

Технологические процессы и оборудование

УДК 664.97; 66.081.63

DOI: 10.14529/food170305

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ АМИНОКИСЛОТ ТВОРОЖНОЙ СЫВОРОТКИ НА КЕРАМИЧЕСКИХ МЕМБРАНАХ

В.А. Лазарев, С.Л. Тихонов, Н.В. Тихонова

Уральский государственный экономический университет, г. Екатеринбург, Россия

Проведено исследование процесса концентрирования аминокислот свежей творожной сыворотки производства Крестьянского (фермерского) хозяйства Аникьева А.В. (г. Полевской Свердловской области) методом ультрафильтрации на лабораторной (пилотной) установке, включающей модуль с цилиндрическими керамическими мембранами на основе диоксида титана анатазной модификации в количестве 14 элементов, с нанесенным селективным слоем α -оксида алюминия с размерами пор 0,01 мкм, общей площадью мембран 3,34 м², производства ООО «НПО «Керамикфильтр» (г. Москва). Предварительно установлен химический состав творожной сыворотки до концентрирования, содержание белка на уровне 1 %, лактозы – 4,3 %, жира – 0,5 %, минеральных веществ – 0,7 %. В процессе ультрафильтрации на керамических мембранах белок сконцентрировался в 9,8 раза, при этом массовая доля белка в растворе составила 0,18 %, в осадке – 0,72 %. Средняя селективность мембран КУФЭ-19 (0,01) по белкам творожной сыворотки на уровне 97 %. В исходном растворе сыворотке содержалось 176,67 мг/л, после концентрирования – 279 мг/л, что выше на 58 %. Часть аминокислот, перешедшая в осадок, в расчете не учитывалась. Наибольшую массовую долю в исходном растворе творожной сыворотки составляют: глютаминовая (57,01 мг/л) и аспаргиновая (19,26 мг/л) аминокислоты, лизин (25,16 мг/л), пролин (10,02 мг/л), таурин (9,13 мг/л). Установлено, что наибольшую массовую долю в концентрате сывороточных белков в конечном растворе составляют аспаргиновая (24,19 мг/л) и глютаминовая (65,34 мг/л) аминокислоты, значительно увеличилось количество лизина (с 25,16 до 71,59 мг/л), цистина (с 0,12 до 2,11 мг/л) и глицина (с 0,73 до 8,99 мг/л). Определены коэффициенты концентрирования аминокислот на мембранах КУФЭ (0,01). Установлено, что коэффициент концентрирования цистина ($M_r = 240,3$ кДа) равен 18, глицина ($M_r = 75,1$ кДа) – 12, тирозина ($M_r = 181,2$ кДа) – 0,35, и треонина ($M_r = 119,1$ кДа) – 0,55.

Ключевые слова: молочная промышленность, мембранные методы, ультрафильтрация, керамические мембраны, творожная сыворотка, аминокислоты.

По статистическим данным, более 80 % населения Российской Федерации потребляют творог и сыр, в процессе производства которых образуется вторичное сырье – молочная сыворотка¹. На сегодняшний день в некоторых областях России существует дефицит сырого молока [1], что свидетельствует о целесообразности создания новых белкосодержащих продуктов питания на основе вторичного молочного сырья. Инновационный подход в переработке вторичных сырьевых ресурсов и создание на их основе новых молочных продуктов способствуют технической и технологической модернизации отрасли сельского хозяйства [2].

¹ Электронная газета «Российская газета». [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://rg.ru/2015/09/01/syr.html>. – Российская газета. (Дата обращения 19.01.2017).

По статистике предприятиями перерабатывается не более 30 % молочной сыворотки, остальные 70 % не находят применения в производственном цикле [3]. Это связано с высокими затратами на переработку и низким уровнем технической модернизации отрасли. Известно, что сыворотка содержит в своем составе ценные для организма человека компоненты. К их числу относятся белок, лактоза, жир, различные минеральные вещества и витамины.

Белок молочной сыворотки, состоящий из β -лактоглобулина, α -лактальбумина и сывороточного альбумина содержит все незаменимые аминокислоты. Существуют различные способы сгущения вторичного молочного сырья. К традиционным относят тепловые методы: в результате высокого температурного воздействия компоненты сыворотки теряют

нативные свойства. Такие методы предполагают высокие затраты электроэнергии и подготовку сырья перед обработкой (обезжиривание и отделение твердой фазы). Целесообразнее сгущать творожную сыворотку посредством мембранной технологии. Температурное воздействие при таком концентрировании остается в пределах значения температуры окружающей среды – 25 °С, поэтому ценные компоненты творожной сыворотки остаются в нативном состоянии, а затраты электроэнергии сокращаются [4]. Литературный анализ показывает, что сыворотку рациональнее концентрировать методом ультрафильтрации (УФ), в процессе которой эффективнее всего концентрируются высокомолекулярные компоненты аминокислоты [5–8]. Их селективное извлечение и концентрирование мембранными методами и явилось предметом приведенного исследования.

Исходя из вышеизложенного, целью исследований является исследование процесса и выявление закономерностей концентрирования аминокислот творожной сыворотки мембранными методами.

Материалы и методы

В производственных условиях работа осуществлялась на лабораторной (пилотной) установке, включающей модуль с цилиндрическими керамическими мембранами на основе диоксида титана анатазной модификации в количестве 14 штук, с нанесенным селективным слоем α -оксида алюминия с размерами пор 0,01 мкм, общей площадью мембран 3,34 м² производства ООО «НПО «Керамик-фильтр» (г. Москва). На стадии ультрафильтрации применены керамические мембраны отечественного производства КУФЭ-19 (0,01). Серия мембран марки КУФЭ (0,01) в сравнении с полимерными мембранами имеет ряд преимуществ:

- высокая износостойкость, химическая и термическая стойкость;
- длительный срок эксплуатации (3–5 лет);
- возможность разделять молочную сыворотку без предварительной подготовки (без осветления раствора) [4, 6–8].

Объекты исследования: свежая творожная сыворотка производства Крестьянского (фермерского) хозяйства Аникьева А.В. (г. Полевской Свердловской области).

При выполнении работы использованы общепринятые, стандартные и оригинальные методы исследования. Содержание белка оп-

ределяли методом Къельдаля; массовую долю жира – кислотным методом Гербера; массовую долю микроэлементов минеральных веществ – атомно-абсорбционной спектрофотометрии на приборе U-2900 Hitachi; массовую долю лактозы – методом Лоренса [9], аминокислотный состав молочной сыворотки – на аминокислотном анализаторе ААА 339 Микротехна, н.п. ПРАГА 4.

Результаты и обсуждение

Подачу сыворотки в ультрафильтрационный модуль пилотной установки осуществляли из творожной ванны. Назначение ультрафильтрационного модуля – разделение молочной сыворотки путем ультрафильтрации на белковый концентрат и пермеат, представляющий собой лактозно-солевой водный раствор. В процессе ультрафильтрационного разделения получен конечный продукт – концентрат сывороточных белков (КСБ), раствор сливочной структуры, белого цвета с содержанием сухих растворенных веществ в количестве 17 % и пермеат, представляющий собой прозрачный раствор со слабым по окраске желто-зеленым цветом. Содержание основных компонентов в творожной сыворотке до и после ультрафильтрационного концентрирования представлено в табл. 1 и 2.

Анализ табл. 1 и 2, показывает, что после ультрафильтрации творожной сыворотки на керамических мембранах КУФЭ-19 (0,01) общий белок сконцентрировался в 9,8 раза, при этом селективность мембран по белку составила 97 %, в некоторых случаях достигая 98–99 %. Ввиду особенностей работы аминокислотного анализатора ААА 339 Микротехна, н.п. ПРАГА 4 анализу подвергалась только та часть аминокислот, которая находилась в растворенном виде. Осадок белкового концентрата творожной сыворотки на содержание аминокислот в данном исследовании не анализировался.

Результаты анализа аминокислотного состава белкового раствора исходной и концентрированной творожной сыворотки представлены в табл. 3.

Общее количество аминокислот без учета триптофана в исходной творожной сыворотке составляет 176,67 мг/л, после концентрирования – 279 мг/л, что на 58 % выше.

Как показали результаты анализа аминокислот, наибольшую массовую долю в исходном растворе творожной сыворотки составляют: глутаминовая (57,01 мг/л) и аспаргиновая (19,26 мг/л) аминокислоты, лизин (25,16 мг/л), пролин (10,02 мг/л), таурин (9,13 мг/л).

Таблица 1
Среднее содержание основных компонентов в творожной сыворотке К(Ф)Х Аникьева А.В.,
г. Полевской

Параметры		Содержание веществ, %
Белок	раствор	0,18 ± 0,02
	осадок	0,72 ± 0,12
Лактоза		4,3 ± 0,02
Жир		0,4 ± 0,05
Минеральные вещества		0,7 ± 0,05
Сухие вещества		6,3 ± 0,22

Таблица 2
Состав творожной сыворотки производства К(Ф)Х Аникьева, г. Полевской после
ультрафильтрационного концентрирования

Параметры	Сыворотка творожная, %	
	концентрат	пермеат
Белок общий	8,45 ± 0,12	следы
Лактоза	4,27 ± 0,02	4,25 ± 0,02
Жир	3,30 ± 0,05	не обнаруж.
Минеральные вещества	0,70 ± 0,05	0,65 ± 0,05
Сухие вещества	16,72 ± 0,22	4,91 ± 0,22

Таблица 3
Содержание аминокислот в исходной и концентрированной творожной сыворотке К(Ф)Х Аникьева,
г. Полевской

Наименование аминокислоты	Количество вещества, мг/л		Коэффициент концентрирования	Массовая доля, %	кДа
	до	после			
Аланин	3,86	7,95	2,06	4,2	89,1
Аргинин	7,78	7,90	1	2,13	174,2
Аспаргиновая	19,26	24,19	1,26	8,61	132,1
Валин	6,29	10,37	1,65	4,16	117,1
Гистидин	6,68	5,59	0,84	1,7	155,2
Глицин	0,73	8,99	12,3	5,63	75,1
Глутаминовая	57,01	65,34	1,14	21,02	147,1
Изолейцин	2,84	6,23	2,19	2,23	131,2
Лейцин	4,43	9,57	2,16	3,43	131,2
Лизин	25,16	71,59	2,84	23,02	146,2
Метионин	0,39	0,36	1	0,12	149,2
Пролин	10,02	24,54	2,44	10,02	115,1
Серин	7,12	9,51	1,33	4,25	105,1
Таурин	9,13	8,37	0,9	3,14	125,2
Тирозин	2,81	0,99	0,35	0,26	181,2
Треонин	0,73	0,40	0,55	0,16	119,1
Фенилаланин	4,20	1,66	0,39	0,47	165,2
Цистин	0,12	2,11	17,58	0,41	240,3
Цистеиновая	6,91	11,73	1,69	4,55	
Цитруллин	1,20	1,81	1,5	0,49	175,2
ВСЕГО	176,67	279,2	1,58	100	

По результатам ультрафильтрации творожной сыворотки производства К(Ф)Х Аникьева А.В., г. Полевской рассчитаны коэффициенты концентрирования аминокислот на мембранах КУФЭ (0,01). Установлено, что наибольшую массовую долю в концентрате сывороточных белков в конечном растворе составляют аспаргиновая (24,19 мг/л) и глутаминовая (65,34 мг/л) аминокислоты, значительно увеличилось количество лизина (с 25,16 до 71,59 мг/л), цистина (с 0,12 до 2,11 мг/л) и глицина (с 0,73 до 8,99 мг/л). Возможно, полученные результаты объясняются реакциями превращения аминокислот. Например, предшественниками глутаминовой кислоты являются пролин и гистидин [10], в связи с превращениями последних массовая доля глутаминовой кислоты достаточно велика. Цистеиновая аминокислота – промежуточный продукт окисления цист(е)ина [11], возможно, что цистеин окислился полностью и часть его перешла в цистеиновую кислоту, а часть образовала цистин. Коэффициент концентрирования цистина ($M_r = 240,3$ кДа) равен 18, глицина ($M_r = 75,1$ кДа) – 12, тирозина ($M_r = 181,2$ кДа) – 0,35, и треонина ($M_r = 119,1$ кДа) – 0,55.

Причиной отличия коэффициента концентрирования аминокислот, на наш взгляд, может служить различная молекулярная масса аминокислот и изменение конформации молекул в зависимости от условий: давления, температуры, гидродинамических условий в потоке. Немаловажным фактором при концентрировании аминокислот на мембранах КУФЭ (0,01) является наличие связанных аминокислот, за счет чего их молекулярная масса и размер молекул отличаются от аминокислот в свободной форме.

На основании полученных данных мембрану КУФЭ-19(0,01) можно рекомендовать для концентрирования лизина, цистина, глицина и таурина.

При подборе определенных типов и марок мембран, а также гидродинамических и температурных условий возможно достигнуть более высоких значений коэффициента концентрирования аминокислот. Представляется интересным выявление закономерностей концентрирования и разработка способов селективного извлечения незаменимых аминокислот, содержащихся в молочной сыворотке.

Литература

1. Крапчина, Л.Н. Инновации в производстве молочной продукции – основа конкурентоспособности отечественных предприятий / Л.Н. Крапчина, Л.Г. Котова // Продовольственная политика и безопасность. – 2015. – Т. 2, № 2. – С. 59–76.
2. Инновационные подходы в технологии молочных продуктов на основе эффектов кавитации / О.Н. Красуля, И.Ю. Потороко, О.В. Кочубей-Литвиненко, А.К. Мухаметдинова // Вестник ЮУрГУ. Серия «Пищевые и биотехнологии». – 2015. – Т. 3, № 2. – С. 55–63.
3. Концентрирование аминокислот молочной сыворотки баромембранными методами / В.А. Лазарев, В.А. Тимкин, Г.Б. Пищиков, О.А. Мазина // Аграрный вестник Урала. – 2016. – № 1 (143). – С. 33–36.
4. Studies on the separation of proteins and lactose from casein whey by cross-flow ultrafiltration / A. Nath, S. Chakrabortya, C. Bhattacharjee, R. Chowdhury // Desalination and Water Treatment. – 2015. – V. 54. – P. 481–501.
5. Маркелова, В.В. Разработка технологий пробиотических продуктов из молочной сыворотки, ферментированной экзополисахарид-продуцирующими штаммами *L. Acidophilus*: автореф. дис. ... канд. техн. наук / В.В. Маркелова. СПб., 2013. – С. 3.
6. Гараева, С.Н. Аминокислоты в живом организме / С.Н. Гараева, Г.В. Редкозубова, Г.В. Постолати. – Кишинев, 2009. – С. 68–87.
7. Arunkumar, A. Negatively charged tangential flow ultrafiltration membranes for whey protein concentration / A. Arunkumar, M.R. Etzel // Journal of Membrane Science. – 2015. – V. 475. – P. 340–348.
8. Baldasso, C. Concentration and purification of whey proteins by ultrafiltration / C. Baldasso, T.C. Barros, I.C. Tessaro // Desalination. – 2011. – V. 278. – P. 381–386.
9. Методы исследования молока и молочных продуктов / под общ. ред. А.М. Шальгиной. – М.: Колос, 2000. – 368 с.
10. Плешков, Б.П. Биохимия сельскохозяйственных растений / Б.П. Плешков; под ред. д-ра хим. наук, акад. ВАСХНИЛ В.М. Ключковского. – М.: Колос, 1965. – С. 257.
11. Дэвени, Т. Аминокислоты, пептиды и белки / Т. Дэвени, Я. Гергей; пер. с англ. к.м.н. А.Н. Маца; под ред. и с предисл. д.б.н. Р.С. Незлина. – М.: Мир, 1976. – С. 33–35.

Лазарев Владимир Александрович, доцент кафедры пищевой инженерии, кандидат технических наук, Уральский государственный экономический университет (г. Екатеринбург), lazarev.eka@gmail.com

Тихонов Сергей Леонидович. Заведующий кафедрой пищевой инженерии, Уральский государственный экономический университет (г. Екатеринбург), tihonov75@bk.ru

Тихонова Наталья Валерьевна. Профессор кафедры пищевой инженерии, Уральский государственный экономический университет (г. Екатеринбург), tihonov75@bk.ru

Поступила в редакцию 12 мая 2017 г.

DOI: 10.14529/food170305

CONCENTRATION OF AMINO ACIDS OF COTTAGE CHEESE WHEY ON CERAMIC MEMBRANES

V.A. Lazarev, S.L. Tikhonov, N.V. Tikhonova

Ural State University of Economics, Yekaterinburg, Russian Federation

Research of the process of concentration of amino acids of fresh cottage cheese whey produced by the Peasant (farm) holding of Anikyev A.V. (Polevskoy city of the Sverdlovsk region) is conducted by the method of ultrafiltration on a laboratory (pilot) machine which includes a module with cylinder ceramic membranes on the basis of titanium dioxide of anatase modification in the number of 14 elements, with an applied selective layer of aluminium α -oxide with pores sized 0,01 μm , and total area of membranes sized 3,34 m^2 , produced by the RPE "Ceramicfilter" Co. Ltd. (Moscow). Chemical composition of the cottage cheese whey is determined preliminary, before the concentration: the content of protein is at the level of 1 %, lactose – 4,3 %, fat – 0,5 %, mineral matters – 0,7 %. In the process of ultrafiltration on ceramic membranes, protein got concentrated in 9,8 times, at that weight fraction of protein in the solution amounted 0,18 %, in sediment – 0,72 %. Average selective ability of CUFE (Ceramic Ultrafiltration Filtering Element) membranes – 19 on proteins of cottage cheese whey is at the level of 97 %. Initial solution of the whey contained 176,67 mg/l, after the concentration – 279 mg/l, which is 58 % higher. A part of amino acids transferred to sediment was not considered during calculations. The largest weight fraction in the initial solution compose: glutamic (57,07 mg/l) and asparagine (19,26 mg/l) amino acids, lysine (25,16 mg/l), proline (10,02 mg/l), taurine (9,13 mg/l). It is stated that the largest weight fraction in a concentrate of whey proteins in the end solution compose asparagine (24,19 mg/l) and glutamic (65,34 mg/l) amino acids; significantly increases the amount of lysine (from 25,16 to 71,59 mg/l), cystine (from 0,12 to 2,11 mg/l) and glycine (from 0,73 to 8,99 mg/l). Coefficients of amino acids' concentration on CUFE membranes (0,01) are determined. It is stated that the coefficient of concentration of cystine ($M_r = 240.3$ kDa) equals 18, glycine ($M_r = 75.1$ kDa) – 12, tyrosine ($M_r = 181.2$ kDa) – 0,35, and threonine ($M_r = 119.1$ kDa) – 0,55.

Keywords: dairy industry, membrane methods, ultrafiltration, ceramic membranes, cottage cheese whey, amino acids.

References

1. Krapchina L.N., Kotova L.G. [Innovations in dairy products manufacture – the basis of competitiveness of domestic enterprises]. *Prodovol'stvennaya politika i bezopasnost'* [Food policy and security], 2015, vol. 2, no. 2, pp. 59–76. (in Russ.)
2. Krasulya O.N., Potoroko I.Y., Kotchubey-Litvinenko O., Muhametdinova A.K. Innovative Approaches in dairy technology based on cavitation effects. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Food and Biotechnology*, 2015, vol. 3, no. 2, pp. 55–63. (in Russ.)

3. Markelova V.V. *Razrabotka tekhnologiy probioticheskikh produktov iz molochnoy syvorotki, fermentirovannoy ekzopolisakharid-produtsiryuyushchimi shtammami L.Acidophilus* [Development of technologies of probiotic products out of milk whey fermented by exopolysakharide-producing L. Acidophilus strains]. Abstract for obtaining a degree of Candidate of Engineering Sciences. St. Petersburg, 2013, p. 3.
4. Lazarev V.A., Timkin V.A., Pishchikov G.B., Mazina O.A. [Concentrating of milk whey's amino acids by the baro-membrane methods]. *Agrarnyy vestnik Urala* [Agrarian Bulletin of the Urals], 2016, no. 1 (143), pp. 33–36. (in Russ.)
5. Garaeva S.N., Redkozubova G.V., Postolati G.V. *Aminokisloty v zhivom organizme* [Amino acids in a living organism]. Kishinev, 2009, pp. 68–87.
6. Arunkumar A., Etzel M.R. Negatively charged tangential flow ultrafiltration membranes for whey protein concentration. *Journal of Membrane Science*, 2015, vol. 475, pp. 340–348. DOI: 10.1016/j.memsci.2014.10.049
7. Nath A., Chakrabortya S., Bhattacharjee C., Chowdhury R. Studies on the separation of proteins and lactose from casein whey by cross-flow ultrafiltration // *Desalination and Water Treatment*, 2015, vol. 54, pp. 481–501. DOI: 10.1080/19443994.2014.888685
8. Baldasso C., Barros T.C., Tessaro I.C. Concentration and purification of whey proteins by ultrafiltration. *Desalination*, 2011, vol. 278, pp. 381–386. DOI: 10.1016/j.desal.2011.05.055
9. Shalygina A.M. (Ed.) *Metody issledovaniya moloka i molochnykh produktov* [Methods of researching milk and dairy products]. Moscow, 2000. 368 p.
10. Pleshkov B.P. *Biokhimiya sel'skokhozyaystvennykh rasteniy* [Biochemistry of agricultural plants]. Moscow, Kolos Publ., 1965, p. 257.
11. Deveni T., Gersey Ya. *Aminokisloty, peptidy i belki* [Amino acids, peptides and proteins]. Translated from English by Cand.Med.Sc. A.N. Matsa. Edited by and with a preface of Dr.Sc. (Biology) R.S. Nezlin. Moscow, Mir Publ., 1976, pp. 33–35.

Vladimir A. Lazarev, Associate Professor of the Department of Food Engineering, Candidate of Sciences (Engineering), Ural State University of Economics (Yekaterinburg), lazarev.eka@gmail.com

Sergey L. Tikhonov, Head of the Department of Food Engineering, Ural State University of Economics (Yekaterinburg), tihonov75@bk.ru

Natalia V. Tikhonova, Professor of the Department of Food Engineering, Ural State University of Economics (Yekaterinburg), tihonov75@bk.ru

Received 12 May 2017

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Концентрирование аминокислот творожной сы­воротки на керамических мембранах / В.А. Лазарев, С.Л. Тихонов, Н.В. Тихонова // Вестник ЮУрГУ. Се­рия «Пищевые и биотехнологии». – 2017. – Т. 5, № 3. – С. 39–44. DOI: 10.14529/food170305

FOR CITATION

Lazarev V.A., Tikhonov S.L., Tikhonova N.V. Con­centration of Amino Acids of Cottage Cheese whey on Ceramic Membranes. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Food and Biotechnology*, 2017, vol. 5, no. 3, pp. 39–44. (in Russ.) DOI: 10.14529/food170305