

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ МОЛОЧНОЙ СЫВОРОТКИ БИОПОЛИМЕРАМИ

С целью повышения эффективности использования биопотенциала молочной сыворотки с применением математического моделирования изучен процесс ее фракционирования пектином и хитозаном на жидкую и коллоидную части. Обоснованы интервалы варьирования дозировок вводимых добавок, обобщенный параметр оптимизации. Получена адекватная математическая модель второго порядка, связывающая качество процесса фракционирования с содержанием хитозана и пектина, на основе которой определены оптимальные массовые доли биополимеров-сорбентов.

Моделирование, оптимизация, фракционирование, молочная сыворотка, пектин, хитозан.

Введение

В последние годы все шире развиваются технологии переработки молочной сыворотки. Продукция на ее основе обладает высокой пищевой и биологической ценностью, обусловленной наличием в молочной сыворотке микроэлементов, витаминов, усвояемых белков и углеводов, обладающих целебными физиологическими свойствами [1]. Однако в настоящее время ассортимент продуктов на основе молочной сыворотки недостаточно широк, что отчасти объясняется специфическим для потребителей сыровоточным привкусом и запахом, невысокой стойкостью в хранении, органолептической непривлекательностью (желто-зеленый цвет, мутность и др.). Устранить данные недостатки, например, специфические оттенки вкуса и запаха, повысить хранимоспособность сырья и гастрономические свойства продуктов на сыровоточной основе возможно путем внесения в исходное сырье биополимеров [2], обладающих полифункциональными, в том числе сорбционными, свойствами. Применение биополимероструктурообразователей на полисахаридной основе с барьерными и биологически активными свойствами (пектина, крахмала, альгинатов, аминсахаров и др.) также позволяет получить функциональные молочные продукты повышенной пищевой ценности.

С целью повышения уровня использования биопотенциала молочной сыворотки, образующейся при производстве творога, предложено было фракционировать исходное сырье биополимерами-сорбентами, разделяя ее на осветленную часть, обладающую менее выраженным сыровоточным запахом, и осадок – коллоидную фракцию, представляющую собой концентрированную белково-углеводную композицию. Осветленная сыворотка является привлекательной основой для освежающих напитков, а белково-углеводная фракция, обогащенная минеральными веществами, представляет собой ценный полуфабрикат для изготовления разнообразных функциональных продуктов, например, биологически активных добавок остеотропного и хондропротекторного действия, творожных изделий, десертов, йогуртов, мороженого и др.

Для эффективного проведения фракционирования молочной сыворотки, представляющей собой полидисперсную систему суспендированного типа,

предложено было комбинировать биополимеры, физико-химические свойства которых дополняют друг друга, что потенциально позволяет достичь положительного синергетического эффекта [3]. С этой целью в работе использовали комплекс полиаминосахарида хитозана, заряженного положительно за счет наличия атома азота, и полисахарида пектина, несущего суммарный отрицательный заряд, обусловленный наличием свободных карбоксильных групп. Их взаимодействие в кислой системе сыворотки приводит не только к образованию прочных межмолекулярных связей внутри макромолекул, но и повышению сорбционной емкости нового комплекса за счет роста удельного объема активной поверхности. Следствием этого является рост интенсивности поглощения взвешенных частиц белка сыворотки и повышение эффективности ее разделения на осветленную и коллоидную белково-углеводную фракцию, выпадающую в осадок.

Выбор фракционирующих биополимеров был также обусловлен их известным положительным физиологическим влиянием на организм человека. Установлено, что они улучшают регулирование перистальтики желудочно-кишечного тракта, проявляют антимикробное действие, повышают защитные функции организма, стабилизируют кровяное давление, оказывают противоопухолевое действие, ускоряют заживление язв, участвуют в выведении тяжелых металлов, радионуклидов и токсинов [4, 5]. Кроме того, композиции данных биополимеров в комбинации с компонентами молочной сыворотки обладает способностью стимулировать рост отдельных видов бифидобактерий и полезной кишечной флоры [2].

Пектины являются растительными полисахаридами сложного строения с молекулярной массой 20–300 кДа. Основной составной частью молекулы пектиновых веществ является D-галактуроновая кислота, соединенная α -1-4-гликозидными связями в нитевидную молекулу пектиновой кислоты. Часть карбоксильных групп пектиновых молекул этерифицирована метанолом, а часть вторичных спиртовых групп ацетилована [4]. Чистый пектин при употреблении с пищей не создает энергетического запаса, он является нейтральным в организме человека [6]. Добавление пектина в пищевые продукты позволяет

получать изделия, обладающие повышенной пищевой ценностью, что доказано многочисленными клиническими исследованиями [4]. Он снижает аллергическое, токсикологическое и таксономическое воздействие среды, связанное с неблагоприятной экологической ситуацией, регулирует обмен веществ и функций органов пищеварения. Кроме того, попадая в кишечник, пектиновые вещества сдвигают рН среды в более кислую сторону, оказывая тем самым бактерицидное действие на болезнетворные бактерии.

Хитозан в производстве продуктов питания начали активно применять последние двадцать лет [3]. Хитозан относится к пищевым волокнам, не усваиваемым организмом человека. В качестве компонента пищи он проявляет свойства энтеросорбента, иммуномодулятора, антисклеротического и антиартрозного фактора, регулятора кислотности желудочного сока, ингибитора пепсина и др. [5]. Следует отметить, что вязущий привкус хитозана затрудняет его использование в пищевых продуктах. Однако в молочной сыворотке наблюдается заметное компенсирование данного вязущего привкуса, поэтому использование названного структурообразователя в технологии продуктов на основе молочной сыворотки представляется перспективным [2, 3]. В настоящее время научно доказан факт бактерицидного действия хитозана [5], что потенциально позволяет удлинить сроки хранения получаемой молочной продукции. Известно также, что хитозан, вводимый в состав молочных продуктов, положительно влияет на их биологическую ценность.

Целью исследований являлось обоснование оптимальных дозировок хитозана и пектина путем математического моделирования процесса фракционирования молочной сыворотки. Разделение сыворотки на осветленную сыворотку и белково-углеводную фракцию позволяет создавать новые виды продукции, обладающие повышенной биологической ценностью [5].

Объекты и методы исследований

Для достижения поставленной цели рационально использовать метод математического планирования эксперимента, а именно ортогональный центральный композиционный план (ОЦКП) второго порядка для двух факторов, позволяющий определить рациональные дозировки пектина и хитозана в определенной области исследования, вносимых в молочную сыворотку, с проведением минимального количества экспериментов [7]. Преимуществом выбранного плана оптимизации также является информационная емкость экспериментов.

В работе применяли творожную сыворотку, выработанную ОАО «Кировский сырзавод» Калининградской области (кислотностью до 75 °Т). В качестве фракционирующих сорбентов использовали пектин высокоочищенный цитрусовый производства Германии, а также кислоторастворимый хитозан молекулярной массой 200 кДа, изготовленный ЗАО «Биопрогресс» (Москва, Россия). Пектин вносили в молочную сыворотку без предварительной подготовки при постоянном помешивании. Хитозан предварительно растворяли в 2%-ном

растворе аскорбиновой кислоты и вводили в систему в виде коллоидного раствора.

Для проведения экспериментов необходимо было обосновать область исследования, основные факторы, влияющие на фракционирование молочной сыворотки, и интервалы их варьирования. Предварительно в специальных экспериментах из множества факторов, влияющих на качество разделения системы, были выделены два основных. Это массовая доля хитозана M_1 , % к массе молочной сыворотки; массовая доля пектина - M_2 , % к массе молочной сыворотки. Диапазон изменения данных факторов, а также пределы их варьирования приведены в табл. 1.

Таблица 1

Пределы варьирования и уровни изменяемых факторов оптимизации процесса фракционирования молочной сыворотки

| Фактор в кодированном виде | Уровень | | | Интервал варьирования |
|--|---------|------|------|-----------------------|
| | -1 | 0 | +1 | |
| Массовая доля хитозана (X_1), % к массе молочной сыворотки | 0,02 | 0,06 | 0,10 | 0,04 |
| Массовая доля пектина (X_2), % к массе молочной сыворотки | 0,10 | 0,35 | 0,60 | 0,25 |

На первом этапе оптимизации необходимо получить математическую модель процесса фракционирования сыворотки, связывающую параметр оптимизации Y с изменяемыми факторами (M_1 , M_2).

В качестве параметра оптимизации Y для повышения объективности результатов исследования был выбран безразмерный обобщенный показатель, объединяющий три различных по физическому смыслу и единицам измерения частных отклика методом приближения к «идеалу», совокупность которых позволяет комплексно оценить органолептические достоинства и эффективность процесса фракционирования:

Y_1 – органолептическая оценка качества осветленной сыворотки, баллы;

Y_2 – органолептическая оценка качества белково-углеводного комплекса на основе белков сыворотки, хитозана и пектина, баллы;

Y_3 – выход белково-углеводного комплекса, % к массе молочной сыворотки.

Обобщенный параметр оптимизации, рассчитанный методом приближения к «идеалу», представляет собой сумму квадратов отношений разниц конкретного и «идеального» значений частных откликов, отнесенную к «идеальному» значению каждого отклика [7]. «Идеалом» в данном случае является конкретное значение частного отклика, к которому надо стремиться в изучаемом процессе. Значение обобщенного параметра оптимизации может принимать значения от нуля до единицы. Чем лучше условия эксперимента, тем ближе к «идеалу» значе-

ния частных откликов, тем меньше сумма относительных квадратов их отклонений от «идеалов», тем ближе к нулю обобщенный параметр оптимизации, тем «идеальнее» исследуемый процесс и продукт по качеству.

Органолептическую оценку качества образующихся при фракционировании осветленной сыворотки и белково-углеводного комплекса, обогащенного хитозаном и пектином, проводила группа специалистов кафедры пищевой биотехнологии КГТУ, оценивая уровень качества по специально разработанной пятибалльной шкале с учетом коэффициентов значимости (максимальная оценка 15 баллов, что и было принято в качестве «идеалов» для данных частных откликов Y_1 , Y_2). В качестве «идеала» для выхода коллоидного осадка (Y_3) приняли 15 % от массы молочной сыворотки, поскольку при большем значении данного частного отклика он теряет стойкость в хранении и подвергается синерезису [4].

При обосновании органолептической шкалы за основу были взяты стандартные органолептические показатели молочных продуктов, которые количественно дифференцировали по пяти уровням (табл. 2).

Таблица 2

Балльная органолептическая шкала оценки качества

осветленной сыворотки и белково-углеводного комплекса

| Наименование показателя | Балл | Коэффициент значимости показателя | Интервалы оценки качества с учетом значимости показателя |
|-------------------------|------|-----------------------------------|--|
| Консистенция | 1–5 | 0,5 | 0,5–2,5 |
| Внешний вид и цвет | 1–5 | 0,7 | 0,7–3,5 |
| Вкус | 1–5 | 1,0 | 1,0–5,0 |
| Запах | 1–5 | 0,8 | 0,8–4,0 |
| | | ИТОГО | 3,0–15,0 |

На качество фракционирования также оказывают влияние другие факторы, значения которых в данных экспериментах были зафиксированы на одном уровне. Это кислотность сыворотки (70 °Т), температура процесса (18 °С), экспозиция (30 минут).

Условия опытов, а также значения частных показателей качества напитка (осветленной фракции сыворотки), полученные в результате планирования и проведения исследований по ОЦКП второго порядка для двух факторов, приведены в табл. 3.

Таблица 3

План эксперимента и результаты его реализации при моделировании и оптимизации процесса фракционирования молочной сыворотки пектином и хитозаном

| № опыта | План эксперимента | | | | Частные отклики | | | Обобщенный параметр оптимизации Y |
|---------|--|----------------------|---|----------------------|-----------------|--------------|-----------|-------------------------------------|
| | масса хитозана, % к общей массе молочной сыворотки | | масса пектина, % к общей массе молочной сыворотки | | Y_1 , балл | Y_2 , балл | Y_3 , % | |
| | по матрице X_1 | натурально M_1 , % | по матрице X_2 | натурально M_2 , % | | | | |
| 1 | +1 | 0,10 | +1 | 0,60 | 15,0 | 13,3 | 16,23 | 0,0195 |
| 2 | -1 | 0,02 | +1 | 0,60 | 13,3 | 8,6 | 2,31 | 0,9104 |
| 3 | +1 | 0,10 | -1 | 0,10 | 14,0 | 15,0 | 15,09 | 0,0044 |
| 4 | -1 | 0,02 | -1 | 0,10 | 13,3 | 12,4 | 1,62 | 0,8384 |
| 5 | +1 | 0,10 | 0 | 0,35 | 15,0 | 14,3 | 15,25 | 0,0023 |
| 6 | -1 | 0,02 | 0 | 0,35 | 13,3 | 9,1 | 2,14 | 0,9023 |
| 7 | 0 | 0,06 | +1 | 0,60 | 14,0 | 12,0 | 10,64 | 0,1288 |
| 8 | 0 | 0,06 | -1 | 0,10 | 15,0 | 13,5 | 4,02 | 0,5458 |
| 9 | 0 | 0,06 | 0 | 0,35 | 15,0 | 12,8 | 9,09 | 0,1766 |

Результаты и их обсуждение

Анализ экспериментальных данных, приведенных в табл. 1, показывает, что наибольшим колебаниям в исследованной области подвержены частные отклики по органолептической оценке белково-углеводного осадка (Y_2 изменяется от 8,6 до 15,0 баллов) и его выходу (Y_3 изменяется от 1,62 до 16,23 %), что связано с определенными условиями взаимодействия хитозана и пектина. Следует отметить, что в экспериментах 1, 3 и 5 количество выпавшей в осадок белково-углеводной фракции превышает «идеальное» значение (15 %), однако качественные характеристики продуктов фракционирования при этом не всегда соответствуют своим «идеалам». Это обстоятельство объясняется специ-

фическим характером взаимодействия обоих полимеров, обусловленным природными факторами, что влияет на органолептические свойства конечных продуктов (в структуре появляется «зернистость», повышается кислотность продукта). Некоторое снижение органолептической оценки качества коллоидного осадка обусловлено также нарушением его стойкости, целостности, что связано с появлением признаков процесса синерезиса.

Анализ полученных в процессе экспериментов частных и обобщенных значений откликов позволяет заметить, что условия в экспериментах под номерами 1, 3 и 5 являлись наиболее благоприятными, поскольку обобщенные параметры оптимизации были максимально приближены к нулевому значе-

нию. Это свидетельствует также о том, что сочетание значений изменяемых факторов в данных опытах было рациональным и позволило получать органолептически привлекательные сывороточные продукты при максимальном выходе белково-углеводного комплекса.

Из данных табл. 1 также следует, что изменение количества белково-углеводного осадка, появляющегося в результате внесения биополимеров в молочную сыворотку, зависит от количества пектина и хитозана. Видно, что масса осадка в большей степени определяется количеством вносимого хитозана, чем пектина. При этом влияние пектина на массу осадка имеет тенденцию прямо пропорционального роста, особенно ярко выраженную при дозировке хитозана 0,06 % к массе сыворотки.

Обработку полученных экспериментальных данных вели по общепринятому алгоритму ОЦКП. При расчете коэффициентов модели одновременно проводили проверку их значимости путем сравнения их абсолютных величин с соответствующими доверительными интервалами, что позволило выявить значимость всех коэффициентов. Для оценки адекватности модели находили расчетное значение критерия Фишера (через определение расчетных значений обобщенного параметра оптимизации $F_p = 2,65$), которое сравнивали с табличным значением данного критерия ($F_T = 4,8$) для принятых уровня надежности вывода (95 %) и числа степеней свободы ($n = 6$).

В результате была получена модель процесса фракционирования сыворотки в кодированном виде, достоверно связывающая качество процесса и продукта с факторами дозировки хитозана и пектина:

$$y = 0,3920 - 0,4374x_1 - 0,0549x_2 - 0,0142x_1x_2 + 0,1624x_1^2 + 0,1063x_2^2. \quad (1)$$

Анализ данной модели позволяет судить как о направлении, так и о величине влияния изменяемых дозировок хитозана и пектина (X_1, X_2) на качество напитка и массовую долю коллоидной белково-углеводной фракции. Можно видеть, что разные значения знака перед фактором X_1 свидетельствуют о разнонаправленном воздействии роста дозировки хитозана, показывающем существование некоторого оптимума внутри исследованной области. Аналогичные выводы сделаны применительно к фактору дозировки пектина. Сравнительная оценка абсолютных величин коэффициентов полученной кодированной модели позволяет сделать вывод о несколько большем влиянии на качество процесса фракционирования и органолептические свойства конечных продуктов содержания хитозана, чем пектина.

Переход кодированной математической модели фракционирования молочной сыворотки на натуральный уровень позволил получить функцию отклика (2), связывающую обобщенный параметр оптимизации и факторы дозировок, выраженные в физических единицах измерения, следующим образом:

$$y = 1,6688 - 22,6180 M_1 - 1,3249 M_2 - 1,4200 M_1 M_2 + 101,5000 M_1^2 + 1,7008 M_2^2. \quad (2)$$

Полученная математическая модель процесса фракционирования молочной сыворотки позволяет прогнозировать качество процесса фракционирования молочной сыворотки при внесении смеси полисахаридов пектина и хитозана. На основе данной модели возможно оптимизировать дозировки хитозана и пектина в зависимости от обобщенной оценки качества, а также найти значения факторов для желаемого уровня органолептической оценки образующихся продуктов и выхода белково-углеводного комплекса.

Рациональные значения условий данного эксперимента, полученные методом «крутого восхождения» Бокса-Уилсона по геометрической модели и проверенные математическим дифференцированием данной функции, имели следующие физические значения:

- массовая доля хитозана – 0,10 %;
- массовая доля пектина – 0,43 %.

Экспериментальная проверка расчетных рациональных значений дозировок биополимеров путем проведения специальной серии экспериментов по фракционированию молочной сыворотки при различной продолжительности процесса с последующей оценкой качества образующихся продуктов (осветленной сыворотки и белково-углеводного комплекса) и массовой доли осадка позволила подтвердить факт эффективности разделения фракций именно при данных значениях факторов.

Белково-углеводный комплекс, полученный при фракционировании молочной сыворотки данными дозировками пектина и хитозана, имел мягкую, рассыпчатую консистенцию, приятный кисломолочный вкус и запах с легким приятным цитрусовым привкусом, что позволяет рекомендовать его для создания творческих паст и десертов.

Образующаяся при фракционировании осветленная сыворотка обладала мягким, приятным кисломолочным вкусом. На ее основе на кафедре пищевой биотехнологии КГТУ был создан освежающий сывороточный напиток. В результате проведенных исследований была разработана рецептура напитка на основе осветленной молочной сыворотки с добавлением апельсинового сока, представленная в табл. 4.

Для повышения пищевой ценности и в качестве дополнительного ароматизатора в освежающий напиток на основе молочной сыворотки вносился апельсиновый сок. Проведенная органолептическая оценка пробных образцов напитков и экономическая целесообразность позволили установить оптимальное количество его внесения в напиток – 15 % к массе готового продукта. Также для улучшения вкуса и запаха напитка был использован натуральный ароматизатор «Апельсин» в количестве от 0,04 %.

Таблица 4

Рецептура функционального напитка на основе молочной сыворотки с добавлением пектина

| Компоненты | Расход сырья, г |
|-----------------------|-----------------|
| Сыворотка осветленная | 799,6 |
| Апельсиновый сок | 150,0 |
| Фруктоза | 50,0 |

| | |
|--------------|--------|
| Ароматизатор | 0,4 |
| ИТОГО | 1000,0 |

В качестве подсластителя для создания напитка на основе осветленной молочной сыворотки использовали фруктозу, так как она обладает рядом физиологических преимуществ по сравнению с сахарозой. Фруктоза отличается большей сладостью, чем сахароза, а также оказывает положительное влияние на жировой и холестериновый обмен и играет роль в профилактике кариеса зубов. На основании дегустационных данных и требований к функциональным напиткам было определено содержание фруктозы в количестве 5 % к массе напитка.

Важным обстоятельством является тот факт, что в напитке присутствует аскорбиновая кислота – один из самых важных витаминов для нормальной жизнедеятельности нашего организма.

Полученные результаты являются базовыми при обработке технологии фракционирования молочной сыворотки комплексом полисахаридов хитозана и

пектина в производственных условиях с учетом химического состава сыворотки, имеющегося оборудования, температуры процесса, природы и свойств биополимеров.

Проведенные эксперименты позволили получить математическую модель процесса фракционирования молочной сыворотки, связывающую качество и количество продуктов фракционирования молочной сыворотки с массовыми долями биополимеров-осадителей – хитозана и пектина. На основе анализа данной модели установлено влияние дозировок данных веществ на качество белково-углеводного осадка и осветленной сыворотки, определены их рациональные значения для заданных условий эксперимента. Выявлено высокое качество конечных продуктов фракционирования молочной сыворотки, что является основанием для рекомендаций по изготовлению на их основе функциональных продуктов с лечебно-профилактическими свойствами. Предложена рецептура сывороточного напитка с добавлением пектина.

Список литературы

1. Храмов, А.Г. Рыночная концепция полного и рационального использования молочной сыворотки / А.Г. Храмов // Молочная промышленность. – 2006. – № 6. – С. 7–11.
2. Современные перспективы в исследовании хитина и хитозана: материалы X Междунар. конф. – Н. Новгород: ННГУ, 2010. – 362 с.
3. Ким, Г.Н. Барьерная технология переработки гидробионтов / Г.Н. Ким, Т.М. Сафронова. – Владивосток: Дальнаука, 2001. – 166 с.
4. Донченко, Л.В. Технология пектина и пектинопродуктов / Л.В. Донченко. – М.: ДеЛи, 2000. – 256 с.
5. Хитин и хитозан: получение, свойства и применение / под ред. К.Г. Скрыбина, Г.А. Вихоревой, В.П. Варламова. – М.: Наука, 2002. – 368 с.
6. Берегова, И.В. Пектины и каррагинаны в молочных продуктах нового поколения / И.В. Берегова // Молочная промышленность. – 2006. – № 1. – С. 44–46.
7. Мезенова, О.Я. Моделирование и оптимизация технологических процессов производства продуктов питания путем математического планирования эксперимента / О.Я. Мезенова. – Калининград: КГТУ, 2008. – 45 с.

ГОУ ВПО «Калининградский
государственный технический университет»,
236000, Россия, г. Калининград, Советский проспект, 1.
Тел.: (4012) 21-62-91
Факс: (4012) 91-68-46
e-mail: rector@klgtu.ru

SUMMARY

O.V. Skapets, O.Y. Mezenova

Mathematical model of whey fractionating with biopolymers

To increase the efficiency of the whey biopotential using mathematical modeling the process of whey fractionation with pectin and chitosan into liquid and colloidal parts is studied. The intervals of varying the dosages of additives and generalized optimization parameter are substantiated. An adequate mathematical model of second order is obtained. The model establishes linkage between the quality of the fractionation process and the quantity of chitosan and pectin. Optimal mass fraction of biopolymers-sorbents is defined on the basis of the mathematical model.

Modelling, optimization, fractionating, whey, pectin, chitozan.

Kaliningrad state technical university
1, Soviet Prospect, Kaliningrad, 236000, Russia
Phone: (4012) 21-62-91
Fax: (4012) 91-68-46
e-mail: rector@klgtu.ru