

УДК 664.957

# Комплексная переработка молочной сыворотки на функциональные продукты с применением биополимеров хитозана и пектина

*Д-р техн. наук О. Я. МЕЗЕНОВА, О. В. СКАПЕЦ, д-р техн. наук Б. Н. СЕМЕНОВ*

*Калининградский государственный технический университет*

*236000, Калининград, Советский проспект, 1*

*Dependence of type chitozan possibly receipting of whey on liquid and the protein fraction Reception of mathematical model of fractionating process dairy whey by a complex of biopolymers chitozan and pectin is scientifically proved. The process model allows predicting quality of fractionating process dairy whey at mix entering of pectin and chitozan. On the basis of the given model probably to optimize dosages hitozan and pectin depending on the generalized estimation of quality that is shown in the given work, and also to find values of factors for desirable of a touch estimation of formed products and an exit of squirrels-carbohydrate-complex. The model of technological process allows fulfilling technology fractionating dairy whey under production conditions.*

**Keywords:** хитозан, молочная сыворотка, моделирование, фракционирование, пектин.

**Ключевые слова:** хитозан, молочная сыворотка, моделирование, фракционирование, пектин.

Хитозан — ценный аминополисахарид, функциональные свойства которого в настоящее время широко используются в пищевой промышленности. Однако механизм его взаимодействия с пищевыми системами до конца еще не изучен. В качестве компонента пищи он проявляет свойства энтеросорбента, иммуномодулятора, антисклеротического и антиартериозного фактора, регулятора кислотности желудочного сока, ингибитора пепсина, барьера вещества. Бактерицидное действие хитозана позволяет удлинить сроки хранения продукции, содержащей данный полимер. Также известно что хитозан, вводимый в состав продуктов, положительно влияет на пищевую ценность как биологически активное вещество [1, 2].

Хитозан, как аминополисахарид, на своей молекулярной поверхности несет суммарный положительный заряд, что означает его способность взаимодействовать в пищевой системе с анионами, носителями которых являются, прежде всего, кислотные радикалы. Вследствие этого в системах с повышенной кислотностью за счет введения хитозана возможно снижение кислотности среды и образование комплексов с веществами, несущими отрицательный заряд (пектин, агар, каррагинан, белки и др.). Все эти качества важны по переработке кислой творожной сыворотки, в состав которой входят высокомолекулярные белки с дополнительными кислотными радикалами, при этом дополнительное введение пектина, обладающего суммарным отрицательным зарядом, будет способствовать росту структурообразующих и сорбционных свойств обоих биополимеров-полисахаридов.

Следует отметить, что раствор хитозана имеет вяжущий привкус и по этой причине следует обоснованно подходить к выбору пищевых систем для его введения.

Молочная сыворотка (творожная, подсырная и казеиновая), которая практически не используется на пищевые цели, относится к перспективному

сырью для изготовления функциональной пищевой продукции с применением хитозана, поскольку содержит ценные химические компоненты. Однако она обладает специфическим привкусом, повышенной кислотностью, нестойкостью в хранении, визуальной непривлекательностью (имеет желто-зеленый цвет, мутность и др.). Устранить данные недостатки, повысить хранимоспособность и улучшить гастроэнические свойства продуктов на сывороточной основе позволяет внесение хитозана. Хитозан, в зависимости от природы, способен в сыворотке перейти как в растворенное состояние, так и проявить сорбционные свойства осадителя белков, при этом компенсируется негативные привкусы как сыворотки, так и осажденного комплекса с хитозаном [3–5].

Молочная сыворотка представляет собой истинный водный раствор, в состав растворенной фракции которого входят в молекулярно-дисперсном состоянии казеин (до 25% от содержания в молоке) и сывороточные белки (до 98% содержания в молоке), лактоза (до 97% содержания в молоке), водорастворимые витамины (до 90%), лимонная кислота (до 75%), двуокись углерода (образуется при сквашивании), а ионно-дисперсная фракция представлена минеральными солями кальция и других микроэлементов в форме катионов и анионов, ионов водорода. Состав молочной сыворотки колеблется в значительных пределах. В среднем она содержит 6–8% сухих веществ, в том числе 0,2% жира, 0,9% азотистых веществ, 4,7% лактозы, 0,7% минеральных веществ, кислотность составляет 50–85 °Т, плотность колеблется от 1018–1026 кг/м<sup>3</sup> [4]. Таким образом, основную часть сухих веществ молочной сыворотки составляет ценная лактоза (70%), на долю других компонентов (несахаров) приходится 30% (преимущественно белки).

Необходимость более глубокой переработки молочной сыворотки в полезные функциональные пищевые продукты обусловила актуальность иссле-

дованияй по применению хитозана в совокупности с пектином для комплексного использования данно-го ценного сырья.

Биополимер пектин положительно зарекомен-довал себя в практике переработки молочной сыво-ротки, позволяя сгущать ее или получать отдельные фракции, в зависимости от характеристики [3, 4]. Пек-тин способен образовывать на ее основе гель, ста-бильные вспененные системы, выступать в качестве эффективного эмульгатора и стабилизатора, студне-образователя. Ранее были разработаны рецептуры освежающих напитков на основе творожной сыво-ротки и пектина [3], в состав которых также вводятся вкусовые ингредиенты (аскорбиновая и лимонная кислоты, фруктоза, ароматизатор и другие составля-ющие) [5].

Однако пектин в качестве биополимера не умень-шает, а увеличивает кислотность полученного про-дукта, его использование в технологии комплексной переработки кислых жидкостей ограничено. Напри-мер, в сыворотке пектин не проявляет свойства сор-бента, а выступает только в качестве желирующего агента [3].

Целью исследований явилось обоснование ис-пользования биополимеров хитозана и пектина при комплексной переработке творожной сыворотки в технологии напитков и белково-углеводных компо-зиций.

В работе применяли хитозан нескольких видов производства ЗАО «Биопрогресс» (ТУ 9289-067-00472124-03) и Бремерхафенского институ-та пищевых технологий (Германия). Образцы хитоза-на имели следующие характеристики: хитозан пище-вой (молекулярная масса (ММ) — 478 кДа, степень деацетилирования (СДА) — 80%); хитозан низкомолекулярный пищевой (ММ — 38,7 кДа, СДА — 90%); сукцинат хитозана (ММ — 280 кДа, СДА — 90%); хи-тозан пищевой кислоторастворимый (ММ — 200 кДа, СДА — 82%). В качестве полисахарида использова-лся высокоэтерифицированный цитрусовый пектин производства Германии. По структуре хитозан имел хлопьевидную, чешуйчатую и порошкообразную консистенцию. Хлопьевидный хитозан предвари-тельно измельчали (рис. 1). Пектин вносили в смесь молочной сыворотки и фруктозы без предваритель-ной подготовки при постоянном помешивании. Хитозан добавляли непосредственно в молочную сыворотку или предварительно растворяли в 2%-м растворе аскорбиновой кислоты, после чего вводили в систему в виде коллоидного раствора.

Творожная сыворотка была выработана пред-приятием ОАО «Кировский сырзавод» Калининг-радской области и имела кислотность 75 °Т.

Первым этапом исследования было изучение поведения хитозана при его взаимодействии с ингре-диентами творожной сыворотки в зависимости от до-зировки и вида.

Внешний вид пищевой системы, приготовлен-ной на основе творожной сыворотки путем введения в нее смеси измельченного высокомолекулярного хлопьевидного хитозана (ММ — 478 кДа), предвари-



Рис. 1. Общий вид хлопьевидного хитозана до и после измельчения

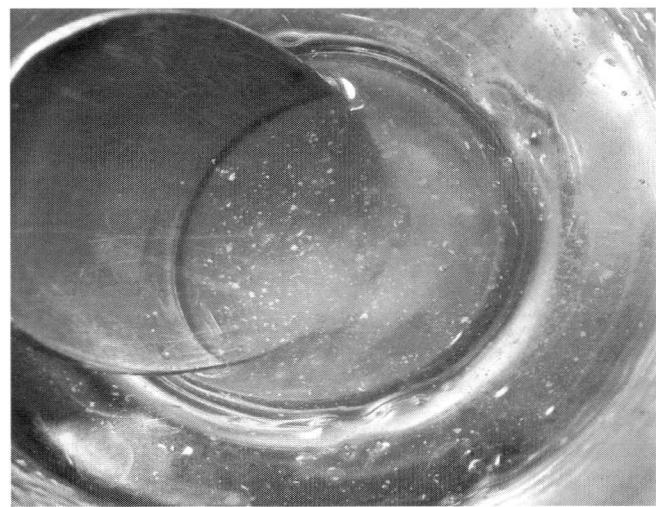


Рис. 2. Внешний вид сывороточной системы, полученной на основе высокомолекулярного хитозана, растворенного в аскорбиновой кислоте, с добавлением пектина и фруктозы

тельно растворенного в растворе аскорбиновой кис-лоты, пектина и фруктозы, приведен на рис. 2. Кон-систенция полученного образца была гелеобразная, текучая, динамическая вязкость составила 145 сПа. При хранении в течение 7 сут синерезиса не наблю-далось, консистенция оставалась стабильной, одно-родной, гелеобразной, текучей и достаточно вязкой. Также визуально просматривались небольшие вкрап-ления сконденсированного белка, которые не портили внешнего вида продукта. При этом его вкус был при-ятно-сладким, с кисло-молочным оттенком, харак-терным для сывороточных напитков, а кислотность относительно сырья понизилась с 75 до 61 °Т и стаби-лизировалась при хранении. Полученную осветлен-ную сывороточную основу рекомендовали использо-вать в качестве модели для разработки рецептур осве-жающих сывороточных напитков.

При введении в данную систему среднемоле-кулярного измельченного чешуйчатого хитозана (ММ — 280) были получены образцы жидкости с явно вы-раженной неоднородностью, обусловленной об-разовавшимися набухшими белково-полимерными комплексами (рис. 3). При этом общего желирова-ния системы практически не наблюдалось. Дина-мическая вязкость образцов составила всего 35 сПа. В процессе хранения консистенция данной системы становилась еще более неоднородной, она резко раз-делилась на коллоидные хлопья (комpleксы пектина и хитозана) и невязкую оставшуюся фракцию (рис. 4).



Рис. 3. Внешний вид свежеполученной сывороточной системы на основе среднемолекулярного хитозана в аскорбиновой кислоте с добавлением пектина и фруктозы

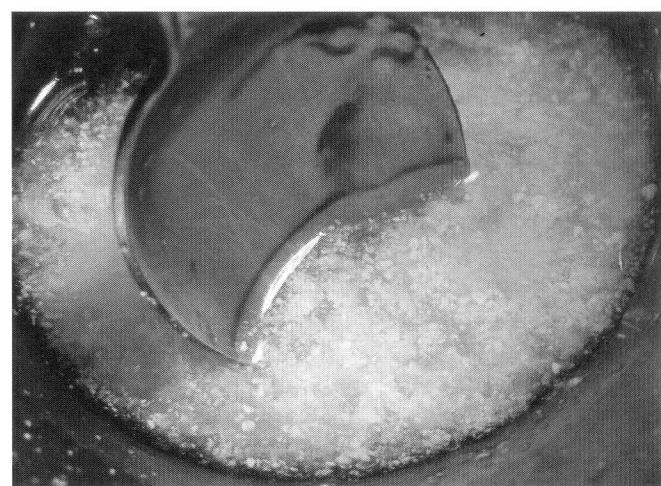


Рис. 4. Внешний вид сывороточной системы, полученной на основе среднемолекулярного хитозана, растворенного в аскорбиновой кислоте, с добавлением пектина и фруктозы, после 24 ч хранения

В данном случае имеет место процесс фракционирования сыворотки, обусловленный сорбированием ее взвешенных частиц, в котором задействованы оба полимера. Такой механизм может быть использован при выделении белков из системы и требует регулирования с учетом конечных продуктов.

Было установлено, что, варьируя дозировку хитозана, его вид и степень измельчения, соотношение с пектином, а также продолжительность хранения сывороточной системы, можно получить различные характеристики продукта, включая внешний вид и органолептические свойства. Например, при добавлении в молочную сыворотку смеси неизмельченного среднемолекулярного чешуйчатого хитозана, пектина и фруктозы в образцах с 0,1%-м содержанием хитозана при соотношении хитозана и пектина 1:6 были получены неоднородные системы, в центре которых образовывалось крупное «зерно» сферической формы, располагающееся над коллоидными хлопьями комплекса «хитозан—пектин—белок», которые концентрировались внизу и имели неправильные формы (рис. 5).

Эффект образования коллоидных фракций в сыворотке при введении биополимеров базируется на двух физико-химических явлениях: ограниченной термодинамической несовместимости присутствующих высокомолекулярных веществ (сывороточных белков и полисахаридов) и более высоком осмотическом давлении растворов полисахаридов при их концентрации около 1% по сравнению с осмотическим давлением растворов сывороточных белков, имеющих концентрацию 2,5% [4].

Практика показывает, что смешивание растворов белка и полисахаридов может привести к образованию двухфазных систем (эмulsии типа «вода в воде»), в которых фазовое равновесие устанавливается преимущественно вследствие переноса воды из раствора белка в раствор полисахарида через межфазную поверхность. Принцип концентрирования растворов белка с помощью полисахаридов назван безмембранным осмосом, так как в этом случае происходит перенос растворителя из одного раствора в другой,

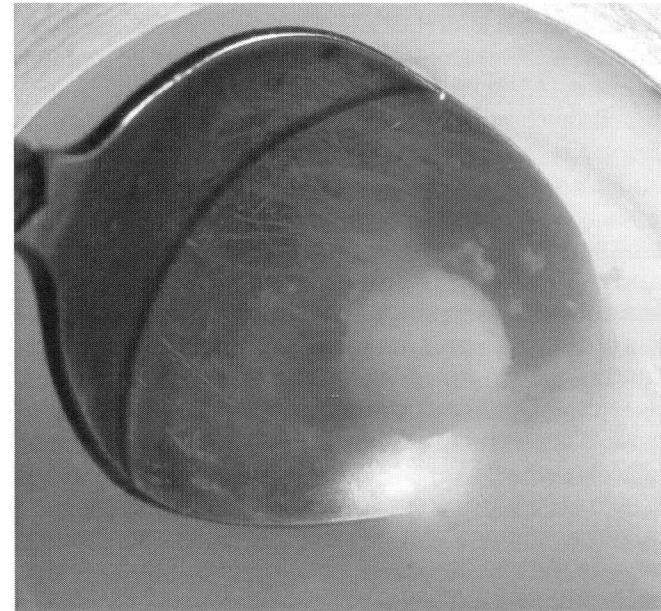


Рис. 5. Образцы сывороточных систем на основе смеси среднемолекулярного хитозана и пектина в соотношении 1:6 после 24 ч хранения

с более низким химическим потенциалом растворителя. В результате происходит концентрирование белка и разбавление раствора полисахарида до тех пор, пока не сравняется осмотическое давление в этих растворах. Таким образом, происходит самопроизвольное разделение системы на концентрат натуральных сывороточных белков и безбелковую фракцию.

Факт получения различных фракций молочной сыворотки при использовании среднемолекулярного хитозана в сочетании с пектином был взят за основу в экспериментах по моделированию процесса получения коллоидного осадка с целью оптимизации дозировок биополимеров, вводимых для получения белково-углеводной и безбелковой фракций при последующем изготовлении на их основе функциональных продуктов.

Для достижения поставленной цели применяли метод математического планирования эксперимента с применением ортогонального центрального композиционного плана (ОЦКП) второго порядка для двух факторов (% массы молочной сыворотки): дозировки пектина ( $M_1$ ) и хитозана ( $M_2$ ) [6].

В качестве параметра оптимизации  $Y$  был выбран безразмерный обобщенный показатель, объединяющий три частных отклика, совокупность которых позволяет комплексно оценить органолептические достоинства и эффективность процесса фракционирования. Это:  $Y_1$  — органолептическая оценка качества осветленной сыворотки, баллы;  $Y_2$  — органолептическая оценка качества белково-углеводного комплекса, баллы;  $Y_3$  — выход белково-углеводного комплекса, % массы. Органолептическую оценку качества продуктов проводили по пятибалльной шкале с учетом коэффициентов значимости отдельных показателей качества (максимальная оценка — 15 баллов) [5].

Условия опытов, а также значения частных откликов, полученные в результате реализации плана эксперимента, приведены в таблице.

Расчет коэффициентов математической модели, проверка ее адекватности позволили получить в кодированном виде функцию отклика, связывающую

качество процесса и продукта с факторами дозировки хитозана и пектина:

$$Y = 0,3920 - 0,4374X_1 - 0,0549X_2 - 0,0142X_1X_2 + \\ + 0,1624X_1^2 + 0,1063X_2^2$$

Сравнительная оценка абсолютных величин коэффициентов позволяет сделать вывод о несколько большем влиянии на  $Y$  фактора содержания хитозана, чем пектина.

Переход к натуральной математической модели фракционирования молочной сыворотки позволил получить следующую функцию отклика:

$$Y = 1,6688 - 22,6180M_1 - 1,3249M_2 - 1,4200M_1M_2 + \\ + 101,5000M_1^2 - 1,7008M_2^2$$

Полученная натуральная модель позволяет прогнозировать качество процесса фракционирования молочной сыворотки при внесении смеси полисахаридов пектина и хитозана. На основе данной модели были оптимизированы дозировки (% массы сыворотки) хитозана (0,10%) и пектина (0,43%), а также определены их значения для желаемого уровня органолептической оценки напитка и выхода коллоидного комплекса.

В связи с ценным биопотенциалом полученных фракций были разработаны технологии функциональных пищевых продуктов на их основе.

Коллоидный осадок молочной сыворотки, являющийся белково-полисахаридным концентратом сывороточных белков, связанных с хитозано-пектиновым комплексом, напоминал по консистенции творожные зерна, которые имели специфические приятные вкус и аромат. Данный осадок решено было использовать в качестве источника биологически активных веществ в технологии получения обогащенного творожного продукта, получившего название «Пектохитомол». При дозировке 2% свежеполученного коллоидного осадка к творогу 9%-й жирности в 100 г готового продукта содержалось биологически активных хитозана и пектина соответственно 36 и 18% суточной нормы (МР 2.3.1.1915-04), что свидетельствовало о его функциональности.

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

№ опыта	План эксперимента, массы вносимых сорбентов				Частные отклики			Обобщенный параметр оптимизации, $Y$	
	хитозан		пектин		$Y_1$ , 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	

Высокие гастрономические свойства обогащенного творога обуславливают его потенциальный потребительский спрос при наложенном производстве. Обогащенные творожные изделия отнесены к группе продукции остеотропной и хондропротекторной направленности.

Полученный коллоидный осадок также высушивали вакуумным способом при положительных температурах (25 °С) с последующим введением обезвоженной композиции в состав биологически-активной добавки, получившей название «Фитопектохитомол» и предназначенней для влияния на процессы тканевого обмена. Основой данной биодобавки является специализированная фитокомпозиция из лекарственных трав, а высушенный белково-углеводный осадок усиливает ее функциональные свойства, являясь источником лактозы, сывороточных белков, минерализованных полисахаридов хитозана и пектина.

На основе осветленной жидкости сыворотки, содержащей лактозу, минеральные вещества, лимонную и аскорбиновую кислоты, водорастворимые витамины, двуокись углерода, были приготовлены освежающие напитки с соками аронии и облепихи (5–25%), также обладающие функциональными свойствами и высокой гастрономической привлекательностью. Соки аронии и облепихи хорошо маскировали природный цвет сыворотки, сочетаясь с ее вкусом и запахом. Полученные жидкие напитки были рекомендованы для питания людей, страдающих заболеваниями желудочно-кишечного тракта.

Таким образом, применение биополимеров хитозана и пектина при комплексной переработке молочной сыворотки позволяет получать биологически ценные фракции, на основе которых рационально и возможно изготавливать новые функциональные продукты.

## Список литературы

1. Современные перспективы в исследовании хитина и хитозана: Материалы Десятой международной конференции/Нижний Новгород: ННГУ, 2010.
2. Ким Г. Н. Барьерная технология переработки гидробионтов: Моногр./Г. Н. Ким, Т. М. Сафронова. — Владивосток: Дальнаука, 2001.
3. Скапец О. В. Перспективы комплексного использования хитозана и пектина в технологии молочных продуктов: Материалы Восьмой международной научной конференции «Инновации в науке и образовании – 2010». Часть 2./Калининград: КГТУ, 2010.
4. Храмцов А. Г., Нестеренко П. Г. Технология продуктов из молочной сыворотки: Учебное пособие. — М.: ДeЛи принт, 2004.
5. Берегова И. В. Пектины и каррагинаны в молочных продуктах нового поколения // Молочная промышленность. 2006. № 1.
6. Грачев Ю. П., Плаксин Ю. М. Математические методы планирования эксперимента. — М.: Дели принт, 2005..