

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ГЕЛЕОБРАЗОВАНИИ МОЛОЧНОЙ СЫВОРОТКИ

Изучены коллоидно-химические процессы, протекающие на границе молекул веществ в связи с возможностью использования их в технологии молочных напитков. Исследованы закономерности, происходящие при гелеобразовании молочной сыворотки, научный и практический интерес вызывают принципы, определяющие особенности фазовых переходов. Изучены свойства компонентов молочной сыворотки. Исследовано влияние агара на изменение концентрации сывороточных белков в гелях. Влияние сахарозы на предельное напряжение сдвига в молочной сыворотке с различной массовой долей агара.

Коллоидно-химический процесс, молочный напиток, гелеобразование, сыворотка, агар.

Коллоидно-химические процессы, протекающие на границе молекул веществ и образованных ими фаз, имеют большое значение для различных отраслей промышленности и исключительно важное значение в технологии продуктов питания. Сформулированные направления наших исследований определены не только актуальными проблемами комплексного использования сырья, стоящими перед молочной отраслью, но и необходимостью создания продуктов питания высокой пищевой и биологической ценности в соответствии с современными требованиями науки о питании.

Большинство существующих традиционных технологий переработки молока не могут быть интенсифицированы на макроуровне, поскольку достигли естественного предела скорости. В связи с этим существенным резервом является прикладное использование технологических свойств веществ, входящих в состав исходного сырья и обусловленных коллоидными и фазовыми процессами.

Для обеспечения требуемой консистенции дисперсных систем пищевых продуктов применяют различные добавки, изменяющие их реологические свойства. По своей природе они являются достаточно разнообразными (природными, синтетическими, микробными). По природе оказываемого действия гелеобразователи схожи и являются, как правило, поли-

мерами с равномерно распределенными функциональными группами. Из используемых в настоящее время гелеобразователей наибольшее распространение получили агар, агароид, пектин, желатин, целлюлоза и ее производные, а также крахмал и его производные.

Для адекватной оценки закономерностей, происходящих при гелеобразовании молочной сыворотки, научный и практический интерес вызывают принципы, определяющие особенности фазовых переходов, а также обуславливающие иерархическую значимость и степень участия активных групп коллоидов при взаимодействии с компонентами сыворотки. В таблице 1 показаны возможные направления использования свойств сыворотки при формировании гелеобразной структуры. В таблицу сознательно не включены триглицериды, что связано с их гидрофобными свойствами, а также низкой концентрацией.

В таблице 2 показаны некоторые характеристики гелеобразователей, используемых в наших экспериментах. Из литературных данных известна высокая корреляция между размером молекул гелеобразователя, количеством реакционноспособных групп и активной концентрацией стабилизатора структуры (наименьшей концентрацией, которая способна к образованию гелей).

Таблица 1

Некоторые свойства компонентов молочной сыворотки

Составляющий компонент	Молекулярная масса	Массовая доля в сыворотке, %	Технологические свойства	Реакционные группы
Фаза коллоидного раствора				
β-лактоглобулин	18300	0,20-0,40	pI=5,13	–SH; –S–CH ₂ –; –COOH;
α-лактоальбумин	14150	0,06-0,17	pI=4,2-4,5	–NH ₂ ; –H; –CHO; –C ₆ H ₅ ;
альбумин сыворотки крови	66267	0,04	pI=4,8	–(CH ₂) ₂ –CH=NH–CH=N; –CH ₃ ; –OH; –COOCH ₃ ; –CH ₂ –OH; –O–C ₂ H ₅
Фаза истинного раствора				
Вода	18	94,0	Растворитель	–H; –OH
Молочная кислота	90	0,73	Регулятор pH	–CHO; –OH
Лактоза	342	3,5-4,0	Регулятор осмотического давления	–H; –CHO; –OH
Одновалентные ионы Na ⁺ K ⁺	23 39	0,042 0,13		–Na; –K
Двухвалентные ионы Ca ²⁺ Mg ²⁺	40 24	0,06 0,008	Образование хелатных связей	–Ca–; –Mg–

Некоторые свойства гелеобразователей

Гелеобразователи	Молекулярная масса	Активная концентрация, %, не менее	Реакционные группы
Пектин	20000–50000	0,5	–COOH; –CHO; –OH; –COOCH ₃ ; –SO ₃ H;
Агар	11000–25000	0,5	–CHO; –Ca–; –CH ₂ OH;
Агароид	2500–5000	2,0	–CHO
Желатин	50000–70000	1,0	–COOH; –NH ₂ ; –CH ₂ –OH
Целлюлоза и ее эфиры	20000–45000	0,8	–CH ₃ ; –O–CH ₃ ; –O–C ₂ H ₅
Крахмал	6000–1000000	2,0	–COOH; –CH ₃

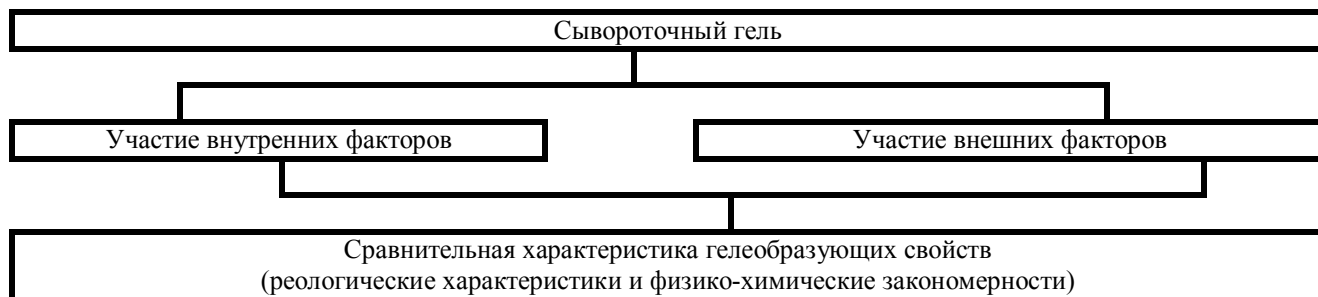


Рис. 1. Алгоритм изучения свойств гелеобразователей

Те гелеобразователи, плотность зарядов молекул в которых увеличивается (главным образом не количественно, а качественно, и многообразием реакционных групп), вероятно, в большей степени будут проявлять гелеобразующие свойства.

Из представленных данных следует, что характеристики геля определяют взаимодействия реакционных групп коллоидов с растворителем (водой, содержащейся в молочной сыворотке) путем изменения внутреннего состояния системы посредством набухания с последующим структурированием системы. В молочной сыворотке, подвергнутой гелеобразованию, под действием внешних и внутренних факторов происходит формирование твердой фазы с одновременным перераспределением влаги до установления состояния термодинамического равновесия. Данный факт приводит к изменению энергетического состояния системы вследствие изменения размеров частиц дисперсии, снижения величины межфазной поверхности раздела и увеличения сил адгезионного взаимодействия между отдельными участками молекул веществ, участвующих в гелеобразовании. Изучали влияние агара, пектина, агароида, желатина, метилцеллюлозы и крахмала на гелеобразование сыворотки по схеме, представленной на рис. 1.

Основываясь на главенствующей роли реологических процессов, которые являются результатом воздействия внешних факторов, а также учитывая специфику внутренних процессов, протекающих при гелеобразовании, предполагали, что структурно-механические свойства гелей тесно связаны с процессами их структурообразования, параметрами межчастичного взаимодействия, дисперсностью частиц и концентрацией гелеобразователя. По свойствам структуры сывороточные гели относятся к системам,

вязкость которых при заданных параметрах зависит от напряжения сдвига или градиента скорости. В изучаемых гелях с помощью методов физико-химической механики проводили исследования данного показателя. Значения напряжения сдвига показаны при скорости сдвига $\dot{\gamma}=9 \text{ с}^{-1}$. На основании анализа полученных результатов предложен возможный механизм гелеобразования путем оценки участия компонентов сыворотки в исследуемом процессе. Агар является классическим представителем класса загустителей, стабилизаторов и желеобразующих веществ. Его получают из морских водорослей Белого моря и Тихого океана. Название этого полимера имеет малайзийское происхождение и означает «желирующий продукт питания из водорослей». Основу агара составляет дисахарид агароза, молекула которой построена из β -D-галактозы и 3,6-ангидро-L-галактозы.

Свойства агара различаются в зависимости от его происхождения. Обычно агар состоит из смеси агароз, отличающихся по степени полимеризации; в их состав могут входить разные металлы (калий, натрий, кальций, магний) и присоединяться по месту функциональных групп. Свойства агара значительно изменяются в зависимости от соотношения полимеров и вида металлов. Агар незначительно растворяется в холодной воде и набухает в ней, в горячей же воде образует коллоидный раствор, при остывании превращающийся в прочный гель, обладающий стекловидным изломом.

На рис. 2 показано влияние агара на изменение предельного напряжения сдвига в геле из молочной сыворотки.

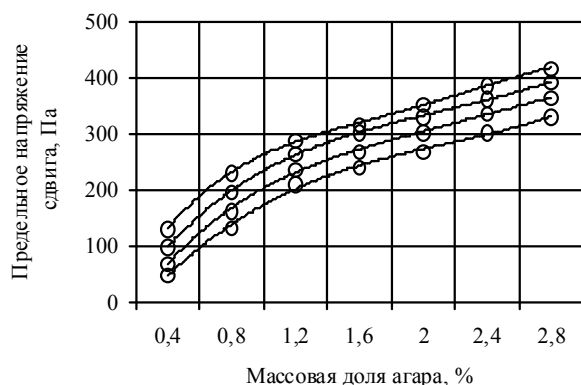


Рис. 2. Влияние агара на предельное напряжение сдвига в молочной сыворотке с массовой долей сывороточных белков: 1 - 0,6 %; 2 - 0,7 %; 3 - 0,8 %; 4 - 0,9 %

Анализ полученных результатов показывает, что повышение концентрации агара в сыворотке приводит к увеличению прочности геля. Об этом можно судить по значениям предельного напряжения сдвига, которые фактически имеют линейную зависимость после увеличения концентрации агара более 1,2%. Сывороточные белки являются дополнительным структурообразующим агентом.

Проведенными исследованиями установлено наличие у сывороточно-агаровых гелей нетексотропных свойств, которые обусловлены связыванием диполей воды реакционноспособными группами агара с образованием сплошной структуры, в узлах которой, вероятно, расположены поверхностно-активные элементы рассматриваемой дисперсной системы.

Массовую долю агара 0,8-1,2 % можно признать фактором качественного изменения свойств геля, поскольку до обозначенных концентраций увеличение прочности геля в большей степени связано с присутствием сывороточных белков (таблица 3).

Таблица 3

Влияние агара на изменение концентрации сывороточных белков в гелях

Массовая доля агара, %	Массовая доля сывороточных белков в расплаве геля, %			
	0,6	0,7	0,8	0,9
0,0	0,60	0,70	0,80	0,90
0,4	0,57	0,66	0,76	0,89
0,8	0,52	0,60	0,71	0,82
1,2	0,52	0,58	0,68	0,80
1,6	0,52	0,58	0,67	0,80
2,0	0,52	0,58	0,67	0,80
2,4	0,52	0,58	0,67	0,80
2,8	0,52	0,58	0,67	0,80

Снижение концентрации сывороточных белков связано исключительно с их сорбцией молекулами агара, что подтверждается снижением интенсивности светового потока при определении массовой доли белков фотоколориметрическим методом (общее содержание азота по методу Кьельдаля не зависит от концентрации гелеобразователя).

Принципиальный интерес представленных результатов связан с тем, что влага, удерживаемая макромолекулами агара, стремится перейти в состояние с наименьшей энергией путем сорбции на молекулах гелеобразователя, формируя при этом остаточные напряжения в системе, которые в дальнейшем определяют кинетическое поведение гелей при хранении. В молочной сыворотке рассматриваемый гелеобразователь формирует конденсационнокристаллизационную структуру, типичную для связанодисперсных структур пищевых продуктов. Характерной чертой таких систем является наличие геометрических конфигураций, которые необратимо разрушаются при механической нагрузке.

Важным фактором, оказывающим влияние на гелеобразование, является кислотность, поскольку она воздействует на состояние водно-ионного равновесия и определяет степень агрегативной устойчивости молекул гелеобразователя, а также оказывает влияние на диссоциацию поверхностных групп его молекул, определяет знак и величину заряда. В этой связи изучено влияние физико-химических свойств (активной и титруемой кислотности) на процесс гелеобразования. Результаты исследований приведены в таблице 4.

Таблица 4

Влияние активной и титруемой кислотности на предельное напряжение сдвига в молочной сыворотке с различной массовой долей агара

титруемая, °Т	активная, рН	Предельное напряжение сдвига, Па, при массовой доле агара, %						
		0,4	0,8	1,2	1,6	2,0	2,4	2,8
45	5,52	50	135	212	243	271	305	332
50	5,35	56	154	257	272	296	317	359
55	5,21	62	166	266	280	305	324	370
60	5,13	84	177	282	294	318	331	384
65	5,02	78	168	262	281	300	314	346
70	4,96	69	158	255	269	281	297	338
75	4,80	61	150	236	244	252	270	302
80	4,69	54	142	195	217	229	246	282

Установлено, что активная кислотность в диапазоне 5,52-5,13 повышает значения предельного напряжения сдвига, что косвенно свидетельствует об упорядочении сольватных оболочек и снижении на поверхности агара суммарного отрицательного заряда, обусловленного преобладанием отрицательно заряженных реакционных групп. Изменение заряда молекулы агара на противоположный, обусловленное кислыми свойствами сыворотки, является фактором снижения прочности геля. Это предопределяет необходимость учитывать физико-химические свойства молочной сыворотки, которая может изменять свойства гелеобразователя.

Отметим, что в рассматриваемом случае максимальной прочностью характеризуются сывороточно-агаровые гели, полученные при 60 °Т (рН 5,13) и массовой доле агара 2,8 %. Предельное напряжение сдвига таких объектов на 15,9-68,0 % выше, чем у

гелей, полученных при 45 °Т (рН 5,52) и 80 °Т (рН 4,69). Существенное отличие механизмов изменения предельного напряжения сдвига исследуемых образцов в дальнейшем, вероятно, приведет к использованию разных технологических режимов получения гелеобразных продуктов.

Из литературных данных известно, что независимо от особенностей технологического процесса особое участие в гелеобразовании принимает сахараза, которая при использовании находится в состоянии истинного раствора. Образование новой фазы с устойчивыми (фиксированными) показателями прочности (предельного напряжения сдвига) определяется массовой долей сухих веществ, а также возможной инверсией сахарозы. Установлена взаимосвязь прочностных характеристик сывороточно-агаровых гелей и содержанием в них сахарозы (таблица 5).

Таблица 5

Влияние сахарозы на предельное напряжение сдвига в молочной сыворотке с различной массовой долей агара

Массовая доля сахарозы, %	Предельное напряжение сдвига, Па, при массовой доле агара, %						
	0,4	0,8	1,2	1,6	2,0	2,4	2,8
0,0	50	135	212	243	271	305	332
10,0	72	160	255	286	300	324	351
20,0	86	178	284	302	315	339	376
30,0	99	206	297	319	328	350	382
40,0	119	232	376	328	359	372	400
50,0	128	247	329	350	382	386	415
60,0	140	263	346	367	391	400	436

Доказано, что сахароза является причиной усиления гелеобразующих свойств агара в отношении сыворотки. Увеличение гелеобразующей способности агара связано с повышением массовой доли сухих

веществ, которые способны структурировать влагу. Присутствие дегидратирующего агента (сахарозы) позволяет получить устойчивый гель даже при самых низких значениях кислотности, которые применяли в эксперименте (45 °Т; рН 5,52). Анализ динамики предельного напряжения сдвига показывает, что с увеличением концентрации гелеобразователя до 0,4; 0,8; 1,2; 1,6; 2,0; 2,4; 2,8 % и доли сахарозы 60 % темп роста прочности снижается, поскольку увеличение предельного напряжения сдвига, по сравнению с гелями без сахарозы, составляет 2,8; 2,0; 1,6; 1,5; 1,4; 1,3; 1,3 раза соответственно.

Из полученных данных можно заключить, что бесконечное увеличение массовой доли сахарозы с целью упрочнения геля нецелесообразно, поскольку не позволяет достигнуть требуемого технического результата. Сывороточные гели с требуемыми прочностными характеристиками можно получить, используя иные технологические факторы, чем присутствие гидрофильного агента. Несмотря на это, практический интерес имеет способность сыворотки к гелеобразованию под воздействием нескольких видов сахаров, образующихся, например, в результате гидролиза лактозы.

Полученные результаты являются основой для рассмотрения с единых физико-химических позиций разнообразных по составу гелеобразных систем молочной сыворотки, которые изменяют свои свойства в результате возникновения пространственной структуры, сочетающей сильно развитую межфазную поверхность и значительную концентрацию дисперсной фазы. При этом коллоидно-капиллярные системы гелеобразователя обуславливают взаимодействие структурных элементов трехмерной системы геля с изменением физико-химических, реологических и органолептических свойств.

Список литературы

1. Алиева, Л.Р. Разработка технологии напитков из молочной сыворотки с применением хитозана: автореф. дис... канд. техн. наук: 05.18.04: защищена 20.05.03 / Алиева Людмила Руслановна. - Ставрополь, 2003. - 19 с.
2. Антипова Л.В. Прикладная биотехнология / Л.В. Антипова, И.А. Глотова, А.И. Жаренов. - Воронеж, 2000. - 332 с.
3. Волкова, Т.А. Газированные напитки на основе молочной сыворотки / Т.А. Волкова, Э.Ф. Кравченко // Современные технологии пищевых производств нового поколения и их реализация на предприятиях АПК: тезисы докладов научно-практической конференции. - Углич, 2000. - С. 90-92.
4. Липатов Н.Н. Комплексные подходы и результаты совершенствования методологии математического моделирования биологической адекватности белковых компонентов продуктов специального и детского питания / Н.Н. Липатов, Ю.Г. Сажин, Е.И. Титов // В кн. «Научное обеспечение молочной промышленности»: Сборник научных трудов ВНИМИ. - М., 2000. - С. 25-31.

ООО ХК «СДС-Алко»,
650066, Россия, г. Кемерово, пр. Октябрьский, 53/2

SUMMARY

A.V. Krupin

Physical and chemical processes at gel formation dairy whey

The kolloidno-chemical processes proceeding on border of molecules of substances in connection with possibility their use in technology of dairy drinks are studied. The laws occurring at гелеобразовании of dairy whey are investigated, scientific and

practical interest is caused by the principles defining features of phase transitions. Properties of components of dairy whey are studied. Influence of an agar on concentration change сывороточных fibers in gels is investigated. Influence of sucrose on limiting pressure of shift in dairy whey with a various mass fraction of an agar.

Kolloidno-chemical process, dairy drink, gel formation, whey, an agar.