5. Abizov E.A. Razrabotka tekhnologii sushki kory oblepikhi krushinovidnoi i lokha uzkolistnogo–istochnikov alkaloidov gruppy indola [Development of technology for drying bark of sea buckthorn and Elaeagnus angustifolia, source alkaloids of group indole]. *Trudy IV Rossiiskoi nauchno-prakticheskoi konferentsii «Aktual'nye problemy innovatsii s netraditsionnymi prirodnymi resursami i sozdaniia funktsional'nykh produktov»* [Proc. of the IV of the Russian scientific and practical conference «Actual Problems of Innovations with Nonconventional Natural Resources and Creations of Functional Products»], Moscow, 2007, 76 p.

6. Bakhmutian N. V. *Інтенсифікація процесу сушіння фруктово-ягідної сировини в завислому шарі*. Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук [Intensification of process of drying of fruit and berry raw materials in the weighed layer. Cand. tech. sci. autoabstract diss.], Odessa, 2007. 24 p.

7. Grishin M.A., Bakhmutian N.V. Matematicheskoe modelirovanie sushki v kipiashchem sloe [Mathematical modeling of drying in a boiling layer]. *Trudy IV mezhdunarodnoi konferentsii «Problemy promyshlennoi teplotekhniki»* [Proc. of the IV International Conference «Problems of Industrial Heat Engineering»], Kiev, 2005, pp. 208-209.

8. Jangam S.V., Law C.L., Mujumdar A.S. *Drying of Foods, Vegetables and Fruits. Vol. 1.* Singapore, 2010. 146 p.

Дополнительная информация / Additional Information

Мякинникова, Е.И. Использование электрофизических и газожидкостных технологий для сушки плодового сырья / Е.И. Мякинникова, Г.И. Касьянов // Техника и технология пищевых производств. – 2015. – Т. 37. – № 2. – С. 48–53.

Myakinnikova E.I., Kasyanov G.I. Application of electrophysical and gas-liquid technologies for drying of fruit raw material. *Food Processing: Techniques and Technology*, 2015, vol. 37, no. 2, pp. 48–53. (In Russ.)

Мякинникова Елена Исааковна
канд. техн. наук, докторант кафедры технологии мясных и рыбных продуктов, ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный технологический университет», 350072, Россия, г. Краснодар, ул. Московская, 2, тел.: +7 (861) 255-99-07, e-mail: elenamyakinnikova@mail.ru

Касьянов Геннадий Иванович
д-р техн. наук, профессор, заведующий кафедрой технологии мясных и рыбных продуктов, ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный технологический университет», 350072, Россия, г. Краснодар, ул. Московская, 2, тел.: +7 (861) 255-99-07, e-mail: kasyanov@kubstu.ru

Elena I. Myakinnikova
Cand. Tech. Sci., Doctoral Student of the Department of Meat and Fish Products Technology, Kuban State University of Technology, 2, Moskovskaya Str. Krasnodar, 350072, Russia, phone: +7 (861) 255-99-07, e-mail: elenamyakinnikova@mail.ru

Gennadiy I. Kasyanov
Dr. Sci. (Eng.), Professor, Head of the Department of Meat and Fish Products Technology, Kuban State University of Technology, 2, Moskovskaya Str. Krasnodar, 350072, Russia, phone: +7 (861) 255-99-07, e-mail: kasyanov@kubstu.ru

УДК 637.073:532.135

ЗАВИСИМОСТЬ ВЯЗКОУПРУГИХ СВОЙСТВ СЫЧУЖНЫХ ГЕЛЕЙ ОТ КОНЦЕНТРАЦИЙ МОЛОЧНОГО ЖИРА И СУХИХ ВЕЩЕСТВ

А.М. Осинцев*, В.И. Брагинский, Д.С. Бабурчин, В.В. Рынк

ФГБОУ ВО «Кемеровский технологический институт пищевой промышленности (университет)», 650056, Россия, г. Кемерово, б-р Строителей, 47

**e-mail: osintsev@kemtipp.ru*

Дата поступления в редакцию: 21.04.2015
Дата принятия в печать: 24.04.2015

С технологической точки зрения исследование коагуляции молока, содержащего близкое к естественному количество жира, является актуальной задачей. В данной работе проведено теоретическое и экспериментальное исследование процесса флокуляции и гелеобразования в восстановленном модельном молоке, содержащем различное количество казеина (2,5 и 5 % по массе) и жира (0, 2,5 и 5 % по массе). Экспериментальное исследование вязкоупругих свойств формирующихся сгустков проводилось с помощью динамического реометра собственной конструкции, отличающегося возвратно-поступательным перемещением кюветы относительно неподвижного зонда. Разработана упрощенная кинетическая модель процесса формирования сгустка. Флокуляционная стадия этого процесса описывается как рост фрактальных агрегатов размерностью D = 2,22. В этом случае средний размер агрегатов растет быстрее, чем расстояние между ними, и, если исходная концентрация мицелл казеина достаточна, система достигает стадии перколяции, т.е. образования сплошной среды – геля. Далее происходит упрочнение сгустка за счет образования дополнительных связей. На основе сформулированной модели объяснено наличие минимальной концентрации мицелл для гелеобразования. Предложено возможное объяснение пропорциональности модуля упругости и модуля потерь для сетки геля. Установлено, что уменьшение концентрации мицелл ведет к снижению числа дополнительных связей в единице объема на стадии формирования сгустка и пропорциональному снижению его прочности. Например, при любой концентрации жира прочность сгустка, в котором исходная концентрация мицелл вдвое

больше, примерно в два раза выше. Увеличение концентрации жира также ведет к увеличению прочности сгустка как за счет уменьшения доступного для мицелл объема, так и за счет увеличения жесткости казеиновых цепочек, связанного с уменьшением их длины. Кроме того, покрытые белковыми молекулами поверхности жировых шариков могут, по-видимому, становиться затравочными центрами для хлопьеобразования и образования дополнительных связей в сгустке, повышая тем самым скорости этих процессов.

Коагуляция молока, кинетическая модель, фрактальные агрегаты, перколяция, вязкоупругость.

Введение

Хорошо известно, что процесс свертывания молока представляет собой одну из важнейших стадий производства многих молочных продуктов. Этот процесс представляет собой коагуляцию казеина и может быть вызван различными факторами. В молочной промышленности используются в основном кислотный и сычужный способы коагуляции. В частности, для производства сыров важен процесс сычужного свертывания молока, вызванный молокосвертывающими ферментами.

Молоко представляет собой очень сложную систему, состоящую, грубо говоря, из трех основных подсистем: молочной сыворотки, представляющей собой раствор сывороточных белков, различных солей и лактозы в воде; коллоидного раствора казеиновых мицелл в сыворотке; эмульсии жировых шариков, взвешенных в коллоидном растворе казеина.

Сложность системы зачастую вынуждает исследователей искать пути ее упрощения, например, рассматривать особенности коагуляции мицелл казеина на модели обезжиренного молока [1–4]. Однако ясно, что с технологической точки зрения исследование коагуляции молока, содержащего близкое к естественному количество жира, является более актуальной задачей. Некоторые вопросы взаимодействия системы казеиновых мицелл и жировых шариков рассматриваются в работах [5–8].

Целью данной работы является теоретическое и экспериментальное исследование кинетики образования сычужных сгустков и определение их вязкоупругих свойств в процессе формирования при различных соотношениях казеина и жира в молоке.

Объект и методы исследования

Объектом исследований являлось восстановленное обезжиренное молоко, в которое добавлялось необходимое количество нормализованных 20 % сливок до получения требуемой жирности.

Для получения обезжиренного молока с объемной долей мицелл, равной 10 %, 100 г сухого обезжиренного молока, содержащего примерно 25 г казеина, растворялось в 900 мл дистиллированной воды и тщательно перемешивалось. Молоко с объемной долей мицелл 5 % получалось растворением 50 г сухого обезжиренного молока в 950 мл дистиллированной воды. Здесь учтено, что массовая доля казеина в молоке 2,5 % соответствует примерно его 10 % объемной доле из-за высокой степени гидратации казеиновых мицелл [9].

Для получения восстановленного молока жирностью 2,5 % в 875 мл обезжиренного молока вносилось 125 мл сливок. Молоко жирностью 5 % получалось смешиванием 750 мл обезжиренного молока с 250 мл сливок.

В полученное восстановленное молоко добавлялось 4 см^3 10 % раствора хлорида кальция, после чего оно выдерживалось 12 часов при температуре (6±2) ºС.

Для сычужного свертывания использовался химозин в виде ферментного препарата CHY-MAX®. Для приготовления раствора 0,1 г ферментного препарата в виде порошка растворялся в 100 см^3 дистиллированной воды. Свертывание всех образцов осуществлялось при (30±1) ºС добавлением 15 мл раствора ферментного препарата к 500 мл восстановленного молока.

Свертывание производилось в кювете устройства собственной конструкции под условным названием «Формограф», предназначенного для измерения вязкоупругих свойств пищевых продуктов. Конструкция устройства ранее описана в статье [10]. Принцип его работы заключается в измерении механического напряжения, возникающего на неподвижном зонде, когда относительно него линейно по гармоническому закону перемещается измерительная ячейка, наполненная исследуемым веществом. Все измерения дублировались, после чего результаты усреднялись.

Моделирование процесса гелеобразования в молоке осуществлялось стандартными математическими методами с численным решением полученных обыкновенных дифференциальных уравнений методом Рунге-Кутты четвертого порядка.

Результаты и выводы

Зависимость продолжительности первичной стадии от концентраций белка и жира в молоке можно описать в рамках концепции ферментативного протеолиза (гидролиза) к-казеина на поверхности мицелл. Считается, что скорость данной реакции хорошо описывается кинетикой первого порядка [11]:

$$\frac{\partial C(t)}{\partial t} = -k \cdot C(t), \qquad (1)$$

где $C(t)$ – число нерасщепленных молекул к-казеина на поверхности мицелл ($C(0) = C_0$), а k –константа скорости протеолиза, зависящая от концентраций молекул фермента [E] и мицелл казеина [M]. В достаточно широком пределе этих концентраций можно считать, что

$$k = k_0 \frac{[E]}{[E_0]} \left(\frac{[M_0]}{[M]} \right)^{\zeta},$$

где $[E_0]$ и $[M_0]$ – значения [E] и [M] при свертывании молока, содержание белка в котором близко к натуральному, стандартным количеством фермента, а $\zeta \approx 1/3$ [10].

Явная стадия коагуляции молока начинается, когда степень протеолиза к-казеина, определяемая в соответствии с уравнением (1) следующим выражением:

$$\varepsilon = \frac{C_0 - C(t)}{C_0} = 1 - e^{-kt}, \qquad (2)$$

достигает величины примерно 80–90 %. Будем для определенности считать, что значение ε = 0,8 определяет продолжительность первичной стадии коагуляции t_1.

Для простоты учтем влияние концентрации жира в молоке на константу скорости протеолиза чисто стерически, то есть будем считать, что увеличение концентрации жира приводит к уменьшению доступного мицеллам казеина и молекулам фермента объема. Доля доступного объема в этом случае равна $1 - \varphi_{fat}$, где φ_{fat} – объемная доля жира в молоке. Следовательно:

$$k = k_0 \frac{[E]}{[E_0]} \left(\frac{[M_0]}{[M]} \right)^{\varsigma} \frac{1}{(1-\varphi_{fat})^{1-\varsigma}}. \qquad (3)$$

Как видно из последнего выражения, увеличение жирности молока ведет к некоторому сокращению продолжительности первичной стадии коагуляции, в то время как увеличение концентрации белка в молоке увеличивает ее продолжительность.

Первичная стадия в соответствии с (2) завершается к моменту времени

$$t_1 = \frac{1}{k} \ln \frac{1}{1-0,8} \approx \frac{1,61}{k}. \qquad (4)$$

Для описания процесса явной коагуляции попытаемся построить упрощенную кинетическую модель образования структуры молочного сгустка, достаточно адекватно, на наш взгляд, учитывающую основные особенности процесса.

На этапе флокуляции рост конгломератов можно описать в рамках модели фрактальных кластеров [12–16]. Согласно этой модели средняя плотность кластера ρ уменьшается по мере увеличения его характерного размера r по степенному закону вида [17]:

$$\rho = \frac{const}{r^{\alpha}}.$$

Масса такого кластера увеличивается не пропорционально его объему (или кубу размеров в случае трехмерного пространства), а несколько медленнее:

$$m = const \frac{r^3}{r^{\alpha}} = const \cdot r^D.$$

При этом величина D = 3 – α называется фрактальной размерностью кластера.

Если кластер радиусом r_N образуется из N одинаковых частиц размером r_0 и плотностью ρ_0, то его средняя плотность может быть представлена в виде:

$$\rho = \rho_0 \left(\frac{r_0}{r_N} \right)^{\alpha}. \qquad (5)$$

При таком определении зависимость размера кластера от среднего числа частиц в нем будет выражаться следующим образом:

$$r_N = r_0 N^{1/D}. \qquad (6)$$

Рост кластеров в системе может быть прекращен либо при достижении частицами максимального размера, либо при достижении условия перколяции, когда диаметр кластеров достигает значения среднего расстояния между ними. В первом случае возникает коагуляционная структура флокуляционного типа с возможностью последующей седиментации флокул, а во втором – вязкоупругая, гелеподобная структура. Оба типа структур могут наблюдаться при коагуляции растворов казеиновых мицелл, причем флокуляционная наблюдается при низкой концентрации мицелл (либо при неполной активации мицелл на стадии первичной коагуляции).

Среднее расстояние между центрами кластеров обратно пропорционально корню кубическому из их концентрации $\Delta = n_c^{-1/3}$. При условии, что концентрация кластеров обратно пропорциональна числу частиц в них $n_c = n_0/N$, где n_0 – исходная концентрация казеиновых мицелл, получим следующее выражение для расстояния между кластерами:

$$\Delta_N = \Delta_0 N^{1/3}, \qquad (7)$$

где $\Delta = n_c^{-1/3}$ – среднее расстояние между мицеллами в исходном молоке.

Сравнение выражений (6) и (7) показывает, что рост размеров кластеров происходит быстрее, чем рост расстояния между ними (так как D < 3). Это означает, что система либо достигнет перколяционного предела и превратится в гель, либо образует один очень рыхлый кластер, взвешенный в сыворотке, при недостаточном количестве мицелл.

Однако в реальных условиях рост кластеров ограничен. Вероятность обратного процесса распада кластеров обычно увеличивается с увеличением числа частиц в кластере и соответствующим уменьшением концентрации частиц, окружающих кластер. Таким образом, существует некоторый предельный размер кластера r_m. Этот размер определяется равновесием процессов интеграции и дезинтеграции кластера, и его нахождение представляет собой отдельную задачу. В данной работе мы не будем ее решать, а лишь постулируем существование определенного значения данной величины. Различные исследователи оценивают значение r_m по характерным размерам неоднородностей структуры казеиновых гелей величиной примерно 1–5 мкм [12, 13, 16]. Мы далее для определенности будем считать, что r_m = 3 мкм. Тогда максимальное число частиц в кластере согласно (6):

$$N_m = \left(\frac{r_m}{r_0} \right)^D. \qquad (8)$$

Считая, что условие перколяции безусловно выполняется при $\Delta_p = 2r_p$, из (6) и (7) получим необходимое для него число частиц в кластере:

$$N_P = \left(\frac{\Delta_0}{2r_0}\right)^{\frac{3D}{\alpha}}. \quad (9)$$

Очевидно, что образование гелеподобной структуры в нашей модели возможно, если $N_P \le N_m$. Это условие определяет минимально возможную для гелеобразования исходную концентрацию мицелл казеина в молоке:

$$n_{\min} = \frac{1}{8} r_0^{-D} r_m^{-\alpha}. \quad (10)$$

Оценка показывает, что при фрактальной размерности кластера D = 2,22 для мицелл со средним размером около 115 нм их минимальная концентрация, необходимая для гелеобразования, составляет примерно 5·10–8 моль/дм3, что в пять раз меньше средней концентрации мицелл в обычном коровьем молоке (2,5·10–7 моль/дм3 [11]).

Ясно, что при протекании процесса флокуляции в молоке в любой момент времени присутствуют казеиновые кластеры различных размеров. Однако мы для простоты будем следить только за ростом кластера некоторого «среднего» размера, состоящего к моменту времени t из N(t) частиц. Если такое «усреднение» адекватно, то можно надеяться на приемлемость нашего подхода для описания экспериментальных данных. Рост кластера будем описывать простой кинетикой, основанной на предположении о пропорциональности скорости роста числу свободных частиц в зоне контакта с кластером:

$$\frac{dN(t)}{dt} = \theta \cdot 4\pi r_N^2 \delta \cdot n(t), \quad (11)$$

где θ – вероятность «прилипания» свободной частицы к кластеру в единицу времени, а $n(t)$ – концентрация свободных частиц в контактном слое толщиной δ вблизи кластера радиусом r_N (6) ($N(t_1) = 1$, $t \ge t_1$).

Так как выше была принята модель фиксированного максимального размера кластера, в выражении (11) отсутствует слагаемое, описывающее его распад. Концентрацию кластеров в такой модели будем считать постоянной и равной $n_c = n_0/N_m$. Тогда

$$n(t) = n_0\left(1 - \frac{N(t)}{N_m}\right). \quad (12)$$

Условие (12) обеспечивает прекращение роста кластера после достижения им максимального размера. Однако, как уже отмечалось, рост кластеров может прекратиться и при образовании пространственной сетки, если $N_P < N_m$. Для ограничения роста кластера после достижения условия перколяции будем считать вероятность «прилипания» свободной частицы к кластеру в единицу времени ступенчатой функцией следующего вида:

$$\theta = \theta(N) = \begin{cases} \theta_0, & N < N_P \\ 0, & N \ge N_P \end{cases}. \quad (13)$$

Чтобы учесть жирность молока снова, как и при описании первичной стадии, воспользуемся простой моделью исключенного объема. В этом случае исходная концентрация мицелл в молоке должна быть заменена приведенной концентрацией $n_0^{(\mathrm{mod})}$, учитывающей, что часть объема занята жировыми шариками:

$$n_0^{(\mathrm{mod})} = \frac{n_0}{1 - \varphi_{\mathrm{fat}}}. \quad (14)$$

Объединяя выражения (6), (11)–(14), получим следующую модель кинетики роста «усредненного» кластера:

$$\frac{dN(t)}{dt} = \theta(N) \cdot 4\pi r_0^2 N^{2/D} \delta \frac{n_0}{1 - \varphi_{\mathrm{fat}}}\left(1 - \frac{N(t)}{N_m}\right). \quad (15)$$

Если после завершения роста фрактальных агрегатов к моменту времени t_P в молоке остается достаточное количество несвязанных мицелл:

$$\left(1 - \frac{N(t_P)}{N_m} > 0\right),$$

то начинается процесс упрочнения сгустка, который мы будем связывать с кинетикой образования дополнительных связей между кластерами. Разумно предположить, что скорость образования таких связей должна быть тем выше, чем больше свободных (подвижных) мицелл осталось после образования сетки. Будем также считать, что каждая свободная частица способна образовать одну дополнительную связь. Пусть ν – число дополнительных связей в единице объема, тогда в рамках нашей модели:

$$\nu(t) = n(t_P) - n(t), \quad \frac{dn(t)}{dt} = -\kappa \cdot n(t), \quad (16)$$

где κ – константа скорости образования дополнительных связей. Решение системы (16) для промежутка времени $t \ge t_P$:

$$\nu(t) = n(t_P)\left(1 - \exp(-\kappa(t - t_P))\right) =$$
$$= \frac{n_0}{1 - \varphi_{\mathrm{fat}}}\left(1 - \frac{N(t_P)}{N_m}\right)\left(1 - \exp(-\kappa(t - t_P))\right). \quad (17)$$

Динамические реологические характеристики свертываемого молока и формирующегося геля могут быть описаны в рамках изложенной выше модели следующим образом. На этапах первичной стадии коагуляции и флокуляции сопротивление движению зонда в молоке является чисто вязким. При этом коэффициент вязкости зависит от объемной доли белковых частиц и жировых шариков [9]

$$\eta = \eta_0\left(1 + A_{\mathrm{prot}}\varphi_{\mathrm{prot}} + B_{\mathrm{prot}}\varphi_{\mathrm{prot}}^2 + A_{\mathrm{fat}}\varphi_{\mathrm{fat}} + B_{\mathrm{fatl}}\varphi_{\mathrm{fat}}^2\right),$$

где η_0 – вязкость молочной сыворотки, φ – объемные доли частиц, а A и B – модельные коэффициенты. Например, для коллоидного раствора, содержащего невзаимодействующие твердые сферические частицы, A ≈ 2,5, а B ≈ 5,9 [9]. Объемная доля белковых частиц определяется объемом конгломератов:

$$\varphi_{\text{prot}} = \frac{4}{3}\pi r_N^3 n_c = \frac{4}{3}\pi r_0^3 n_0 N^{\frac{\alpha}{D}} = \varphi_0 N^{\frac{\alpha}{D}},$$

где φ_0 – объемная доля казеиновых мицелл в молоке. В последнем выражении принято, что $n_c = n_0/N$, N = 1 при $t \le t_1$, и, кроме того, не учитывается небольшое изменение объема мицелл в течение первичной стадии коагуляции.

После возникновения сетки геля свободное течение становится практически невозможным, так как жидкость оказывается «запертой» в ячейках сетки. В этом случае основной механизм диссипации энергии (за счет вязкого трения) при движении зонда, на наш взгляд, связан с перетеканием жидкости между соседними ячейками. Для этого необходимо совершить работу по «расширению» канала против сил упругости связей. Так как после перетекания силы упругости восстанавливают ячейку, а энергия жидкости не изменяется, работа сил трения равна по абсолютному значению работе сил упругости. Это означает, что при данном режиме «течения» безвозвратные потери энергии на деформацию сетки пропорциональны работе сил упругости.

Для описания упругих свойств сетки воспользуемся простой моделью, в которой модуль упругости полимерной сетки определяется числом связей между цепями, приходящимся на единицу объема [18]. В нашем приближении сила упругости, действующая на зонд, совершающий вынужденные гармонические колебания в исследуемом молоке с амплитудой x_m и частотой π, равна:

$$F_{\text{elast}} = C_{\text{elast}} x_m \sin \omega t \ , \qquad (18)$$

где $C_{\text{elast}} = C_1\nu$ – коэффициент упругости среды, зависящий от формы зонда и связанный с упругими свойствами сетки, определяемыми числом дополнительных связей в единичном объеме геля. При моделировании экспериментальных зависимостей учитывалась также дополнительная упругость геля за счет того, что жировые шарики являются терминальными точками для упругих белковых цепочек, уменьшая тем самым их длину и повышая жесткость. Для простоты считалось, что дополнительная жесткость обратно пропорциональна среднему расстоянию между жировыми шариками, т.е. пропорциональна корню кубическому из объемной доли жировых шариков $C_1 = C_{01}(1+\varphi_{\text{oil}}^{1/3})$. Упругая составляющая силы в соответствии с законом Гука пропорциональна смещению, и, следовательно, ее колебания совпадают по фазе с колебаниями зонда.

Составляющая силы, связанная с вязким трением (т.е. с диссипацией энергии колебаний), в данном приближении выглядит следующим образом:

$$F_{\text{lost}} = C_{\text{lost}} x_m \cos \omega t \ , \qquad (19)$$

где

$$C_{\text{lost}} = L\omega\eta_0\left(1 + A_{\text{prot}}\varphi_{\text{prot}} + B_{\text{prot}}\varphi_{\text{prot}}^2 + A_{\text{fat}}\varphi_{\text{fat}} + B_{\text{fat}}\varphi_{\text{fat}}^2 + C_2\nu\right),$$

где L – «характерный размер» зонда. Как видно, вязкая составляющая силы опережает смещение зонда по фазе на $\pi/2$.

Полная сила, действующая на зонд, очевидно, также изменяется с циклической частотой ω, но сдвинута по фазе на величину δ:

$$F = F_m \sin(\omega t + \delta), \qquad (20)$$

где $F_m = \sqrt{F_{\text{elast}}^2 + F_{\text{lost}}^2}$,

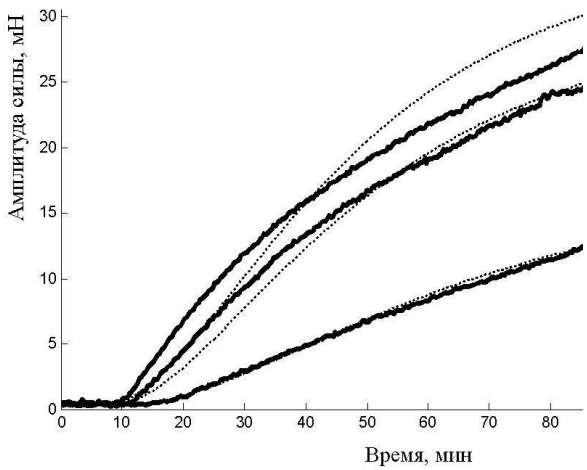
а tgδ равен:

$$\text{tg}\delta = \frac{C_{\text{lost}}}{C_{\text{elast}}} = \frac{L\omega\eta_0\left(1 + A_{\text{prot}}\varphi_{\text{prot}} + B_{\text{prot}}\varphi_{\text{prot}}^2 + A_{\text{fat}}\varphi_{\text{fat}} + B_{\text{fat}}\varphi_{\text{fat}}^2 + C_2\nu\right)}{C_1\nu}.$$

Как видно, коэффициенты C_{elast} и C_{lost} аналогичны модулям упругости и потерь для сдвиговой динамической реологии. Их отношение также определяет тангенс угла потерь который на этапе формирования геля должен стремиться к некоторому постоянному значению:

$$\frac{L\omega\eta_0 C_2}{C_1}.$$

На рис. 1 представлены экспериментальные зависимости амплитуды результирующей силы F_m от времени, в процессе свертывания молока, а также их аппроксимация в рамках описанной выше модели.



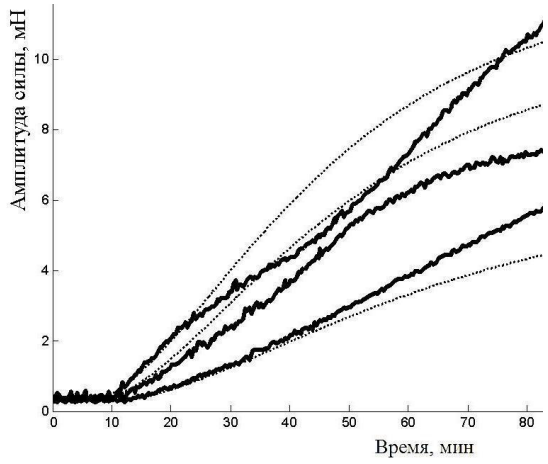
Сплошные линии – результат эксперимента; пунктир – расчетные данные

Рис. 1. Зависимость амплитуды полной вязкоупругой силы, действующей на зонд от времени с момента внесения сычужного фермента в молоко. Массовая концентрация сухих веществ в молоке 10 %. Массовая концентрация жира: 1 – 0 %; 2 – 2,5 %; 3 – 5 %

Можно отметить хорошее качественное и вполне удовлетворительное количественное соответствие модели и эксперимента при использовании следующего набора значений основных параметров модели: $k_0 = 0{,}18$ мин$^{-1}$; $D = 2{,}22$; $r_0 = 5{,}75\cdot10^{-2}$ мкм; $\delta = r_0$;

θ_0 =6,0 мин$^{-1}$; κ = 2,5·10^{-2} мин$^{-1}$; $A_{prot} = A_{fat} = 0$; B_{prot} = 0,1; B_{fat} = 1; C_1 = 0,05 мкм^3·Н/мм; C_2 = 0,01 мкм^3; L = 0,55 мм; x_m = 0,4 мм; w = 1,26 с$^{-1}$.

Зависимости, представленные на рис. 2, получены при тех же параметрах, что и на рис. 1, однако при вдвое меньшей массовой доле сухих веществ (и, соответственно, мицелл казеина). Несмотря на то что количественное соответствие в этом случае заметно хуже, чем в предыдущем, качественное – вполне удовлетворительно.



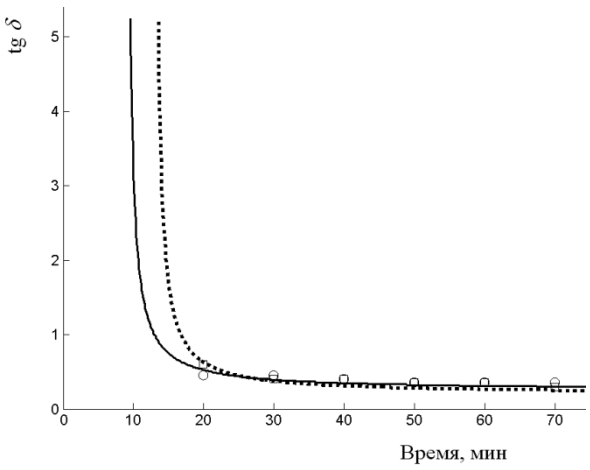
Сплошные линии – результат эксперимента; пунктир – расчетные данные

Рис. 2. Зависимость амплитуды полной вязкоупругой силы, действующей на зонд от времени с момента внесения сычужного фермента в молоко. Массовая концентрация сухих веществ в молоке 5 %. Массовая доля жира: 1 – 0 %; 2 – 2,5 %; 3 – 5 %

Как и следует из описанной выше модели, уменьшение концентрации мицелл ведет к снижению числа дополнительных связей в единице объема на стадии формирования сгустка и пропорциональному снижению его прочности. Действительно, сравнение соответствующих кривых на двух рисунках показывает, что для любой концентрации жира прочность сгустка, в котором исходная концентрация мицелл вдвое больше, примерно в два раза выше.

Увеличение концентрации жира, в свою очередь, ведет как к уменьшению доступного для мицелл (и молекул фермента) объема, так и к увеличению жесткости цепочек из-за уменьшения их длины. В результате, как видно из обоих рисунков, повышение жирности молока несколько сокращает продолжительность первичной стадии коагуляции и одновременно заметно повышает прочность формирующегося сгустка.

На рис. 3 показаны результаты моделирования экспериментальных данных для тангенса угла потерь в молочном сгустке. Как уже отмечалось при обсуждении выражения (20), значение tg δ слабо меняется в процессе формирования сгустка, что происходит из-за особого механизма вязкого трения при перемещении зонда. Похожие результаты были получены и другими экспериментаторами (см., например, [5]).



Точки – результат эксперимента; линии – аппроксимация (20)

Рис. 3. Зависимость тангенса угла потерь от времени с момента внесения сычужного фермента в молоко. Массовая концентрация сухих веществ в молоке 10%. Массовая доля жира: 0 % – квадратный маркер, пунктирная линия; 2,5 % – круглый маркер, сплошная линия.

Отметим, что для достижения удовлетворительного совпадения экспериментальных и модельных результатов пришлось не только ввести дополнительный множитель к упругой постоянной C1, описывающий повышение жесткости сетки геля при наличии жировых шариков (как отмечено в комментарии к формуле (18)), но и ввести аналогичные множители (1+ $\varphi_{fat}^{1/3}$) для кинетических констант k_0, θ_0 и κ.

Таким образом, роль жировых шариков не сводится к простому уменьшению доступного для мицелл казеина и молекул фермента объема. По-видимому, покрытые белковыми молекулами поверхности жировых шариков могут становиться затравочными центрами для хлопьеобразования и образования дополнительных связей в сгустке, повышая тем самым скорости этих процессов. Аналогичный механизм влияния жировых шариков на упругие свойства сгустка описан, например, в работе [6, 7]. Несколько менее понятна роль жировых шариков в дополнительном ускорении первичной стадии коагуляции. Этот вопрос требует дополнительного изучения. К сожалению, в данной модели невозможно оценить и роль размеров жировых шариков в описанных процессах.

В заключение можно сделать вывод о том, что проведенные экспериментальные исследования кинетики образования сычужных молочных сгустков и их реологических свойств при различных концентрациях молочных белков и молочного жира позволили изучить ряд закономерностей свертывания необезжиренного молока. В свою очередь, моделирование процесса свертывания на основе простых кинетических моделей прояснило механизм этих закономерностей и позволило объяснить ряд особенностей коагуляции молочного казеина в присутствии молочного жира.

Список литературы

1. Effects of mineral salts and calcium chelating agents on the gelation of renneted skim milk / P. Udabage, I.R. McKinnon, M.A. Augustin // Journal of Dairy Science. – 2001. – Vol. 84. – P. 1569–1575.
2. Tuinier, R. Stability of casein micelles in milk / R. Tuinier, C.G. de Kruif // Journal of Chemical Physics. – 2002. – Vol. 117. – P. 1290–1295.
3. Effect of insoluble calcium concentration on rennet coagulation properties of milk / J. Choi, D.S. Horne, J.A. Lucey // Journal of Dairy Science. – 2007. – Vol. 90. – P. 2612–2623.
4. A phenomenological model of milk coagulation / A.M. Osintsev, E.S. Gromov, V.I. Braginsky // Foods and Raw Materials. – 2013. – Vol. 1(1). – P. 11–18.
5. Everett, D.W. Dynamic rheology of renneted milk gels containing fat globules stabilized with different surfactants / D.W. Everett, N.F. Olson // Journal of Dairy Science. – 2000. – Vol. 83. – P. 1203–1209.
6. The impact of the concentration of casein micelles and whey protein-stabilized fat globules on the rennet-induced gelation of milk / Z. Gaygadzhiev, M. Corredig, M. Alexander // Colloids Surf B Biointerfaces. – 2009. – Vol. 68. – P. 154–162.
7. Rennet-induced aggregation of milk containing homogenized fat globules. Effect of interacting and non-interacting fat globules observed using diffusing wave spectroscopy / M. Corredig, G. Titapiccolo, Z. Gaygadzhiev, M. Alexander // International Dairy Journal. – 2011. – Vol. 21. – P. 679–684.
8. Interactive effects of milk fat globule and casein micelle size on the renneting properties of milk / A. Logan, L. Day, A. Pin et al. // Food and Bioprocess Technology. – 2014. – Vol. 7. – P. 3175–3185.
9. de Kruif, C.G. Casein micelle structure, functions and interactions, in: Fox P.F. and McSweeney P.L.H. (Eds.), Advanced Dairy Chemistry: Proteins / C.G. de Kruif, C. Holt, // Kluwer Academic/Plenum Publishers. – 2003. – Vol.1. – P. 233–276.
10. Динамический формограф для реологических исследований в пищевой промышленности / А.М. Осинцев, В.И. Брагинский, Д.С. Бабурчин, А.Н. Пирогов // Техника и технология пищевых производств. – 2014. – № 2. – С. 20–24.
11. Осинцев, А.М. Исследование механизма протеолитической стадии энзиматической коагуляции молочного казеина / А.М. Осинцев, K.B. Qvist // Коллоидный журнал. – 2004. – № 2. – С. 223–227.
12. Bremer, L.G.B. Theoretical and experimental study of the fractal nature of the structure of casein gels / L.G.B. Bremer, T. van Vliet, P. Walstra // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases. – 1989. –Vol. 85. – P. 3359–3372.
13. Casein micelle hydration and fractal structure of milk aggregates and gels / N. Vétier, S. Banon, J.P. Ramet, J. Hardy // Lait. – 2000. – Vol. 80. – P. 237–246.
14. Scaling and fractal analysis of viscoelastic properties of heat-induced protein gels / M.M. Ould Eleya, S. Ko, S. Gunasekaran // Food Hydrocolloids. – 2004. – Vol. 18. – P. 315–323.
15. Zhong, Q. Physicochemical Variables Affecting the Rheology and Microstructure of Rennet Casein Gels / Q. Zhong, C.R. Daubert, O.D. Velev // Journal of Agricultural and Food Chemistry. – 2007. – Vol. 55. – P. 2688–2697.
16. Смыков, И.Т. Фрактальные структуры роста в молочном сгустке / И.Т. Смыков // Хранение и переработка сельхозсырья. – 2008. – № 3. – С. 14–17.
17. Смирнов, Б.М. Физика фрактальных кластеров / Б.М. Смирнов. – М.: Наука, 1991. – 136 с.
18. Дой, М. Динамическая теория полимеров / М. Дой, С. Эдвардс. – М.: Мир, 1998. – 441 с.

DEPENDENCE OF VISCOELASTIC PROPERTIES OF RENNET GELS ON CONCENTRATIONS OF MILK FAT AND SOLIDS

A.M. Osintsev*, V.I. Braginsky, D.S. Baburchin, V.V. Rynk

Kemerovo Institute of Food Science and Technology (University), 47, Boulevard Stroiteley, Kemerovo, 650056, Russia

**e-mail: osintsev@kemtipp.ru*

Received: 21.04.2015
Accepted: 24.04.2015

From the technological point of view, one of urgent problems is the study of milk coagulation for samples containing a close to natural amount of fat. This paper is devoted to theoretical and experimental study of flocculation and gelation processes in model samples of reconstituted milk containing different amounts of casein (2.5% and 5% by weight) and fat (0%, 2.5% and 5% by weight). Experimental study of the viscoelastic properties of milk clot during its formation was made with a dynamic rheometer of our own design characterized by reciprocal translational displacement of the cell relative to the stationary probe. A simplified kinetic model of the clot formation process is developed. Flocculation stage of this process is described as growth of fractal aggregates with fractal dimension D = 2.22. In this case, the average size of the aggregates increases faster than the average distance between them, and if the initial concentration of the casein micelles is sufficient, the system reaches percolation stage, i.e. formation of continuum gel. The next stage is strengthening of the clot due to formation of additional bonds. Based on the proposed model the presence of minimum micelle concentration for gelation is explained. A possible explanation for the proportionality of the elastic modulus and the loss modulus for gel network is suggested. It is found that decreasing the micelle concentration leads to the lowering of the number of additional bonds per unit volume at the clot formation stage and proportional decrease of the clot strength. For example, at any fat concentration the clot strength wherein the initial micelle concentration twice as much is approximately two times higher. The fat concentration increase also leads to the increase in the clot strength both by reducing the volume available to micelles and by

increasing the stiffness of the casein chains due to decreasing of their lengths. In addition, protein-coated fat globule surfaces may seem to become the seed centers for flocculation and the formation of additional bonds, thereby increasing the rates of these processes.

Milk coagulation, kinetic model, fractal aggregates, percolation, viscoelasticity.

References

1. Udabage P., McKinnon I. R., Augustin M. A. Effects of mineral salts and calcium chelating agents on the gelation of renneted skim milk. *Journal of Dairy Science*. 2001, vol. 84, pp. 1569-1575.
2. Tuinier R., de Kruif C. G. Stability of casein micelles in milk. *Journal of Chemical Physics*. 2002, vol. 117, pp. 1290-1295.
3. Choi J., Horne D. S., Lucey J. A. Effect of insoluble calcium concentration on rennet coagulation properties of milk. *Journal of Dairy Science*. 2007, vol. 90, pp. 2612-2623.
4. Osintsev A. M., Gromov E. S., Braginsky V. I. A phenomenological model of milk coagulation. *Foods and Raw Materials*. 2013, vol. 1(1), pp. 11-18.
5. Everett D. W., Olson N. F. Dynamic rheology of renneted milk gels containing fat globules stabilized with different surfactants. *Journal of Dairy Science*. 2000, vol. 83, pp. 1203-1209.
6. Gaygadzhiev Z., Corredig M., Alexander M. The impact of the concentration of casein micelles and whey protein-stabilized fat globules on the rennet-induced gelation of milk. *Colloids Surf Biointerfaces*. 2009, vol. 68, pp. 154-162.
7. Corredig M., Titapiccolo G., Gaygadzhiev Z., Alexander M. Rennet-induced aggregation of milk containing homogenized fat globules. Effect of interacting and non-interacting fat globules observed using diffusing wave spectroscopy. *International Dairy Journal*. 2011, v. 21, pp. 679–684.
8. Logan A., Day L., Pin A., Auldist M., Leis A., Puvanenthiran A., Augustin M.A. Interactive effects of milk fat globule and casein micelle size on the renneting properties of milk. *Food and Bioprocess Technology*. 2014, v. 7, pp. 3175-3185.
9. De Kruif, C.G. and Holt, C., Casein micelle structure, function, and interactions, in *Advanced Dairy Chemistry*, Nev York, Kluwer Academiic/Plenum Publishers, 2003, vol. 1, pp. 233–276.
10. Osintsev A.M., Braginskiy V.I., Baburchin D.S., Pirogov A.N. Dinamicheskii formograf dlia reologicheskikh issledovanii v pishchevoi promyshlennosti [Dynamic formograph for rheological research in the food-processing industry]. *Tekhnika i tekhnologiia pishchevykh proizvodstv* [Food Processing: Techniques and Technology]. 2014, no. 2, p. 20-24.
11. Osintsev A.M., Qvist K.B. Study of the mechanism of the proteolytic stage of enzymatic coagulation of milk casein. *Colloid Journal*, 2004, vol. 66, no. 2, p. 192-196.
12. Bremer L.G.B., van Vliet T., Walstra P. Theoretical and experimental study of the fractal nature of the structure of casein gels. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases.* 1989, vol. 85, p. 3359-3372.
13. Vétier N., Banon S., Ramet J.P., Hardy J. Casein micelle hydration and fractal structure of milk aggregates and gels. *Lait*. 2000, vol. 80, p. 237-246.
14. Ould Eleya M.M., Ko S., Gunasekaran S. Scaling and fractal analysis of viscoelastic properties of heat-induced protein gels. *Food Hydrocolloids*. 2004, vol. 18, p. 315–323.
15. Zhong Q., Daubert C.R., Velev O.D. Physicochemical variables affecting the rheology and microstructure of rennet casein gels. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2007, vol. 55, p. 2688-2697.
16. Smykov I.T. Fraktal'nye struktury rosta v molochnom sgustke [Fractal structure in milk clot]. *Khranenie i pererabotka sel'skokhoziaistvennogo syr'ia* [Agricultural Commodities Storage and Processing]. 2008, no. 3, p. 14-17.
17. Smirnov B.M. *Fizika fraktal'nykh klasterov* [Physics of the fractal clusters]. Moscow, Nauka Publ., 1991. 136 p.
18. Doi M., Edwards S. *The theory of polymer dynamics*. Oxford University Press, 1988. 406 p. (Russ. ed.: Doi M., Edwards S. *Dinamicheskaia teoriia polimerov*. Moscow, Mir Publ., 1998. 441 p.)

Дополнительная информация / Additional Information

Зависимость вязкоупругих свойств сычужных гелей от концентраций молочного жира и сухих веществ / А.М. Осинцев, В.И. Брагинский, Д.С. Бабурчин, В.В. Рынк // Техника и технология пищевых производств. – 2015. – Т. 37. – № 2. – С. 53–61.

Osintsev A.M., Braginsky V.I., Baburchin D.S., Rynk V.V. Dependence of viscoelastic properties of rennet gels on concentrations of milk fat and solids. *Food Processing: Techniques and Technology*, 2015, vol. 37, no. 2, pp. 53–61. (In Russ.)

Осинцев Алексей Михайлович
д-р техн. наук, профессор, заведующий кафедрой физики, ФГБОУ ВО «Кемеровский технологический институт пищевой промышленности (университет)», 650056, Россия, г. Кемерово, б-р Строителей, 47,
тел.: +7 (3842) 39-68-32, e-mail: osintsev@kemtipp.ru

Брагинский Владимир Ильич
канд. техн. наук, доцент, профессор кафедры автоматизации производственных процессов и автоматизированных систем управления, ФГБОУ ВО «Кемеровский технологический институт пищевой промышленности (университет)», 650056, Россия, г. Кемерово, б-р Строителей, 47, тел.: +7 (3842) 39-68-79, e-mail: brag1303@yandex.ru

Бабурчин Денис Сергеевич
аспирант, ведущий инженер Центра новых информационных технологий, ФГБОУ ВО «Кемеровский технологический институт пищевой промышленности (университет)», 650056, Россия, г. Кемерово, б-р Строителей, 47, тел.: +7 (3842) 39-68-87

Рынк Виталий Васильевич
аспирант, заведующий лабораторией кафедры физики, ФГБОУ ВО «Кемеровский технологический институт пищевой промышленности (университет)», 650056, Россия, г. Кемерово, б-р Строителей, 47,
тел.: +7 (3842) 39-68-32

Aleksey M. Osintsev
Dr. Sci. (Eng.), Professor, Head of the Department of Physics, Kemerovo Institute of Food Science and Technology (University), 47, Boulevard Stroiteley, Kemerovo, 650056, Russia, phone: +7 (3842) 39-68-32, e-mail: osintsev@kemtipp.ru

Vladimir I. Braginsky
Cand. Tech. Sci., Associate Professor, Professor of the Department of Production Processes Automation and Automation Systems, Kemerovo Institute of Food Science and Technology (University), 47, Boulevard Stroiteley, Kemerovo, 650056, Russia, phone: +7 (3842) 39-68-79, e-mail: brag1303@yandex.ru

Denis S. Baburchin
Postgraduate Student, Leading Engineer, Center of New Information Technologies, Kemerovo Institute of Food Science and Technology (University), 47, Boulevard Stroiteley, Kemerovo, 650056, Russia, phone: +7 (3842) 39-68-87,
e-mail: bds_mail@list.ru

Vitaliy V. Rynk
Postgraduate Student, Head of Laboratory of the Department of Physics, Kemerovo Institute of Food Science and Technology (University), 47, Boulevard Stroiteley, Kemerovo, 650056, Russia, phone: +7 (3842) 39-68-32

УДК 664.22:542.816

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ РАБОТЫ МЕМБРАННОГО АППАРАТА ПРИ КОНЦЕНТРИРОВАНИИ КРАХМАЛЬНОГО МОЛОКА

Л.Р. Хачатрян, Р.В. Котляров*, Б.А. Лобасенко

ФГБОУ ВО «Кемеровский технологический институт пищевой промышленности (университет)», 650056, Россия, г. Кемерово, б-р Строителей, 47

**e-mail: asu@kemtipp.ru*

Дата поступления в редакцию: 14.04.2015
Дата принятия в печать: 23.04.2015

Технологии разделения и очистки веществ нашли широкое применение во многих отраслях промышленности, где требуются выделение компонентов из смеси, концентрирование и получение высокочистых веществ, водоочистка и переработка отходов производства и т.д. Особое внимание при организации технологических процессов уделяется созданию безотходных технологий и замкнутых производственных схем. Одной из разновидностей технологии разделения и очистки жидких и газообразных сред являются мембранные методы. Переработка сырья мембранными методами в отличие от широко применяемых методов производится без фазовых превращений. Мембранные методы в ряде случаев оказываются не только более экономичными и менее энергоемкими по сравнению с другими методами, но часто позволяют полнее использовать сырье и энергию. Несмотря на преимущества мембранных методов, их использование в промышленности в настоящее время недостаточно. Это обусловлено невысокой производительностью мембранного оборудования вследствие образования в процессе переработки сред на поверхности мембраны слоя, содержащего задерживаемые вещества в концентрации выше, чем в основном потоке. В связи с этим разработка мембранного оборудования, в котором предусмотрено снижение толщины слоя задерживаемых веществ различными способами, является актуальной задачей. Разработана новая конструкция мембранного аппарата, включающая вставку, состоящую из несущего стрежня и конических элементов, в котором снижение толщины слоя задерживаемых веществ на мембране осуществляется гидродинамическим способом. Экспериментальные исследования мембранного аппарата при концентрировании крахмального молока показали, что конструкция является работоспособной. Полученная регрессионная модель позволила определить рациональные значения параметров технологического режима работы мембранного аппарата (T = 45 °C, P = 0,25 МПа), при которых достигается максимально