

Интегративный подход к классификации молочной сыворотки*

Александр Геннадьевич Кручинин¹, канд. техн. наук, заведующий лабораторией

E-mail: a_kruchinin@vniimi.org

Елена Ивановна Мельникова², д-р техн. наук, профессор, профессор кафедры

Ирина Александровна Барковская¹, аспирант, младший научный сотрудник

¹Всероссийский научно-исследовательский институт молочной промышленности, г. Москва,

²Воронежский государственный университет инженерных технологий, г. Воронеж

В период с 2014 по 2020 г., на фоне переориентации российского рынка сыра и творога на импортозамещение, значительно увеличился объем производимой сыворотки. При этом уровень ее переработки на пищевые цели ограничен и находится на уровне 20–30 %. Несмотря на постоянный мониторинг и штрафные санкции со стороны государства, большая часть производимой сыворотки по-прежнему утилизируется в канализацию путем смешивания со сточными водами, что является нерациональным как с экологической, так и с экономической точки зрения. На сегодняшний день переходу к замкнутым циклам глубокой переработки сыворотки препятствуют ряд факторов, в том числе связанных с терминологией и стандартизацией вторичного молочного сырья. Проблемы стандартизации главным образом связаны с различными механизмами коагуляции белков молока и, в меньшей степени, другими технологическими факторами, в совокупности, обуславливающими формирование критериальных признаков молочной сыворотки. В связи с этим, цель работы заключалась в разработке системы классификации молочной сыворотки на основе интегративного подхода с учетом основных технологических аспектов ее производства. В качестве основы для систематизации были приняты научно обоснованные механизмы коагуляции белка (сычужная, кислотная, кислотно-сычужная, Термокислотная, термокальциевая), а также принцип микрофильтрации молочного сырья, применяемый при получении мицеллярного казеина. В качестве вторичного фактора был использован вид целевого продукта, характеризующего полученную сыворотку (подсырная, творожная, казеиновая и копреципитатная). В результате проведенных исследований, сформирован интегративный подход к классификации молочной сыворотки, который в перспективе позволит определять направления переработки молочной сыворотки в зависимости от ее характеристик и создавать новые модели замкнутого цикла глубокой переработки.

Ключевые слова: молочная сыворотка, коагуляция, идентификация, творог, сыр, казеин, копреципитат

Для цитирования: Интегративный подход к классификации молочной сыворотки / А. Г. Кручинин, Е. И. Мельникова, И. А. Барковская // Сыроделие и маслоделие. 2024. № 1. С. 93–98. <https://www.doi.org/10.21603/2073-4018-2024-1-7>

Введение

С момента ограничения импорта сельскохозяйственной продукции из стран Евросоюза, США, Канады, Австралии и пр. (постановление Правительства Российской Федерации от 7 августа 2014 г. № 778) и переориентации российского рынка сыра и творога на импортозамещение, структура рынка молочной сыворотки претерпела серьезные изменения¹.

Согласно аналитическим данным² [1] прирост рынка молочной сыворотки в период с 2014 по 2020 г. составил около 35,6 %, что в материальном выражении составляет 2,1 млн т. Кроме того, из-за несовершенства терминологического аппарата ТР ТС 033/2013 «О безопасности молока и молочной продукции», маркетинговые исследования зачастую не учитывают объем «сыворотки», производимой

в результате баромембранной обработки молочного сырья (как нативного, так и подсквашенного), а также в процессе производства молочных составных и молокосодержащих продуктов, выпускаемых по технологии сыра и творога, с частичной заменой (или без нее) молочного жира на растительный, с применением различного рода пищевых добавок и растительных белков. Только по теоретическим оценкам экспертов, объем такого рода побочных продуктов составляет более 1,5 млн т в год^{1,2}.

Проблема полного и рационального использования молочной сыворотки в пищевых целях является весьма актуальной и логически начинается с возможности ее применения внутри молочного производства. В мировом масштабе возврату в технологическую цепочку производства подвергается только около 50 % молочной сыворотки [2]. Лиде-

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-26-00220, <https://rscf.ru/project/24-26-00220>

¹Сводная статистика по производству сыра и творога (тонн), портал DairyNews. [Электронный ресурс].

URL: <https://www.dairynews.ru/company/country/russia/stat/>

²Кручинин, А. Г. К вопросу классификации вторичного молочного сырья / А. Г. Кручинин // Пищевые инновации и биотехнологии: Сборник тезисов X Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, Кемерово, 17 мая 2022 года / Под общей редакцией А. Ю. Просекова. Том 1. – Кемерово: Кемеровский государственный университет, 2022. – С. 258–260.

рами по промышленной переработке молочной сыворотки на пищевые цели являются США, Канада, Австралия и Новая Зеландия (уровень переработки около 90 %), а также страны Европейского Союза (уровень переработки около 60 %) [3]. По различным данным в Российской Федерации переработке на пищевые цели подвергается только 20–30 % всего объема молочной сыворотки, 70 % из которого идет на производство сухой сыворотки (в основном подсырной), не обладающей высокой маржинальностью^{3,4} [4]. В настоящее время традиционные модели обращения с молочной сывороткой включают частичную переработку на пищевые и кормовые цели, анаэробное сбраживание с акцентом на снижение биохимического потребления кислорода (БПК) и химического потребления кислорода (ХПК), захоронение на свалках. Однако несмотря на введенный мониторинг и штрафные санкции со стороны государства, большая часть производимой сыворотки по-прежнему утилизируется в канализацию путем смешивания со сточными водами. С позиции экологических норм управления пищевыми отходами и побочными продуктами, молочная сыворотка является сильнодействующим органическим загрязнителем (4 класс опасности) с высокими значениями БПК (40–60 г/л) и ХПК (50–80 г/л). Высокая органическая нагрузка молочной сыворотки в большей степени обусловлена высоким содержанием лактозы (более 90 % БПК₅ и ХПК) и в меньшей степени наличием белков, жира и пр. [5, 6, 7]. Сброс такого количества ценных молочных компонентов в канализацию неразумен и крайне убыточен как с экологической точки зрения, так и с экономической. Повышение персональной ответственности переработчиков молока за соблюдение экологических норм, вместе с интенсификацией и доступностью технологий глубокой переработки молочной сыворотки, в перспективе должно способствовать переходу к замкнутому циклу производства. Появление инновационных конкурентоспособных продуктов с высокой рентабельностью повысит ценность компонентов сыворотки, а соответственно, привлекательность ее переработки. Все это существенно снизит экологическую нагрузку на окружающую среду [8, 9, 10]. Однако на сегодняшний день эффективному использованию сыворотки для производства наукоемких продуктов питания все еще препятствуют многочисленные проблемы, в т. ч. связанные с термино-



Источник изображения: unsplash.com

логией и стандартизацией вторичного молочного сырья [11, 12]. Проблемы стандартизации главным образом связаны с различными механизмами коагуляции белков молока и в меньшей степени с другими технологическими факторами в совокупности, обуславливающими формирование органолептических и физико-химических показателей, а также варьирование белкового профиля молочных сывороток. Таким образом, целью данной работы являлась разработка системы классификации молочной сыворотки на основе интегративного подхода с учетом основных технологических аспектов ее производства. Данная классификация предложена в качестве наработки и расширения базы данных критериальных отличий молочных сывороток. В перспективе классификация позволит определить рациональность и экономическую обоснованность дальнейших направлений переработки сыворотки, а также сформировать критерии подлинности сырьевой базы.

Объекты и методы исследования

Объектом являлась научно-техническая литература и нормативные документы, связанные с классификацией молочной сыворотки. Поиск специализированных тематических публикаций и цитирований был выполнен с использованием электронных наукометрических баз Scopus, Elibrary и GoogleAcademy.

³Золоторева, М. С. О переработке молочной сыворотки и внедрении наилучших доступных технологий / М. С. Золоторева, [и др.] // Переработка молока. 2016. № 7. С. 17–19.

⁴У российской сыворотки большое будущее, портал DairyNews. [Электронный ресурс]. URL: https://www.dairynews.ru/news/u_rossijskoj_syvorotki_bolshoje_budushheje.html

Результаты и их обсуждение

Согласно основным понятиям ТР ТС 033/2013 «О безопасности молока и молочной продукции», молочная сыворотка – «побочный продукт переработки молока, полученный при производстве сыра (подсырная сыворотка), творога (творожная сыворотка) или казеина (казеиновая сыворотка)». В ГОСТ 34352-2017 «Сыворотка молочная – сырье. Технические условия» введена дополнительная кластеризация подсырной сыворотки на соленую и несоленую, где отличительным дескриптором является содержание массовой доли (м. д.) хлористого натрия. Также в ГОСТ 35005-2023 «Сыворотка молочная деминерализованная. Технические условия» введена дополнительная градация молочной сыворотки по уровню деминерализации. Таким образом, при формировании классификации молочной сыворотки за основу взят первоначальный продукт, от производства кото-

рого получено вторичное молочное сырье, что не в полной мере отражает потенциал современных технологий и не позволяет в достаточной степени определить критериальные отличия для дальнейшей глубокой переработки молочной сыворотки. По нашему мнению, одним из наиболее современных подходов к классификации молочной сыворотки является интегративный подход, заключающийся в двухэтапной кластеризации с четкими критериями отличия. За основу разработки классификации были приняты научные принципы коагуляции белка, используемые в молочной промышленности. Методом получения сыворотки могут быть: сычужная (RC), кислотная (AC), кислотно-сычужная (A/RC), термокислотная (TAC), термокальциевая (TCC) коагуляция, а также безкоагуляционный метод микрофльтрации молочного сырья, используемый при производстве мицеллярного казеина (MF). Вторичным

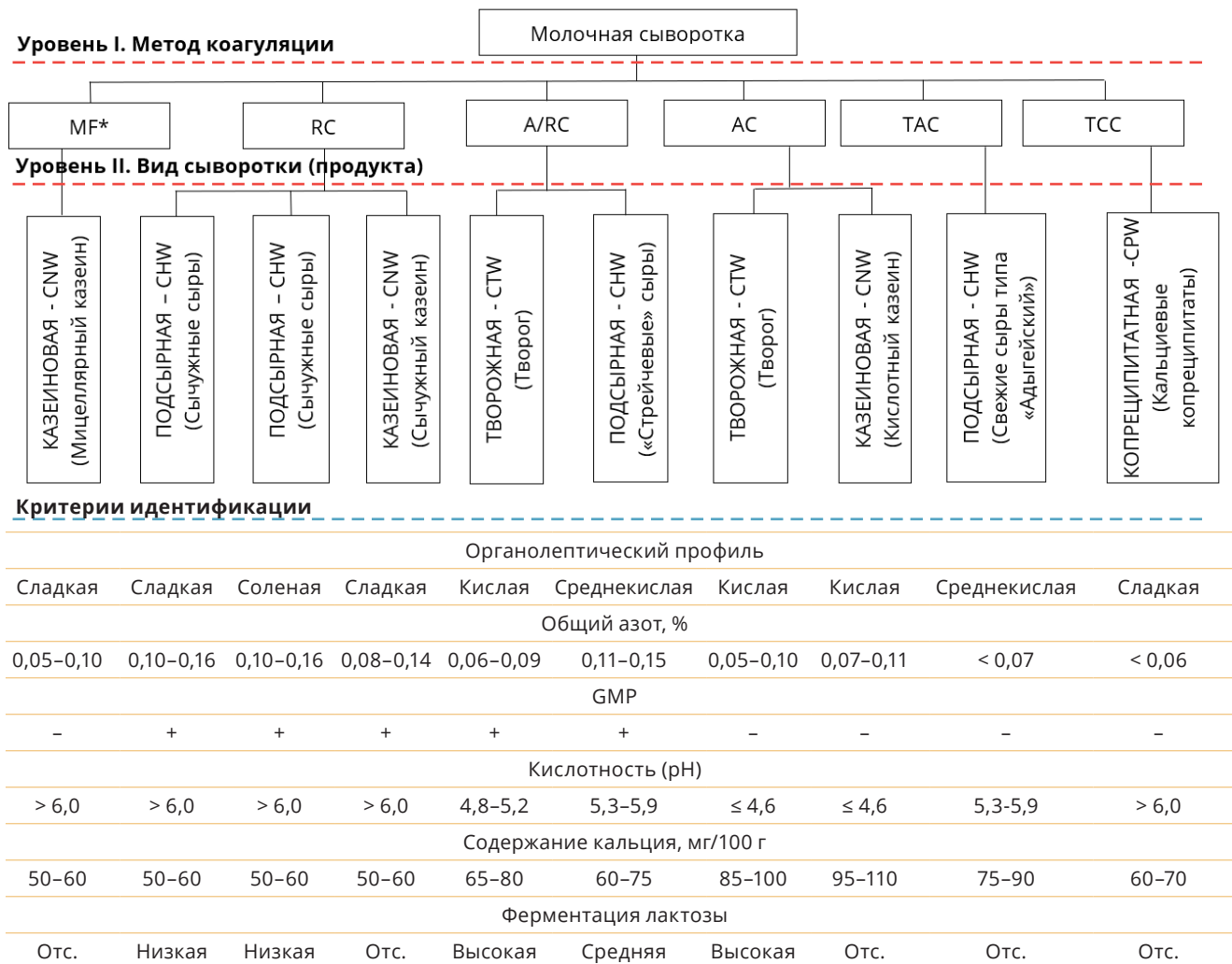


Рисунок 1. Классификация молочной сыворотки на основе интегративного подхода

фактором классификации являлся вид первичного продукта, характеризующего получаемую сыворотку. Так, сыворотка может быть подсырной, творожной, казеиновой, копреципитатной. В качестве критериев отличия были применены дескрипторы органолептического профиля, присутствия гликомакропептида, содержания общего азота и кальция, а также уровень ферментации лактозы. Разработанная классификация молочной сыворотки представлена на рисунке 1.

Согласно разработанной классификации, казеиновую сыворотку получают в результате микрофльтрации молока (MF) при производстве мицеллярного казеина без использования дестабилизирующих агентов. Идентификационными показателями данного вида сыворотки является сладкий молочный вкус, высокий уровень pH (сопоставимый с перерабатываемым сырьем), низкое содержание кальция и отсутствие ферментации лактозы. Кроме того, сывороточные белки, проходящие через селективную мембрану, не претерпевают конформационных изменений и не подвергаются ферментативному гидролизу в результате воздействия протеаз, в т. ч. продуцируемых заквасочными культурами.

Подсырную (сычужные сыры) и казеиновую (сычужный казеин) сыворотку получают в результате сычужной коагуляции белков молока, химизм которой заключается в направленном химозин-индуцированном гидролизе специфической пептидной связи (Phe¹⁰⁵-Met¹⁰⁶) в молекуле κ -казеина. Конечными продуктами гидролиза κ -казеина являются гидрофильный гликомакропептид, переходящий в сыворотку при обработке белкового сгустка, и гидрофобный пара- κ -казеин. Отщепление гликомакропептида снижает отрицательный заряд, уменьшает степень гидратации. Пара- κ -казеин теряет способность стабилизировать структуру казеиновых мицелл. Снижение отрицательного заряда мицелл казеина в совокупности с технологически обоснованным повышением концентрации кальция (внесение раствора CaCl₂) приводит к дестабилизации мицелл с последующим вовлечением в процесс коагуляции кальций-чувствительных фракций α S- и β -казеина. Дестабилизированные мицеллы казеина собираются в агрегаты, образуя сгусток, по мере уплотнения которого происходит отделение сыворотки. В зависимости от технологии посолки сыра, сыворотка, полученная при сычужной коагуляции белков молока, по уровню кислотности соответствует pH > 6,0 и по органолептическим показателям

характеризуется как сладкая либо соленая с низким уровнем ферментации лактозы или без него. В то же время идентификационным признаком данного вида сыворотки является повышенное содержание общего азота и подтвержденное присутствие гликомакропептида. В ряде Европейских стран и США данный идентификационный показатель широко используется в производственной практике для выявления фактов фальсификации питьевого молока подсырной сывороткой [13, 14].

Сыворотку (AC) получают в результате изoeлектрической коагуляции белков молока молочной кислотой, образующейся в результате метаболизма лактозы молочнокислыми микроорганизмами в процессе сквашивания (творожная сыворотка), либо при направленном снижении pH путем внесения органических и неорганических кислот (кислотный казеин). Вследствие воздействия кислоты ионы водорода (H⁺) подавляют диссоциацию карбоксильных и гидроксильных групп казеина, что приводит к снижению отрицательного заряда мицеллы казеина, а также к разрушению структуры казеинаткальцийфосфатного комплекса (отщепляется фосфат кальция и структурообразующий кальций). В результате этого достигается равенство положительных и отрицательных зарядов в изoeлектрической точке казеина (pH 4,6–4,7), а переход кальция в растворенное состояние дополнительно дестабилизирует казеиновые мицеллы. Таким образом, отличительными особенностями данного вида сыворотки являются органолептически ощутимый кислый вкус, низкий уровень pH и высокое содержание кальция, при среднем уровне общего азота [13].



Источник изображения: unplash.com

Особое место занимает сыворотка, полученная в результате смешанной кислотно-сычужной коагуляции белков молока. Химизм кислотно-сычужной коагуляции при производстве творога заключается, с одной стороны в химозин-индуцированном гидролизе *κ*-казеина до пара-*κ*-казеина (отщепление гликомакропептида смещает изоэлектрическую точку с pH 4,6 до 5,2), а с другой – понижением кислотности в процессе молочнокислого брожения до изоэлектрической точки. Творожная сыворотка (A/RC) имеет кислый органолептический профиль, pH на уровне 4,8–5,2, среднее содержание общего азота и кальция. Подсырная сыворотка кислотно-сычужной коагуляции белков молока является побочным продуктом производства технических и так называемых пиццерийных/стрейчевых сыров (Кальята, Моцарелла). При этом в производстве Моцареллы допускается прямое подкисление лимонной кислотой и подкисление молочной кислотой, образованной в результате метаболизма лактозы заквасочной микрофлорой. В зависимости от требуемых технологических свойств (образование сырных нитей), подкисление проводят либо до pH 5,7–5,9 (лимонная кислота либо ферментация) либо до pH 5,3–5,4 (только ферментация). Таким образом, подсырная сыворотка (A/RC) имеет среднекислый вкусовой профиль, средний уровень pH 5,3–5,9, высокий уровень общего азота, при среднем содержании кальция.

Сыворотку после термокислотной коагуляции белков молока получают в основном при производстве сыров, вырабатываемых по технологии Адыгейского сыра. В основе данной технологии заложен принцип коагуляции белков, заключающийся в подкислении молока при температуре 90–95 °С кислой молочной сывороткой либо лимонной кислотой. При высо-

котемпературном тепловом воздействии происходит частичная денатурация сывороточных белков и их адсорбция на поверхности мицелл казеина. Последующее снижение pH приводит к уменьшению заряда мицелл казеина и нарушению структуры казеинаткальциевого фосфатного комплекса (переход кальция в растворенное состояние). Совокупность двух факторов (температура и кислотность) оказывает положительное влияние на скорость дестабилизации мицелл казеина и повышается степень извлечения белка. Таким образом, сыворотка, полученная в результате термокальциевой коагуляции белков молока не содержит отщепленного гликомакропептида, характеризуется среднекислым вкусом, низким содержанием общего азота, уровнем pH 5,3–5,9 и средневысоким содержанием кальция.

Сыворотку путем термокальциевой коагуляции белков молока получают при производстве высоко- и среднекальциевых копреципитатов. В основу химизма термокальциевой коагуляции заложено влияние положительно заряженных ионов кальция (внесение раствора CaCl₂) на мицеллу казеина, приводящего к снижению общего отрицательного заряда, что в сочетании с высокой температурой обработки молочной смеси (90–95 °С) ускоряет процесс коагуляции и увеличивает степень использования белков за счет термоденатурации и образования комплексов сывороточных белков с *κ*-казеином на поверхности мицелл казеина. Данный вид сыворотки по органолептическим показателям относится к сладкой сыворотке и имеет следующие идентификационные показатели: низкое содержание общего азота, pH 5,3–5,9, среднее содержание кальция и не содержит отщепленного гликомакропептида.



Выводы

В результате проведенных исследований сформирован интегративный подход к классификации молочной сыворотки, с акцентом на механизмы коагуляции белков молока и получаемые при этом целевые продукты. За основу идентификационных критериев, позволяющих достоверно охарактеризовать каждый вид сыворотки выбраны органолептические показатели (вкус,

активная кислотность (рН), общий азот, присутствие гликомакропептида, степень ферментации лактозы и содержание кальция. В практическом аспекте предложенная классификация молочной сыворотки, позволит определить дальнейшие направления и повысить эффективность ее переработки, что в перспективе приведет к созданию новых экономически обоснованных моделей замкнутого цикла глубокой переработки. ■

Integral Approach to Whey Classification

Alexander G. Kruchinin¹, Elena I. Melnikova², Irina A. Barkovskaya¹

¹All-Russian Dairy Research Institute, Moscow,

²Voronezh State University of Engineering Technologies, Voronezh

In 2014-2020, the Russian cheese and cottage-cheese market turned to import substitution, which boosted the volume of whey production. However, whey processing for food purposes remains as low as 20-30%. Despite the constant state control and penalties, most dairy plants prefer to dump whey in the sewage system, where it mixes with wastewater, which is environmentally and economically irrational. The factors that prevent the dairy industry from transitioning to complete cycles of whey deep processing include the lack of unified terminology and standardization of secondary dairy raw materials. Mechanisms of dairy protein coagulation are different, which leads to numerous standardization issues. Other technological factors also contribute to the differences in criteria approaches. This article introduces a new whey classification system based on an integrative approach that takes into account the main technological aspects of whey production. It relies on scientifically substantiated mechanisms of protein coagulation, i.e., rennet, acid, acid-cheese, thermo-acid, and thermo-calcium, as well as on the principle of microfiltration of dairy raw materials in obtaining micellar casein. As a secondary factor, the research involved curd, casein, and coprecipitate whey. The resulting integrative approach to whey classification will make it possible to perform whey processing depending on whey properties, as well as to create new models of complete deep processing cycle.

Key words: whey, coagulation, identification, cottage cheese, cheese, casein, coprecipitate

Список литературы

1. Кручинин, А. Г. Современное состояние рынка вторичных сырьевых ресурсов молочной промышленности / А. Г. Кручинин [и др.] // Ползуновский вестник. 2022. № 4-1. С. 140-148. <https://doi.org/10.25712/ASTU.2072-8921.2022.04.018>; <https://elibrary.ru/uhsmmdd>
2. Zandona, E. Whey utilization: Sustainable uses and environmental Approach / E. Zandona, M. Blažič, A. Režek Jambrak // Food Technology and Biotechnology. 2021. V. 59. № 2. P. 147-161. <https://doi.org/10.17113%2Fftb.59.02.21.6968>
3. Macwan, S. R. Whey and its utilization / S. R. Macwan [et al.] // International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences. 2016. V. 5. № 8. P. 134-155. <http://doi.org/10.20546/ijemas.2016.508.016>
4. Подгорнова, Н. М. Повышение эффективности мембранного выделения белков из молочной сыворотки для продуктов питания / Н. М. Подгорнова, С. М. Петров // Молочнохозяйственный вестник. 2021. № 2(42). С. 132-141. https://doi.org/10.52231/2225-4269_2021_2_132; <https://elibrary.ru/vueghs>
5. Жукова, Н. В. Отечественный и мировой опыт в развитии рынка сыров и сырных продуктов / Н. В. Жукова [и др.] // Экономические науки. 2019. № 180. С. 39-45. <https://doi.org/10.14451/1.180.39>; <https://elibrary.ru/jqrjif>
6. Das, M. Supply chain of bioethanol production from whey: A review / M. Das, A. Raychaudhuri, S. K. Ghosh // Procedia Environmental Sciences. 2016. V. 35. P. 833-846. <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2016.07.100>
7. Chatzipaschali, A. A. Biotechnological utilization with a focus on anaerobic treatment of cheese whey: current status and prospects / A. A. Chatzipaschali, A. G. Stamatis // Energies. 2012. V. 5. № 9. P. 3492-3525. <http://doi.org/10.3390/en5093492>
8. Lappa, I. K. Cheese whey processing: integrated biorefinery concepts and emerging food applications / I. K. Lappa [et al.] // Foods. 2019. V. 8. № 8. P. 347. <https://doi.org/10.3390/foods8080347>
9. Popa, V. I. Biomass as renewable raw material to obtain bioproducts of high-tech value / V. I. Popa. – Elsevier, 2018. – P. 1-37.
10. Yadav, J. S. S. Cheese whey: A potential resource to transform into bioprotein, functional/nutritional proteins and bioactive peptides / J. S. S. Yadav [et al.] // Biotechnology advances. 2015. V. 33. № 6. P. 756-774. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2015.07.002>
11. Amaro, T. M. M. M. Prospects for the use of whey for polyhydroxyalkanoate (PHA) production / T. M. M. M. Amaro [et al.] // Frontiers in Microbiology. – 2019. – V. 10. – P. 992.
12. Khrantsov, A. G. Membrane purification of secondary milk raw materials: intensification of processes / A. G. Khrantsov [et al.] // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, Krasnoyarsk, 18-20 ноября 2020 года / Krasnoyarsk Science and Technology City Hall. Vol. 677. – Krasnoyarsk, Russian Federation: IOP Publishing Ltd, 2021. – P. 32060. <http://dx.doi.org/10.1088/1755-1315/677/3/032060>
13. Кручинин, А. Г. Влияние фракционного состава казеина на технологические свойства сырого молока / А. Г. Кручинин, А. В. Бигаева, Х. Х. Гильманов // Актуальные вопросы молочной промышленности, межотраслевые технологии и системы управления качеством: сборник научных трудов. 2020. т. 1. С. 292-297. <https://doi.org/10.37442/978-5-6043854-1-8-2020-1-292-297>; <https://elibrary.ru/zdtxttd>
14. Кручинин, А. Г. Молекулярно-генетические модификации к-казеина / А. Г. Кручинин [и др.] // Известия высших учебных заведений. Пищевая технология. 2020. № 4 (376). С. 12-16. <https://doi.org/10.26297/0579-3009.2020.4.3>; <https://elibrary.ru/oasdqj>