

О.М. Булгакова, С.А. Иванова

МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИНАМИКИ АКТИВНОЙ КИСЛОТНОСТИ МОЛОЧНОЙ СРЕДЫ ПОД ВЛИЯНИЕМ МИКРОФЛОРЫ

Проведен анализ физико-химических процессов коагуляции белков в молочно-белковых и молочно-растительных смесях. Составлена математическая модель на основе методов теории случайных процессов, определены основные параметры. Вычислено время, достаточное для создания сгустка. Сформулированы рекомендации по выбору вида закваски для интенсификации процесса.

Обезжиренное молоко, закваски, стохастическая модель, вероятность, интенсивность.

Введение

Применение современных технологий в процессе разработки качественно новых продуктов для пищевой промышленности является важным направлением улучшения системы питания населения. В настоящее время с развитием прогресса в области понимания технологии происходит расширение предложений ассортимента со стороны производителей молочной продукции. Удовлетворение спроса потребителей на качественные и полезные для здоровья продукты питания может быть осуществлено на основе сочетания проверенных временем традиций производства молочной продукции и новейших научных и технологических достижений.

Основу таких продуктов составляют белки, жиры и углеводы [1]. К продуктам, содержащим белки с высокой биологической ценностью, отличающиеся сбалансированностью аминокислот, легкой перевариваемостью и хорошей усвояемостью, относятся молочные продукты, которые также являются источниками витаминов и минеральных веществ, особенно кальция. Использование в качестве основы таких продуктов вторичного сырья позволяет решать одновременно несколько задач: обеспечение полноценным питанием населения, полное использование всех составных частей молока (что в свою очередь влияет на себестоимость молочных продуктов в сторону уменьшения), снижение до минимума расходов, связанных с утилизацией отходов.

Обезжиренное молоко по составу незначительно отличается от молока (только по жировому составу), что является достаточным условием использования его в качестве основы большой группы продуктов [2]. Нормализацию молочного сырья по белковому составу можно производить за счет внесения молочно-белковых концентратов, полученных, например, мембранными методами, или белков растительного происхождения, например, соевого молока. Белки являются основными элементами, участвующими в процессе образования структуры молочно-белковых смесей. Различные белки способны образовывать сгустки (гели) и гелевые сети, определяющие характеристики текстуры многих продовольственных продуктов, действуя как матрица, удерживающая воду, жир и другие компоненты. Именно их взаимодействие определяет изменение структурно-механических свойств смесей. Изменение свойств белков

происходит под влиянием целого ряда факторов. К ним следует отнести активную кислотность, температуру, наличие активирующих агентов (молоко-свертывающих ферментов, солей). Коагуляция молока является важным технологическим процессом при производстве таких традиционных продуктов питания, как творог, сыр, йогурт и др. В основе этого процесса лежит коагуляция основного белка молока – казеина. Продолжительность и характер протекания процесса коагуляции зависят от ее вида. Кислотная коагуляция казеина происходит под действием кислоты, внесенной или образованной при брожении, вызванном культурами молочнокислых бактерий, которая приводит к снижению уровня активной кислотности рН в рабочем растворе [3–8].

С точки зрения технологии получения сгустка с заданными свойствами большое значение имеет процесс захвата коагулирующей массой других компонентов, находящихся в смеси: жиров, некоагулировавшихся белков, углеводов, а также пищевых волокон. Биологическая и пищевая ценность получаемого продукта зависит от соотношения названных компонентов, а также от их состояния.

При коагуляции белков животного или растительного происхождения, в том числе и в смеси, под влиянием молочной кислоты или свертывающего фермента в сгусток переходит большая часть белков. Максимальный выход процесса при совместной коагуляции растительных и животных компонентов можно обеспечить только при комплексном учете всех компонентов, оказывающих влияние на процесс: вид закваски, температура, величина рН. Механизм воздействия последних на белки полностью не выяснен, однако накопленный фактический материал позволяет установить общие закономерности, позволяющие прогнозировать поведение белков при разных сочетаниях параметров [6, 8–11].

Создание адекватной модели любого технологического процесса позволяет существенно снизить затраты на проведение экспериментов при оптимизации разработанных технологий, создании новых технологических методов. Адекватность модели может быть установлена с использованием статико-вероятностных методов, позволяющих определить значения параметров математической модели. Современное развитие вычислительной техники позволяет находить решение задачи оптимизации

путем варьирования технологических параметров при виртуальной организации процесса. В данной работе рассматривается задача построения математической модели коагуляции сложных систем на основе теории случайных процессов.

Материалы и методы

Молоко является многокомпонентным по составу продуктом, поэтому учесть влияние на процесс коагуляции белков всех его компонентов проблематично. Для упрощения описания будем учитывать только число ионов водорода, образующихся при ферментации лактозы до молочной кислоты, которые изменяют уровень активной кислотности раствора. Зависимость активной кислотности молока от времени определяется следующим уравнением [12]:

$$pH(t) = -lg([H^+(t)]), \tag{1}$$

где $[H^+(t)]$ – концентрации ионов водорода в растворе в момент времени t .

Изменение активной кислотности при кислотной коагуляции может происходить за счет добавления ионов водорода, полученных при диссоциации молочной кислоты в каждый момент времени $t \in [0, +\infty)$, тогда зависимость концентрации ионов водорода от времени запишется в виде:

$$[H^+(t)] = [H^+]_0 + \tilde{\alpha}(t) \cdot [K(t)], \tag{2}$$

где $[H^+]_0$ – начальная концентрация ионов водорода; $[K(t)] = M(t) / N_A$; $N_A \approx 6,022 \cdot 10^{23}$ 1/моль – число Авогадро; $M(t)$ – среднее число частиц молочной кислоты, находящиеся в растворе; $\tilde{\alpha}(t) = \gamma \cdot \alpha(t)$; $\alpha(t)$ – степень диссоциации молочной кислоты, которая определяется формулой

$$\alpha(t) = \frac{-K_{MK} + \sqrt{K_{MK}^2 - 4 \cdot K_{MK} \cdot [K(t)]}}{2 \cdot [K(t)]};$$

$K_{MK} \approx 1,4 \cdot 10^{-4}$ – константа диссоциации молочной кислоты; γ – доля ионов водорода, оставшихся в растворе и не вступивших в реакцию с другими компонентами молока (этот параметр определяет те ионы водорода, которые и изменяют уровень активной кислотности в растворе), в нашем случае $\gamma \approx 10^{-3}$ [13].

Для описания этапов процесса кислотной коагуляции используем математический аппарат, применяемый при анализе цепей Маркова. Технологический процесс коагуляции рассмотрим как цепь перехода компонентов из одного состояния в другое, что приводит к изменению физико-химических свойств как среды, так и самого компонента. Математическую модель коагуляции представим как случайный процесс, протекающий в системе S , обладающей определенными физико-химическими свойствами [14–19].

Построим модель, описывающую изменение числа частиц молочной кислоты в растворе обезжи-

ренного молока при коагуляции, вызванной ферментативным брожением молочнокислых бактерий. Граф состояний системы S , описывающей ферментацию лактозы до молочной кислоты, можно представить следующим образом (рис. 1) [13].

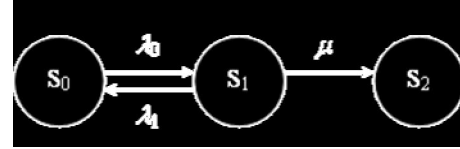


Рис. 1. Граф состояний системы при молочнокислом брожении

Каждая частица лактозы, находящаяся в обезжиренном молоке (см. рис. 1) в любой момент времени, либо осталась сама собой (состояние S_0), либо объединяется с ферментом (состояние S_1), выработанным молочнокислыми бактериями, либо стала частицами [4] молочной кислоты (состояние S_2). Переход частицы из состояния S_i в состояние S_j и обратно осуществляется случайно, с интенсивностями $\lambda_i = 1/t_{cp}^i$, $\mu = 1/t_{cp}$, t_{cp}^i , t_{cp} – среднее время образования и распада ферментно-лактозного комплекса и среднее время перехода ферментно-лактозного комплекса в молочную кислоту соответственно, $i = 0, 1$.

Обозначим через $P_i(t)$ – вероятность того, что в момент времени $t \in [0, \infty)$ частица находится в состоянии S_i и $i = 0, 1, 2$, тогда система дифференциальных уравнений, соответствующая графу (см. рис. 1), имеет вид:

$$\begin{cases} P_0'(t) = -\lambda_0 \cdot P_0(t) + \lambda_1 \cdot P_1(t), \\ P_1'(t) = \lambda_0 \cdot P_0(t) - (\lambda_1 + \mu) \cdot P_1(t), \\ P_2'(t) = \mu \cdot P_1(t), \end{cases} \tag{3}$$

с начальными условиями

$$P_0(0) = 1, P_1(0) = P_2(0) = 0 \tag{4}$$

и условием нормировки $P_0(\tau) + P_1(\tau) + P_2(\tau) = 1$.

Обозначим через $D(t)$ – дисперсию этого числа частиц молочной кислоты в момент времени. Тогда (учитывая решение системы (3) и то, что до момента времени t_0 , $t_0 \in [0, \infty)$, молочная кислота в раствор поступает в недостаточном количестве для значительного изменения уровня кислотности) среднее число частиц лактозы, ставшей молочной кислотой в молоке, и дисперсия этого числа частиц в момент времени $t \in [0, \infty)$ определяются формулами [13]:

$$M(t) = N \cdot \left(\frac{\mu \cdot \lambda_0}{a \cdot (a-b)} \cdot e^{a \cdot (t-t_0)} - \frac{\mu \cdot \lambda_0}{b \cdot (a-b)} \cdot e^{b \cdot (t-t_0)} + 1 \right), \tag{5}$$

$$D(t) = N \cdot \left(\frac{\mu \cdot \lambda_0}{a \cdot (a-b)} \cdot e^{a \cdot (t-t_0)} - \frac{\mu \cdot \lambda_0}{b \cdot (a-b)} \cdot e^{b \cdot (t-t_0)} + 1 \right) \cdot \left(\frac{\mu \cdot \lambda_0}{a \cdot (a-b)} \cdot e^{a \cdot (t-t_0)} - \frac{\mu \cdot \lambda_0}{b \cdot (a-b)} \cdot e^{b \cdot (t-t_0)} \right), \quad (6)$$

где

$$a = \left(-(\lambda_0 + \lambda_1 + \mu) + \sqrt{(\lambda_0 + \lambda_1 + \mu)^2 - 4\lambda_0 \cdot \mu} \right) / 2;$$

$$b = \left(-(\lambda_0 + \lambda_1 + \mu) - \sqrt{(\lambda_0 + \lambda_1 + \mu)^2 - 4\lambda_0 \cdot \mu} \right) / 2$$

Применим полученную модель (1), (2), (5), (6) для изучения процесса кислотной коагуляции белков обезжиренного молока. Известно [2, 4–6, 9, 11, 13, 20–25], что при изменении значения pH от 5,0 до 4,6 достигается изоэлектрическая точка и происходит агрегация мицелл казеина и образование белковых цепей. Проведенные экспериментальные исследования [13, 26] состояли в изучении дозы и вида закваски молочнокислых бактерий. В качестве стартерных были использованы предварительно подготовленные три группы заквасок: мезофильные, термофильные культуры D-DVS CH-N-19, EZAL U-D MYE 96 и их смесь. В обезжиренное молоко вносили закваски в количестве 3–7 %, выдерживали при заданной температуре и контролировали значения pH раствора обезжиренного молока. Температурные параметры ферментации молока микроорганизмами выбирали с учетом существующих рекомендаций, комбинирование заквасок проводили с целью интенсификации процесса и для обеспечения возможности регулирования состава и свойств образующихся белковых сгустков. Полученные результаты приведены на рис. 2.

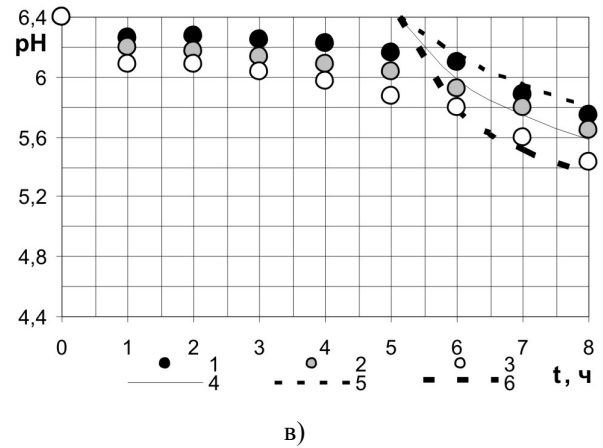
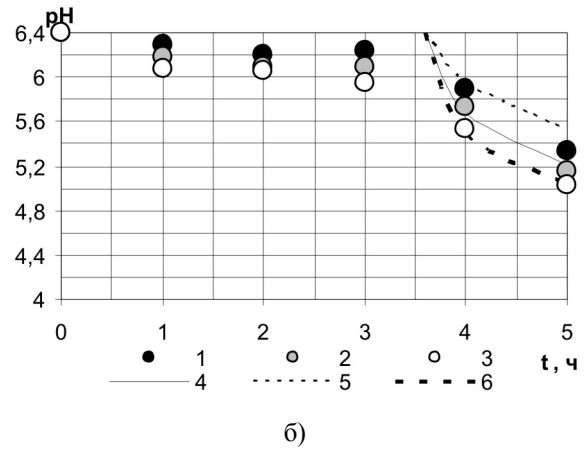
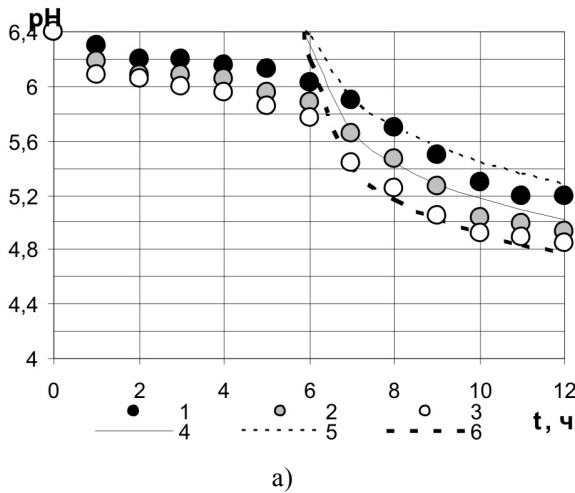


Рис. 2. Зависимость значений активной кислотности pH раствора обезжиренного молока от времени t при внесении закваски: а) мезофильных культур, $t_0 = 5,9$ ч, $\lambda_1 = 0,001$ 1/ч: 1 – с дозой закваски 3 %; 2 – с дозой закваски 5 %; 3 – с дозой закваски 7 %; 4 – $\lambda_0 = 0,06$ 1/ч; 5 – $\lambda_0 = 0,015$ 1/ч; 6 – $\lambda_0 = 0,26$ 1/ч; б) термофильных культур, $t_0 = 3,6$ ч, $\lambda_1 = 0,001$ 1/ч: 1 – с дозой закваски 3 %; 2 – с дозой закваски 5 %; 3 – с дозой закваски 7 %; 4 – $\lambda_0 = 0,48$ 1/ч; 5 – $\lambda_0 = 0,09$ 1/ч; 6 – $\lambda_0 = 1,6$ 1/ч; в) смеси из культур, $t_0 = 5,1$ ч, $\lambda_0 = 0,001$ 1/ч: 1 – с дозой закваски 3 %; 2 – с дозой закваски 5 %; 3 – с дозой закваски 7 %; 4 – $\lambda_0 = 0,014$ 1/ч; 5 – $\lambda_0 = 0,004$ 1/ч; 6 – $\lambda_0 = 0,05$ 1/ч

Параметры модели λ_0 , λ_1 , μ (значение λ_0 изменяется для разных видов закваски, λ_1 , μ – от свойств и видов среды) определяли по методике, предложенной в работе [13]. Определяя по формулам (5), (6) среднее квадратичное отклонение значения числа частиц молочной кислоты, выяснили, что это отклонение частиц незначительно изменяет уровень активной кислотности. Поэтому, используя интервал разброса числа частиц молочной кислоты $(M(t) - \sqrt{D(t)}, M(t) + \sqrt{D(t)})$ в растворе обезжиренного молока, определили интервал значений интенсивности λ_0 1/ч, считая интенсивности λ_1 , μ фиксированными. По экспериментальным данным трех групп исследований (см. рис. 2) были определены значения параметров $t_0 \approx 5,9; 3,6; 5,1$ часа и интервалы изменений значений интенсивности образования ферментно-лактозного комплекса $\lambda_0 = 0,006...0,260; 0,090...1,6; 0,004...0,050$ 1/ч соответственно, при интенсивности $\mu \approx 0,001$ 1/ч.

Интенсивность $\lambda_1 = 10^{-20}$ 1/ч, отражающая возможность распада образованного ферментно-лактозного комплекса, осталась неизменной для этих трех групп. Ошибка расчета значения рН не превосходит 10 % во всех трех случаях. Поскольку параметр $\lambda_0 = 1/t_{cp}$ (t_{cp} – средний интервал времени между поступлениями соседних требований) характеризует скорость поступления фермента в раствор, то фактически его значения описывают способность той или иной закваски к «кислотообразованию», а именно к образованию необходимого фермента для расщепления лактозы до молочной кислоты. Анализируя интервалы значений этого параметра для трех групп исследований, приходим к выводу, что в этом случае предпочтение следует отдавать закваскам с термофильными культурами, так как среднее время поступления частиц фермента в раствор меньше. При этом для заквасок с мезофильными культурами или смеси культур значение среднего времени между поступлениями двух частиц

фермента незначительно отличается.

Для процесса кислотной коагуляции белков обезжиренного молока путем внесения закваски термофильных культур по расчетным формулам модели было определено время, необходимое для достижения значения рН 4,8–4,6, которое в одном случае составило $t \approx 7–12,5$ ч, для двух других – от 12 ч.

Результаты и их обсуждение

Разработанная стохастическая модель позволила не только количественно описать процесс кислотной коагуляции белков молока во времени в среднем, но и использовать ее благодаря найденной дисперсии для определения рациональных значений параметров процесса, таких как вид закваски и ее необходимое количество. Также определено время начала активного образования кислоты, вызывающей агрегацию белков. Модель может быть использована и для описания коагуляции белков молочно-белковых и молочно-растительных смесей.

Список литературы

1. Покровский, В.И. Политика здорового питания. Федеральный и региональный уровни / В.И. Покровский, Г.А. Романенко, В.А. Княжев и др. – Новосибирск, 2002. – 342 с.
2. Храмцов, А.Г. Справочник технолога молочного производства. Технология и рецептуры. Т. 5: Продукты из обезжиренного молока, пахты и молочной сыворотки / А.Г. Храмцов, С.В. Василисин. – СПб.: ГИОРД, 2004. – 576 с.
3. Phadungath, C. The mechanism and properties of acid-coagulated milk gels // Songklanakarin J. Sci. Technol. – 2005. – V. 27(2). – P. 433–448.
4. Горбатова, К.К. Физико-химические и биохимические основы производства молочных продуктов. – СПб.: ГИОРД, 2004. – 352 с.
5. Lucey, J.A. Acid coagulation of milk / J.A. Lucey, H. Singh // Advanced dairy chemistry: proteins, 2nd edn. – Gaithersburg, 2003. – V. 2. – P. 997–1021.
6. Thompson, A. Milk Proteins: From Expression to Food / A. Thompson, M. Boland, H. Singh. – Oxford: Elsevier, 2009. – P. 561.
7. Остроумов, Л.А. Методические принципы разработки технологии комбинированных молочных продуктов / Л.А. Остроумов, В.В. Бобылин // Кемеровскому технологическому институту пищевой промышленности 25 лет: достижения, проблемы, перспективы: сб. науч. тр. – Ч. 1. – Кемерово, 1998. – С. 7–12.
8. McMahon, D.J. Microstructural changes in casein supramolecules during acidification of skim milk / D.J. McMahon, H. Du, W.R. McManus, K.M. Larsen // Journal of dairy science. – 2009. – V. 92. – № 12. – P. 5854–5867.
9. Daviau, C. Rennet coagulation of skim milk and curd drainage: effect of pH, casein concentration, ionic strength and heat treatment / C. Daviau, M.-H. Famelart, A. Pierre, H. Gouedranche, J.-L. Maubois // Lait. – 2000. – V. 80. – P. 397–415.
10. Hutkins, R.W. Microbiology and technology of fermented foods / Robert W. Hutkins. – Oxford: Blackwell Publishing, 2006. – P. 474.
11. Осинцев, А.М. Теоретическое и экспериментальное исследование процессов, лежащих в основе свертывания молока / А.М. Осинцев. – Кемерово, 2003. – С. 120.
12. Гельфман, М.И. Коллоидная химия / М.И. Гельфман, О.В. Ковалевич, В.П. Юстратов. – СПб.: Изд-во «Лань», 2003. – 336 с.
13. Иванова, С.А. Стохастическая модель кислотной коагуляции дисперсных систем обезжиренного молока / С.А. Иванова // Техника и технология пищевых производств. – 2010. – № 3. – С. 35–40.
14. Иванова, С.А. Стохастические модели процесса коагуляции / С.А. Иванова, Т.А. Краснова, В.А. Павский. – М.: Компания Спутник+, 2005. – 80 с.
15. Булгакова, О.М. Методы прогнозирования технологической и технической эффективности ПАПП / О.М. Булгакова. – Кемерово, 2010. – 158 с.
16. Павский, В.А. Лекции по теории вероятностей и элементам математической статистики. – Кемерово, 2005. – 184 с.
17. Вентцель, Е.С. Теория случайных процессов и ее инженерные приложения / Е.С. Вентцель, Л.А. Овчаров. – М.: Наука, ГРФ-МН, 1991. – 384 с.
18. Павский, В.А. Теория массового обслуживания (элементы теории и приложения) / В.А. Павский. – Кемерово: КемТИПП, 2007. – 122 с.
19. Саати, Т.Л. Элементы теории массового обслуживания и ее приложения / Т.Л. Саати. – М.: Сов. радио, 1971. – 520 с.
20. Zisu, B. Effects of pH, temperature, supplementation with whey protein concentrate and adjunct cultures on the production of exopolysaccharides by *Streptococcus thermophilus* 1275 / B. Zisu, N.P. Shah // Journal of dairy science. – 2003. – V. 86. – № 11. – P. 3405–3415.
21. Горбатова, К.К. Биохимия молока и молочных продуктов / К.К. Горбатова. – СПб.: ГИОРД, 2004. – 320 с.
22. Тепел, А. Химия и физика молока / А. Тепел. – М.: Пищевая промышленность, 1979. – 622 с.
23. Advanced dairy science and technology / edited by Trevor J. Britz and Richard K. Robinson. – UK: Blackwell Publishing Ltd, 2008. – P. 302.

24. De Kruif, C.G. Skim milk acidification // Journal of Colloid and Interface Science. – 1997. – V. 185. – P. 19–25.

25. Guyomarc'h, F. Changes in the acid gelation of skim milk as affected by heat-treatment and alkaline pH conditions / F. Guyomarc'h, O. Mahieux, M. Renan, M. Chatriot, V. Gannerre, M.-H. Famelart // Lait. – 2007. – V. 87. – P. 119–137.

26. Иванова, С.А. Исследование процесса пеногенерирования вторичного молочного сырья / С.А. Иванова, В.А. Павский // Техника и технология пищевых производств. – 2010. – № 1. – С. 14–17.

ГОУ ВПО «Кемеровский технологический институт
пищевой промышленности»,
650056, Россия, г. Кемерово, б-р Строителей, 47.
Тел./факс: (3842) 73-40-40
e-mail: office@kemtipp.ru

SUMMARY

О.М. Bulgakova, S.A. Ivanova

Modeling of active acidity dynamics of dairy medium under the influence of microflora

The analysis of the physico-chemical processes of protein coagulation in milk-protein and milk-vegetable mixtures has been done. The mathematical model based on the methods of stochastic process theory has been developed, its parameters have been determined. The curd forming time has been calculated. Recommendations on the choice of a starter type for intensification of the process have been offered.

Skim milk, starters, stochastic model, probability, rate.

Kemerovo Institute of Food Science and Technology
47, Boulevard Stroiteley, Kemerovo, 650056, Russia
Phone/Fax: +7(3842) 73-40-40
e-mail: office@kemtipp.ru