ISSN 2074-9414 (Print)
ISSN 2313-1748 (Online)
https://doi.org/10.21603/2074-9414-2018-3-81-89
УДК 637.1:637.181
Оригинальная статья
http://fptt.ru/

Особенности коагуляции молока и его заменителей на основе растительных компонентов

А. М. Осинцев*, В. И. Брагинский, В. В. Рынк, А. Л. Чеботарев

ФГБОУ ВО «Кемеровский государственный университет», 650000, Россия, г. Кемерово, ул. Красная, 6

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

Дата поступления в редакцию: 22.07.2018
Дата принятия в печать: 12.09.2018

© А. М. Осинцев, В. И. Брагинский, В. В. Рынк, А. Л. Чеботарев, 2018

Аннотация. Коагуляция молока является одной из важнейших технологических операций при производстве многих молочных продуктов таких, как сыры или йогурты. В последнее время вырос интерес к растительным заменителям молока. Известно, что коллоидные системы, полученные на основе растительных компонентов, при определенных условиях также способны образовывать сгустки, позволяя получать полностью растительные заменители сыров или йогуртов. В связи с этим вопрос о механизмах коагуляции растительных заменителей молока получил дополнительную актуальность. В данной работе авторами на основе обзора основных физико-химических свойств молока и растительных молокоподобных систем предложена модель, описывающая коллоидную устойчивость животных белков молока и растительных белков молокоподобных систем. В обоих случаях основным фактором, обеспечивающим коллоидную стабильность таких систем, является электрический заряд, возникающий при диссоциации ряда функциональных групп белковых комплексов. Особую роль в поддержании коллоидной устойчивости молока и его растительных заменителей, по мнению авторов, играют фосфоросодержащие органические соединения. Именно этим объясняется важная роль кальция и магния в коагуляции животного и растительного молока. С точки зрения представленной модели описан механизм сычужной, кислотной и кислотно-сычужной коагуляции молока. Предложено объяснение для коагуляции растительных заменителей молока под действием кислоты и растворов солей кальция и магния. Предложена гипотеза, объясняющая температурную зависимость коагуляции молока и молокоподобных растительных систем.

Ключевые слова. Молоко, растительные заменители молока, коагуляция

Для цитирования: Особенности коагуляции молока и его заменителей на основе растительных компонентов белка / А. М. Осинцев, В. И. Брагинский, В. В. Рынк [и др.] // Техника и технология пищевых производств. – 2018. – Т. 48, № 3. С. 81–89. DOI: https://doi.org/10.21603/2074-9414-2018-3-81-89.

Original article
Available online at http://fptt.ru/

Specifics of Milk and Plant-based Milk-like Products Coagulation

A.M. Osintsev*, V.I. Braginsky, V.V. Rynk, A.L. Chebotarev

Kemerovo State University, 6, Krasnaya Str., Kemerovo, 650000, Russia

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

Received: July 22, 2018
Accepted: Sentember 12, 2018

© A.M. Osintsev, V.I. Braginsky, V.V. Rynk, A.L. Chebotarev, 2018

Abstract. Milk coagulation is one of the most important technological operations in the production of many dairy products, such as cheeses or yogurt. Recently, there has been a surge of interest for plant-based milk substitutes. Besides, under certain conditions, milk-like colloid systems are able to form curds. This quality makes it possible to obtain cheese-like and yoghurt-like products. This makes the issue of coagulation mechanisms in milk-like systems even more relevant. The authors conducted a review of the main physicochemical properties of milk and milk-like systems and proposed a model that describes the colloidal stability of cow milk proteins and plant proteins of milk-like systems. In both cases, it was the electric charge that provided colloidal stability of the systems. The charge was caused by dissociation of some functional groups of protein complexes. The authors believe that phosphorus-containing organic compounds help to maintain the colloidal stability of milk and plant-based milk-like systems. This explains the important role of calcium and magnesium in the coagulation of milk and plant-based milk-like systems. The paper describes the mechanism of rennet, acid, and acid-rennet milk coagulation. It contains an explanation for the coagulation of plant-based milk analogues under the action of acid and solutions of calcium and magnesium salts. The authors propose a hypothesis that explains the temperature dependence of the coagulation in milk and milk-like systems.

Keywords. Milk, plant milk substitutes, coagulation

For citation: Osintsev A.M., Braginsky V.I., Rynk V.V., and Chebotarev A.L. Specifics of Milk and Plant-based Milk-like Products Coagulation. *Food Processing: Techniques and Technology*, 2018, vol. 48, no. 3, pp. 81–89. (In Russ.). DOI: https://doi.org/10.21603/2074-9414-2018-3-81-89.

Введение

По своему определению молоко является единственным и абсолютно достаточным продуктом питания для новорожденных млекопитающих. Однако, благодаря своему уникальному составу, молоко крупных одомашненных млекопитающих стало с древнейших времен одним из самых доступных высокопитательных пищевых продуктов в рационе человека [1, 2]. Роль молока, как полноценного продукта питания и как сырья для производства других продуктов питания, привело к увеличению спроса на него. В результате производство молочных продуктов превратилось в одну из важнейших отраслей промышленности.

В последнее время существенно выросло внимание к заменителям молока, изготовленным на основе растительного сырья. Чаще всего сырьем для таких заменителей молока служат семена бобовых культур или орехи (соя, чечевица, арахис, миндаль, фундук, кешью, кокос), а также семена зерновых культур (рис, овес, кунжут) [3–7]. Использование растительных заменителей молока может быть связано с целым рядом причин, включая медицинские (например, аллергия на молочные белки или лактозу), культурные (например, вегетарианство) или религиозные (например, запрет на использование коровьего молока у индуистов). Возможно, именно религиозный запрет на использование коровьего молока сделал возможным появление его соевого аналога в Восточной Азии уже с древних времен [8].

Как молоко, так и его растительные аналоги могут употребляться сами по себе в виде напитков. Однако очень часто их используют в качестве сырья для переработки в сыры и кисломолочные продукты, в случае молока, или в их аналоги в случае использования растительных молокоподобных продуктов. Основой производства таких продуктов является процесс коагуляции суспензий, состоящих из животных или растительных белков. Механизмы коагуляции коллоидных растворов на основе молочных белков и белков растительного происхождения заметно отличаются друг от друга. Так, например, сычужный фермент, пепсин и химозин, используемые для коагуляции молочного казеина, не вызывают свертывания растительных аналогов молока, хотя некоторые ферменты все-таки способны вызвать их коагуляцию [9]. Вместе с тем, существует и ряд свойств, которые указывают на возможное сходство в формировании коллоидной устойчивости для белковых систем как животного, так и растительного происхождения. К ним относятся, например, возможность кислотного свертывания, сильная чувствительность к ионам кальция или магния, а также температурные эффекты [10–13].

Прогресс в понимании коагуляции молока основан на исследовании особенностей структуры молочных белков, их функций и особенностей взаимодействий между ними [14, 15]. Тем не менее, в настоящее время не существует общепринятой физико-химической модели, адекватно описывающей процесс свертывания молока под действием различных факторов на основе общих принципов. Механизмы коагуляции растительных белков изучены гораздо меньше, хотя несомненные успехи в их изучении также имеются [10–13].

Целью данного исследования является попытка построения на основе краткого обзора физико-химических свойств животных белков молока и белков растительных заменителей молока достаточно общей универсальной модели их коагуляции.

Объекты и методы исследования

Основными объектами исследования, результаты которого представлены в данной работе, являлись коллоидные растворы восстановленного обезжиренного молока, полученного в соответствии с методикой, изложенной в [16], и соевого молока, полученного по общепринятым методикам, описанным в [6].

В качестве основного метода проверки предложенных в работе гипотез использовалось моделирование экспериментальных данных в рамках разработанных схем, описывающих физико-химические процессы коагуляции белковых коллоидных систем. В ходе моделирования основные физико-химические параметры описываемых систем варьировались в диапазоне разумных технологических значений.

Результаты и их обсуждение

Коагуляция казеина. Основной белок молока представлен несколькими видами казеинов (от лат. *caseus* – сыр). Они присутствуют в молоке в виде практически сферических мицелл со средним радиусом около 100 нм. Внутренняя часть мицелл представлена достаточно гидрофобными α- и β-казеинами. Эти казеины имеют значительное количество пептидных остатков, несущих на себе фосфатные группы. Эта особенность позволяет мицеллярным казеинам связывать значительное количество кальция, образуя казеинаты, и, кроме того, связывать внутри мицелл нанокластеры коллоидного фосфата кальция, служащего основным источником фосфора и кальция для растущего организма новорожденных. Поверхность мицелл покрыта к-казеинами, в состав которых входят достаточно длинные гидрофильные макропептидные цепочки, образующие «волосковый» защитный слой, не позволяющий мицеллам слипаться в водном растворе [17–20]. Нативные мицеллы казеина в водном растворе имеют отрицательный электрический заряд, возникающий при диссоциации различных функциональных групп казеинов. Этот заряд, часть которого обеспечивает «жесткость» полиэлектролитической «щетки» из волосков к-казеина [21], обеспечивает коллоидную стабильность мицеллярного раствора в молоке.

Именно коагуляция мицелл казеина лежит в основе производства сыров, творога и кисломолочных продуктов. Нарушение коллоидной стабильности мицелл приводит к их слипанию и образованию сетки молочного геля, в которую захватываются также жировые шарики. В результате образуется сгусток, служащий основой для производства различных молочных продуктов.

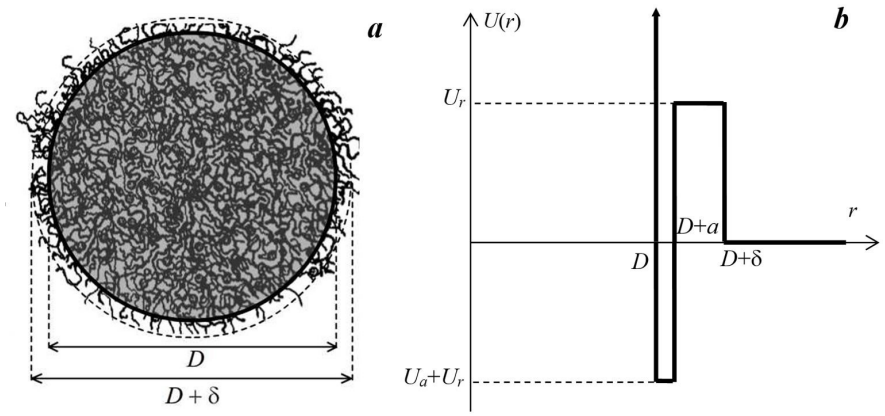

Рисунок 1 – Схематическое изображение мицеллы казеина (***a***) и парной потенциальной энергии их взаимодействия (***b***) в зависимости от расстояния *r* между центрами мицелл

Figure 1 – Schematic representation of casein micelles (***a***) and the pairing potential energy of their interaction (***b***) depending on the distance *r* between the centers of the micelles

Потеря стабильности коллоидной мицеллярной системы казеинов может быть связана с различными способами разрушения защитного волоскового слоя. При воздействии сычужном свертывании молока макропептидные волоски к-казеина отщепляются химозином, что приводит к разрушению защитного слоя [22]. Во время кислотной коагуляции дополнительные водородные ионы легко попадают в полиэлектролитическую щетку, смещая ионное равновесие в рекомбинацию диссоциированных групп макропептидных кислот к-казеина, тем самым уменьшая электрический заряд макропептидных волосков и разрушая защитный слой [14].

Для объяснения экспериментальных особенностей свертывания молока нами предложена модель парного взаимодействия мицелл, основанная на модели липких твердых сфер [23] с двумя дополнительными прямоугольными потенциалами [14]. Полная потенциальная энергия парного взаимодействия мицелл для выбранной модели схематически изображена на рис. 1.

Как видно из рисунка, взаимодействие мицелл представлено «твердой стенкой» на расстоянии *D* между центрами мицелл, глубокой прямоугольной «потенциальной ямой» шириной *a* и прямоугольным «отталкивающим барьером» шириной δ и высотой *Ur:* $U(r) = U_w(r) + U_a(r) + U_r(r)$, где

$$U_w(r) = \begin{cases} +\infty, & r \le D \\ 0, & r > D \end{cases}, \quad U_a(r) = \begin{cases} -U_0 + U_{add}, & r \le D + a \\ 0, & r > D + a \end{cases}, \quad U_r(r) = \begin{cases} U_r, & r \le D + \delta \\ 0, & r > D + \delta \end{cases}. \tag{1}$$

Отталкивание, характеризующееся потенциальной энергией U_r, обусловлено наличием на поверхности мицелл упругого волоскового слоя толщиной δ, состоящего из макропептидных остатков к-казеина. Притяжение, характеризующееся потенциальной энергией $-U_0$, включает в себя различные взаимодействия (Ван-дер-Ваальсово притяжение, гидрофобные взаимодействия, водородные связи и т.д.), обеспечивающие слипание мицелл при непосредственном контакте их поверхностей.

Дополнительный потенциал U_{add} описывает отталкивание мицелл в результате возникновения одноименного электрического заряда при диссоциации мицеллярного казеината кальция. Это отталкивание имеет короткодействующий характер из-за сильного дебаевского экранирования белковых молекул ионами, содержащимися в молочной сыворотке. При достаточно высокой степени диссоциации казеинатов кальция потенциал межмолекулярного притяжения U_a может изменить знак, становясь в этом случае отталкивающим.

Кинетика коагуляции определяется тем фактом, что потенциальные энергии U_r и U_{add} зависят от времени. Эти зависимости определяются кинетикой изменения соответствующих зарядов: отрицательного электрического заряда на волосках к-казеина q_{CMP}, пропорционального концентрации диссоциированных макропептидных остатков, и дополнительного отрицательного электрического заряда мицелл q_{CAS}, пропорционального концентрации диссоциированных молекул казеинатов кальция.

Заряд на поверхности мицелл может уменьшаться в результате гидрирования макропептидных остатков к-казеина в результате смещения влево реакции

$$\mathrm{CMP} \leftrightarrow \mathrm{CMP}^- + \mathrm{H}^+, \tag{2}$$

где обозначение CMP условно выбрано для представления гидрофильных зарядообразующих групп к-казеина. Кроме того, концентрация макропептидных волосков на поверхности мицелл может уменьшаться в результате гидролиза протеолитическими ферментами:

$$[\mathrm{CMP}] = [\mathrm{CMP}]_0 \exp(-k_{CMP}[\mathrm{E}]t), \tag{3}$$

где k_{CMP} – константа скорости протеолиза, [E] – концентрация фермента. В результате заряд поверхностного слоя мицелл можно представить в виде:

$$q_{CMP} = \frac{-e\,[\mathrm{CMP}^-]}{[\mathrm{M}]} = -\frac{e}{[\mathrm{M}]}\frac{K_{CMP}[\mathrm{CMP}]_0}{K_{CMP}+[\mathrm{H}^+]}\exp(-k_{CMP}[\mathrm{E}]t)\,, \quad (4)$$

где e – элементарный заряд, [M] – концентрация мицелл казеина, K_{CMP} – константа равновесия реакции (2).

Дополнительный заряд мицелл возникает при диссоциации мицеллярного казеината кальция, который мы представим упрощенной схемой

$$\mathrm{CaCAS} \leftrightarrow \mathrm{Ca}^{2+} + \mathrm{CAS}^{2-}. \quad (5)$$

Как показывает опыт, фосфорилированные участки казеинов также могут быть подвержены протеолитическому действию ферментных препаратов [24, 25]. Этот факт позволил нам объяснить коллоидную дестабилизацию в результате уменьшения дополнительного заряда мицелл без добавления кальция процессом аналогичным (3)

$$[\mathrm{CaCAS}] = [\mathrm{CaCAS}]_0 \exp(-k_{CAS}[\mathrm{E}]t)\,, \quad (6)$$

где k_{CAS} – константа скорости дополнительного протеолиза. В результате кинетика изменения дополнительного заряда мицелл казеина определяется выражением

$$q_{CAS} = -2e\frac{[\mathrm{CAS}^{2-}]}{[\mathrm{M}]} = \frac{-2e}{[\mathrm{M}]}\frac{K_{CAS}[\mathrm{CaCAS}]_0}{K_{CAS}+[\mathrm{Ca}^{2+}]}\exp(-k_{CAS}[\mathrm{E}]t)\,, \quad (7)$$

где K_{CAS} – константа равновесия реакции (5).

Так как дополнительный заряд мицелл, согласно (7), зависит от концентрации ионов кальция (что, на наш взгляд, вполне адекватно объясняет роль кальция в коагуляции молока) следует ввести в схему (1)–(7) дополнительный источник ионов кальция, связанный с диссоциацией мицеллярного фосфата кальция.

Из-за сложности состава коллоидного фосфата кальция (CCP), его гидрирование рассмотрим в рамках крайне упрощенной схемы, включающей всего одну ступень:

$$\mathrm{CCP} + 2\mathrm{H}^+ \leftrightarrow \mathrm{CCP}^* + \mathrm{Ca}^{2+}\,, \quad (8)$$

где CCP* – гидрированная форма коллоидного кальций-фосфатного комплекса. Мы надеемся, что такая «усредненная» схема, по крайней мере, качественно, правильно описывает основные особенности процесса гидрирования кальций фосфатного комплекса.

Модель на основе схемы, представленной выражениями (1)–(8), была успешно применена для расчетов кинетики сычужной коагуляции восстановленного обезжиренного молока, обогащенного ионами кальция и магния [26].

Кислотная коагуляция молока не столь явно зависит от концентрации ионов кальция в исходном молоке и определяется величиной pH молока. Известно, что флоккуляция казеина в молоке начинается со значения pH около 5. Однако при таких значениях pH мицеллярный фосфат кальция практически полностью диссоциирует. Это приводит к тому, что, с одной стороны, дополнительные водородные ионы при повышенной кислотности уменьшают заряд макропептидных волосков, сдвигая равновесие реакции (2) влево. Упругость полиэлектролитической щетки уменьшается и отталкивающий потенциал U_r становится незначительным. С другой стороны, увеличение концентрации ионов кальция в результате диссоциации коллоидного фосфата кальция приводит к уменьшению дополнительного заряда мицелл, сдвигая равновесие схемы (5) влево. Дополнительный положительный член U_{add} в потенциале U_a уменьшается, делая его чисто адгезивным.

Мы провели простой эксперимент, чтобы обосновать эту идею. Дело в том, что Trilon B® проявляет кислотные свойства при растворении в воде. Таким образом, мы могли снижать pH молока, добавив либо молочную кислоту, либо Trilon B®. В обоих случаях мы уменьшали его до 4,8. В обоих случаях наблюдалось увеличение вязкости молока. Однако в случае коагуляции молочной кислотой увеличение вязкости было более интенсивным и в результате образовывался классический кислотный сгусток. В случае понижения pH с помощью Na_2EDTA, несмотря на медленное увеличение вязкости, образования сгустка в молоке не происходило [16]. Последний результат можно объяснить тем, что активность ионов кальция, возникших при диссоциации коллоидного фосфата, была значительно снижена их взаимодействием с EDTA, несмотря на снижение хелирующих свойств при уменьшении pH. Как следствие, недостаточное смещение равновесия реакции (5) влево не позволило в достаточной степени понизить дополнительный заряд мицелл.

Отметим, что механизмы сычужной и кислой коагуляции можно легко объединить в нашей модели для описания кислотно-сычужного свертывания молока.

Коагуляция глицинина. Основными белками сои являются глицинин и β-конглицинин (от лат. *Glycine* – соя). По своим свойствам эти глобулины аналогичны белкам других бобовых, зерновых и орехов с индексами седиментации 11S и 7S соответственно [27]. Доля этих белков составляет около 70 % протеинов сои. Очевидно, что коагуляционные свойства соевого молока во многом определяются именно их коллоидной устойчивостью.

Кроме белков, составляющих до 40 % сухих веществ сои, в ней содержится около 30 % жиров до 30 % углеводов. В таблице 1 представлены результаты сравнения состава коровьего и

соевого молока на основе анализа различных источников.

Соевое молоко – весьма условный продукт и его состав сильно зависит как от качества исходных бобов, так и от способа приготовления. В таблице 1 приведены усредненные данные для соевого молока, полученного по традиционной технологии из свежих бобов после их замачивания и размалывания в равном количестве воды.

Как видно из таблицы 1, пищевой состав сои достаточно близок к составу молока, хотя имеется и ряд существенных отличий. Если количество белков и жиров отличается не слишком существенно (менее, чем в 2 раза), то кальция в коровьем молоке больше примерно в 30 раз. С другой стороны, в соевом молоке содержится примерно в 15 раз больше железа. Безусловно, имеются отличия в химическом составе различных компонентов, определяемые, например, различием состава животных и растительных жиров. В отличие от молока, где основным углеводом является лактоза, углеводы сои представлены поли- и олигосахаридами. В то же время аминокислотный состав белков сои достаточно близок к составу казеинов. С другой стороны, имеются и существенные отличия, прежде всего, в способе связи фосфора с протеинами.

Как описано выше, фосфор в молоке млекопитающих содержится в виде соединений с аминокислотными остатками казеинов (в основном α- и β-) и в виде связанного казеинами коллоидного фосфата кальция. В соевом молоке основная часть «белкового» фосфора представлена белковыми комплексами с фитиновой кислотой или фитинатами [28–30]. Часть фосфора как в животном, так и в «растительном» молоке представлена фосфолипидами. Их роль в описании коллоидной стабильности этих продуктов, на наш взгляд, не столь существенна.

С точки зрения построения модели, описывающей коагуляцию соевого молока, важнейшим фактором является способность фитиновой кислоты образовывать комплексы с металлами, в первую очередь, с кальцием и магнием [12, 31]. С одной стороны, это свойство фитинат-глицининовых комплексов уменьшает пищевую ценность соевого молока [33, 34], а с другой, является основной причиной разрушения коллоидной стабильности в соевом молоке.

Соевое молоко представляет собой коллоидную взвесь частиц диаметром 40–200 нм [35, 36]. Точный состав коллоидных частиц не описан, но считается, что они, как и в молоке животного происхождения, представляют собой мицеллы, состоящие из глицининов и β-конглицининов, а также их жировые капли, поверхность которых стабилизирована белковыми молекулами.

Исходя из аналогии с молоком животного происхождения мы предлагаем следующую модель, описывающую коллоидную устойчивость соевого молока. Как и в случае молока животного происхождения, энергия парного взаимодействия белковых мицелл соевого молока может быть представлена в виде $U(r) = U_w(r) + U_a(r)$, где

$$U_w(r) = \begin{cases} +\infty, & r \le D \\ 0, & r > D \end{cases}, \quad U_a(r) = \begin{cases} -U_0 + U_{add}, & r \le D + a \\ 0, & r > D + a \end{cases}. \tag{9}$$

В отличие от (1) в эту схему не включено отталкивание, обусловленное наличием на поверхности мицелл упругого волоскового слоя. Этот факт отражает хорошо известное свойство соевого молока не свертываться под действием сычужного фермента.

Притяжение, характеризующееся потенциальной энергией $-U_0$, как и в (1), включает в себя различные взаимодействия обеспечивающие слипание мицелл при непосредственном контакте их поверхностей. Дополнительная потенциальная энергия U_{add} описывает отталкивание мицелл в результате возникновения одноименного электрического заряда при диссоциации фитинатов, входящих в состав белковых мицелл. Это отталкивание имеет короткодействующий характер из-за сильного дебаевского экранирования белковых молекул ионами, содержащимися в сыворотке. При достаточно высокой степени диссоциации фитинатов, что, по-видимому, является нормальным для случая соевого молока при обычных условиях, потенциал межмицеллярного притяжения $U_a = U_{add} - U_0$ имеет положительный знак, что соответствует взаимному отталкиванию мицелл.

Дополнительный заряд мицелл возникает при диссоциации фитинат-глицининового комплекса (GllyPhy), который мы представим упрощенной схемой:

$$\begin{aligned} \mathrm{GlyPhy} &\leftrightarrow 2\mathrm{H}^+ + \mathrm{GlyPhy}^{2-} \\ \mathrm{CaGlyPhy} &\leftrightarrow \mathrm{Ca}^{2+} + \mathrm{GlyPhy}^{2-} \end{aligned}. \tag{10}$$

Отметим, что в качестве металла, связывающегося с фитинат-глицининовым комплексом, может выступать не только кальций. Это лишь добавит к реакциям схемы (10) дополнительные каналы. Вместе с тем, несмотря на сложный и многоступенчатый характер диссоциации фитиновой кислоты и фитинатов, можно надеяться, что схема (10), по

Таблица 1 – Сравнительный состав коровьего и соевого молока

Table 1 – Comparative composition of cow and soy milk

Продукт	Содержание в 100 г продукта						
	Вода, г	Белки, г	Жиры, г	Углеводы, г	Кальций, мг	Фосфор, мг	Железо, мг
Коровье молоко	88 ± 1	3,2 ± 0,3	3,3 ± 0,5	5,0 ± 0,2	115 ± 5	100 ± 20	< 0,05
Соевое молоко	93 ± 3	2,7 ± 0,3	1,9 ± 0,3	1,7 ± 0,3	4,0 ± 0,3	40 ± 10	0,6 ± 0,2

крайней мере, качественно, правильно описывает возникновение заряда фитинат-глицининового комплекса q_{Gly}, который пропорционален концентрации [GlyPhy^{2-}]

$$q_{Gly} = -2e\frac{[\mathrm{GlyPhy}^{2-}]}{[\mathrm{M}]}. \quad (11)$$

Схема (9)–(11) позволяет легко объяснить основные особенности коагуляции соевого молока. Действительно, увеличение кислотности среды приводит к сдвигу равновесия первой из реакций (10) влево и уменьшению заряда (11), определяющего потенциальную энергию отталкивания мицелл U_{add} в (9). К аналогичному эффекту приводит увеличение концентрации ионов кальция (или магния) в сыворотке соевого молока, сдвигающее влево вторую реакцию в схеме (10). В любом случае, потенциальная энергия взаимодействия мицелл в соевом молоке U_a становится отрицательной, что соответствует притяжению (или, в дальнейшем, слипанию) частиц.

Для объяснения температурной зависимости коагуляции молока и молокоподобных растительных систем необходимо сделать еще одно предположение. Будем считать, что равновесие реакций (5) и (8), а также второй реакции в схеме (10) с ростом температуры смещается влево. То есть при повышении температуры образуются менее растворимые соединения кальция (или магния) с содержащими остатки фосфорной кислоты комплексами. Отметим, что, если для реакции (8) такая зависимость является установленным фактом, то для реакции (5) и (10) это предположение является рабочей гипотезой, основанной на сходстве химического взаимодействия кальция с фосфатными группами различных соединений. Тогда при повышении температуры дополнительный заряд мицелл снижается, что ведет к увеличению скорости коагуляции обычного и растительного молока.

Выводы

Анализ физико-химических свойств молока животного происхождения и его аналогов на основе растительного сырья позволил разработать модель формирования устойчивости коллоидных растворов белковых мицелл животного и растительного происхождения. В обоих случаях основным фактором, обеспечивающим коллоидную стабильность систем, является электрический заряд, возникающий при диссоциации ряда функциональных групп белковых комплексов. Особую роль в поддержании коллоидной устойчивости молока и растительных молокоподобных систем играют фосфоросодержащие органические соединения. Именно этим объясняется важная роль кальция и магния в коагуляции животного и растительного молока.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Финансирование

Исследования выполнены в рамках инициативного проекта авторского коллектива на базе ФГБОУ ВО «Кемеровский государственный университет».

Список литературы

1. Fundamentals of Cheese Science / P. F. Fox, P. L. H. McSweeney, T. M. Cogan [et al.]. – New York : Springer US, 2000. – 588 p.

2. Handbook of Fermented Food and Beverage Technology. Edited by Y. H. Hui, et al. CRC Press, 2012. – 798 p.

3. Молочно-растительные продукты / С. М. Доценко, О. В. Скрипко, В. М. Грызлов [и др.] // Молочная промышленность. – 2010. – № 4. – С. 71.

4. Сергеева, Е. Ю. Товарные, структурно-механические свойства и химический состав аналога молочного творога на основе чечевичной дисперсии / Е. Ю. Сергеева // Технология и товароведение инновационных пищевых продуктов. – 2011. – Т. 2, № 7. – С. 30–38.

5. Abou-Dobara, M. I. Chemical Composition, Sensory Evaluation and Starter Activity in Cow, Soy, Peanut and Rice Milk / M. I. Abou-Dobara, M. M. Ismail, N. M. Refaat // Journal of Nutritional Health & Food Engineering. – 2016. – Vol. 5, № 3. DOI: https://doi.org/10.15406/jnhfe.2016.05.00175.

6. Preparation of Soymilk Using Different Methods / M. F. Afroz, W. Anjum, N. Islam [et al.] // Journal of Food and Nutrition Sciences. – 2016. – Vol. 4, № 1. – P. 11–17. DOI: https://doi.org/10.11648/j.jfns.20160401.13.

7. Kundu1, P. Development of Non Dairy Milk Alternative Using Soymilk and Almond Milk / P. Kundu1, J. Dhankhar, A. Sharma // Current Research in Nutrition and Food Science. – 2018. – Vol. 6, № 1. – P. 203–210. DOI: https://doi.org/10.12944/CRNFSJ.6.1.23.

8. Shurtleff, W. History of Soybeans and Soyfoods in China and Taiwan and in Chinese Cookbooks, Restaurants, and Chinese Work with Soyfoods outside China (1024 BCE to 2014) / W. Shurtleff, H. T. Huang, A. Aoyagi. – Soyinfo Center, 2014. – 3015 p.

9. Studies on the Coagulation of Soymilk-protein by Commercial Proteinases / K. Murata, I. Kusakabe, H. Kobayashi [et al.] // Agricultural and Biological Chemistry. – 1987. – Vol. 51, № 2. – P. 385–389. DOI: https://doi.org/10.1271/bbb1961.51.385.

10. Wang, C. Calcium Coagulation Properties of Hydrothermally Processed Soymilk / C. Wang, L. A. Johnson, L. A. Wilson // Journal of the American Oil Chemists' Society. – 2003. – Vol. 80, № 12. – P. 1225–1229. DOI: https://doi.org/10.1007/s11746-003-0846-2.

11. Effects of Different Coagulants on Coagulation Behavior of Acid-Induced Soymilk / Q. Zhang, W. Li, M. Feng [et al.] // Food Hydrocolloids. – 2013. – Vol. 33, № 1. – P. 106–110. DOI: https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2013.02.020.

12. Coagulation of β-conglycinin, glycinin and isoflavones induced by calcium chloride in soymilk / Yu.-H. Hsiao, Ch.-J. Yu, W.-T. Li [et al.] // Scientific Reports. – 2015. – Vol. 5. DOI: https://doi.org/10.1038/srep13018.

13. Effect of magnesium salt concentration in water-in-oil emulsions on the physical properties and microstructure of tofu / Q. Zhu, F. Wu, M. Saito [et al.] // Food Chemistry. – 2016. – Vol. 201. – P. 197–204. DOI: https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.01.065.

14. Lucey, J. A. Acid Coagulation of Milk / J. A. Lucey // Advanced Dairy Chemistry / P. McSweeney, J. O'Mahony. – New York : Springer, 2016. – P. 309–328. DOI: https://doi.org/10.1007/978-1-4939-2800-2_12.

15. Enzymatic Coagulation of Milk / P. F. Fox, T. P. Guinee, T. M. Cogan [et al.] // Fundamentals of Cheese Science. – New York : Springer, 2017. – P. 185–229. DOI: https://doi.org/10.1007/978-1-4899-7681-9_7.

16. Osintsev, A. M. 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. DOI: https://doi.org/10.12737/1512.

17. Holt, C. Structure and stability of bovine casein micelles / C. Holt // Advance in Protein Chemistry. – 1992. – Vol. 43. – P. 63–151. DOI: https://doi.org/10.1016/S0065-3233(08)60554-9.

18. Horne, D. S. Casein structure, self-assembly, and gelation / D. S. Horne // Current Opinion in Colloid & Interface Science. – 2002. – Vol. 7, № 5–6. – P. 456–461. DOI: https://doi.org/10.1016/S1359-0294(02)00082-1.

19. Dalgleish, D. G. On the structural models of bovine casein micelles – review and possible improvements / D. G. Dalgleish // Soft Matter. – 2011. – Vol. 7. – P. 2265–2272. DOI: https://doi.org/10.1039/c0sm00806k.

20. Casein micelles and their internal structure / C. G. De Kruif, T. Huppertz, V. S. Urban [et al.] // Advances in Colloid and Interface Science. – 2012. – Vol. 171–172. – P. 36–52. DOI: https://doi.org/10.1016/j.cis.2012.01.002.

21. De Kruif, C. G. k-Casein as a polyelectrolyte brush on the surface of casein micelles / C. G. De Kruif, E. B. Zhulina // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 1996. – Vol. 117, № 1–2. – P. 151–159. DOI: https://doi.org/10.1016/0927-7757(96)03696-5.

22. Horne, D. S. Rennet-Induced Coagulation of Milk / D. S. Horne, J. A. Lucey // Cheese: Chemistry, Physics and Microbiology. 4th ed / McSweeney P. L. H., Fox P. F., Cotter P. D. [et al.]. – Academic Press Elsevier. – 2017. – P. 115–143. DOI: https://doi.org/10.1016/B978-0-12-417012-4.00005-3.

23. De Kruif, C. G. Supra-aggregates of casein micelles as a prelude to coagulation / C. G. De Kruif // Journal of Dairy Science. – 1998. – Vol. 81, № 11. – P. 3019–3028. DOI: https://doi.org/10.3168/jds.S0022-0302(98)75866-7.

24. Proteolytic specificity of chymosin on bovine alpha s1-casein / P. L. H. McSweeney, N. F. Olson, P. F. Fox [et al.] // Journal of Dairy Research. – 1993. – Vol. 60, № 3. – P. 401–412. DOI: https://doi.org/10.1017/S0022029900027734.

25. Hynes, E. R. Influence of residual milk-clotting enzyme on αs1 casein hydrolysis during ripening of Reggianito Argentino cheese / E. R. Hynes, L. Aparo, M. C. Candioti // Journal of Dairy Science. – 2004. – Vol. 87, № 3. – P. 565–573. DOI: https://doi.org/10.3168/jds.S0022-0302(04)73198-7.

26. Study of calcium role in colloidal stability of reconstituted skim milk under rennet coagulation conditions / A. M. Osintsev, A. P. Syrtseva, R. P. Kolmykov [et al.] // Foods and Raw Materials. – 2016. – Vol. 4, № 1. – P. 121–128. DOI: https://doi.org/10.21179/2308-4057-2016-1-121-128.

27. Structural and Functional Analysis of Various Globulin Proteins from Soy Seed / A. Singh, M. Meena, D. Kumar // Critical Reviews in Food Science and Nutrition. – 2015. – Vol. 55, № 11. – P. 1491–1502. DOI: https://doi.org/10.1080/10408398.2012.700340.

28. Reddy, N. R. Phytates in Legumes and Cereals / N. R. Reddy, S. K. Sathe, D. K. Salunkhe // Advances in Food Research. – 1982. – Vol. 28. – P. 1–92. DOI: https://doi.org/10.1016/S0065-2628(08)60110-X.

29. Honig, D. H. Phytic Acid and Phosphorus Content of Various Soybean Protein Fractions / D. H. Honig, W. J. Wolf, J. J. Rackis // Cereal Chemistry. – 1984. – Vol. 61, № 6. – P. 523–526.

30. Frank, A. W. Chemistry of Plant Phosphorus Compounds / A. W. Frank. – Elsevier, 2013. – 688 p. DOI: https://doi.org/10.1016/C2012-0-02199-0.

31. Dendougui, F. In Vitro Analysis of Binding Capacities of Calcium to Phytic Acid in Different Food Samples / F. Dendougui, G. Schwedt // European Food Research and Technology. – 2004. – Vol. 219, № 4. – P. 409–415 DOI: https://doi.org/10.1007/s00217-004-0912-7.

32. Novel method using phytase for separating soybean beta-conglycinin and glycinin / T. Saito, M. Kohno, K. Tsumura [et al.] // Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry. – 2001. – Vol. 65, № 4. – P. 884–887. DOI: https://doi.org/10.1271/bbb.65.884.

33. Yasothai, R. Antinutritional Factors in Soybean Meal and Its Deactivation / R. Yasothai // International Journal of Science, Environment and Technology. – 2016. – Vol. 5, № 6. – P. 3793–3797.

34. Changes in the Composition and Size Distribution of Soymilk Protein Particles by Heating / T. Ono, M. R. Choi, A. Ikida [et al.] // Agricultural and Biological Chemistry. – 1991. – Vol. 55, № 9. – P. 2291–2297. DOI: https://doi.org/10.1080/00021369.1991.10870969.

35. Structural Characterization of Heat-induced Protein Particles in Soy Milk / C. Ren, L. Tang, M. Zhang [et al.] // Journal of agricultural and food chemistry. – 2009. – Vol. 57, № 5. – P. 1921–1926. DOI: https://doi.org/10.1021/jf803321n.

References

1. Fox P.F., McSweeney P.L.H., Cogan T.M., and Guinee T.P. *Fundamentals of Cheese Science*. New York: Springer Publ., 2000. 588 p.

2. *Handbook of Fermented Food and Beverage Technology*. Edited by Y. H. Hui, et al. CRC Press, 2012, 798 p.

3. Dotsenko S.M., Skripko O.V., Gryzlov V.M., Pavlov V.P., and Ryapisov D.V. Milk-vegetable products. *Dairy industry*, 2010, no. 4, pp. 71. (In Russ.).

4. Sergeeva E.Yu. Commodity, structural and mechanical properties and chemical composition of analogue of dairy cottage cheese based on lentil variance. *Technology and merchandising of the innovative foodstuff*, 2011, vol. 2, no. 7, pp. 30–38. (In Russ.).

5. Abou-Dobara M.I., Ismail M.M., and Refaat N.M. Chemical Composition, Sensory Evaluation and Starter Activity in Cow, Soy, Peanut and Rice Milk. *Journal of Nutritional Health & Food Engineering*, 2016, vol. 5, no. 3. DOI: https://doi.org/10.15406/jnhfe.2016.05.00175.

6. Afroz M.F., Anjum W., Islam N., et al. Preparation of Soymilk Using Different Methods. *Journal of Food and Nutrition Sciences*, 2016, vol. 4, no. 1, pp. 11–17. DOI: https://doi.org/10.11648/j.jfns.20160401.13.

7. Kundu1 P., Dhankhar J., and Sharma A. Development of Non Dairy Milk Alternative Using Soymilk and Almond Milk. *Current Research in Nutrition and Food Science*, 2018, vol. 6, no. 1, pp. 203–210. DOI: https://doi.org/10.12944/CRNFSJ.6.1.23.

8. Shurtleff W., Huang H.T., and Aoyagi A. *History of Soybeans and Soyfoods in China and Taiwan and in Chinese Cookbooks, Restaurants, and Chinese Work with Soyfoods outside China (1024 BCE to 2014)*. Soyinfo Center Publ., 2014. 3015 p.

9. Murata K., Kusakabe I., Kobayashi H., et al. Studies on the Coagulation of Soymilk-protein by Commercial Proteinases. *Agricultural and Biological Chemistry*, 1987, vol. 51, no. 2, pp. 385–389. DOI: https://doi.org/10.1271/bbb1961.51.385.

10. Wang C., Johnson L.A., and Wilson L.A. Calcium Coagulation Properties of Hydrothermally Processed Soymilk. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 2003, vol. 80, no. 12, pp. 1225–1229. DOI: https://doi.org/10.1007/s11746-003-0846-2.

11. Zhang Q., Li W., Feng M., and Dong M. Effects of Different Coagulants on Coagulation Behavior of Acid-Induced Soymilk. *Food Hydrocolloids*, 2013, vol. 33, no. 1, pp. 106–110. DOI: https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2013.02.020.

12. Hsiao Yu.-H., Yu Ch.-J., Li W.-T., and Hsieh J.-F. Coagulation of β-conglycinin, glycinin and isoflavones induced by calcium chloride in soymilk. *Scientific Reports*, 2015, vol. 5. DOI: https://doi.org/10.1038/srep13018.

13. Zhu Q., Wu F., Saito M., Tatsumi E., and Yin L. Effect of magnesium salt concentration in water-in-oil emulsions on the physical properties and microstructure of tofu. *Food Chemistry*, 2016, vol. 201, pp. 197–204. DOI: https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.01.065.

14. Lucey J.A. Acid Coagulation of Milk. *In: McSweeney P., O'Mahony J. (eds.) Advanced Dairy Chemistry*. New York: Springer Publ., 2016. pp. 309–328. DOI: https://doi.org/10.1007/978-1-4939-2800-2_12.

15. Fox P.F., Guinee T.P., Cogan T.M., and McSweeney P.L.H. Enzymatic Coagulation of Milk. *In: Fox P.F., Guinee T.P., Cogan T.M., and McSweeney P.L.H (eds.) Fundamentals of Cheese Science*. New York: Springer Publ., 2017. pp. 185–229. DOI: https://doi.org/10.1007/978-1-4899-7681-9_7.

16. Osintsev A.M., Gromov E.S. and Braginsky V.I. A phenomenological model of milk coagulation. *Foods and Raw Materials*, 2013, vol. 1, no. 1, pp. 11–18. DOI: https://doi.org/10.12737/1512.

17. Holt C. Structure and stability of bovine casein micelles. *Advance in Protein Chemistry*, 1992, vol. 43, pp. 63–151. DOI: https://doi.org/10.1016/S0065-3233(08)60554-9.

18. Horne D.S. Casein structure, self-assembly, and gelation. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2002, vol. 7, no. 5–6, pp. 456–461. DOI: https://doi.org/10.1016/S1359-0294(02)00082-1.

19. Dalgleish D.G. On the structural models of bovine casein micelles – review and possible improvements. *Soft Matter*, 2011, vol. 7, pp. 2265–2272. DOI: https://doi.org/10.1039/c0sm00806k.

20. De Kruif C.G., Huppertz T., Urban V.S., and Petukhov A.V. Casein micelles and their internal structure. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2012, vol. 171–172, pp. 36–52.DOI: https://doi.org/10.1016/j.cis.2012.01.002.

21. De Kruif C.G. and Zhulina E.B. k-Casein as a polyelectrolyte brush on the surface of casein micelles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1996, vol. 117, no. 1–2, pp. 151–159. DOI: https://doi.org/10.1016/0927-7757(96)03696-5.

22. Horne D.S. and Lucey J.A. Rennet-Induced Coagulation of Milk. *In: McSweeney P.L.H., Fox P.F., Cotter P.D., and Everett D.W. (eds.). Cheese: Chemistry, Physics and Microbiology. 4th ed.* Academic Press Elsevier Publ., 2017. p. 115–143. DOI: https://doi.org/10.1016/B978-0-12-417012-4.00005-3.

23. De Kruif C.G. Supra-aggregates of casein micelles as a prelude to coagulation. *Journal of Dairy Science*, 1998, vol. 81, no. 11, pp. 3019–3028. DOI: https://doi.org/10.3168/jds.S0022-0302(98)75866-7.

24. McSweeney P.L.H, Olson N.F., Fox P.F., Healy A., and Hojrup P. Proteolytic specificity of chymosin on bovine alpha s1-casein. *Journal of Dairy Research*, 1993, vol. 60, no. 3, pp. 401–412. DOI: https://doi.org/10.1017/S0022029900027734.

25. Hynes E.R., Aparo L., and Candioti M.C. Influence of residual milk-clotting enzyme on αs1 casein hydrolysis during ripening of Reggianito Argentino cheese. *Journal of Dairy Science*, 2004, vol. 87, no. 3, pp. 565–573. DOI: https://doi.org/10.3168/jds.S0022-0302(04)73198-7.

26. Osintsev A.M., Syrtseva A.P., Kolmykov R.P., et al. Study of calcium role in colloidal stability of reconstituted skim milk under rennet coagulation conditions. *Foods and Raw Materials*, 2016, vol. 4, no. 1, pp. 121–128. DOI: https://doi.org/10.21179/2308-4057-2016-1-121-128.

27. Singh A., Meena M., Kumar D., Dubey A.K., and Hassan M.I. Structural and Functional Analysis of Various Globulin Proteins from Soy Seed. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2015, vol. 55, no. 11, pp. 1491–1502. DOI: https://doi.org/10.1080/10408398.2012.700340.

28. Reddy N.R., Sathe S.K., and Salunkhe D.K. Phytates in Legumes and Cereals. *Advances in Food Research*, 1982, vol. 28, pp. 1–92. DOI: https://doi.org/10.1016/S0065-2628(08)60110-X.

29. Honig D.H., Wolf W.J., and Rackis J.J. Phytic Acid and Phosphorus Content of Various Soybean Protein Fractions. *Cereal Chemistry*, 1984, vol. 61, no. 6, pp. 523–526.

30. Frank A.W. *Chemistry of Plant Phosphorus Compounds*. Elsevier Publ., 2013. 688 p. DOI: https://doi.org/10.1016/C2012-0-02199-0.

31. Dendougui F. and Schwedt G. In Vitro Analysis of Binding Capacities of Calcium to Phytic Acid in Different Food Samples. *European Food Research and Technology*, 2004, vol. 219, no. 4, pp. 409–415. DOI: https://doi.org/10.1007/s00217-004-0912-7.

32. Saito T., Kohno M., Tsumura K., Kugimiya W., and Kito M. Novel method using phytase for separating soybean beta-conglycinin and glycinin. *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*, 2001, vol. 65, no. 4, pp. 884–887. DOI: https://doi.org/10.1271/bbb.65.884.

33. Yasothai R. Antinutritional Factors in Soybean Meal and Its Deactivation. *International Journal of Science, Environment and Technology*, 2016, vol. 5, no. 6, pp. 3793–3797.

34. Ono T., Choi M.R., Ikida A., and Odaoiri S. Changes in the Composition and Size Distribution of Soymilk Protein Particles by Heating. *Agricultural and Biological Chemistry*, 1991, vol. 55, no. 9, pp. 2291–2297. DOI: https://doi.org.10.1080/00021369.1991.10870969.

35. Ren C., Tang L., Zhang M., and Guo S. Structural Characterization of Heat-induced Protein Particles in Soy Milk. *Journal of agricultural and food chemistry*, 2009, vol. 57, no. 5, pp. 1921–1926. DOI: https://doi.org/10.1021/jf803321n.

Осинцев Алексей Михайлович
д-р техн. наук, профессор, профессор кафедры общей и экспериментальной физики, ФГБОУ ВО «Кемеровский государственный университет», 650056, Россия, Кемерово, б-р. Строителей, 47, e-mail: osintsev@kemsu.ru
https://orcid.org/0000-0002-3298-2761

Alexey M. Osintsev
Dr.Sci.(Eng.), Professor, Professor of the Department of General and Experimental Physics, Kemerovo State University, 47, Stroiteley Bul., Kemerovo, 650056, Russia, e-mail: osintsev@kemsu.ru
https://orcid.org/0000-0002-3298-2761

Брагинский Владимир Ильич
канд. техн наук, доцент, профессор кафедры автоматизации производственных процессов и АСУ, ФГБОУ ВО «Кемеровский государственный университет», 650056, Россия, Кемерово, б-р Строителей, 47, тел.: +7 3842 396835, e-mail: brag1303@yandex.ru
https://orcid.org/0000-0002-2199-3q23

Vladimir I. Braginsky
Cand.Sci.(Eng.), Professor of the Department of Automation of manufacturing processes and computer-aided control systems, Kemerovo State University, 47, Stroiteley Bul., Kemerovo, 650056, Russia, phone: +7 3842 396835, e-mail: brag1303@yandex.ru
https://orcid.org/0000-0002-2199-3q23

Рынк Виталий Васильевич
ассистент кафедры общей и экспериментальной физики, ФГБОУ ВО «Кемеровский государственный университет», 650056, Россия, Кемерово, б-р Строителей, 47, e-mail: rynkv@yandex.ru
https://orcid.org/0000-0003-1854-0825

Vitaliy V. Rynk
Assistant of the Department of General and Experimental Physics, Kemerovo State University, 47, Stroiteley Bul., Kemerovo, 650056, Russia, e-mail: rynkv@yandex.ru
https://orcid.org/0000-0003-1854-0825

Чеботарев Андрей Львович
канд. техн. наук, директор центра новых информационных технологий, ФГБОУ ВО «Кемеровский государственный университет», 650000, Россия, Кемерово, ул. Красная, 6, тел.: +7 3842 584403, e-mail: cha68@mail.ru
https://orcid.org/0000-0002-6136-7530

Andrey L. Chebotarev
Cand.Sci.(Eng.), Director of the New Information Technology Center, Kemerovo State University, 6, Krasnaya Str., Kemerovo, 650000, Russia, phone: +7 3842 584403, e-mail: cha68@mail.ru
https://orcid.org/0000-0002-6136-7530