УДК 637.146

А.Г. Храмцов, А.Д. Лодыгин,
И.А. Евдокимов, С.А. Рябцева

ИННОВАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРЕБИОТИЧЕСКИХ КОНЦЕНТРАТОВ НА ОСНОВЕ НАНОКЛАСТЕРОВ ВТОРИЧНОГО МОЛОЧНОГО СЫРЬЯ

Рассмотрена концепция получения пребиотических концентратов с регулируемым углеводным, аминокислотным и минеральным составом. Изучены закономерности изомеризации лактозы в лактулозу в различных видах молочной сыворотки. Обоснована эффективность химического и ферментативного гидролиза сывороточных белков. Установлены оптимальные параметры технологических процессов получения пребиотических концентратов.

Лактоза, изомеризация, лактулоза, сывороточные белки, протеолиз, пребиотические концентраты.

Разработка и внедрение технологических процессов переработки вторичных сырьевых ресурсов является одной из важнейших задач модернизации молочной промышленности Российской Федерации. Вовлечение в технологический цикл предприятий отрасли обезжиренного молока, пахты, молочной сыворотки позволяет оптимизировать структуру использования сырья, расширить ассортимент выпускаемых продуктов, в том числе позиционируемых по современным представлениям науки о питании как физиологически функциональные.

Значительное внимание уделяется применению в технологии продуктов функционального питания молочной сыворотки как основного ресурса лактозы и биологически полноценных сывороточных белков. Применение принципов нанобиотехнологии при получении новых продуктов с заданным составом и свойствами представляется перспективным по двум основным направлениям: химическая и биологическая трансформация компонентов вторичного молочного сырья; глубокое фракционирование пищевых полидисперсных систем баро- и электромембранными методами.

Рабочая гипотеза о направленном синтезе производных лактозы и белков вторичного молочного сырья включает следующие положения:

– смещение мутаротационного равновесия аномеров лактозы в сторону более реакционно-способной β-формы с использованием принципов кислотно-щелочного катализа при проведении процессов изомеризации, гидролиза и трансгалактозилирования лактозы;

– проведение реакции изомеризации лактозы в лактулозу в присутствии белков молочного сырья и их гидролизатов по двум механизмам (LA-трансформации и перегруппировки Амадори) с целью увеличения выхода целевого продукта;

– создание технологически релевантных значений pH среды, концентрации минеральных веществ в реакционных системах на основе механизмов переноса ионов через полупроницаемые ионоселективные мембраны (электродиализ, электрохимическая активация жидких полидисперсных систем) и полупроницаемые поверхностные слои ионитов (катионообмен и анионообмен);

– интенсификация процессов ферментативного катализа (гидролиз и трансгалактозилирование лактозы, протеолиз сывороточных белков) методом электрохимической активации за счет повышения растворимости субстратов, снижения потенциального барьера реакций;

– регулирование массовой доли сухих веществ молочной сыворотки и ее технологических фракций с целью создания оптимальных условий для получения производных лактозы и сывороточных белков.

Анализ современных тенденций переработки вторичного молочного сырья позволил сформулировать концепцию получения пребиотических концентратов с регулируемым углеводным, аминокислотным и минеральным составом. Одним из основополагающих принципов данной концепции является достижение синергетического действия бифидогенных факторов за счет совмещения в технологии концентратов на основе вторичного молочного сырья процессов направленной физико-химической и/или энзиматической трансформации лактозы и белков молока.

С точки зрения логистики переработки молочной сыворотки с вовлечением ресурсов натурального и биотехнологически модифицированного обезжиренного молока, а также технологических фракций с детерминированным составом (пермеатов и ретентатов) технология пребиотических концентратов базируется на сочетании принципов полного использования сухих веществ и получения производных компонентов вторичного молочного сырья без их предварительного выделения.

Изучены закономерности процесса изомеризации лактозы в творожной сыворотке (рис. 1). Для регулирования pH творожной сыворотки применялся раствор гидроксида кальция. Максимальное значение степени изомеризации достигается при температуре реакции 90 °С. В то же время в интервале температур 80–90 °С выход целевого продукта возрастает незначительно при резком снижении значений pH среды. Это свидетельствует об образовании продуктов деградации лактулозы. Процессы образования продуктов побочных реакций более выражены в творожной сыворотке, что связано в первую очередь со снижением доброкачественности сырья по лактозе.

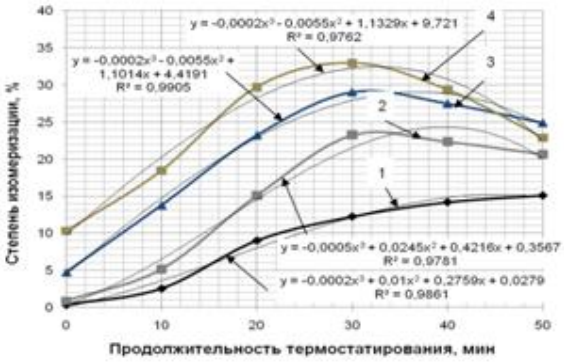

Рис. 1. Динамика синтеза лактулозы в творожной сыворотке при постоянной температуре: 1 – 60 °С; 2 – 70 °С; 3 – 80 °С; 4 – 90 °С

Сопоставление экспериментальных данных по синтезу лактулозы в растворах молочного сахара и молочной сыворотке показало, что снижение доброкачественности сырья по лактозе приводит к уменьшению выхода целевого продукта на 10–28 %. Данный факт подтвердил целесообразность изучения влияния массовой доли сухих веществ, минерального комплекса сырья на эффективность синтеза лактулозы.

Изучена специфика изомеризации лактозы в концентрированной творожной сыворотке с массовой долей сухих веществ 20, 30 и 40 % в интервале температур 70–90 °С при pH среды 10,8±0,1. Рис. 2 иллюстрирует динамику изменения степени изомеризации лактозы при оптимальной температуре процесса 80 °С.

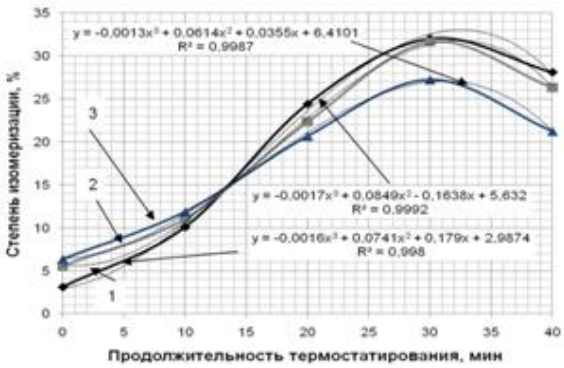

Рис. 2. Динамика изменения степени изомеризации лактозы в концентрированной творожной сыворотке с массовой долей сухих веществ: 1 – 20 %; 2 – 30 %; 3 – 40 %

Увеличение температуры в интервале 70–90 °С приводит к повышению выхода целевого продукта при одновременном накоплении продуктов деградации лактулозы.

В табл. 1 представлены данные, характеризующие эффективность процесса изомеризации лактозы в лактулозу в различных видах лактозосодержащего сырья при температуре 80 °С. Анализ экспериментальных данных, приведенных в табл. 1, позволил сделать вывод о целесообразности проведения изомеризации лактозы в лактулозу в концентрированной молочной сыворотке при соблюдении установленных значений технологических факторов.

Таблица 1

Показатели эффективности синтеза лактулозы в различных видах лактозосодержащего сырья

Контролируемые показатели	Значение показателя для вида лактозосодержащего сырья		
	Раствор молочного сахара-сырца 5%-й концентрации	Творожная сыворотка, 6 % сухих веществ	Творожная сыворотка, 23 % сухих веществ
Продолжительность реакции до достижения максимального выхода лактулозы, мин	39–43	27–33	27–30
Массовая доля лактулозы, %	1,5–1,7	1,3–1,5	5,6–6,2
Относительная концентрация лактулозы, % от массовой доли сухих веществ	30–34	22–25	25–27
Максимальная скорость реакции, ммоль/л·с	0,044	0,032	0,076
Оптическая плотность по завершении изомеризации, ед.	0,079	0,125	0,212
Изменение pH среды в процессе изомеризации, ед.	0,67	1,17	1,38

В рамках изучения влияния минерального комплекса лактозосодержащего сырья на эффективность синтеза лактулозы исследован процесс изомеризации лактозы в подсырной сыворотке, деминерализованной методом электродиализа. Подтверждена целесообразность предварительного концентрирования подсырной сыворотки и электродиализной обработки до 70%-го уровня деминерализации. Реализован двухфакторный эксперимент по оптимизации параметров изомеризации лактозы в деминерализованной подсырной сыворотке с массовой долей сухих веществ 24 %.

В качестве критериев оптимизации процесса синтеза лактулозы в концентрированной деминерализованной сыворотке по аналогии с рассмотренными выше экспериментами были использованы степень изомеризации лактозы ($У_1$), а также конечные значения pH ($У_2$) и оптической плотности ($У_3$) реакционной смеси. Закономерности синтеза лактулозы в деминерализованной концентрированной подсырной сыворотке и накопления продуктов побочных реакций описываются следующими уравнениями регрессии:

$$У_1 = 34{,}452 + 4{,}005 \cdot X_1 + 2{,}890 \cdot X_2 - 3{,}374 \cdot X_1^2 - 3{,}578 \cdot X_2^2 - 1{,}430 \cdot X_1 \cdot X_2; \quad (1)$$

$$У_2 = 10{,}32 - 0{,}07 \cdot X_1 - 0{,}19 \cdot X_2; \quad (2)$$

$$У_3 = 0{,}226 + 0{,}060 \cdot X_1 + 0{,}047 \cdot X_2 - 0{,}028 \cdot X_1^2 - 0{,}041 \cdot X_2^2 + 0{,}022 \cdot X_1 \cdot X_2. \quad (3)$$

Анализ математических моделей процесса изомеризации лактозы в концентрированной деминерализованной подсырной сыворотке показывает, что фактор температуры оказывает большее воздействие на выход лактулозы, а фактор продолжительности термостатирования – на pH и оптическую плотность реакционной смеси по завершении процесса изомеризации, т.е. на накопление продуктов побочных реакций. Так как для зависимостей степени изомеризации и оптической плотности от входных факторов характерны квадратичные эффекты и межфакторные взаимодействия, было решено построить поверхности отклика и сечения, иллюстрирующие рассматриваемые математические модели (рис. 3).

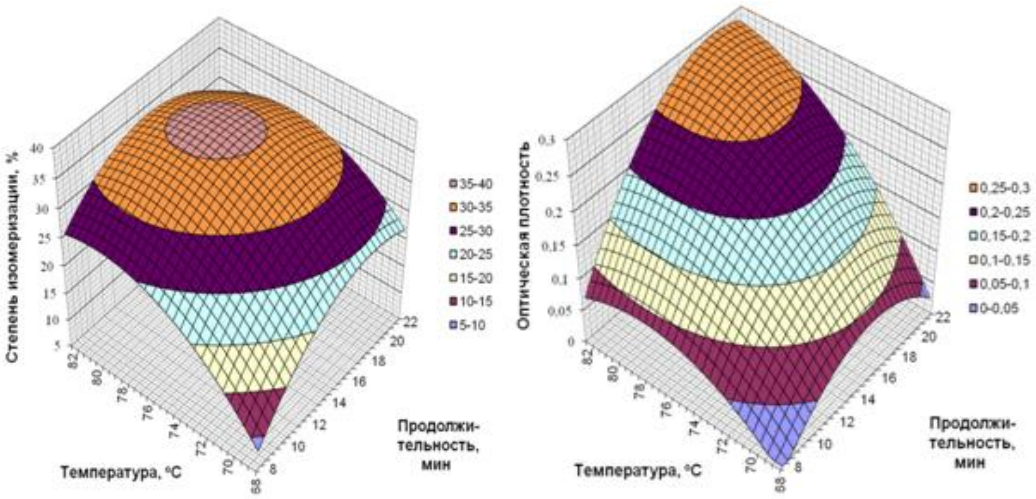

Рис. 3. Поверхности отклика выходных параметров $У_1$ (степень изомеризации лактозы в концентрированной деминерализованной подсырной сыворотке) и $У_3$ (оптическая плотность реакционной смеси после изомеризации)

Анализ математических и графических моделей процесса позволил установить оптимальные параметры (температура (76,5±1,5) °С, продолжительность (16,5±1,5) минуты), соблюдение которых обеспечивает степень изомеризации лактозы на уровне 34–36 % (массовая доля лактулозы 6,5–7,0 %) при незначительном образовании продуктов побочных реакций.

В целом результаты исследований изомеризации лактозы в подсырной сыворотке, подвергнутой электромембранной обработке, подтвердили целесообразность реализации процесса в лактозосодержащем сырье с регулируемым минеральным составом.

Изучено влияние азотсодержащих компонентов на процесс изомеризации лактозы в лактулозу в подсырной сыворотке. Исследована зависимость выхода целевого продукта от температуры, продолжительности термостатирования и дозы внесения гидролизата обезжиренного молока (рис. 4).

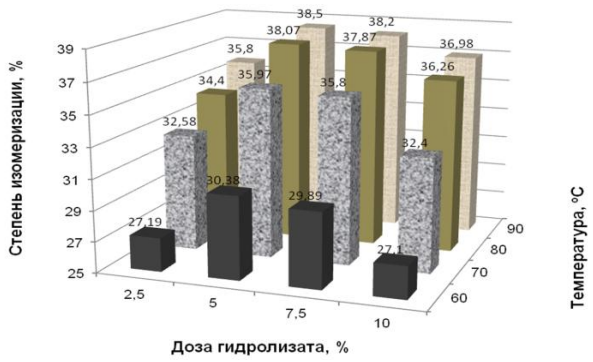

Рис. 4. Зависимость максимальной степени изомеризации от температуры и дозы внесения гидролизата обезжиренного молока

Максимальная степень изомеризации лактозы достигается при температуре 80–90 °С в течение 30–40 минут. Увеличение выхода лактулозы при варьировании дозы внесения гидролизата обезжиренного молока в интервале от 2,5 до 7,5 % предположительно объясняется протеканием реакции изомеризации одновременно по механизмам LA-трансформации и перегруппировки Амадори. Однако дальнейшее увеличение дозы гидролизата приводит к снижению выхода целевого продукта, что обусловлено более интенсивным включением лактозы и лактулозы в реакции меланоидинообразования.

Результаты представленных исследований послужили основой разработки технологии пребиотических (бифидогенных) концентратов на основе молочной сыворотки. Для совершенствования процесса изомеризации лактозы в лактулозу рекомендованы следующие мероприятия: сгущение молочной сыворотки перед проведением изомеризации до массовой доли сухих веществ 20–25 %; деминерализация методом электродиализа до 70–75%-го уровня; обогащение гидролизатом обезжиренного молока в количестве 5–6 % по массе.

С целью реализации концепции получения пребиотических концентратов с регулируемым углеводным, аминокислотным и минеральным составом был осуществлен комплекс исследований химического (щелочного) и ферментативного гидролиза сывороточных белков. Химический гидролиз сывороточных белков рассматривался как этап технологического процесса получения бифидогенных концентратов, сопряженный со щелочной изомеризацией лактозы в лактулозу.

Изучено влияние режимов изомеризации лактозы на глубину гидролиза белков натуральной творожной сыворотки. Процесс изомеризации лактозы в лактулозу осуществлялся при температурах 75, 80, 85 °С и pH сыворотки 10,8±0,1. В процессе термостатирования проводился контроль концентрации аминного азота, массовой доли лактулозы и оптической плотности фильтрата (табл. 2).

Таблица 2

Динамика изменения контролируемых показателей в процессе изомеризации лактозы

Температура, °С	Продолжительность термостатирования, мин	Концентрация аминного азота, мг%	Массовая доля лактулозы, %	Оптическая плотность раствора
75	10	20,4±0,4	0,49±0,03	0,049±0,003
	20	37,8±0,5	0,83±0,03	0,083±0,003
	30	41,2±0,3	1,25±0,02	0,157±0,004
	40	34,4±0,4	1,15±0,02	0,289±0,004
80	10	29,4±0,3	0,63±0,03	0,075±0,005
	20	49,6±0,4	1,08±0,02	0,107±0,003
	30	53,2±0,5	1,37±0,03	0,216±0,004
	40	43,4±0,4	1,29±0,03	0,423±0,003
85	10	35,0±0,5	0,82±0,02	0,087±0,003
	20	55,2±0,4	1,27±0,03	0,139±0,004
	30	54,1±0,4	1,43±0,03	0,243±0,003
	40	42,0±0,5	1,31±0,03	0,445±0,005

Анализ экспериментальных данных (рис. 5) показывает, что максимальная степень щелочного гидролиза сывороточных белков достигается на уровне 37,5–39 % в интервале температур 80–85 °С и продолжительности термостатирования 22–26 минут.

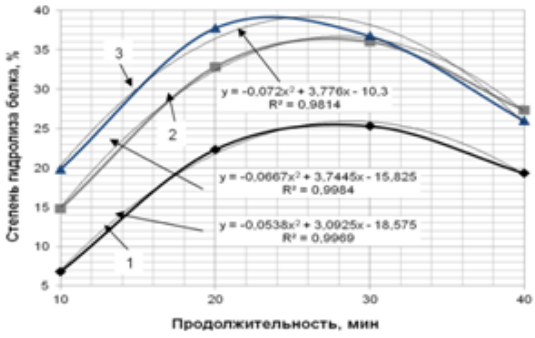

Рис. 5. Динамика изменения степени гидролиза сывороточных белков в процессе изомеризации лактозы в творожной сыворотке при температурах: 1 – 75 °С; 2 – 80 °С; 3 – 85 °С

Снижение концентрации аминного азота и степени гидролиза белков творожной сыворотки при термостатировании в течение 30–40 минут объясняется взаимодействием продуктов реакции с редуцирующими углеводами по механизму реакции Майара, что подтверждается снижением концентрации лактулозы и увеличением оптической плотности. Для обеспечения эффективного гидролиза сывороточных белков и высокого выхода лактулозы при изомеризации лактозы в творожной сыворотке необходимо лимитировать продолжительность термостатирования при температуре 80–85 °С.

Также рассмотрены закономерности щелочного гидролиза белков в следующих видах сырья: концентрированная творожная сыворотка с массовой долей сухих веществ 20 и 25 %; натуральная подсырная сыворотка, подвергнутая анионообменной обработке на ионите АВ-17-8чС; подсырная сыворотка, подвергнутая электродиализной обработке, с уровнем деминерализации 75 %. Спецификой щелочного гидролиза белков в концентрированной сыворотке является более интенсивное образование побочных продуктов при длительном термостатировании реакционной смеси.

При этом следует отметить уменьшение максимальной степени гидролиза белка в видах лактозосодержащего сырья, подвергнутых электромембранной обработке, по сравнению с натуральной молочной сывороткой при температуре изомеризации лактозы в лактулозу 80 °С (для натуральной творожной сыворотки – 36 %; для подсырной сыворотки, подвергнутой анионообменной обработке, – 32,2 %; для деминерализованной подсырной сыворотки – 28,9 %). Отмеченные различия могут быть объяснены потерями азотистых веществ в ходе анионообменной и электромембранной обработки молочного сырья.

Изучен процесс ферментативного гидролиза сывороточных белков в деминерализованной под-

сырной сыворотке, подвергнутой изомеризации лактозы в лактулозу. В качестве объекта исследований использовалась подсырная сыворотка с уровнем деминерализации 75 %. Деминерализованная и изомеризованная сыворотка подвергалась нейтрализации раствором лимонной кислоты для предотвращения автокаталитического распада лактулозы до значений pH 7,5; 8,0; 8,5. Нейтрализованная сыворотка охлаждалась до оптимальной температуры действия панкреатина 50 °С. Анализ экспериментальных данных (рис. 6) показывает, что максимальные значения степени гидролиза белка достигаются при pH 8,5 и продолжительности ферментации 17–18 часов.

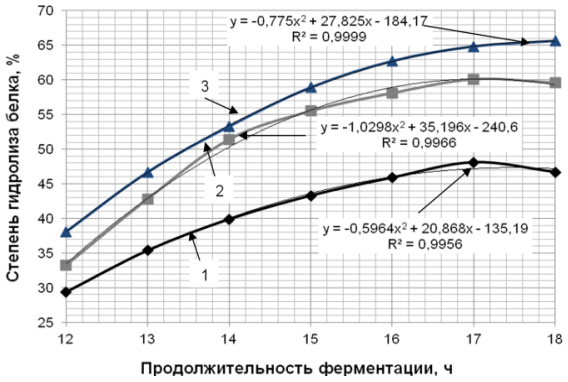

Рис. 6. Зависимость степени гидролиза белка от продолжительности ферментации при pH субстрата: 1 – 7,5; 2 – 8,0; 3 – 8,5

Исследовано изменение углеводного состава сырья и образование продуктов реакции Майара в процессе ферментативного гидролиза белков подсырной сыворотки. В исходных образцах и по завершении гидролиза белка были определены значения массовой доли лактулозы (рис. 7) и оптической плотности фильтрата подсырной сыворотки (рис. 8).

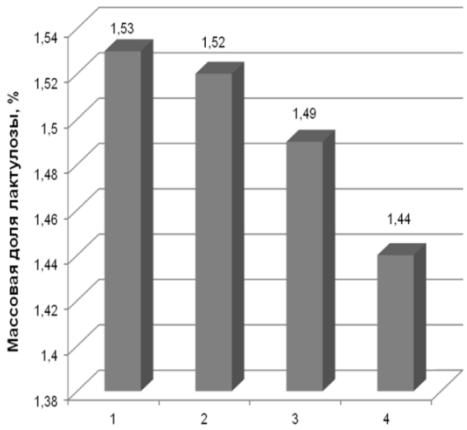

Рис. 7. Массовая доля лактулозы в деминерализованной сыворотке: 1 – контроль; 2, 3, 4 – по завершении ферментативного гидролиза белка при pH 7,5; 8,0; 8,5 соответственно

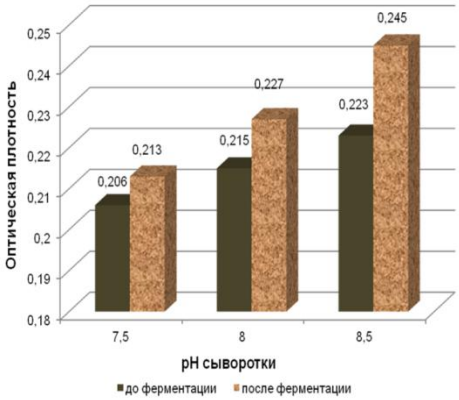

Рис. 8. Оптическая плотность деминерализованной сыворотки (контрольных образцов и по завершении ферментативного гидролиза белка)

Сопоставление экспериментальных данных позволило рекомендовать применительно к технологии бифидогенных концентратов обработку деминерализованной сыворотки с лактозой, частично изомеризованной в лактулозу препаратом панкреатина при температуре 50 °С, pH среды 8,0 и продолжительности ферментации 17 часов. Указанные параметры технологического процесса обеспечивают управляемый протеолиз сывороточных белков (степень гидролиза на уровне 60 %) при минимальной деградации лактулозы и лимитировании реакций меланоидинообразования.

В целом результаты исследований подтвердили возможность регулирования функциональных и технологических свойств концентратов на основе молочной сыворотки и ее технологических фракций, содержащих лактулозу и продукты гидролиза лактозы, за счет управляемого обогащения белками молочного сырья и их гидролизатами.

Анализ результатов исследований процессов изомеризации лактозы, химического и ферментативного гидролиза сывороточных белков подтвердил целесообразность реализации данных процессов при использовании в качестве сырья различных видов молочной сыворотки. Ассортимент пребиотических концентратов в перспективе может быть представлен 14 линейками продуктов с регулируемым углеводным, минеральным и аминокислотным составом, включающими более 60 наименований целевых продуктов.

В качестве примера в табл. 3 представлена выборка по бифидогенным концентратам, обогащенным лактулозой. Ассортиментное разнообразие обеспечивается за счет использования различных видов лактозосодержащего сырья (подсырная, творожная, казеиновая сыворотка), получения различных готовых форм (концентрированные, сгущенные, сухие), управляемого обогащения незаменимыми нутриентами и ростовыми факторами бифидобактерий (белки молочного сырья, их гидролизаты, бифидогенные олигосахариды), применения альтернативных способов изомеризации лактозы в лактулозу (комплексные щелочные реагенты, электрохимическая активация, анионообмен).

Таблица 3

Ассортимент бифидогенных концентратов с регулируемым углеводным, аминокислотным и минеральным составом

Группа концентратов	Виды концентратов
Концентраты с регулируемым углеводным составом	
Бифидогенные концентраты на основе натуральной молочной сыворотки	КБУ-20, КБУ-40, КБУ-65 (с массовой долей сухих веществ 20, 40, 65 % соответственно)
	КБУ-Рс, КБУ-Пл (сухие распылительной и пленочной сушки)
Концентраты с регулируемым углеводным и минеральным составом	
Бифидогенные концентраты на основе молочной сыворотки, деминерализованной методом электродиализа	КБУ-ЭД-20, КБУ-ЭД-40, КБУ-ЭД-65
	КБУ-ЭД-Рс
Бифидогенные концентраты на основе безреагентной изомеризации лактозы в молочной сыворотке, подвергнутой анионообменной обработке	КБУ-Ан-40, КБУ-Ан-65
	КБУ-Ан-Рс
Концентраты с регулируемым углеводным и аминокислотным составом	
Бифидогенные концентраты, обогащенные белками молока, на основе натуральной молочной сыворотки и обезжиренного молока	«Лактобел»
	«Лакт-ОН»
Бифидогенные концентраты, обогащенные гидролизатами белков молока	ГМБ-20, ГМБ-40, ГМБ-65
	ГМБ-Рс, ГМБ-Пл
Концентраты с регулируемым углеводным, минеральным и аминокислотным составом	
Бифидогенные концентраты, обогащенные белками молока, на основе молочной сыворотки, деминерализованной методом электродиализа, и обезжиренного молока	«Лактобел-ЭД»
	«Лакт-ОН-ЭД»
Бифидогенные концентраты, обогащенные лактулозой, белками молока и их гидролизатами	КБУ-ГМБ-ЭД
	«Лактобел-ГМБ-ЭД»

В табл. 4 представлены данные о составе и физико-химических показателях сухих бифидогенных концентратов из вторичного молочного сырья, получивших наиболее широкое промышленное внедрение.

Таблица 4

Состав и физико-химические показатели бифидогенных концентратов

Показатель	Норма для продуктов				
	КБУ-Рс	КБУ-Ан-Рс	«Лактобел»	«Лактобел-ЭД»	ГМБ-Рс
Массовая доля сухих веществ, %, не менее	95,0	95,0	95,0	95,0	95,0
в т.ч.: лактулозы, %, не менее	15,0	20,0	10,0	12,5	15,0
лактозы, %, не менее	45,0	50,0	45,0	45,0	40,0
белка, %, не менее	10,0	8,0	22,5	23,5	15,0
золы, %, не более	15,0	4,5	10,0	8,0	15,0
Кислотность, ^{o}Т, не более*	20,0	20,0	25,0	10,0	20,0
Индекс растворимости, см^3 сырого осадка, не более	1,5	1,5	1,0	0,5	1,5

*Показатель нормируется для восстановленных продуктов с массовой долей сухих веществ: КБУ-Рс, КБУ-Ан-Рс, ГМБ-Рс – 6,5 %; «Лактобел», «Лактобел-ЭД» – 8,5 %.

Высокие функциональные и органолептические показатели, питательная и биологическая ценность пребиотических концентратов обусловливают перспективность их использования при создании новых видов пищевых продуктов и кормовых средств с бифидогенными свойствами, а также питательных сред для культивирования бифидобактерий и молочнокислых микроорганизмов.

Результаты технико-экономических расчетов и маркетинговых исследований подтвердили высокий экономический потенциал организации производства пребиотических концентратов. При реализации варианта внедрения на базе действующих цехов сгущения и сушки, переработки вторичного молочного сырья предприятий молочной промышленности обеспечиваются минимальные капитальные затраты на установку специфического оборудования.

ФГБОУ ВПО «Северо-Кавказский государственный технический университет»,
355029, Россия, г. Ставрополь, проспект Кулакова, 2.
Тел.: (8652) 23-39-43
e-mail: info@ncstu.ru

SUMMARY

A.G. Hramtsov, A.D. Lodygin, I.A. Evdokimov, S.A. Ryabtseva

INNOVATIVE TECHNOLOGIES OF PREBIOTIC CONCENTRATES ON THE BASIS OF NANOCLUSTERS OF DAIRY BY-PRODUCTS

The conception of prebiotic concentrates with regulated carbohydrate, amino-acid and mineral composition production is discussed. The regularities of isomerization of lactose into lactulose in different types of whey are studied. Efficiency of whey proteins chemical and enzymatic hydrolysis is grounded. Optimum parameters of prebiotic concentrates production are established.

Lactose, isomerization, lactulose, whey proteins, proteolysis, prebiotic concentrates.

North Caucasus State Technical University
Kulakova 2, Stavropol, 355029, Russia
Phone: +7(8652) 23-39-43
e-mail: info@ncstu.ru