

А.Ю. Просеков, С.А. Равнюшкин, М.Г. Курбанова

ИССЛЕДОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ ГИДРОЛИЗА МОЛОЧНО-БЕЛКОВОГО КОНЦЕНТРАТА ДЛЯ КАПСУЛИРОВАНИЯ ПРОДУКТОВ ПИТАНИЯ

В настоящее время существует проблема поиска и использования новых материалов для производства капсул. Возможной альтернативой изготовлению капсул являются гидролизаты белков молока. Представленные в форме разнообразных белковых концентратов молочные белки обладают рядом важных функционально-технологических свойств, которые можно также целенаправленно изменять.

В настоящей статье приведены результаты исследования количественного и качественного состава белковых гидролизатов.

Молочно-белковые концентраты, казеин, сывороточные белки, фракции, кислотный гидролиз, гидролизаты.

Важнейшим фактором, предопределяющим состояние здоровья нации, является как питание, так и пищевые компоненты, рациональные и адекватные по количественным и качественным показателям с учетом медико-биологических требований. Загрязнение окружающей нас природы влечет за собой и ухудшение качества пищевых продуктов. Современный стиль жизни, отягощенный частыми стрессами, облучением и другими факторами, требует введения в пищу биологически активных веществ, основное назначение которых - поставлять организму комплекс аминокислот, витаминов, минералов, микро- и макроэлементов, антиоксидантов. Только такое сбалансированное питание позволит обеспечить продолжительную жизнедеятельность организма человека.

В связи с этим химико-фармацевтическая и пищевая отрасли занимают немаловажное место в решении задач, связанных с укреплением здоровья людей и обеспечением новыми материалами для дозированного хранения и реализации лекарственных веществ и продуктов питания. В качестве примера можно привести известные продукты фирмы «Гербалайф», содержащие компоненты растительного происхождения и расфасованные в капсулы. При упаковке в капсулы пищевого продукта, капсулирование производят в среде инертного газа при непрерывном перемешивании компонентов.

Использование инертного газа в процессе капсулирования позволяет предотвратить окисление кислородом воздуха пищевых жиров, а также увеличить срок хранения готового упакованного продукта без антиоксидантов. Непрерывное перемешивание компонентов пищевого продукта позволяет избежать расслоения готовой субстанции, особенно при соединении жира с биологически активными веществами (БАВ) растительного происхождения в виде водных или спиртовых экстрактов (вытяжек). Специфический вкус и запах такого вида жира, как, например, рыбий, затрудняют его ежедневное применение. Поэтому получение готовых пищевых продуктов на основе рыбьего жира в виде капсул значительно облегчает использование их в пищу, особенно детям и больным. Упаковка из эфирных масел позволяет увеличить срок хранения продуктов питания, содержащих БАВ, и полностью сохранить целебные свойства эфирных масел, об-

ладающих большой летучестью. Таким образом, упаковка в капсулы пищевых продуктов позволяет обеспечить дозированный прием пищи, обладающей широким спектром лечебно-профилактического воздействия.

По пищевой ценности съедобные капсулы условно подразделяют на усвояемые и неусвояемые. К первым относятся капсулы на основе таких компонентов пищи, как белки, жиры, углеводы, а ко вторым - покрытия на основе восков, парафинов, водорастворимых природных и синтетических камедей, водорастворимых производных целлюлозы, поливинилового спирта, поливинилпирролидона и др. [1].

В настоящее время основными пленкообразующими компонентами в составе съедобной капсулы являются: белки (коллаген, желатин, глютен, соевые изоляты, казеин), жиры (ацетоглицериды, глицериды, жирные кислоты), углеводы (производные крахмала, эфиры целлюлозы, хитозан, декстрины, альгинаты, каррагинаны, пектины, полисахариды).

Особое внимание при создании современных съедобных упаковочных материалов уделяют белкам растительного и животного происхождения, растворимым в воде, спирте или пищевых маслах и жирах: желатину, альбумину и т.д. - поскольку покрытия на основе белковых пленкообразователей обладают высокими барьерными свойствами в отношении некоторых газов, в том числе O_2 и CO_2 . Однако главным недостатком белковых пленок и покрытий является их гигроскопичность, а также низкие прочностные свойства. Поэтому для улучшения механических свойств и водостойкости белковых покрытий в съедобную композицию вводят различные нетоксичные добавки, проводят обработку пленок и покрытий «сшивающими» агентами, повышающими прочность [2].

Попытки создания съедобного водонепроницаемого пленочного покрытия из молочного белка - казеина - были в течение нескольких лет неудачны, поскольку казеиновые производные не выдерживали контакта с водой. Для устранения указанного недостатка инженер-химик П. Томасула из US Agricultural Research Service (ARS) разработала съедобную упаковку методом экстракции казеина с помощью двуокиси углерода высокого давления.

Этот способ использовал природную способность протеина формировать водонепроницаемые пленки. Полученные таким образом пищевые казеиновые пленки сохраняют влажность продукта и могут использоваться для упаковки [3, 4].

В качестве основы для изготовления съедобных капсул в последнее время довольно часто используют соевый белок. Для снижения хрупкости белковых пленок из сои, их погружают в раствор ацетата натрия, промывают соленой водой и добавляют пластификатор.

Поскольку ресурсы коллагенсодержащего сырья весьма ограничены, в настоящее время ведется активный поиск по их замене растительными материалами. Такой альтернативой служит крахмал, как модифицированный, так и немодифицированный, пленка из которого предохраняет содержимое от потери влаги.

Прозрачные съедобные капсулы получают из водных растворов кукурузного казеина в спирте либо ацетоне, прочность таких пленок очень высокая. Хорошо изучены и широко используются в пищевой и фармацевтической промышленности простые эфиры целлюлозы. В настоящее время созданы двухслойные съедобные капсулы, в которых гидроколлоидный слой состоит из смеси метилцеллюлозы, полиэтиленгликоля, воды и спирта, а липидный слой состоит из смеси этилцеллюлозы, стеариновой и пальмитиновой кислот, спирта и пчелиного воска. Прочностные и теплоизоляционные свойства таких капсул зависят также от способа нанесения воскового слоя. Лучшими прочностными и теплоизоляционными свойствами обладают капсулы, на которые восковой слой наносится в расплавленном виде [5, 6].

Весьма перспективно использование съедобных покрытий, пленкообразующей основой которых являются природные полимеры - полисахариды. Капсулы на основе полисахаридов защищают содержимое от потерь массы и создают определенный барьер проникновению кислорода и других веществ извне, замедляя тем самым процессы, обуславливающие порчу. Съедобные капсулы на основе природных полимеров обладают высокой сорбционной способностью, что предопределяет их положительное физиологическое воздействие. Так, при попадании в организм эти вещества адсорбируют и выводят ионы металлов, радионуклиды (продукты радиоактивного распада) и другие вредные соединения, выступая в роли детоксиканта.

Большой интерес представляют также съедобные капсулы на основе каррагинана с добавлением многоатомного спирта (этиленгликоль, пропиленгликоль, глицерин, сорбит, манит), а также глюкозы, фруктозы и воды. На готовую пленку может быть нанесен покровный слой казеина, соевого белка, смеси соевого белка и желатина. Полученный пленочный материал можно использовать для упаковки порошкообразных, сухих пищевых продуктов, жиров и др. Эти пленки обладают комплексом таких ценных свойств, как эластичность, прочность, высокие барьерные свойства и т.д.

Большое разнообразие препаратов в форме капсул, различие физико-химических характеристик инкапсулируемых веществ требует достаточно широкого разнообразия в подходах к созданию таких капсул в разнообразных формах.

В связи с вышесказанным в настоящее время существует проблема поиска и использования новых материалов для производства на их основе капсул. Широко исследуется и внедряется в производство капсул продукты переработки молочной, крахмальной и других отраслей.

Направлением использования молочных белков для получения продуктов и компонентов специального назначения посвящены работы З.Х. Диланяна, Н.И. Дунченко, П.Ф. Дьяченко, Г.Б. Гаврилова, И.А. Евдокимова, П.Ф. Крашенинина, В.И. Круглика, Н.Н. Липатова, Л.А. Остроумова, И.А. Рогова, Ю.Я. Свириденко, Н.А. Тихомировой, В.А. Тутельяна, В.Д. Харитоновой, А.Г. Храмцова и других отечественных и зарубежных ученых.

Исследования, направленные на разработку технологий новых видов пищевых продуктов с использованием молочного сырья, позволяют наиболее полно и рационально использовать сырьевые ресурсы молочной промышленности и повысить эффективность производства; снизить экологическое воздействие предприятий молочной промышленности на окружающую среду; обеспечить различные слои населения продуктами функционального питания.

Огромные резервы для получения животных белков в связи с использованием их в производстве пищевых капсул имеются в молочной промышленности.

Белки молока - наиболее важные в биологическом отношении органические вещества. Образующиеся в результате расщепления белков аминокислоты идут на построение клеток организма, ферментов, защитных тел, гормонов и т.д. По содержанию незаменимых аминокислот (лизин, триптофан, метионин, фенилаланин, лейцин, изолейцин, треонин, валин) белки молока относят к белкам высокой биологической ценности.

Белки молока состоят из цепей аминокислот, из которых образуется первичная структура молочного белка. Вторичная структура формируется по очередности аминокислот белка первичной структуры, которая стабилизируется водородными связями. Вторичная структура, в которой взаимодействуют аминокислоты, расположенные в разных местах спиральной структуры, образуют третичную структуру белка. Четвертичная структура белка в свою очередь возникает в результате взаимодействия двух и более полипептидных цепей, образуя молекулу белка. Такая структура не стабильная и может изменяться в зависимости от содержания воды, значения рН и наличия других веществ. При проектировании и создании на основе молочных белков технологий продуктов питания необходимо учитывать такие изменения структуры, которые в свою очередь изменяют функциональные свойства белков молока [7, 8].

Широко используется для получения белковых концентратов животного происхождения обезжиренное молоко. Концентраты по своему агрегатному состоянию могут находиться в жидком, пастообразном или сухом виде. Массовая доля сухих веществ в молочных белковых концентратах имеет довольно широкий спектр - от 17 до 95 %.

Биологическая ценность белков молока обусловлена специфичностью содержания определенных аминокислот. Аминокислотный состав белка обусловлен наличием в его содержании заменимых и незаменимых аминокислот.

Выделенные белковые компоненты из гетерогенных систем могут быть использованы в молочной промышленности для получения продуктов с целенаправленным регулированием аминокислотного состава.

Белковый гидролизат - это продукт с содержанием свободных аминокислот и низкомолекулярных полипептидов. Существуют два основных метода гидролиза: ферментативный и химический (кислотный и щелочной). Для получения оптимальных результатов гидролиза необходимо соблюдать следующие условия: гидролизуемое сырье должно иметь хорошее санитарно-гигиеническое состояние, что позволит обрабатывать его и в свежем, и в пастеризованном виде; значение pH во время процесса должно быть постоянным, зависящим от свойств используемого фермента; с целью более полного гидролиза необходимо регулировать гидродинамические параметры процесса.

Химические методы, используемые для гидролиза молочных белков, простые и не требуют редких, дорогостоящих ферментов. Они характеризуются жесткими условиями. Получение кислотных белковых гидролизатов проводят обычно при температуре 100-130 °С, pH (1-2) в течение 2-24 часов с использованием минеральных кислот (соляной, серной, ортофосфорной). Щелочные гидролизаты можно получить аналогично, используя, например, гидрат окиси натрия. Щелочной гидролиз белков используется реже из-за разрушения отдельных аминокислот при высоких значениях pH. Продукты, выработанные с применением этих методов гидролиза, характеризуются возникновением побочных продуктов, придающих раствору кремовую окраску и кислый вкус, и перед использованием необходима их нейтрализация.

В результате использования соляной кислоты часть образуемых аминокислот разрушается, поэтому они не усваиваются организмом. Кроме того, кислотные гидролизаты содержат большое количество солей, меланоидинов и карамелизованных сахаров, что снижает их вкусовые качества. Кроме того, требуется очистка гидролизата на ионообменных смолах.

Техническим результатом является получение пищевого белкового продукта, содержащего набор незаменимых аминокислот для человека и животных, при относительно быстром и дешевом процессе изготовления.

В своих работах академик А.Г. Храмцов выявил следующие недостатки кислотного метода гидролиза:

- перед гидролизом молочное сырье необходимо деминерализовать в связи с наличием солей;
- кислотный гидролиз характеризуется возникновением побочных продуктов и появлением темной окраски раствора, для осветления которой необходимо введение дополнительной стадии очистки (обесцвечивания с помощью активированного угля или электродиализа);
- необходимость изготовления аппаратов из кислотоустойчивых материалов.

Ферментативный способ гидролиза является более предпочтительным по сравнению с химическим, так как проводится в более мягких условиях (при температуре 30-65 °С, pH может колебаться от 4,0 до 8,5 в зависимости от вида ферментного препарата). При этом не происходит разрушения аминокислот, однако образуется сложная смесь продуктов распада белков с различной молекулярной массой. Это позволяет перевести белковый материал в хорошо растворимые пептидно-аминокислотные смеси. Их соотношение зависит от свойств фермента, используемого сырья и условий проведения процесса. С целью получения гидролизата с максимальным содержанием низкомолекулярных пептидов и свободных аминокислот отрабатывают оптимальные условия для проведения гидролиза пищевых белков. Недостаток ферментативного гидролиза - дорогостоящие ферменты; для расщепления молочного белка необходим целый ряд ферментных препаратов, так как они обладают определенной специфичностью и отсоединяют ту или иную аминокислоту; достаточно длительный процесс - от 5 до 50 часов, в результате чего существует большая вероятность накопления патогенных микроорганизмов [9].

После достижения необходимой степени гидролиза полученная смесь пептидов и аминокислот очищается от остаточных нерасщепленных молекул и их фрагментов ультрафильтрацией, центрифугированием и обработкой на абсорбентах и ионообменных смолах. При этом задаются: необходимая степень гидролиза, состав и размер пептидов, состав и процентное соотношение аминокислот, а также удаляются нежелательные примеси.

В зависимости от содержания аминокислот, молекулярной массы полипептидной фракции, наличия ди-, три- и олигопептидов может быть определена область наиболее эффективного использования гидролизатов. К белковым гидролизатам, получаемым для различных целей, предъявляются разные требования, зависящие в первую очередь от состава гидролизата. Так, в медицине желательное применение гидролизатов, содержащих 15-20 % свободных аминокислот. Для пищевых целей немаловажным являются органолептические свойства получаемых продуктов. Но основным требованием при использовании белковых гидролизатов в различных областях является сбалансированность по аминокислотному составу.

Определение и выбор рациональных парамет-

ров обработки биологических систем, содержащих молочные белки, с целью получения гидролизатов является главной технологической задачей, реализация которой позволяет создать эффективную ресурсосберегающую технологию выработки капсул на основе белков молока.

Цель наших исследований заключалась в определении минимального возможного времени, при котором происходит максимальное гидролитическое расщепление молочного-белкового концентрата.

В работе применили кислотный способ гидролиза, преимущество которого - достаточная глубина расщепления белка и исключение бактериального (в том числе продуктами метаболизма) загрязнения гидролизата. Получение гидролизатов молочного-белкового концентрата (МБК) с заданным составом сводится, главным образом, к ведению необходимой глубины гидролиза, который зависит от ряда факторов: температуры, pH среды продолжительности процесса, а также вида и количества реагента.

Для ведения кислотного гидролиза использовали соляную и серную кислоту. В процессе гидролиза белков происходит разрыв пептидных связей, и молекула белка распадается сначала на высокомолекулярные полипептиды, затем на более простые пептиды и, наконец, на аминокислоты.

Получение белкового гидролизата включает кислотный гидролиз исследуемой композиции белка с помощью 5N кислоты и определение его качественного и количественного молекулярно-массового распределения фракций. Гидролиз образца проводили в герметичных ампулах под вакуумом (-0,8 МПа) при температуре 110 ± 10 °C в течение от 2-х до 8-ми часов. Подготовка МБК к кислотному гидролизу заключается в разведении водой в заданном методикой соотношении. Результаты исследований качественного и количественного содержания фракций молочного-белкового концентрата отображены в таблицах 1 и 2.

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что соляная кислота обладает наибольшей гидролитической активностью в отношении α_{s1} -фракции, содержание которой уменьшилось на 8,2-10,4 % в отношении с фракциями сывороточных белков: β -лактоглобулинов и иммуноглобулинов, которые претерпели значительные изменения. В рассматриваемом периоде от 0 до 2-х ч степень гидролиза фракций казеина возросла до 6,8 %. Относительное содержание фракций казеина снизилось на 6,4-7,4 %.

К 8 ч гидролиза произошли более глубокие изменения фракционного состава МБК, степень гид

ролиза возросла от 6,8 до 18,7 % и относительное содержание фракций сывороточных белков снизилось на 20,2-22,5 %. Показано, что для гидролиза сывороточных белков необходимо больше времени. Возможно, это связано с их высокой молекулярной массой и гидрофильными свойствами.

Таблица 1

Относительное содержание фракций казеина МБК в зависимости от продолжительности кислотного гидролиза

Характеристика фракции	Относительное содержание фракций белков казеина в зависимости от продолжительности кислотного гидролиза, ч				
	0	2	4	6	8
α_{s1} -фракция	39,4-40,8	36,5-36,9	34,0-34,6	30,5-31,9	26,6-27,8
α_{s2} -фракция	3,8-4,2	3,4-3,6	3,0-3,3	2,0-2,4	1,6-1,9
β -фракция	26,9-28,3	25,5-25,8	23,7-24,1	19,3-20,6	17,1-18,5
γ -фракция	9,1-9,6	8,2-8,4	7,1-7,6	6,5-7,1	5,8-6,3
ИТОГО	80,0-82,1	73,6-74,7	67,8-69,6	58,3-62,0	51,1-54,5

Таблица 2

Относительное содержание фракций сывороточных белков МБК в зависимости от продолжительности кислотного гидролиза

Характеристика фракции	Относительное содержание фракций сывороточных белков в зависимости от продолжительности кислотного гидролиза, ч				
	0	2	4	6	8
β -лактоглобулин	8,7-9,8	8,4-8,6	7,9-8,2	7,3-7,6	6,7-6,9
α -лактоальбумин	3,4-3,8	3,1-3,4	2,9-3,1	2,5-2,8	2,2-2,3
иммуноглобулины	3,3-3,4	2,9-3,1	2,7-2,9	2,4-2,6	2,1-2,3
Неидентифицированные	2,5-3,0	2,3-2,5	2,0-2,3	2,2-2,3	2,0-2,1
ИТОГО	17,9-20	16,7-17,6	15,5-16,5	14,4-15,3	13,0-13,6

В результате проведенных исследований раскрыты основные закономерности формирования кислотных гидролизатов белка, а также определены рациональные технологические параметры процесса, показана целесообразность использования соляной кислоты для получения гидролизатов МБК в технологии пищевых капсул.

Список литературы

1. Дивигора, И. В. Исследования в области технологии производства желатиновых капсул: автореф. дис... канд. фарм. наук. - Харьков, 1981.
2. Гросберг, А.Ю. Статистическая физика макромолекул / А.Ю. Гросберг, А.Р. Хохлов. - М.: Наука, 1989. - С. 237.
3. Patent № 1347757. USSR. N.F. Balan, A.I. Erko, V.V. Kalinkin, A.N. Malovetal, 1985.
4. Patent 311255, UK, IPC A61K9/48Ю, Mixtures of Gelatins and Fibrous Materials for Capsule Shells / Jones B., Lilli Ind., appl. 11.09.87, № 37/21455, publ. 12.04.89.

5. Patent 4804542, BRD, anmeld. Gelatinenkapseln mit einem Wassereinsaugenstoff und hydrophilendem Anfueller und ihre Herstellungs verfahren / Shere R. P., 09.04.87, № 36311, publ. 14.02.89, IPK A61K9/64.

6. Крашенинин, П.Ф. Сухие концентраты и гидролизаты молочных белков / П.Ф. Крашенинин, Г.Ю. Сажин, В.И. Круглик // Молочная промышленность. - 1993. - № 3. - С. 4.

7. Гаврилов, Г.Б. Исследование и разработка технологий функциональных компонентов и пищевых продуктов на основе переработки молочной сыворотки мембранными методами: дис... д-ра техн. наук. - Кемерово, 2006. - 270 с.

8. Храмцов, А.Г. Биомембранная технология молочных продуктов / А.Г. Храмцов // Известия вузов. Пищевая технология. - 1999. - № 2-3. - С. 42-45.

ГОУ ВПО «Кемеровский технологический институт пищевой промышленности»,
650056, Россия, г. Кемерово, б-р Строителей, 47,

ФГОУ ВПО «Кемеровский государственный сельскохозяйственный институт»,
650056, Россия, г. Кемерово, ул. Марковцева, 5

SUMMARY

A.U. PROSEKOV, S.A. RAVNYUSHKIN, M.G. KURBANOVA

Study parameter hydrolysis milk-protein concoction for products of the feeding in capsule

At present exists the problem of searching for and use new material for production of the capsules. The Possible alternative of the fabrication of the capsules are hydrolysatum squirrel milk. Presented in the form varied protein concoction, milk squirrels possess beside important function-technological characteristic, which possible also goal-directed to change. In persisting article are brought results of the study quantitative and qualitative composition hydrolysatum protein.

Milk-protein concoctions, casein, squirrels of the whey, factions, acid hydrolysis, hydrolysatum.

