ø =15), заполненную кольцами Рашига, в которую противотоком потоку II с помощью перистальтического насоса 5 подавали водно-пылевую смесь. После прохождения жидкой фазы воздушный поток (с частичками пыли) через верхний отвод емкости 3 направляли в линию рецикла. Жидкую фазу, содержащую измельченный ИЗМ, через нижний отвод емкости 3 направляли на стадию разделения (узел разделения 4). Пройдя стадию фильтрации в узле разделения 4, водно-пылевую смесь с помощью насоса 5 подают обратно в емкость 3. При этом забор смеси осуществляется из верхнего слоя воды. Полученный после фильтрации измельченный ИЗМ после тщательной осушки и определения размеров был исследован и опробован в качестве затравочного материала на моно- (насыщенные растворы лактозы) и поликомпонентных (модели-аналоги продукта и в промышленных технологиях) смесях.

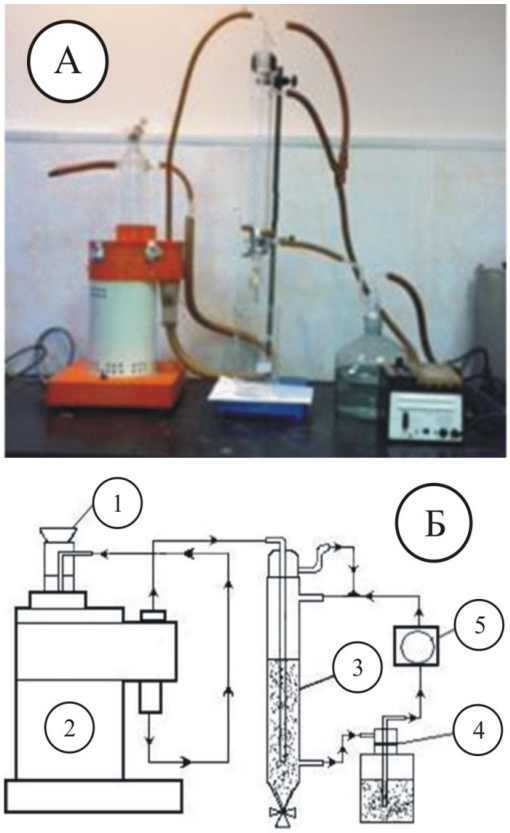

Рис. 1. Вид (А) и схема (Б) работы стенда по измельчению ИЗМ

Полученные микрофотографии базовой лактозы и имитационных затравочных центров представлены на рис. 2.

На рис. 3 представлены микрофотографии имитационных затравочных центров после стандартизации размеров в сравнении с лактозой.

На рис. 4 представлены полученные гетерогенные кристаллы из монокомпонентой смеси (30 %-ный раствор лактозы и имитационный затравочный центр).

Для проведения эксперимента готовили насыщенный раствор лактозы (30 %). При температуре 60–65 °С в раствор вносили расчетное количество имитационного затравочного центра и при постоянном перемешивании осуществляли охлаждение до 18–20 °С, выдерживали в течение 6 часов и наносили 0,3–0,5 мл на предметное стекло, пассивно высушивали и проводили микроструктурные анализы.

В результате исследований подтверждена гипотеза о возможности направленного проведения процесса гетерогенной кристаллизации лактозы, что обосновало дальнейшие исследования моделей-аналогов продукта и последующую разработку принципиальных технологических схем молока цельного сгущенного с сахаром «вареного» (рис. 5) и продукта молокосодержащего сгущенного с сахаром «вареного» (рис. 6). Установлены размеры и рациональные дозировки новых затравочных материалов, значения коэффициента однородности кристаллов лактозы при размерах затравочного материала не более 4 мкм – рис. 7.

Производственная апробация, осуществленная ОАО «Гагаринское молоко», и результаты анализа продукции в хранении в течение 8 месяцев подтвердили эффективность гетерогенной кристаллизации с применением имитационных зародышевых центров.

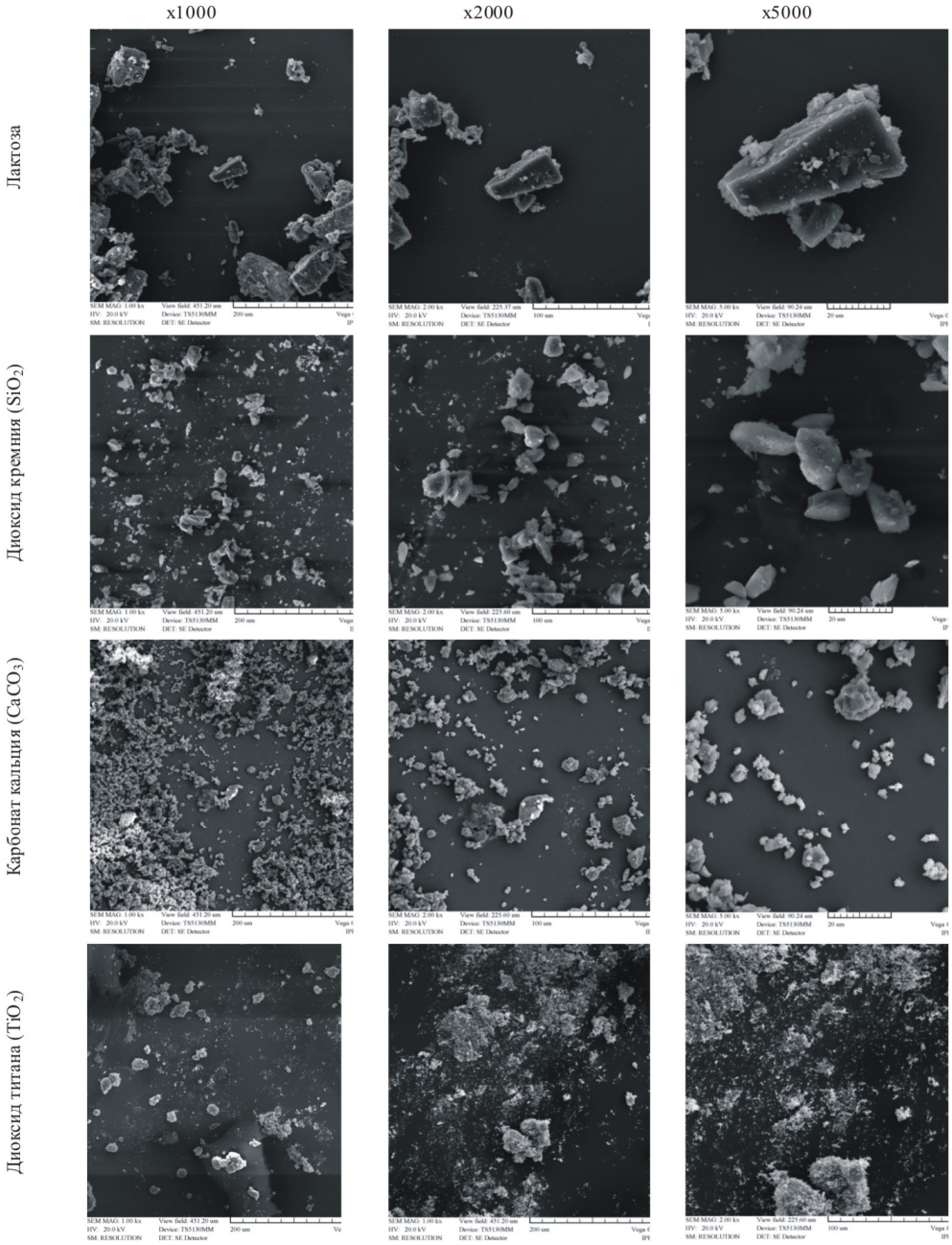

Рис. 2. Микрофотографии лактозы и имитационных затравочных центров

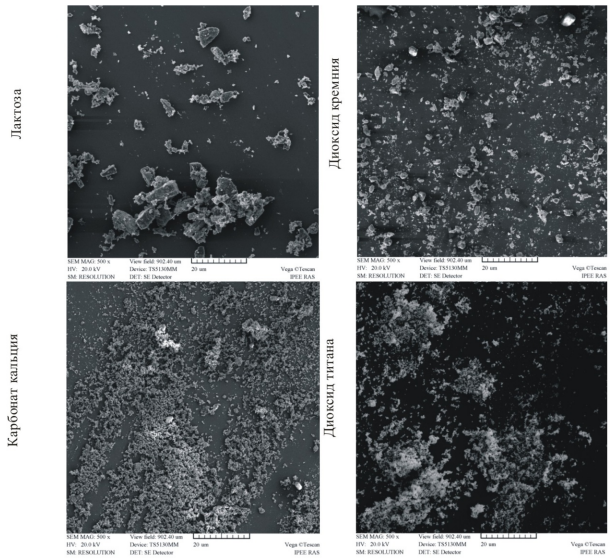

Рис. 3. Микрофотографии имитационных затравочных центров после стандартизации размеров в сравнении с лактозой

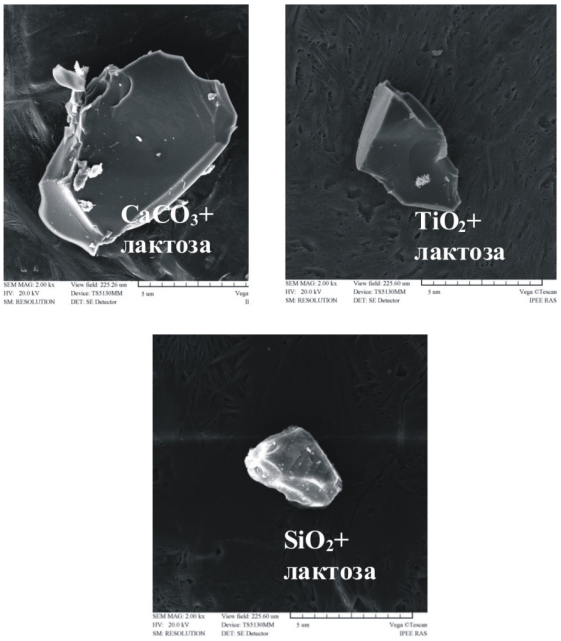

Рис. 4. Визуализация гетерогенных кристаллов из монокомпонентой смеси

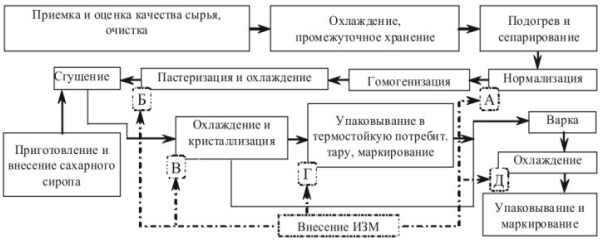

Рис. 5. Принципиальная технологическая схема молока цельного сгущенного с сахаром «вареного» (А, Б, В, Г и Д – рациональные моменты внесения имитационного затравочного материала)

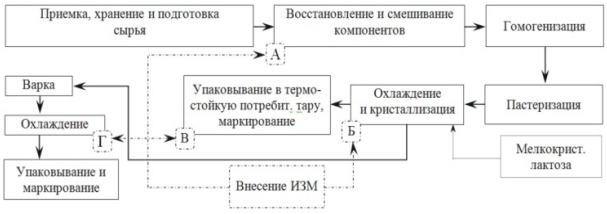

Рис. 6. Принципиальная технологическая схема продукта молокосодержащего сгущенного с сахаром «вареного» (А, Б, В и Г – рациональные моменты внесения имитационного затравочного материала)

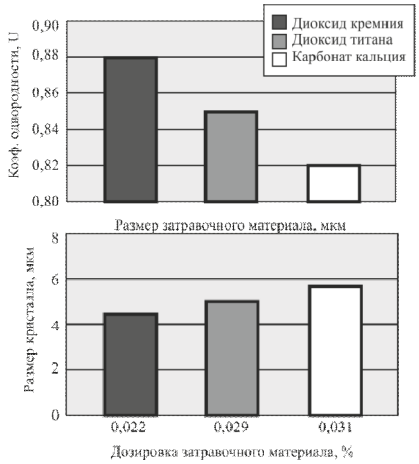

Рис. 7. Эффективность гетерогенной кристаллизации лактозы

Выводы

1. Осуществлен выбор не растворимых в воде имитационных затравочных материалов кристаллической природы. Установленным критериям: допустимой дозировке и максимальному суточному потреблению; минимальной реакционной способности; термоустойчивости, оценке экономической целесообразности использования, рациональности (технологичность) применения в молочной промышленности (последнее на базе экспертной оценки) соответствует три вещества – карбонат кальция, диоксид титана и диоксид кремния.

2. Установлены существенные различия микроструктурных особенностей кристаллов лактозы и имитационных затравочных центров.

3. Предложен способ пробоподготовки имитационных затравочных центров, позволяющий гарантировано получать зародыши размерами 2–4 мкм.

4. Установлено, что форма гетерогенных кристаллов монокомпонентной системы существенно отличается от классических представлений о форме кристалла лактозы. При этом в моделях-аналогах и в продукции, выработанной в производственных условиях, данные различия не отмечаются. Это, вероятно, обосновано уровнем связанности влаги и, соответственно, разными механизмами образования и роста кристаллов.

5. Разработаны принципиальные технологические схемы и осуществлена производственная апробация. Установлено, что на 8-й месяц хранения молока цельного сгущенного с сахаром «вареного» и продукта молокосодержащего сгущенного с сахаром «вареного» размеры кристаллов лактозы не превышали 5–7 и 6–8 мкм соответственно.

6. Разработан проект технической документации.

Список литературы

1. Голубева, Л.В. Хранимоспособность молочных консервов / Л.В. Голубева, Л.В. Чекулаева, К.К. Полянский. – М.: ДеЛи принт, 2001. – 115 с.
2. Храмцов А.Г. Молочный сахар / А.Г. Храмцов. – М.: ВО «Агропромиздат», 1987. – 224 с
3. Чекулаева, Л.В. Технология продуктов консервирования молока и молочного сырья / Л.В. Чекулаева, К.К. Полянский, Л.В. Голубева. – Воронеж: Изд-во ВГУ, 1996.
4. Радаева, И.А. Технология молочных консервов и заменителей цельного молока / И.А. Радаева, В.С. Гордезиани, С.П. Шулькина. – М.: Агропромиздат, 1986 – 350 с.
5. Портнов, В.Н. Возникновение и рост кристаллов / В.Н. Портнов, Е.В. Чупронов. – М.: Изд-во физ.-мат. лит., 2006.
6. Rosenberger, F. Fundamentals of Crystal Growth / F. Rosenberger. – Berlin, 1979.
7. Hartel, R.W. Crystallization In Foods / R.W. Hartel. – N. Y.: Kluwer Academic Publishers, 2001.– 325 p.
8. www.wikipedia.org.
9. www.xumuk.ru и др.

ГНУ ВНИМИ Россельхозакадемии
115093, Россия, Москва, ул. Люсиновская, д. 35, корп. 7.
Тел/факс: (499)236-02-36,
e-mail:conservlab@mail.ru

SUMMARY

A.E. Rjabova, A.G. Galstjan, T.I. Malova, I.A. Radaeva, S.N. Turovskaja

HETEROGENEOUS CRYSTALLIZATION OF LACTOSE IN TECHNOLOGY OF SWEETENED CONDENSED MILK

The article deals with heterogeneous crystallization in the production of sweetened condensed milk. The research results on heterogeneous lactose crystals and simulation seed material are shown. Technological schemes of sweetened condensed milk and milk-containing product using the integrated process of heterogeneous crystallization are presented.

Lactose, heterogeneous crystallization, sweetened condensed milk, imitation seed materials.

All-Russia dairy research institute,
35, Lusinovskaya st., Moscow, 115093, Russia.
Phone/fax:(499)236-02-36,
e-mail: conservlab@mail.ru

Дата поступления: 09.12.2013