

УДК [637.344:547.995.12]:543.92

М. Д. Мукатова, Н. Ю. Зотова

Молочная сыворотка в качестве растворителя среднемолекулярного хитозана

M. D. Mukatova, N. Yu. Zotova

Whey as a solvent of medium weight chitosan

Аннотация. Рассмотрена возможность использования молочной сыворотки, являющейся жидким отходом молокоперерабатывающей промышленности и содержащей в своем составе более 200 органических веществ, в качестве растворителя хитозана определенной молекулярной массы. Исследованы образцы молочной сыворотки, отобранной на молокоперерабатывающем предприятии, среднемолекулярные хитозаны и растворы их в молочной сыворотке. Установлено, что образец хитозана с Мм 28,5 кДа растворяется в сыворотке, содержащей сухих веществ не более 5 % и характеризующейся значением pH = 4,85, с образованием вязкого раствора концентрацией 0,72 %, динамической вязкостью 0,016 Па·с. Полученный раствор в процессе хранения при температуре окружающей среды остается стабильным без разделения фаз.

Abstract. The possibility of using whey – dairy industry liquid wastes containing more than 200 organic substances – as a solvent of chitosan of definite molecular weight has been considered. Samples of whey selected on dairy plants, medium weight chitosan and their solutions in whey have been studied. It has been found that the sample of chitosan Mm 28.5 kDa is soluble in whey (solids of not more than 5 % and pH = 4.85) and forms viscous solution with concentration 0.72 %, dynamic viscosity 0.016 Pa·s. This solution is stable without phase separation during storage at ambient temperature.

Ключевые слова: молочная сыворотка, среднемолекулярный хитозан, молекулярная масса, динамическая вязкость.

Key words: whey, medium weight chitosan, molecular weight, dynamic viscosity.

Введение

Продукты переработки молока являются составной частью питания, обеспечивающей организм белком и жиром животного происхождения, углеводами, различными микро- и макроэлементами.

Эффективность молочного производства в значительной мере зависит от рационального использования вторичных сырьевых ресурсов (ВСР), в первую очередь сыворотки, являющейся жидким производственным стоком при выпуске кисломолочных продуктов (творога, сыра) [1].

В литературных источниках рассматриваются научно-исследовательские и конструкторские работы по разработке и совершенствованию технологических процессов, созданию необходимого оборудования и специализированных производств по переработке молочной сыворотки. В настоящее время из молочной сыворотки получают сгущенные и сухие концентраты, выделяют сывороточные белки, производят молочный сахар; ее используют в процессе изготовления спирта, при производстве хлебобулочных и кондитерских изделий, а также кормов. Из молочной сыворотки извлекают отдельные компоненты для использования в профилактических и лечебных целях, в парфюмерной промышленности и др. [2].

Сведений об использовании сыворотки в качестве растворителя биополимеров в литературных источниках не найдено. Исходя из состояния молокоперерабатывающих производств, в процессе которых сыворотка сливается в канализацию, указанное направление является весьма актуальным, представляющим научный и практический интерес.

Поскольку биополимер хитозан растворяется в разбавленных растворах органических кислот, а молочная сыворотка содержит молочную кислоту, то применение ее в качестве растворителя указанного биополимера представлялось новым решением экологической проблемы молочного производства, с одной стороны, и замены уксусной кислоты, используемой в качестве растворителя хитозана, – с другой.

Исследователями установлено, что низкомолекулярный водорастворимый хитозан (Мм 10 кДа) имеет широкое направление использования¹, включая применение в качестве биостимулятора роста бахчевых растений [1].

¹ Биостимулятор роста сельскохозяйственных растений из хитина ракообразных и способ получения биостимулятора роста сельскохозяйственных растений из хитина ракообразных : пат. 2504953 Рос. Федерация. № 2012101021/13 ; заявл. 11.01.2012 ; опубл. 27.01.2014, Бюл. № 3. 9 с.

Указанный вывод предопределил цель исследования, которая заключалась в установлении возможности использования молочной сыворотки в качестве растворителя хитозанов с разными молекулярными массами (Мм).

Материалы и методы

В качестве материалов использовались молочная сыворотка, образующаяся в процессе приготовления творога торговой марки "Ярушко" (ООО "Профессор Белов") в соответствии с требованиями ГОСТ Р 53438-2009; образцы хитозана средномолекулярного (Мм от 25 до 48,7 кДа), их растворы в молочной сыворотке.

Отбор и подготовка к анализу проб сыворотки проводились по ГОСТ 26809-86, ГОСТ Р 53430-2009.

Массовые доли сухих веществ в сыворотке устанавливались по ГОСТ 3626, белка – ГОСТ Р 53951-2010, жира – ГОСТ 5867-90. Титруемая кислотность анализировалась по ГОСТ 3624-92, активная кислотность – ГОСТ Р 53359-2009.

Определение размеров частиц хитозана проводилось просеиванием через сита диаметрами от 0,5 до 3 мм. Динамическая вязкость растворов хитозана в молочной сыворотке определялась с помощью капиллярного вискозиметра ВПЖ-4 (диаметр капилляра 2,37 мм). Степень деацетилирования хитозана устанавливалась методом кондуктометрического титрования [3].

Результаты исследований и их обсуждение

Отбор проб сыворотки, образующейся при изготовлении творога, осуществлялся на этапе технологической операции "прессование сгустка".

В табл. 1 приведена характеристика органолептических показателей образца сыворотки в сравнении с требованиями ГОСТ 53438-2009 "Сыворотка молочная. Технические условия".

Таблица 1

Характеристика органолептических показателей сыворотки

Наименование показателя	Характеристика сыворотки	
	Требования ГОСТ 53438-2009	Исследованный образец
Внешний вид и консистенция	Однородная жидкость. Допускается наличие белкового осадка	Однородная жидкость, без белкового осадка
Цвет	Бледно-зеленый	Бледно-зеленый
Вкус и запах	Свойственный молочной сыворотке, сладковатый	Свойственный молочной сыворотке, сладковатый

На основе данных, указанных в табл. 1, сделан вывод, что отобранный образец сыворотки, образующейся в процессе приготовления творога торговой марки "Ярушко" (ООО "Профессор Белов"), по органолептическим показателям (внешнему виду и консистенции, цвету, вкусу и запаху) соответствует требованиям ГОСТ 53438-2009.

В табл. 2 приведена характеристика физико-химических показателей образца сыворотки.

Таблица 2

Характеристика физико-химических показателей образца молочной сыворотки

Наименование показателя	Характеристика	
	Требования ГОСТ 53438-2009	Исследованный образец
Массовая доля сухих веществ, %, не менее	5,6	5,0
Кислотность, °Т, не более	70	59
Концентрация молочной кислоты, %	–	0,98

Из данных табл. 2 следует, что исследуемый образец сыворотки по уровню содержания сухих веществ не соответствует требованиям стандарта, кислотность не превышает нормы, установленные ГОСТ 53438-2009.

Сыворотка может иметь разный уровень содержания сухих веществ: не менее 5 %, что разрешено стандартом для использования в пищевых целях². Исходя из направления применения сыворотки в качестве растворителя, возникла необходимость ее предварительной подготовки с целью приведения содержания сухих веществ до уровня, обеспечивающего прозрачность. Из известных методов подготовки сыворотки можно применять физические, основанные на осаждении содержащихся в ней сухих веществ, например

² ГОСТ Р 53438-2009. Сыворотка молочная. Технические условия. М. : Стандартинформ, 2010. С. 7.

центрифугирование, химические методы осаждения с использованием кислот или щелочей, также возможен метод разбавления сыворотки водой.

В проведенных опытах по установлению растворимости хитозанов с различными молекулярными массами была использована сыворотка, уровень содержания сухих веществ в которой составляет не более 5 %.

В ходе исследования был изучен химический состав отобранной пробы сыворотки. При этом установлено, что сыворотка содержит воду (95 %), углеводы (3,77 %), белки (0,89 %), липиды (0,13 %), минеральные вещества (0,48 %).

Анализ данных химического состава указывал на то, что основными сухими веществами сыворотки являются углеводы на уровне порядка 4 % и сывороточные белки (альбумины и глобулины) в количестве не более 1 %.

Для растворения хитозана были использованы четыре образца с различными молекулярными массами, полученные разными способами из среднемолекулярного хитозана и хитина, выделенного из панцирьсодержащего сырья переработки речных раков.

В табл. 3 представлены физико-химические характеристики образцов хитозана, проверенных по их растворимости в молочной сыворотке.

Таблица 3

Физико-химическая характеристика образцов хитозанов, использованных при растворении в молочной сыворотке

Номер образца	Способ получения	Диаметр частиц, мм	Молекулярная масса, кДа	СДА, %
1	Кислотный гидролиз хитозана с Мм 60 кДа в 10%-й HCl при $t = 90-95$ °C продолжительностью 2 ч	1,0	27,8	83
2	Хитозан, полученный из образца с Мм 60 кДа, способом ферментативного гидролиза папаином (0,4 % к исходной массе) при $t = 37$ °C продолжительностью 9 ч	2,0	38,1	80
3	Ферментативный гидролиз хитозана с Мм 60 кДа папаином (0,7 % к исходной массе) при $t = 37$ °C продолжительностью 8 ч	2,0	28,5	87
4	Хитозан, полученный из хитина посредством измельчения, деацетилирования 45%-м раствором NaOH при $t = 90-95$ °C и ГМ 1:15 продолжительностью 5 ч, промывания до нейтральной реакции среды и последующей сушки до содержания остаточной влажности 10 %	2,0	48,7	85

Подготовленная сыворотка (бледно-зеленого цвета, без белкового осадка с содержанием сухих веществ 5 %, pH = 4,85) нагревалась до 60 °C. Для растворения хитозана гидромодуль подбирался исходя из уровня сыворотки, покрывающей поверхность образца, с последующим доливом ее по мере набухания образца хитозана (табл. 4).

Таблица 4

Выбор гидромодуля хитозан/сыворотка

Номер образца	Мм, кДа	ГМ (хитозан/сыворотка)	Концентрация хитозана в растворе сыворотки, %
1	27,8	1 / 100	1,025
2	38,1	1 / 120	0,8
3	28,5	1 / 140	0,72
4	48,7	1 / 140	0,73

Растворение проводилось при постоянной температуре 60 °C и непрерывном перемешивании. При этом установлен процесс растворимости образцов 3 и 4 продолжительностью 24 ч. Образец 2 растворялся в течение 48 ч. Образец 1 при указанных условиях не растворился.

В табл. 5 приведены характеристики хитозанов, растворившихся в молочной сыворотке.

Характеристики опытных образцов хитозана,
растворившихся в молочной сыворотке

№ п/п	Наименование показателя	Сертификат № 22-03 ТУ № 9289-058- -04689375-01	Хитозан, полученный способом	
			ферментативного гидролиза (Мм 28,5 кДа)	деацетилирования 45 %-м гидроксидом натрия (Мм 48 кДа)
1	Внешний вид	Порошок или чешуйки от белого до желтого цвета	Чешуйки кремового цвета	Порошок кремового цвета
2	Размер частиц, мкм, не более: – порошок – чешуйки	160 3 000	1 000–3 000	160
3	Динамическая вязкость раствора хитозана в творожной сыворотке, Па·с	–	0,016	0,331
4	Молекулярная масса, кДа	–	28,5	48,7
5	Степень деацетилирования, %	75	87	85

Концентрация раствора образца хитозана 3 (Мм 28,5 кДа) составила 0,72 %, рН = 4,85. Полученный раствор представлял собой однородную мутноватую жидкость серо-молочного цвета с запахом сыворотки (динамическая вязкость 0,016 Па·с). Хранившийся при температуре 10 °С раствор оставался стабильным.

Концентрация раствора образца хитозана 4 (Мм 48,7 кДа) в сыворотке составила 0,73 %, рН = 4,85. Полученный раствор – однородная мутная жидкость серо-молочного цвета с запахом сыворотки (динамическая вязкость 0,33 Па·с). В процессе хранения в растворе образовались однородные, распределенные по всему объему мельчайшие кристаллы, свидетельствующие о неполной растворимости образца. Масса нерастворимых частиц хитозана составила порядка 2 %.

Заключение

Исследована возможность использования молочной сыворотки (рН = 4,85, с содержанием сухих веществ не более 5 %, титруемая кислотность 59 °Т) в качестве растворителя хитозана, имеющего разные молекулярные массы (27,8; 28,5; 38,1; 48,7 кДа) и полученного разными способами.

Установлено, что обработка среднемолекулярного хитозана (Мм 60 кДа) ферментным препаратом папаином (0,7 %) позволяет снизить молекулярную массу до 28,5 кДа, обеспечивающую растворимость его в молочной сыворотке (рН = 4,85, ГМ 1 : 140) с образованием вязкого раствора, стойкого в процессе хранения при температуре окружающей среды.

При указанном способе растворения концентрация хитозана в растворе составляет 0,7–0,75 %.

Выявлено, что способ обработки и молекулярная масса среднемолекулярного хитозана влияют на растворимость хитозана в сыворотке и стойкость раствора при хранении.

Библиографический список

1. Боева Т. В., Мукатова М. Д., Киричко Н. А. Биостимулятор на основе низкомолекулярного хитозана из панциря раков для предпосевной обработки семян арбуза // Вестник АГТУ. Серия: Рыбное хозяйство. 2011. № 2. С. 133–136.
2. Храмов А. Г., Нестеренко П. Г. Технология продуктов из молочной сыворотки. М. : ДеЛипринт, 2004. 587 с.
3. Немцев С. В. Комплексная технология хитина и хитозана из панциря ракообразных. М. : ВНИРО, 2006. 133 с.

References

1. Boeva T. V., Mukatova M. D., Kirichko N. A. Biostimulator na osnove nizkomolekulyarnogo hitozana iz pantsiryra rakov dlya predposevnoy obrabotki semyan arbuza [Biostimulator on the basis of low-molecular chitosan taken from crayfish shell for presowing processing of water-melon seeds] // Vestnik AGTU. Seriya: Rybnoe Hozyaystvo. 2011. N 2. P. 133–136.
2. Hramtsov A. G., Nesterenko P. G. Tehnologiya produktov iz molochnoy syvorotki [Technology of whey products]. M. : DeLiprint, 2004. 587 p.
3. Nemtsev S. V. Kompleksnaya tehnologiya hitina i hitozana iz pantsiryra rakoobraznyih [Complex technology of chitin and chitosan from crustaceans]. M. : VNIRO, 2006. 133 p.

Сведения об авторах

Мукатова Марфуга Дюсембаевна – ФГБОУ ВПО "Астраханский государственный технический университет", инновационно-исследовательская лаборатория "Пищевая биотехнология и БАВ" управления науки АГТУ, д-р техн. наук, профессор кафедры "Технология товаров и товароведение"; e-mail: nilpt@mail.ru

Mukatova M. D. – FSEI HPE "Astrakhan State Technical University", Innovative Research Laboratory "Food Biotechnology and BAS", Dr of Tech. Sci., Professor of "Technology Products and Merchandising" Department; e-mail: nilpt@mail.ru

Зотова Наталия Юрьевна – ФГБОУ ВПО "Астраханский государственный технический университет", инновационно-исследовательская лаборатория "Пищевая биотехнология и БАВ" управления науки АГТУ, магистрант по направлению "Продукты питания животного происхождения"; e-mail: t6a6s6h6a6@mail.ru

Zotova N. Yu. – FSEI HPE "Astrakhan State Technical University", Innovative Research Laboratory "Food Biotechnology and BAS", "Food of Animal Origin" Master's Degree; e-mail: t6a6s6h6a6@mail.ru