

Е.Г. Спринчан, М.К. Болога

СОЛЕВОЙ СОСТАВ БЕЛКОВО-СЫВОРОТОЧНОГО КОНЦЕНТРАТА, ПОЛУЧЕННОГО ЭЛЕКТРОКОНТАКТНЫМ СПОСОБОМ

*Институт прикладной физики АН Молдовы,
ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова*

Известно, что с античных времен (6-й век до н. э.) молочную сыворотку использовали в качестве оздоравливающего и омолаживающего средства. А в средние века вообще стали чаще обращаться к этому неповторимому продукту и даже появлялись документированные исследования молочной сыворотки. Для изучения пищевых и терапевтических свойств были открыты учреждения по лечению сывороткой [1]. В настоящее время она снова переживает бурное рождение, хотя несколько десятилетий тому назад молочная сыворотка считалась бесполезным побочным продуктом, и остро стоял вопрос об ее утилизации. Из-за высокого содержания лактозы (молочного сахара) она быстро портится, представляя благоприятную среду для развития бактерий. Факторами, определяющими окислительную активность продукта, является биологическое (БПК) и химическое потребление кислорода (ХПК), и для молочной сыворотки эти показатели довольно высокие [2].

Проблема полного и рационального использования молока глобальная и имеет заметную экологическую составляющую, суть которой – в традиционной технологии производства продуктов. При переработке молока получают побочные продукты – обезжиренное молоко, пахту и сыворотку, именуемые вторичным молочным сырьем [3], которые должны использоваться с максимальной эффективностью, тем более что они вырабатываются в огромных количествах [4].

Принципы безотходной технологии сформулированы комиссией ООН в плане полезности для человека, его разумной деятельности с обязательной охраной окружающей среды. Практическая их реализация возможна при соблюдении установленных правил [5]. По данным Международной молочной федерации, загрязнение среды при сбросе сыворотки равносильно сбросам самого города. Поэтому создание безотходных и малоотходных технологий переработки молока – постоянная и неотъемлемая часть исследований. Одна из главных проблем заключается в переработке вторичного молочного сырья, тем более что при постоянном росте производства белковых молочных продуктов повышается объем молочной сыворотки, который неразрывно связан с всеобщим потреблением молока [6]. При этом заметим, что потребление молока в виде готового продукта сильно варьирует в зависимости от традиций соответствующих стран, географического их расположения, климатических условий, степени развития сельского хозяйства и промышленности [7].

Химический состав сыворотки богат и разнообразен, и ее переработка в промышленных масштабах была и остается актуальной. Перспективным является использование белков молочной сыворотки (лактальбуминов, лактоглобулинов и иммуноглобулинов), которые имеют наивысшую скорость расщепления среди цельных белков. Безотходный технологический цикл переработки молочной сыворотки и обезжиренного молока, возврат в продукты питания иммунных белков и других ценных компонентов молочной сыворотки, а также создание новых продуктов и напитков является решением существующих проблем [8]. Среди сдерживающих причин следует назвать относительно низкую концентрацию сухих веществ и связанную с этим высокую энергоемкость процессов ее глубокой переработки, нестойкость при хранении и относительно высокие затраты на транспортировку.

Сложность выбора рационального направления в использовании сыворотки в каждом случае определяется многими факторами, зачастую противоречивыми. В качестве первого приближения обычно рассматривают упрощенную модель многократного оценочного решения. Анализ совокупно-

сти определяющих факторов позволит сделать правильный выбор, тем более в условиях возрастающего уровня осознания, что в сыворотке содержатся полноценные составляющие молока, такие как витамины, белки, минеральные вещества, при практическом отсутствии жира [9].

В последнее время все большее значение приобретают разные формулы детского питания на основе белковых концентратов из молочной сыворотки. В зависимости от полученных первичных продуктов из молока молочную сыворотку делят на две большие группы: после производства разных видов сыров с рН6,00 и после производства творога с рН4,55. Кроме того, после отделения сливочного масла и сливок получают пахту, а после отделения казеина от молока – казеиновую сыворотку. Эти два продукта также относятся к видам молочной сыворотки. Заметим, что сухой состав молочной сыворотки сильно колеблется в зависимости от времен года: максимальное содержание сухих веществ в сыворотке отмечается с февраля по апрель и с августа по октябрь [10].

Следующий прорыв в переработке сыворотки произошел около пятнадцати лет тому назад и связан с разработкой ионообменной технологии. Использовались ионообменные смолы для выделения белков из сыворотки с регулированием кислотности рН. Для повышения концентрации белка применялась технология ультрафильтрации. Продукт имел 90-процентное содержание белка и 1-процентное лактозы [11]. Совершенствующиеся методы переработки молочной сыворотки можно объединить по следующим основным направлениям: термические, химические мембранные методы, которые в свою очередь делятся на: обратный осмос, ультрафильтрацию, диализацию, нанофильтрацию, микрофильтрацию, диализные, электродиализные, ионообменные, имеющие как определенные преимущества, так и недостатки [12].

Термические и химические методы неминуемо ведут к денатурации белков молочной сыворотки при температуре 50–60⁰С. С помощью мембранных методов удастся выделить максимально 25–30% белков, и с уменьшением пор проблемы усугубляются. Ионообменные методы – периодического действия и требуют дополнительных операций по восстановлению ионообменного материала, которые весьма продолжительны. Электродиализный метод также требует регенерации мембран и больших энергетических затрат.

Следовательно, можно ожидать, что наиболее эффективная обработка молочной сыворотки будет обеспечена комбинированием двух или нескольких методов.

Касаясь биологической ценности молочной сыворотки, следует отметить, что в нее переходит практически вся лактоза, более 30 макро-, микро- и ультрамикроразнообразных элементов, а также витамины молока, в первую очередь водорастворимые, а некоторые (например, холин) даже накапливаются. То есть теряется самая ценная часть (до 30%) белков молока – иммунные, развивающие защитные функции организма человека, а также порядка 95% высококачественного молочного сахара – лактозы [13].

Сухой состав молочной сыворотки содержит (в%): лактозу – 71,1; белковую фракцию – 14; минеральный состав – 7,7; другие составляющие – 0,9. Белковые фракции по составу относятся к наиболее ценным белкам животного происхождения (табл. 1), являясь богатым источником незаменимых аминокислот.

Таблица 1. Содержание белковой фракции молочной сыворотки

Белковая фракция	Сухое содержание, %	Изоэлектрическая точка (рН)	Температура денатурации, °С
Лактальбумины:			
β-лактоглобулины	7–12	5,3	60–90
α-лактальбумины	2–5	4,2–4,5	60–100
Альбумины	0,7–1,3	4,7	75–90
Иммуноглобулины	1,9–3,3	5,5–6,8	75–90

Лактоза представляет собой уникальный вид углевода, играющего важную физиологическую роль в организме, и встречается только в молочном сырье [13]. Одним из рациональных путей полной переработки молочной сыворотки, как отмечалось, является комбинирование двух или более из названных методов.

В частности, в ИПФ АМ разрабатывается способ, основанный на обработке сыворотки электрическим током в диафрагменном электролизере с последующим разделением концентрата сывороточных белков и фильтрата (осветленной молочной сыворотки) в поле массовых сил и ферментативном выделении и электродиализном концентрировании молочной кислоты [14]. Для оптимизации процесса варьировали такими параметрами, как плотность тока, скорость расхода жидкости, температура, тип и состояние мембраны.

С увеличением плотности тока от 0,013 до 0,021 А/см² доля выделяемого белка растет от 30 до 60% (рис. 1). Характерным является увеличение рН осветленной сыворотки (ОС) и количества выделяемого белково-сывороточного концентрата (БСК) на различных стадиях обработки неодинаково. Исследованием количества и качества белковых фракций БСК, полученных при дискретных значениях рН, установлено, что оптимум находится в диапазоне рН=8,0–10,0 и составляет около 60% при плотности тока 0,019–0,021 А/см². Полученные результаты представлены в табл. 2.

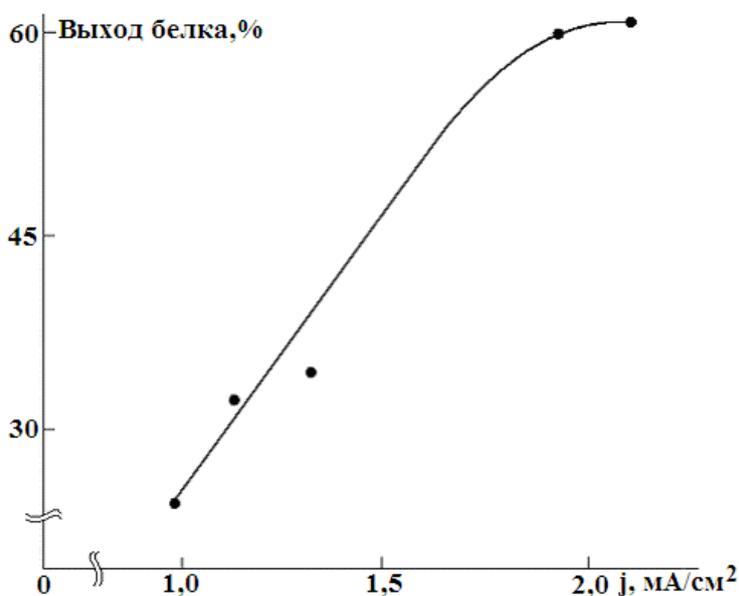


Рис. 1. Зависимость выхода белка от плотности электрического тока

Таблица 2. Содержание белка (в %) в БСК при разных рН и плотностях тока (в mA/cm²)

T, мин	j=1		j=1,2		j=1,4		j=1,8		j=2		j=2 УФМ	
	рН	БСК	рН	БСК	рН	БСК	рН	БСК	рН	БСК	рН	БСК
5	5,50	9,58	5,10	14,8	6,08	38,8	6,00	24,5	5,40	36,0	5,00	39,0
10	5,75	17,2	5,95	23,5	6,25	44,7	6,25	43,6	5,95	4,40	5,93	43,0
15	6,00	17,2	6,25	33,0	6,65	44,0	6,40	47,0	6,25	49,0	6,38	47,8
20	6,25	22,1	6,40	35,0	6,70	47,4	7,00	50,1	7,55	53,9	7,40	50,0
25	6,30	27,0	6,60	35,9	7,20	50,0	8,00	56,2	9,43	59,2	9,15	54,0
30	6,35	27,9	6,85	39,7	8,55	53,3	10,4	58,8	10,6	62,0	10,2	56,4
35	6,45	27,8	7,20	42,6	9,90	55,3	11,0	60,5	10,9	58,8	10,8	56,1
40	6,55	30,7	8,15	45,9	10,7	55,3	11,3	59,6	11,1	59,0	10,9	52,2
45	6,70	33,6	9,25	49,5	10,9	55,9	11,3	59,6	11,3	59,0	11,0	52,8
50	6,80	31,9	10,1	51,2	11,0	55,0					11,1	51,6
55	7,10	28,8	10,4	50,0	11,2	54,0						
60	7,40	31,9	10,7									
65	7,90	28,8										

УФМ-ультрафильтрационная мембрана.

Изменение рН сыворотки в ходе обработки (от 4,5 до 11,0) может быть плавным или резким в зависимости от сочетания начальных параметров (рис. 2). С увеличением плотности тока время выхода процесса на оптимум по белку уменьшается практически в два раза. Очевидно, увеличение

плотности тока способствует не только повышению количества белка в БСК, но и сокращает время обработки МС. Увеличение силы тока сопровождается интенсивным нагреванием обрабатываемой сыворотки в катодной камере. Если при плотности тока $0,013 \text{ А/см}^2$ скорость нарастания температуры составляет $0,029$, то при $0,021 \text{ А/см}^2$ – $0,62$ градуса в минуту (рис. 3). Сопутствующее нарастание температуры ограничивает дальнейшее увеличение плотности тока. Если при $j = 0,021 \text{ А/см}^2$ конечная температура в катодной камере составляет 42 градуса, то при $j = 0,023 \text{ А/см}^2$ увеличения выхода белка не происходит, а температура, повышаясь до 60 градусов, является денатурирующей для белковых макромолекул. Поэтому оптимизация процесса лишь по плотности тока невозможна.

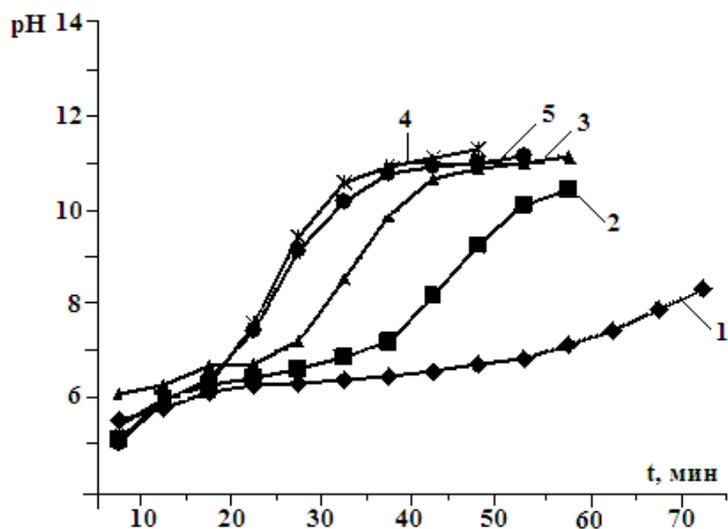


Рис. 2. Зависимость роста pH от времени при разных плотностях тока j , мА/см^2 : 1 – 1; 2 – 1,2; 3 – 1,4; 4 – 2,0; 5 – 2,0 (УФМ)

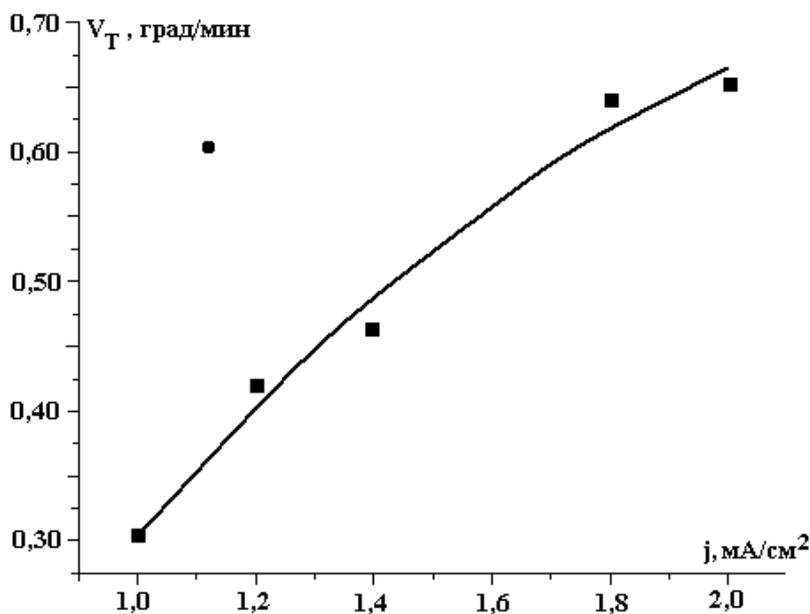


Рис. 3. Повышение температуры сыворотки в зависимости от плотности тока.

● – УФМ (ультрафильтрационная мембрана)

Изучение состояния мембраны показало, что после 25–30 циклов количество выделяемого белка уменьшается в 2 раза.

Также проведены опыты по выявлению влияния типа мембраны на ход процесса и выделение белковой фракции. Для сравнения использовали брезентовую ткань и ультрафильтрационную (УФ) мембрану. Последняя привела не к увеличению выхода белковой фракции в БСК, а к росту напряжения (рис. 4). Очевидно, определенную роль играет размер пор; в случае УФ мембраны они намного меньше, чем в брезентовой ткани, но даже такие «большие» поры не исключают забивания диафрагмы белково-сывороточным концентратом.

Максимальный выход белка достигается после 15–25 минут обработки, оставаясь постоянным во времени, при плотности тока 0,019–0,021 А/см² и тщательно регенерируемой разделяющей мембране. То есть становится явной необходимость перерабатывать молочную сыворотку с использованием постоянной и непрерывной регенерации диафрагмы.

Касаясь характеристик минерального состава молочной сыворотки при электроконтактной обработке, заметим, что он весьма разнообразен. При оценке белковых фракций БСК установлено, что лишь 30% белка выделяется в виде пены, остальное количество оседает в виде плотного осадка на поверхности мембраны. Основными компонентами БСК, полученными в виде пены, являются: белки (30%), углеводы (10%), липиды (3%), минеральные вещества (50–52%). Очевидно, препарат сильно минерализован, что в свою очередь значительно влияет на растворимость его белковой части. Проведенными исследованиями выявлены роль минеральных веществ при выделении сывороточных белков предложенным способом и их влияние на растворимость.

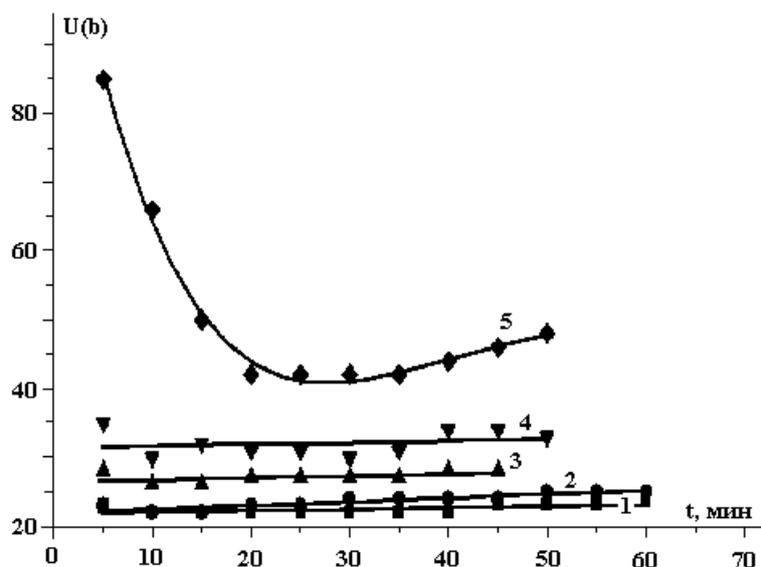


Рис. 4. Изменение напряжения электрического поля в электроконтактной установке при различных плотностях тока j , А/см²: 1 – 1,0; 2 – 1,2; 3 – 1,4; 4 – 1,8; 5 – 2,0

В процессе выделения белков в БСК немаловажную роль играет изменение солевого баланса обрабатываемой сыворотки. Молочная сыворотка содержит в среднем до 0,85% белка и 0,75% золь, основными элементами которой являются: Са (0,04–0,11 моль/л); Р (0,04 –0,1); Mg (0,009–0,02); Na (0,03–0,05); К (0,09 –0,19 моль/л).

Изменение содержания кальция и фосфора в процессе электроконтактной обработки МС, при разных плотностях тока, регистрировалось колориметрическим методом (на анализаторе Beckman) и электронно-зондовым рентгеноспектральным анализом. Колориметрически определяли их содержание в исходной молочной сыворотке (ИМС) и в осветленной сыворотке (ОС) – суренатант после отделения БСК, отобранных при дискретных значениях рН. Расчетным путем определяли количество элементов, перешедших в БСК.

В ходе обработки происходит непрерывное истощение сыворотки по Са и Р (табл. 3) и деминерализация ИМС по этим элементам на 94–96%. Прослеживается корреляция возрастающего количества белка, переходящего в БСК с выделением этих элементов. При полной деминерализации ОС Са и Р дальнейшее увеличение выхода белка не наблюдается. Из материального баланса при исследовании миграции ионов кальция и фосфора следует ожидать, что в образовании плотного осадка на поверхности диафрагмы в основном участвуют ионы фосфора (табл. 3).

Колориметрическим методом и рентгеноспектральным анализом установлено увеличение весового соотношения Са : Р в составе БСК от 1,88 и 2,25 в начале процесса до 2,42 и 2,78 в конце, которое обусловлено большим их содержанием в исходной сыворотке и полным ее истощением к окончанию обработки. Весовое соотношение Са: Р в суммарном БСК, полученном при $j = 0,021$ А/см² в диапазоне рН 4,6–11,1, равно 23; спектрограмма представлена на рис. 5.

Таблица 3. Содержание зольных компонентов с учетом расхода исходной молочной сыворотки через анодную (АК) и катодную камеры (КК)

№ п/п	pH	Ca	P	Na	K
ИМС	4,65	10,11	6,64	27,60	36,26
1	5,65	9,75	5,58	31,6	43,3
2	6,50	9,71	4,75	33,8	49,7
3	7,05	1,64	1,70	23,5	29,27
4	8,05	2,84	0,32	22,2	28,13
5	10,00	1,99	0,01	35,00	57,02
6	11,00	1,88	0,02	45,3	76,06
7	11,30	2,05	0,007	30,05	47,85
8	11,45	1,37	0,05	46,70	79,86
9	11,50	1,74	0,04	41,80	66,64
10	11,60	1,03	0,09	50,90	83,99
АК	2,90	5,07	2,88	17,9	14,68
КК	10,65	3,5	0,2	28,40	40,05

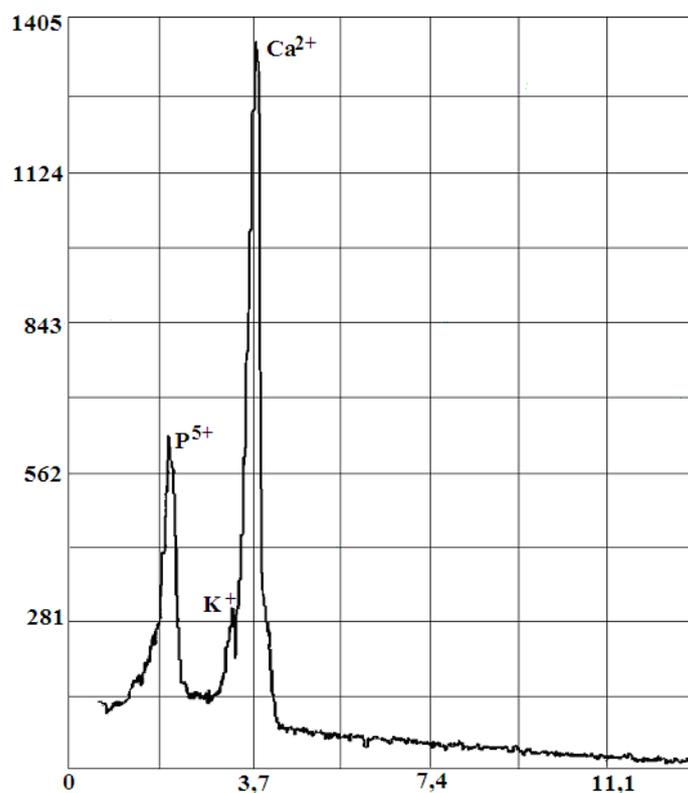


Рис. 5. Спектрограмма суммарного БСК, полученная электронно-зондовым рентгеноспектральным анализом

Использование полученных результатов представляет интерес в плане оптимизации предлагаемого способа обработки МС с целью увеличения выхода белка. В подтверждение роли Ca и P в выделении белка в БСК проводились опыты с предварительной деминерализацией молочной сыворотки. Установлено, что БСК выделяется в меньшей степени в виде пены в катодной камере и большей частью на мембране, вызывая резкое увеличение электрического напряжения и температуры в обеих камерах. Для подтверждения этих результатов проводились дополнительные опыты с и без подачи исходной молочной сыворотки в анодную камеру. На рис. 6 и 7 представлены изменения электрического напряжения и температуры во всех трех случаях, а на рис. 8 приведены изменения белкового содержания в БСК в этих условиях.

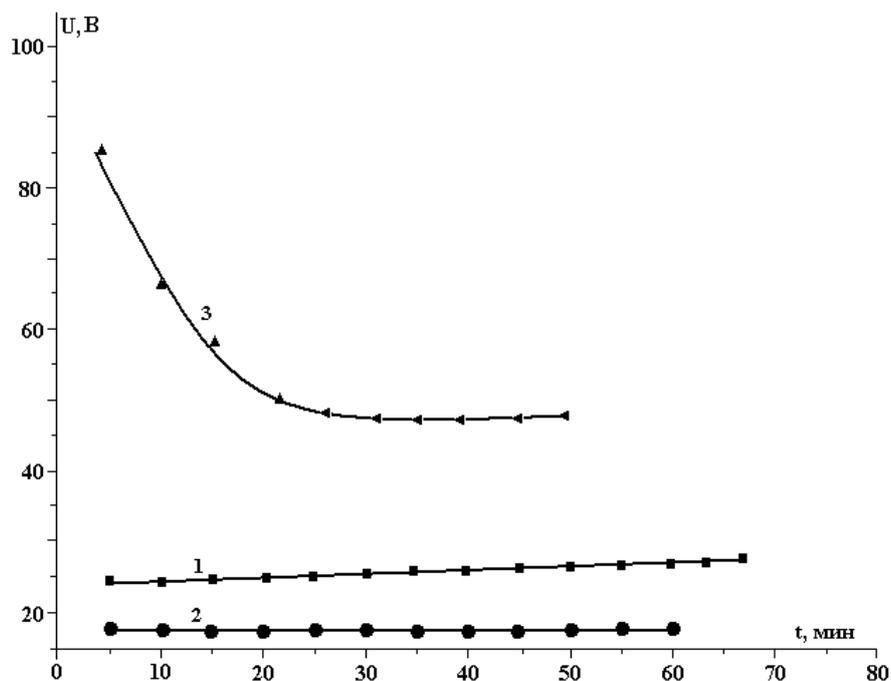


Рис. 6. Изменение напряжения электрического поля от времени при разных условиях расхода исходной молочной сыворотки: 1 – без расхода ИМС в анодную камеру, 2 – с расходом ИМС в обе камеры, 3 – с расходом предварительно деминерализованной ИМС в обе камеры

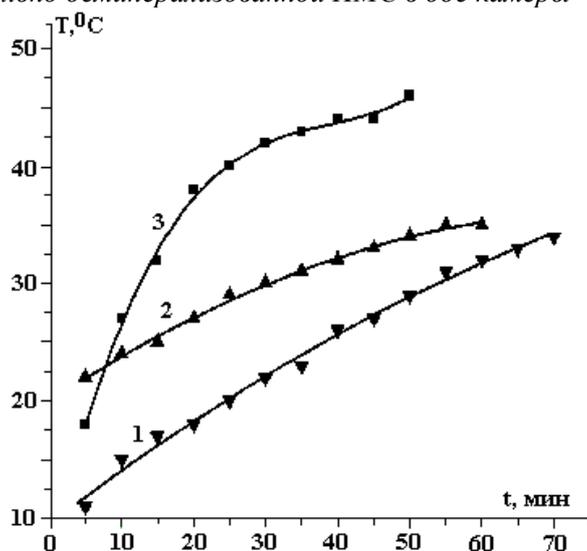


Рис. 7. Изменение температуры от времени при разных условиях расхода исходной молочной сыворотки: 1 – без расхода ИМС в анодную камеру, 2 – с расходом ИМС в обе камеры, 3 – с расходом предварительно деминерализованной ИМС в обе камеры

Попытки удаления из сыворотки Са в виде нерастворимых солей методами, требующими изменение рН, сопровождались также и осаждением белков. Очевидно, что оптимизация процесса возможна только при наличии минеральных солей и подборе оптимального соотношения Са и Р в обрабатываемой сыворотке.

Анализ растворимости белков проводился на лиофилизированных образцах БСК, отобранных при возрастающих значениях рН и разных плотностях тока. На основании предварительных исследований отобран оптимальный нативный растворитель белков БСК. В кислом диапазоне рН их растворимость гораздо ниже. Использование универсальных щелочных, а также содержащих денатурирующие агенты растворителей приводит практически к полному растворению белков БСК (90–95%). Изменение растворимости белков БСК представлено на рис. 9; для всех режимов обработки характерно снижение растворимости белков по мере возрастания рН. Очевидно, это обусловлено увеличением степени комплексообразования Са и Р с белками при подщелачивании среды, росте температуры, изменении концентрации растворенных веществ. При этом способе обработки молочной сыворотки происходят комплексообразование белков МС с ионами Са и Р на уровне дисульфидных

связей и последующий их вывод в виде пены. Кроме того, очевидно, происходит изменение заряда, размеров, степени гидратации белковых молекул при обработке МС, что также отрицательно сказывается на их растворимости.

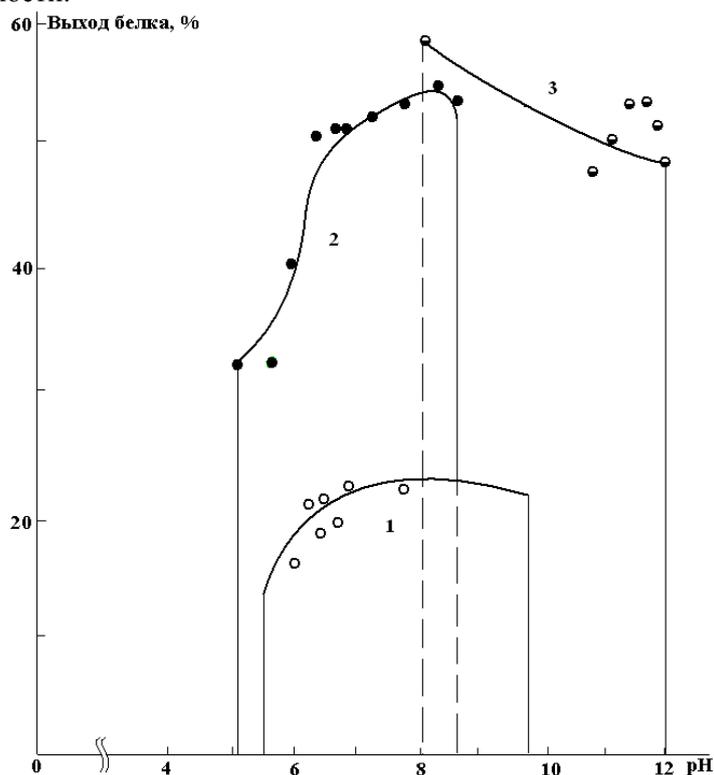


Рис. 8. Зависимость выделения белка в БСК от значения pH при разных плотностях тока: 1 – без расхода ИМС в АК, 2 – с одинаковым расходом ИМС в обе камеры, 3 – с одинаковым расходом в обе камеры предварительно деминерализованной сыворотки

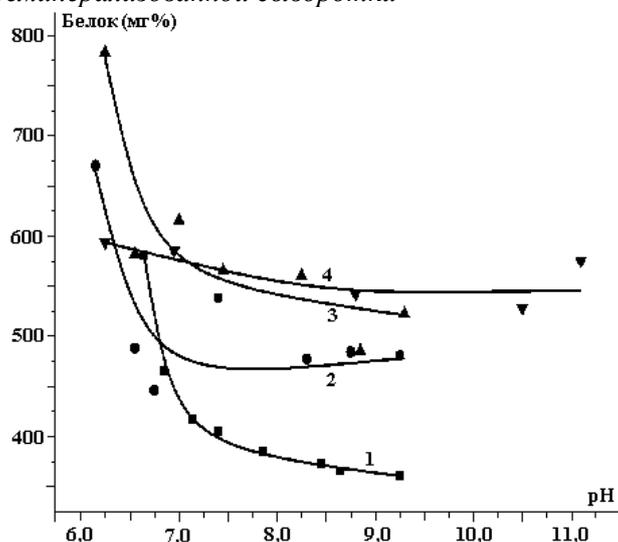


Рис. 9. Изменение растворимости белков БСК в ходе электроконтактной обработки при разных плотностях тока j , mA/cm^2 : 1 – 9; 2 – 10, 3 – 13, 4 – 21

По мере возрастания плотности тока регистрируется увеличение доли растворимого белка на конечных стадиях процесса (с 373 мг% белка при $0,009 A/cm^2$ до 543 мг% при $0,021 A/cm^2$), однако оно не коррелирует с увеличением (в 2,5 раза) общего содержания белка в БСК. Воспользовавшись относительной растворимостью белков концентрата (отношение значения их абсолютной растворимости к количеству белка в БСК), отметим, что увеличение плотности тока снижает относительную растворимость белков концентрата, но не сказывается на их питательной ценности.

Изменение крутизны кривых по мере возрастания плотности тока приведено на рис. 9. Поскольку выход белка на начальных стадиях обработки весьма мал, исследовать его белковую часть не реально. Скорость нарастания pH и сопутствующие процессы, которые усиливаются с возрастанием плотности тока, по-видимому, также играют немаловажную роль.

Ионы калия и натрия не участвуют в образовании БСК (табл. 3). По результатам материального баланса они переходят из анодной камеры в катодную, обогащая этими ионами депротеинезированную сыворотку. Эти опыты дополнительно свидетельствуют об участии минеральных солей в образовании БСК и о необходимости присутствия солевых ионов в проведении электроконтактной обработки с целью уменьшения энергетических затрат.

Таким образом, установлено, что увеличение плотности тока при постоянстве остальных регулируемых параметров процесса электрохимической обработки МС приводит к возрастанию выхода белка в БСК и снижает его относительную растворимость. Показана роль кальция и фосфора в процессе выделения сывороточных белков предложенным способом.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Кравченко Э.Ф., Волкова Т.А.* О пользе молочной сыворотки // Газета «Все о молоке, сыре и мороженом» 2005. № 2.
2. *Храмцов А.Г., Суюнчев О.А.*, Рудаков А.С., Жилина М.А., Батдыев Ч.М.* Использование депротеинезированной подсырной сыворотки для производства напитков /*ФГУП НИИКИМ, г. Ставрополь Вестник СевКавГТУ, серия «Продовольствие», №1 (7), 2004© Северо-кавказский государственный технический университет, <http://www.ncstu.ru>
3. *Храмцов А.Г., Евдокимов И.А., Рябцева С.А., Виноградская С.Е., Дудченко Н.И.* , Мячин А.Ф., Полищук Д.О.* Научно-технические основы экспертизы вторичного молочного сырья и получаемых из него продуктов / *МГУПБ, г. Москва. Вестник СевКавГТУ, Серия «Продовольствие», №1 (6), 2004 © Северо-кавказский государственный технический университет, <http://www.ncstu.ru>
4. *Храмцов А.Г.* Молочная сыворотка. М; Агропромиздат, 1990. 240 с.
5. *Кравченко Э.Ф.* Новые разработки по рациональному использованию молочной сыворотки. Программа международного форума «Молочная индустрия 2006» /Переработка вторичного молочного сырья/Пути рационального использования молочной сыворотки (Москва, 30 января – 4 февраля 2006 г.
6. *Володин Д. Н., Алиева Л.Р.* Применение электродиализного обессоливания при переработке лактозосодержащего сырья с повышенной кислотностью. Материалы II региональной научной конференции «Студенческая наука – экономике России», Северо-кавказский государственный технический университет.
7. *Сенкевич Т., Ридель К.Л.* Молочная сыворотка: переработка и использование в агропромышленном комплексе. М.: Агропромиздат, 1989.
8. *Крусь Г.Н., Тиняков В.Г., Фофанов Ю.Ф.* Характеристика молочной сыворотки "Технология молока и оборудование предприятий молочной промышленности", М., Агропромиздат, 1986.
9. Introduction to Dairy Science and Technology: Milk History, Consumption, Production, and Composition Agriculture and Agri-Food Canada.
10. *Hansen P.S., Iensen G.K.* Investigation concerning variation in the Composition of whey, Hillerod / Danemark; 224, Jahresbericht der Statens Forsogsmejeri; 1977.
11. Пищевые добавки, Дата создания документа: 05.07.2006. Дата индексирования: 11.09.2006.
12. Whey Membrane Filtration Applications ©2005, Ionics Incorporated. All rights reserved worldwide. This page was last updated on 4 апреля 2006 г. 22:42:47
13. *Залашко М.В.* Биотехнология переработки молочной сыворотки / М.: Агропромиздат, 1990.
14. А.с. СССР № 1220608, Кл. А 23 С 21/00 Способ выделения белков молочной сыворотки М.К. Болога, Г.А. Литинский, И.А. Рогов, А.С. Гинзбург, В.В. Котелев, А.М. Романов, Т.А. Пономарь.

Поступила 22.08.06

Summary

A short analysis of the problem state and of the necessity of whey treatment (processing) is presented. Actuality and importance of the use of whey proteins as a part of baby food production formulas and various biologically active additives are noted. The methods of obtaining whey protein concentrate (WPC) including electrocontact one, being elaborated in the IAF ASM, are examined. The process main parameters (current density, voltage, temperature, the membrane type and state, liquid flow rate) and optimum conditions of protein recovery in WPC are investigated. It's salt content quantity and quality analysis is presented. The role of calcium and phosphorus ions in the protein recovery process as well as their influence on WPC solubility is shown.