

Особенности минерализации белковых концентратов при электрофизической обработке молочной сыворотки

М. К. Болога, Е. Г. Врабие, Т. Г. Степурина

*Институт прикладной физики АНМ,
ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова, e-mail: mbologa@phys.asm.md*

Установлены особенности минерализации белковых концентратов, полученных при электрофизической обработке молочной сыворотки. На основе экспериментальных данных по изменению рН, количества выделенного белка и соотношения Са:Р при разной плотности тока обсуждаются условия и возможные механизмы, влияющие на образование белковых концентратов. Выяснена связь содержания белка в белково-минеральном концентрате и степени его минерализации по основным зольным элементам, что необходимо для подтверждения механизма выделения белков молочной сыворотки при электрофизической обработке.

Ключевые слова: минеральный состав молочной сыворотки, основные макроэлементы (кальций, фосфор, магний), электрофизическая обработка, соотношение кальций-фосфор.

УДК 637.044

Минеральные вещества имеют жизненно важное значение для человеческого организма, являясь обязательной составной частью рациона питания. Они делятся на две большие группы: макроэлементы, составляющие 99% элементного состава организма, и микроэлементы. Одним из важных макроэлементов, занимающим 5-е место после четырех главных – углерода, кислорода, водорода и азота, является кальций, общее содержание которого в организме человека – примерно 1,9% его веса (от 1 до 2 кг). Главная его роль в метаболизме принадлежит костной, хрящевой и зубной ткани: 99% приходится на долю скелета и лишь 1% – на остальные ткани и жидкости организма [1].

Кальций влияет на многие протекающие в организме физиологические и биохимические процессы, такие как регуляция проницаемости клеточных мембран, секреция и действие гормонов, контролирует ряд ферментативных процессов, обеспечивает свертываемость крови, играет важную роль в нервно-мышечной возбудимости тканей. Эти компоненты костной ткани находятся в состоянии химического равновесия с ионами кальция и фосфата сыворотки крови. У взрослого человека за сутки из костной ткани выводится до 700 мг кальция и столько же откладывается вновь. Тем самым костная ткань, помимо опорной функции, выполняет роль депо кальция и фосфора, и организм извлекает их при недостатке поступления с пищей. Только от 20 до 30% диетического кальция удерживается, и его адсорбция сильно зависит от присутствия витамина D и фосфора [2].

Около 22% всего кальция молока прочно связано с казеином (кальций структурообразующий), остальное количество (78%) составляют

соли – фосфаты, цитраты и прочее [3]. Усвояемость кальция – сложный процесс и зависит от многих факторов и от соотношения ингредиентов пищи, в основном жиров, магния и фосфора; транспорт ионов кальция регулирует наличие витамина D. Кальций хуже усваивается при низком содержании в пище белка, который необходим для образования основы костей; но избыточное его потребление (более 1–1,2 г/кг веса в день) увеличивает вымывание кальция. Повышенное содержание животных жиров препятствует всасыванию кальция [4]. Основными природными источниками последнего являются молоко и молочные продукты (творог, твердые сыры), рыба и яйца. Суточная потребность в кальции – около 800 мг.

Фосфор также относится к группе макроэлементов, и его роль в процессах жизнеобеспечения человека весьма существенна. Наряду с кальцием фосфор выполняет важную пластическую функцию, участвуя в формировании зубов и костей (они содержат 85% фосфора организма). Соединения фосфора имеют большое значение практически во всех процессах жизнедеятельности, но особое – в обмене веществ, функциях нервной и мозговой ткани, а также ферментов и гормонов [5].

Фосфор содержится в молоке в минеральной и органической формах. Неорганические соединения представлены фосфатами кальция и других металлов, и их содержание составляет от 45 до 100 мг% (в среднем от 63 до 66% общего количества фосфора) [6]. Органические соединения – это фосфор в составе казеина, фосфолипидов, фосфорных эфиров углеводов, ряда коферментов, нуклеиновых кислот и т.д. Фосфаты кальция могут быть в виде $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, CaHPO_4 ,

$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ и других более сложных солей, а цитраты – в виде $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$, $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)$. До сих пор не выяснено, в какой форме находятся в молоке фосфаты и цитраты кальция, но известно, что большая часть этих солей содержится в коллоидном состоянии и небольшая часть (около 30–40%) – в виде истинного раствора. Между ними устанавливается равновесие. Соотношение этих форм играет важную роль в поддержании определенной степени дисперсности, гидратации белковых частиц, их стабилизации при тепловой обработке и в прохождении сычужного свертывания. Содержание кальция и фосфора в молоке хорошо сбалансировано, что обуславливает их сравнительно высокую усвояемость. Отношение Са:Р является самым высоким по сравнению с другими продуктами питания: в молоке – 1:1–1,4:1 (в твороге и сыре 1:1,5–1:2), в то время как в мясе и рыбе оно равно соответственно 1:13 и 1:11 [7].

Наличие кальция в коровьем молоке колеблется от 100 до 140 мг%, фосфора – от 74 до 130 мг%; суточную потребность организма в нем могут обеспечить 0,5 л молока. В продуктах питания фосфор распространен настолько широко, что его дефицит (в организме человека) встречается очень редко. Ежедневно человеку необходимо в среднем 1,5–2,0 г фосфора. Суточная потребность в кальции взрослого человека составляет 0,8–1,5 г. Метаболизм фосфора и кальция тесно взаимосвязан, и нарушения обмена одного из них сопровождаются нарушениями обмена другого, что проявляется в изменениях костного скелета и нервно-мышечной возбудимости [8].

Магний – третий самый важный минерал в организме – играет важную роль в передаче нервных импульсов и служит как активатор ферментов. Молоко и молочные продукты могут восполнить около 60% кальция, 3% фосфора и 22% магния человеческого организма [9].

Кальций и фосфор – это наиболее важные макроэлементы молока; они содержатся в легкоусвояемой форме и хорошо сбалансированных соотношениях. Их соединения также имеют большое значение для процессов переработки молока [10]. В молоке (рН 6,47–6,67) соли кальция представлены в основном фосфатами, обладающими малой растворимостью и незначительной степенью диссоциации. Лишь небольшая их часть содержится в виде истинного, а основная – в виде коллоидного раствора. Коллоидный фосфат кальция, соединенный с казеинатом кальция, содержится в молоке в виде так называемого казеинаткальций-фосфатного комплекса (ККФК) [11].

При первичной обработке молока в молочную сыворотку переходят почти все макро- и микроэлементы. Общий состав сухих веществ сыворотки часто не соответствует эквивалентной сумме его составляющих, так как методы для их определения совершенно разные [12].

Минеральный состав молочной сыворотки по своему составу имеет широкий спектр и зависит в первую очередь от вида получаемого первичного молочного продукта, времени года, условий обработки и других факторов. С биологической точки зрения он оптимально сбалансирован и разнообразен (см. таблицу) [13].

Состав сыворотки, полученной при производстве различных видов первичных молочных продуктов, в г/л

| Содержание | Казеиновая сыворотка | Кислая молочная сыворотка | Сыворотка Гауда | Сыворотка Камамбер |
|------------------|----------------------|---------------------------|-----------------|--------------------|
| Сухие вещества | 65,0 | 65,0 | 65,0 | 65,0 |
| Истинные белки | 6,0 | 6,0 | 6,2 | 6,2 |
| Лактоза | 47,0 | 40,0 | 47,0 | 45,0 |
| Липиды | 0,3 | 0,3 | 0,5 | 0,5 |
| Минералы (зола) | 7,9 | 7,9 | 5,3 | 5,6 |
| Кальций | 1,6 | 1,6 | 0,6 | 0,6 |
| Фосфор | 1,0 | 1,0 | 0,7 | 0,7 |
| Молочная кислота | 0,2 | 0,6 | 0,2 | 0,3 |
| рН | 4,7 | 4,5 | 6,4 | 6,0 |

В молочную сыворотку переходят почти все макро- и микроэлементы молока. Высокое содержание минеральных веществ в кислой молочной сыворотке связано с выделением кальция и фосфора из мицелл казеина при подкислении молока до рН 4,6. Сыворотка разных типов представляет собой коллоидную дисперсию с небольшим количеством (0,5 г/л) жирных компонентов и бактериальных клеток. Удаление их приводит к кристально чистому желтоватого цвета раствору сывороточных белков, лактозы и минералов. Желтый цвет сыворотки обусловлен наличием около 1,7 мг/л рибофлавина, известного как витамин В₂ [14].

В сыворотку переходят также магний, калий, натрий, хлор. Они присутствуют в виде разных растворимых веществ: NaCl, KCl, $\text{K}(\text{H}_2\text{PO}_4)$, $\text{K}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)$, MgHPO_4 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, CaCl_2 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 и др. Количественное соотношение анионов (5,831 г/л) и катионов (3,323 г/л) почти идентично соотношению в молоке.

Микроэлементы молочной сыворотки представлены следующим образом, мкг/кг: железо – 674; цинк – 3108; медь – 7,6; кобальт – 6,08 и др. и содержатся в более 20 соединениях. Ультрамикроэлементы содержатся в около 16 соедине-

ниях. Катионы сыворотки представлены К, Na, Ca, Mg, Fe, а анионы – радикалами фосфорной и лимонной кислот, а также хлором. Неорганические соли молочной кислоты включают 67% фосфора, 78% кальция, 80% магния [15].

Кислую молочную сыворотку получают после инкубации обезжиренного молока с использованием культуры молочнокислых бактерий. Образующаяся молочная кислота переводит кальциевые соли молока из коллоидного состояния в ионно-молекулярное. Кроме того, под действием кислоты нарушается структура ККФК – от него отщепляется как органический, так и неорганический фосфат кальция. В сыворотке (при pH 4,6–4,7) гидрофосфаты кальция (моно- и преимущественно дигидрофосфаты) растворимы, то есть электролитически диссоциированы. Между ними устанавливается равновесие, сдвиг которого зависит от pH (сыворотки) среды – с возрастанием pH дигидро- переходят в моногидрофосфаты [16].

В условиях электрофизической обработки исходной молочной сыворотки (ИМС) при pH среды более 6 между (ионизированными) свободными аминокислотными радикалами фосфопептидов (протеозопептонов) и сывороточных белков ионы кальция и моногидрофосфата предположительно образуют связи, аналогичные мостикам ККФК [17]. Такой механизм коагуляции белков может обуславливать выделение в концентрат кальция и фосфора наряду с белком.

Цель предпринятых исследований – выяснение связи содержания белка в белково-минеральном концентрате (БМК) и степени его минерализации по основным зольным элементам, что может представлять интерес для подтверждения механизма выделения белков молочной сыворотки (МС) в результате электрофизической обработки.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования минерализации белковых концентратов при электрофизической обработке молочной сыворотки представляют большой интерес, поскольку позволяют выяснить механизм выделения белков.

Электрофизическую обработку МС проводили в диафрагменном электролизере, в катодной камере, при постоянной плотности тока на протяжении всего процесса. Регистрировали изменения напряжения, температуры, pH. Количество сывороточных белков, переходящих в белково-минеральный концентрат, определяли спектрофотометрическим методом Wartburga. Относительное содержание кальция и фосфора в концентратах, полученных при разных значениях

pH, устанавливали рентгеноспектральным анализом.

Обработку намеренно проводили при низких значениях плотности тока, что обусловило медленное повышение pH среды, обеспечивающее возможность детально проследить взаимосвязь количественного перехода в БМК белка и соотношение Ca:P.

Изменение значения pH сохраняет характер перехода аква- в гидрокомплексы, что взаимосвязано с выделением белковых фракций и образованием минеральных комплексов (рис. 1).

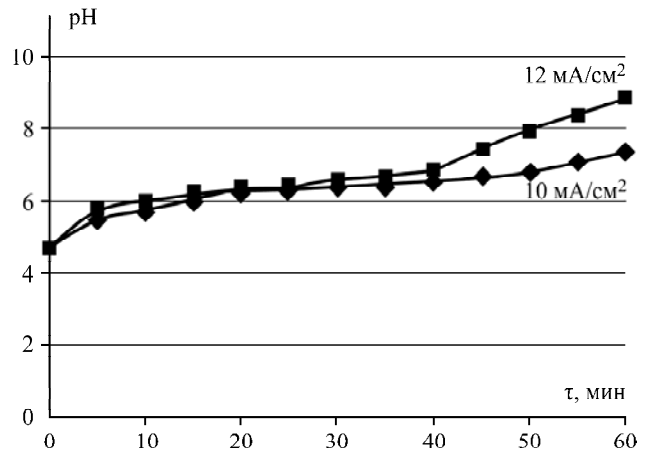


Рис. 1. Изменение pH при электрофизической обработке молочной сыворотки (при разных значениях плотности тока).

Выделение сывороточных белков в минеральные концентраты увеличивается с ростом плотности тока, процесс проходит одновременно с выделением кальция и фосфора (рис. 2).

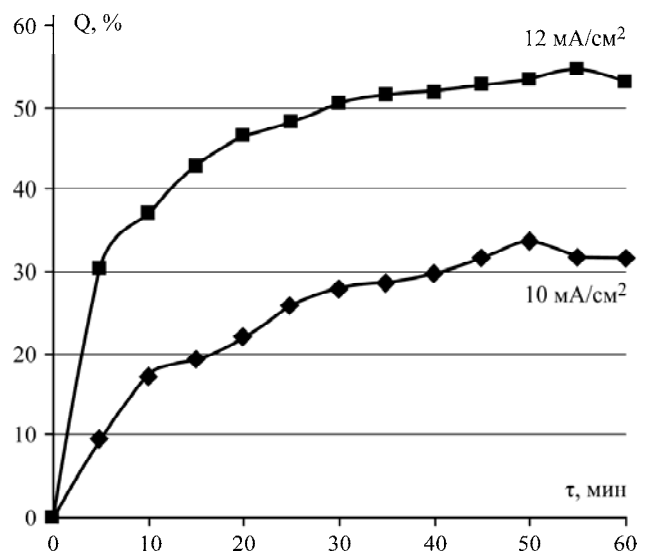


Рис. 2. Изменение количества выделенного белка при электрофизической обработке молочной сыворотки (при разных значениях плотности тока).

Соотношение Ca:P, согласно разным библиографическим источникам, варьирует; возможно, играют важную роль методы исследования, регион, время года, порода животных, тип кормле-

ния и другие факторы [18]. Соотношение Ca:P в МС [15] составляет около 1,09.

С одновременной регистрацией основных параметров электрофизического процесса и определением степени выделения сывороточных белков в белково-минеральном концентрате исследовали вариацию содержания кальция и фосфора в нем и, самое главное, изменение их соотношения в процессе обработки. Это соотношение является одним из основных факторов оценки биологической ценности получаемых концентратов (рис. 3, 4).

Характер перехода Ca и P зависит от множества факторов: типа и состояния мембраны, геометрии электролизера, электрофизических параметров, температуры обрабатываемой жидкости, от используемой анодной жидкости и технологического способа обработки. С незначительным увеличением плотности тока (от 10 до 12 mA/cm^2) наблюдаются рост выделения белковых фракций в БМК (рис. 2) и увеличение соотношения Ca:P в полученных концентратах (рис. 3, 4).

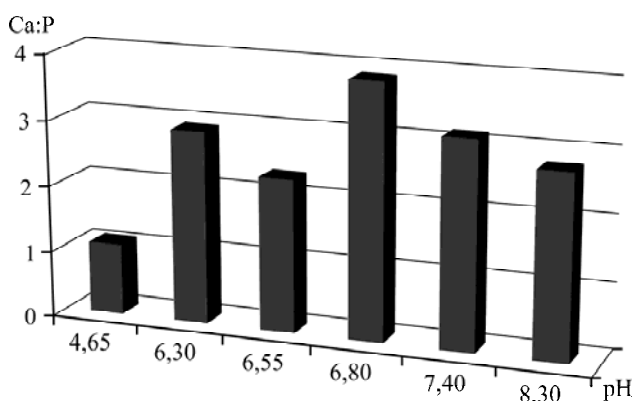


Рис. 3. Соотношение Ca:P при разных значениях pH в процессе электрофизической обработки молочной сыворотки; плотность тока $j = 10 \text{ mA}/\text{cm}^2$.

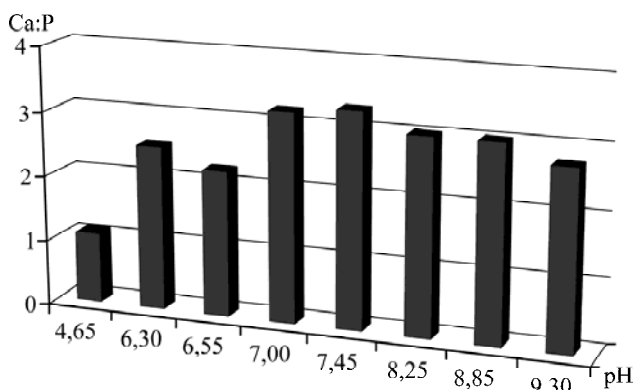


Рис. 4. Соотношение Ca:P при разных значениях pH в процессе электрофизической обработки молочной сыворотки; плотность тока $j = 12 \text{ mA}/\text{cm}^2$.

Механизм перехода основных ионов в БМК и формирование белковых комплексов были исследованы рентгеноспектральным анализом – наблюдался неравномерный переход Ca и P в концентрат.

Кальций принимает непосредственное участие в выделении белков предлагаемым методом. Об этом свидетельствуют, с одной стороны, снижение его количества в остаточной сыворотке (ОС) на протяжении процесса, с другой – преобладание в минеральном составе БМК. По содержанию фосфор является вторым в концентрате зольным элементом. В депротеинизированной сыворотке наблюдается практически полное истощение по фосфат-ионам, в то время как в БМК происходит лишь их частичный переход [19]. Значительная часть ионов мигрирует в анодную камеру. Постепенное истощение обрабатываемой сыворотки по фосфору в связи с миграцией в анодную камеру ди- и моногидрофосфатов обуславливает увеличение этого соотношения. Максимальный переход элементов наблюдается при максимальном выделении белковых фракций.

Некоторые механизмы образования белковых комплексов приведены в [19]: комплексообразование сывороточных белков при формировании структурообразующих мостиков по схеме $-R-Ca-HPO_4-Ca-R-$ или $-R-Ca-HPO_4-Ca-HPO_4-Ca-R-$; слабо диссоциированные в исходной сыворотке ортофосфаты кальция с увеличением активной кислотности полностью переходят в молекулярно-дисперсное состояние и могут вместе с белком попадать в БМК при ионной флотации; высаливание белковых фракций за счет увеличения концентрации ионов кальция в прикатодной области; выделение белковых фракций в изоэлектрической точке (активная кислотность pH остаточной сыворотки возрастает за время процесса от 4,55 до 11,60, и рI белков МС находятся в этом интервале pH). Все приведенные механизмы образования белково-минеральных концентратов влияют в той или иной степени на соотношение Ca:P в БМК.

Характер изменения соотношения Ca:P неодинаков при обработке и не соответствует абсолютным значениям содержания кальция и фосфора в полученных образцах. Эти значения увеличиваются до достижения максимального количества выделения белка и уменьшаются при длительной обработке из-за истощения ОС по этим элементам, отчасти благодаря проведенному технологическому процессу. Полученные минеральные концентраты при разных значениях pH (при разной длительности обработки) имеют разное значение соотношения Ca:P и соответственно разный состав сывороточных белков. Благодаря электрофизическому способу обработки молочной сыворотки можно выделять концентраты с разным, заранее заданным составом.

Эти исследования позволят выделять белковые концентраты с разным минеральным и белковым составом для улучшения качества по-

лученных конечных продуктов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дунченко Н.И., Храмцов А.Г., Макеева И.А., Смирнова И.А. и др.; под общ. ред. В.М. Позняковского *Экспертиза молока и молочных продуктов. Качество и безопасность*. Новосибирск: Сиб. унив. изд-во, 2007, 477 с.
2. Евдокимов И.А. Современное состояние и перспективы переработки молочной сыворотки. *Молочная промышленность*. 2006, (2), 28–34.
3. Смолянский Б.Л., Лифляндский В.Г. *Лечебное питание*. М.: Эксмо, 2010. 688 с.
4. Буслаева Г.Н. Значение кальция для организма и влияние питания на его метаболизм. *Педиатрия. Приложение к журналу Consilium Medicum*. 2009, (3), 4–7.
5. Евдокимов И.А. Современное состояние и перспективы переработки молочной сыворотки. *Молочная промышленность*. 2006, (2), 34.
6. Лифляндский В.Г. Кальций в питании, профилактике и лечении болезней. *Вопросы здорового и диетического питания*. 2011, (2), 15–17.
7. Горбатова К.К. *Химия и физика белков молока*. М.: Колос, 1993. 192 с.
8. Биотехнологии нового поколения, обмен кальция и фосфора в организме и его нарушения. 2004. www.bio-med.ru.
9. Сенкевич Т., Ридель К.Л. *Молочная сыворотка: переработка и использование в агропромышленном комплексе*. М.: Агропромиздат, 1989. 270 с.
10. Лодыгин А.Д. Теория и практика получения пребиотических концентратов с регулируемым углеводным, аминокислотным и минеральным составом. *Вестник Северо-Кавказского государственного технического университета*. 2010, (3), 162–165.
11. Богатова О.В., Догарева Р.Г. *Химия и физика молока*. Оренбург: ГОУ ОГУ, 2004. 137 с.
12. Чеботарев Е.А., Василисин С.В., Савенко Ю.А. Состав и свойства новых продуктов из сыворотки и её концентратов. *Сборник научных трудов. Серия «Продовольствие»*. Ставрополь: ГОУВПО «СевКавГТУ», 2001, (4), 67–69.
13. de Wit J.N. Nutritional and Functional Characteristics of whey Proteins in Food Systems. *Journal of Dairy Science*. 1998, **81**, 597–608.
14. Barth C.A. and Behnke U. Nutritional Significance of Whey and Whey Components. *Nahrung*. 1997, **41**, 1–11.
15. Храмцов А.Г. *Молочная сыворотка*. М.: Агропромиздат, 1990. 240 с.
16. Крусъ Г.Н., Храмцов А.Г., Волокитина З.В. и др. *Технология молока и молочных продуктов*. М.: Колос, 2006. 455 с.
17. Sprinchan E.G. Optimization of Technological Regimes for Obtaining Protein-mineral Concentrated Products from Secondary Milk Raw Materials. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2009, **45**(1), 63–70.
18. Червцов В.В., Яковлева Т.А. и др. Процессы и методы переработки молочной сыворотки. *Переработка молока*. 2007, (12), 30–32.
19. Bologa M., Sprincean E., Bologa A., Policarpov A., Stepurina T. Eficientizarea metodei electrofizice de prelucrare a produselor lactate secundare. *Proceedings of the 33rd Annual Conference of the American Romanian Academy of Arts and Sciences (ARA-33)*, Sibiu, Romania, 02-07 iunie 2009, p. 35–38.

Поступила 28.08.12

Summary

The peculiarities of mineralization of protein-mineral concentrates prepared by virtue of electrophysical treatment of whey are determined. The conditions and possible mechanisms, which influence the formation of protein concentrates, are analyzed on the basis of the experimental data related to the pH variation, the quantity of the recovered protein, and Ca:P ratio for various current densities. The correlation between the protein content in the protein-mineral concentrate and the degree of its mineralization by the main ash elements is found. This is necessary for determination of the recovery mechanism of the whey proteins at electrophysical treatment.

Keywords: mineral composition of milk whey, main macroelements (calcium, phosphor, magnesium), electrophysical treatment, calcium to phosphor ratio.