

УДК 637.05

МОДИФІКАЦІЯ СТРУКТУРИ ТА ФУНКЦІОНАЛЬНО-ТЕХНОЛОГІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ КАЗЕЇНУ: НАУКОВІ ТА ПРИКЛАДНІ АСПЕКТИ

Н.Г. Гринченко, кандидат технічних наук, доцент*, *E-mail*: tatagrin1201@gmail.com

Д.О. Тютюкова, аспірант*, *E-mail*: tutukova.d.o.hduht@gmail.com

П.П. Пивоваров, доктор технічних наук, професор**, *E-mail*: pcub@ukr.net

*Кафедра технології м'яса

**Кафедра технології харчування

Харківський державний університет харчування та торгівлі, вул. Клочківська 333, м. Харків, Україна, 61051

Анотація. У статті узагальнено сучасні явлення про роль казеїну в технологічних процесах перероблення молока, розглянуто фізико-хімічні, хімічні та ферментативні способи модифікації казеїну, висвітлено взаємозв'язок між способами модифікації казеїну та його функціонально-технологічними властивостями, розглянуто основні моделі структури казеїнових міцел, що дозволило спрогнозувати можливість його структурних модифікацій з метою регулювання функціонально-технологічних властивостей. Показано роль кальцію у забезпеченні колоїдної стабільності молока, зазначено, що введення секвестрантів (альгінату натрію) до молока знежиреного за обґрунтованих параметрів підвищує його колоїдну стабільність та може бути використано для регулювання його функціонально-технологічних властивостей. Наведено модель технологічної системи виробництва молока знежиреного зі зміненими функціонально-технологічними властивостями за рахунок модифікації структури казеїнових міцел, що проявляється в підвищенні гідрофільності, здатності до дисоціації, рівномірності розподілу поверхневого заряду.

Ключові слова: казеїн, казеїнові міцели, білки молока, функціонально-технологічні властивості, структура, модифікація, декальцинування.

MODIFICATION OF THE STRUCTURE AND FUNCTIONAL-TECHNOLOGICAL PROPERTIES OF CASEIN: SCIENTIFIC AND APPLIED ASPECTS

N. Grynchenko, candidate of technical sciences, associate professor*, *E-mail*: tatagrin1201@gmail.com

D. Tyutyukova, post graduate student*, *E-mail*: tutukova.d.o.hduht@gmail.com

P. Pyvovarov, doctor of technical sciences, full professor**, *E-mail*: pcub@ukr.net

*Meat technology department

**Department of food technology

Kharkov State University of Food Technology and Trade, Klochkovska st., 333, Kharkov, Ukraine, 61051

Annotation. The authors summarize current understanding of the role of casein in technological processes of milk processing, consider the physical-chemical, chemical and enzymatic casein modification methods, highlight the relationship between the methods of modification of casein and its functional and technological properties, consider the basic models of the structure of casein micelles, which made it possible to predict the possibility of its structural modifications to regulate functional and technological properties. The role of calcium in colloidal stability of milk is showed. It is noted that the addition of sequestrant (sodium alginate) in fat-free milk is enhances its colloidal stability and can be used to regulate its technological properties. A model of the technological system of fat-free milk with altered functional and technological properties by modifying the structure of the casein micelle is produced, which manifests itself in improving the hydrophilicity, capacity for dissociation, uniformity of the surface charge distribution.

Key words: casein, casein micelles, milk proteins, functional and technological properties, structure, modification

Copyright © 2015 by author and the journal "Food Science and Technology".

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY) <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0>



DOI: <http://dx.doi.org/10.15673/fst.v11i1.305>

Вступ

В умовах сьогодення все сильніше відчувається вплив інновацій на розвиток харчової індустрії. Досягти комерційних переваг за рахунок нижчої (порівняно з конкурентами) ціни вже неможливо, тож важливим є розуміння інноваційної стратегії довгострокового розвитку підприємств харчової промисловості як інтегрованої моделі їх діяльності. Вищеозначене повною мірою розповсюджується й на виробництво молочних продуктів.

Одним із основних білків молока є казеїн, функціонально-технологічні властивості якого є визначальними у технологічних процесах виробництва широкого асортименту молочних продуктів – сметани, сирів кисломолочних та твердих, десертів сиркових, кисломолочних напоїв та інших продуктів. Разом з тим, потенціал казеїну щодо реалізації його властивостей з огляду на розробку та запровадження інновацій далеко не вичерпаний. Незважаючи на те, що фізико-хімічні та функціонально-технологічні властивості казеїну висвітлено в роботах багатьох за-

кордонних та вітчизняних науковців, чіткі уявлення щодо взаємозв'язку між способами та наслідками модифікації структури казеїну не висвітлено повною мірою.

Тож узагальнення наукового та практичного досвіду щодо модифікацій структури та властивостей казеїну як основного білка молока є актуальним з огляду на розуміння траєкторії розвитку інновацій у молочній промисловості.

Постановка проблеми

Узагальнення інформаційних ресурсів [1] дозволяє визначити основні інновації, реалізація яких забезпечує конкурентоспроможність продукції на продовольчому ринку України та держав ЄС. Відповідно до оголошених на 2016 рік трендів у виробництві харчової продукції та харчуванні основними інноваціями є:

- продуктові, які спрямовано на раціональне використання молочної сировини, в тому числі вторинних молочних ресурсів, поліпшення структури білкового харчування населення, задоволення споживачів у продуктах спеціального призначення (низькокалорійні, для фітнес-харчування, високобілкові та інші), снєкіфікація молочної продукції, зменшення вмісту цукру та інші;
- процесні, які передбачають використання різноманітних способів оброблення молочної сировини у технологічному потоці – фільтрація (мікро-, ультра-, нано-), електродіаліз, сорбція-десорбція, іонообмін, фракціонування, модифікація основних складових молока (білків, лактози та інших) з наступним їх комбінуванням між собою та сировиною немолочного походження.

Фундаменталізація існуючих уявлень про закономірності коагуляції білків молока, розуміння взаємозв'язку між складом, структурою та функціонально-технологічними властивостями казеїну дозволяють прогнозувати можливість його структурних модифікацій, які індукують підвищення гідрофільності, здатність до дисоціації, рівномірність розподілу поверхневого заряду й, відповідно, корегування функціонально-технологічних властивостей.

У зв'язку з вищезначеним, розуміння механізмів та шляхів модифікації структури казеїну є важливим науковим та практичним завданням галузевого та міжгалузевого значення, вирішення якого дозволить науково обґрунтувати та реалізувати технологічні принципи виробництва нової продукції, забезпечити її конкурентоспроможність та розширити ринки збуту.

Літературний огляд

Казеїни (множина віддзеркалює різномірність речовин) є фосфопротеїдами, які містять у своєму

складі фосфор, зв'язаний з амінокислотою серином. Вперше казеїни відкрито Браконнотом (1830 р.), виділено як основну фракцію молочних білків Хеммерстеном (1883 р.), їх неоднорідність та розділення на три основні фракції (α -, β - та κ -казеїни) доведено Меландеру (1939 р.) [2].

Згідно сучасних уявлень [2], казеїнова фракція складається із первинних α_{s1} -, α_{s2} -, β - та κ -казеїну, а також β -казеїнових фрагментів (γ -казеїнів). Таке розподілення важливо для науковців; з практичної точки зору не визначають відмінності між окремими фракціями, його ідентифікують як єдину речовину – казеїн в цілому.

Вміст казеїну в молоці коливається в межах 2,4 – 3,2 %, його частка складає 78 – 82 % від загального вмісту молочних білків. Казеїн у нативному вигляді на 95 % знаходиться у вигляді казеїнових міцел чи асоціацій субодиноць (казеїнових субміцел), які являють собою комплекси мономерних молекул казеїну. Властивості казеїнових міцел визначаються властивостями мономерних первинних α_{s1} -, α_{s2} -, β - та κ -казеїнів, яким притаманні такі властивості: їх основу складає нерозгалужений пептидний ланцюг з відносно невеликою молярною масою (19 000 – 24 000 г/моль), всі казеїни містять фосфатні залишки, етерифіковані з гідроксильною групою серину, внаслідок наявності фосфосерильних груп казеїни характеризуються високою здатністю зв'язувати кальцій та магній, за знижених значень рН молока їх поверхня має від'ємний заряд, казеїни здатні до асоціації [2].

За даними [2–5], діаметр казеїнових міцел коливається від 20 до 300 нм. Залежно від розмірів казеїнових міцел до їх складу входять приблизно від 100 до 300 000 молекул казеїну. Співвідношення маси фракцій казеїну $\alpha_{s1}:\alpha_{s2}:\beta:\kappa$ в міцелах в середньому складає 3,0:0,8:3,0:1,0 та залишається відносно сталим, тоді як вміст солей піддається сильним коливанням. Казеїнові міцели мають рихлу структуру та, знаходячись у гідратованому стані, майже наполовину складаються з води, що виражається в їх об'ємності: кожний грам білка займає 4,4 см³ та утримує 3,7 г води.

Заряджені групи молекул казеїну за рН молока 6,6 – 6,8 надають поверхні казеїнових міцел від'ємний заряд, тим самим створюючи умови для формування зовнішньої гідратної оболонки міцели, що надає їй колоїдної стабільності. Узагальнені дані, які характеризують фізико-хімічні показники міцел казеїну, наведено у табл. 1.

Фракції казеїну здатні до взаємодії, їм притаманна схильність до асоціювання (агрегування) білків. У водних розчинах за наявності кальцію мономерні фракції утворюють асоціати різних форм та розмірів. При цьому вони взаємодіють не лише між собою, але й один з одним. Асоціація казеїнів залежить від температури, рН та йонної сили молока [6,7].

Таблиця 1 – Основні фізико-хімічні показники міцел казеїну [2, 5, 6]

Найменування показника	Одиниці вимірювання	Значення показника
Діаметр	нм	130 – 160 (діапазон 50 – 500)
Площа поверхні	см ²	8×10 ⁻¹⁰
Об'єм	см ³	2,1×10 ⁻¹⁵
Густина (у гідратованому виді)	г/см ³	1,0632
Маса	г	2,2×10 ⁻¹⁵
Вміст води	%	63
Вміст гідратної води	г/г білка	3,7
Об'єм на одиницю маси	см ³ /г білка	4,4
Молярна маса (в гідратованому виді)	г/моль	1,3×10 ⁹
Молярна маса (в дегідратованому виді)	г/моль	5×10 ⁸
Поверхневий заряд	мВ	-15...-20
Кількість пептидних ланцюгів	од.	5×10 ³
Кількість міцел на кожний см ³ молока	од.	10 ¹⁴ ...10 ¹⁶
Поверхня міцел на кожний см ³ молока	од.	5×10 ⁴
Довжина вільного пробігу між міцелами	нм	240

Одним із дискусійних питань серед науковців є тип моделей казеїнових міцел, жодний з яких не може вважатися повністю доведеним. Протягом останніх 50 років запропоновано різні моделі структури міцел казеїну, основними з яких є:

- модель покритого ядра (може бути представлена як окремий випадок моделей внутрішньої структури або субміцел);
- субміцелярна модель (включає моделі, в яких субодиниці ідентичні або мають різний склад);

- модель внутрішньої структури (описує специфічні взаємодії між казеїнами, розглядає міцелу як пористу сітку білків) [3,8].

В основі більшості запропонованих моделей лежить субміцелярний принцип побудови міцели [9-13].

Узагальнену субміцелярну модель міцели казеїну представлено схематично на рис. 1

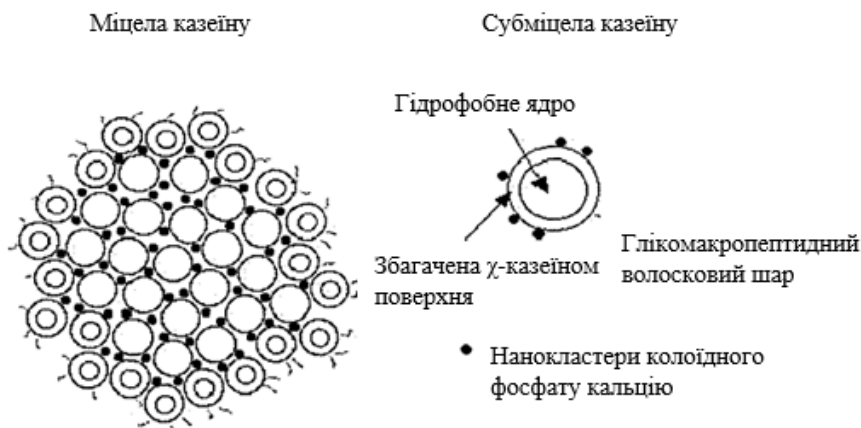


Рис. 1. Узагальнена субміцелярна модель міцели казеїну [3]

Першою моделлю субміцелярної будови міцел є модель, яку розроблено Mott [14]; модель Schmidt [15] та інші моделі цього типу можна розглядати як її модифікації. Науковці припускають, що казеїнові міцели складаються з щільно упакованих субміцел, побудованих за типом ядро-оболонка. Передбачається, що субміцели мають гідрофобне ядро та гідрофільну поверхню, основними видами взаємодій є взаємодії між протеїнами або за допомогою кальцій-фосфатних містків (нанокластери колоїдного фосфату кальцію). Зовнішня поверхня міцел є дифузійною, оскільки протеїнові ланцюги, які представляють со-

бою гідрофільні ділянки поліпептидних ланцюгів к-казеїну, що містять глікомакропептиди і, можливо, гідрофільні N-кінцеві ділянки β-казеїну, поширюються на 5 – 10 нм в навколишнє середовище, утворюючи так званий «волосковий шар», що перешкоджає тісному зближенню міцел (субміцелярна модель, запропонована Walstra [16] в 1990 році). Існування субміцел підтверджується хімічними і фізичними дослідженнями казеїнових міцел, дисоціацією міцел на більш дрібні частинки – субміцели, які формуються з казеїнату натрію з їх подальшим зростанням при додаванні кальцію. Разом з тим встановлено, що при

формуванні субміцели гідрофобні ділянки фракцій казеїну зосереджуються в її центрі, а на поверхні знаходяться гідрофільні ділянки κ -казеїну та фосфатні групи α_{s1} -, α_{s2} - і β -казеїну. Інші автори [17] допускають можливість агрегації субміцел як за допомогою колоїдного фосфату кальцію, так і за рахунок гідрофобних взаємодій.

У 1996 році Holt [18] запропоновано модель внутрішньої структури (рис. 2), згідно з якою казеїн

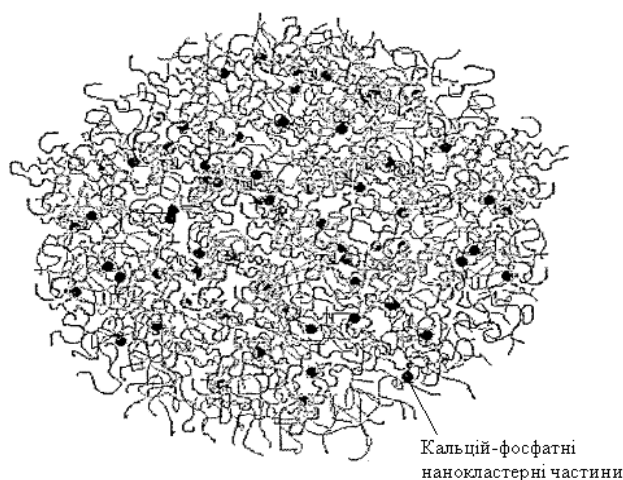


Рис. 2. Внутрішня структура моделі міцели казеїну [20]

Згідно даної моделі казеїн та колоїдний фосфат кальцію відносно рівномірно розподілені в казеїнових міцелах. Казеїни, в основному, зв'язані разом у міцели електростатичною та гідрофобною взаємодією [21,22]. Крім того, взаємодія відбувається за рахунок кальцієвих містків, водневих зв'язків та сил Ван-дер-Ваальса [22].

У роботах [23-25] уточнено внутрішню структуру міцел казеїну методами сучасної електронної мікроскопії. Аналіз одержаних зображень дозволив встановити, що деякі протеїни знаходяться в міцелі у вигляді невеликих агрегатів, але неможливо зробити однозначного висновку про те, чи є вони субміцелами або тільки випадковими кластерами, які сформовано під час синтезу міцел. Приклад мікроелектронного зображення міцели казеїну наведено на рис. 3.

Автором [17] досліджено вторинну та третинну структури казеїнів різними методами. Це дозволило визначити наявність в них лише незначної кількості ділянок впорядкованої структури (α -спіральних ділянок). Кількість таких ділянок за одними даними становить 1 – 2 %, за іншими – 6 % і більше, що обумовлено високим вмістом проліну (8 – 17 %) і його хаотичним розташуванням уздовж поліпептидних ланцюгів. На підставі цього зроблено висновок, що молекули казеїнів мають маловпорядковану структуру.

Незважаючи на наявність значної кількості наукових публікацій, в яких висвітлено структуру, властивості казеїну та типи моделей казеїнових міцел,

виступає як інгібітор росту кальцій-фосфатних комплексів. Основна суть даної моделі полягає в тому, що казеїн не є випадково (хаотично) впорядкованим протеїновим комплексом; він має структуру, що дозволяє йому, подібно до білкових ферментів, виконувати певні біологічні функції. Згідно цих уявлень, казеїн має ідеальну структуру для швидкого ізолювання кальцій-фосфатних нанокластерних частинок у видільних везикулах молочних залоз ссавців [19].

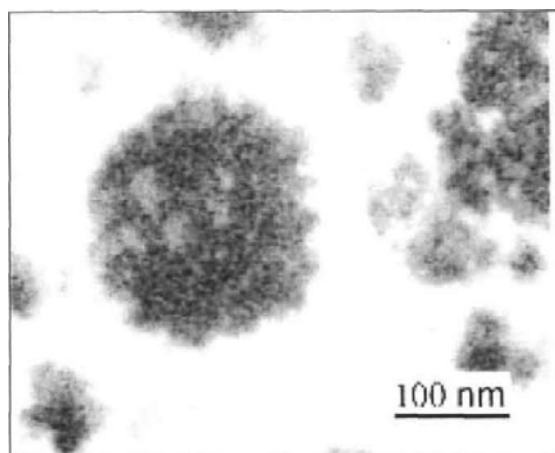


Рис. 3. Мікроелектронна фотографія міцели казеїну молока [3]

важливим є дослідити вплив технологічних чинників на функціонально-технологічні властивості казеїну та визначити його потенціал з огляду на розробку та впровадження нових технологій.

Вплив технологічних чинників на функціонально-технологічні властивості казеїну

Метою дослідження, яке представлено у даній статті, є виявлення взаємозв'язку між способами модифікації казеїну та його функціонально-технологічними властивостями як підґрунтя для розроблення та впровадження нових технологій молочних продуктів.

Для досягнення поставленої мети вирішували наступні завдання:

- узагальнити сучасні уявлення про роль казеїну в технологічних процесах перероблення молока, висвітлити взаємозв'язок між способами модифікації молекул казеїну та його функціонально-технологічними властивостями;
- висвітлити доцільність використання процесу декальцинування молока як альтернативного способу регулювання його функціонально-технологічних властивостей.

Узагальнення існуючих способів модифікації структури казеїнів за даними [2,6] наведено на рис. 4. Основні способи модифікації структури казеїну можна поділити на 3 основні групи: фізико-хімічні, хімічні та ферментативні. Розуміючи, що той чи інший

спосіб модифікації структури по-різному впливає на функціонально-технологічні властивості казеїну, вважаємо за доцільне більш детально висвітлити зміни його функціонально-технологічних властивостей.

Фізико-хімічні способи модифікації структури казеїну

Термооброблення (нагрівання, охолодження, заморожування). За даними [6] термооброблення молока не суттєво впливає на структуру та властивості молекул казеїну, оскільки останні достатньо термостабільні завдяки відсутності третинної структури. За

застосування термооброблення вище 70° С утворюється комплекс, який складається з сироваткових білків та казеїну. За цих умов поверхня міцел казеїну змінюється, що впливає на термостійкість молока, його згортаємість та формування згустку [2,26-27]. У роботах [2,6] зазначено, що під час термооброблення за температури 95 °С спостерігається модифікація сольової рівноваги, яка є незворотною. За температури вище 110 °С фосфосерильні залишки казеїну можуть бути частково гідролізовані.

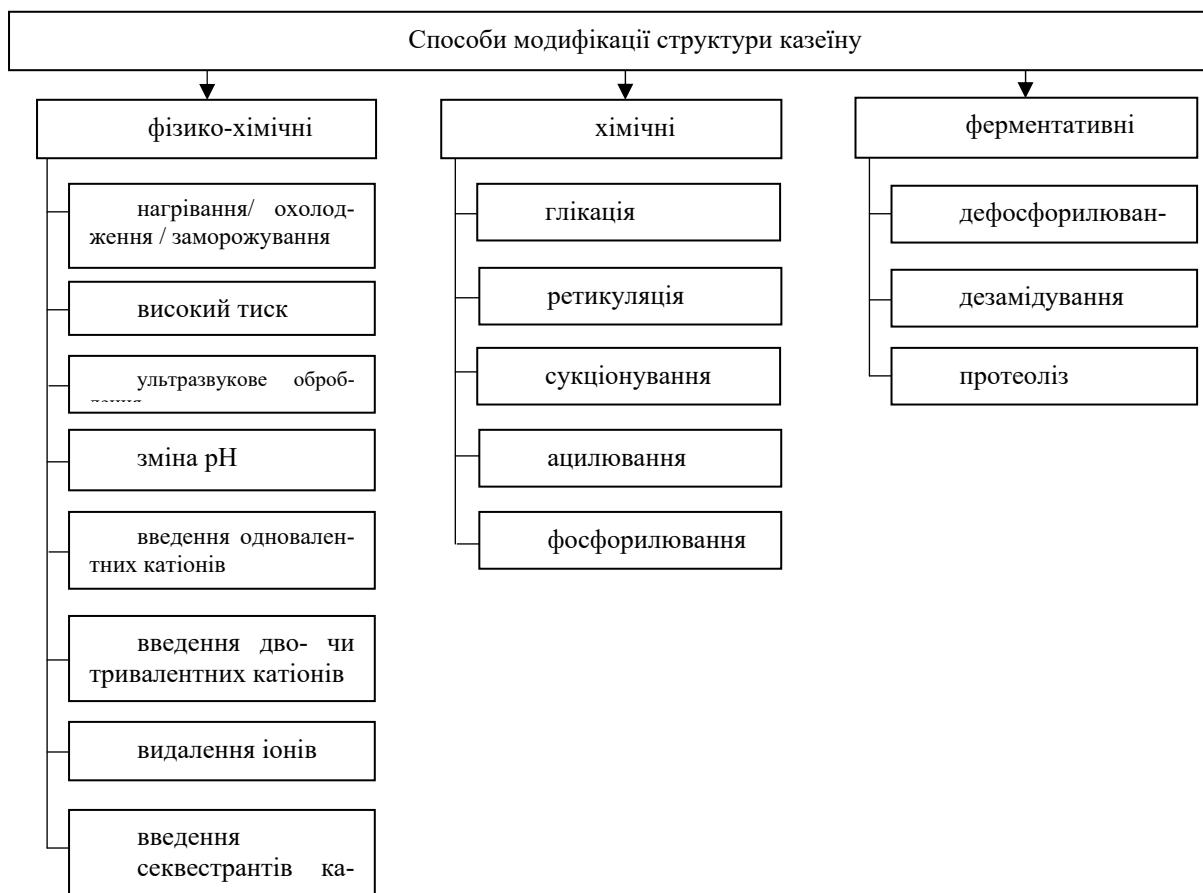


Рис. 4. Способи модифікації структури казеїну [2, 6]

Найбільш вагомим наслідком теплового оброблення молока є втрата здатності до згортання молокозсідальними ферментами, збільшення тривалості гелеутворення та зменшення міцності гелю.

Вивчення фізико-хімічних змін, що мають місце під час охолодження, показують збільшення приблизно на 1 % кальцію та неорганічного фосфату у водній фазі знежиреного молока. У роботі [28] підтверджено цю тенденцію та визначено, що за температури 4 °С кількість кальцію та фосфору у розчинній фазі є більшою, ніж за температури 40 °С. Це пояснюється кращою розчинністю фосфату кальцію за низьких температур.

У роботі [2] зазначено, що за тривалого зберігання молока у холодильній камері (більш ніж 24 години за температури не вище 4 °С) з міцел відщеп-

люється β-казеїн. Об'єм міцели зменшується, але вони не руйнуються. У зв'язку з цим молоко, яке зберігалось тривалий час за температури 4 °С, погано згортається.

Заморожування молока дестабілізує казеїнові міцели, що призводить до утворення пластівців. Основною причиною цього є зниження рН за одночасного підвищення концентрації Ca^{2+} в незамороженій молочної сироватці [2].

Високий тиск. Модифікація структури казеїну за впливу високого тиску суттєво залежить від параметрів процесу (величина тиску, тривалість, швидкість скидання тиску, температура та тип обладнання) й складу молочного продукту (рН, іонна сила, склад розчинника, концентрація білка). Науковцями [6] виявлено зниження гідродинамічного діаметра

казеїнових міцел, зменшення мутності, збільшення в'язкості, збільшення гідратації міцели казеїну, а також незначна солюбілізація міцелярних фосфору та кальцію. Після скидання тиску молекули казеїну реасоціюють між собою [3].

Гомогенізація за тиску близько 25 МПа не викликає ніяких макроскопічних наслідків. Більш високий тиск (від 30 МПа) призводить до агрегації казеїну, що є причиною гелеутворення в УФ-концентраціях [2]. Високий тиск сприяє зменшенню тривалості сичужного згортання.

Ультразвукове оброблення. Вплив ультразвукового оброблення на білки молока вивчено недостатньо. Науковцями [29] відмічено зменшення мутності та діаметра часточок, що є наслідком руйнування міцел казеїну після їх оброблення ультразвуковими хвилями. Автори [30] відзначають погіршення кислотного гелеутворення та збільшення еластичності гелів, утворених обробленим ультразвуком казеїном. Незначне зменшення розміру частинок молока та зміна гідрофобності, які викликані ефектами кавітації, за використання низькочастотних ультразвукових впливів сприяють покращенню коагуляції.

Зміна рН. Зміна рН суттєво впливає на функціонально-технологічні властивості казеїну. При зниженні рН колоїдний фосфат кальцію переходить у розчин. Казеїнові міцели розпадаються та за рН нижче 5,2 утворюють гель або суспензію залежно від механічного впливу. За досягнення рН 4,6 міцели утворюють гель, незважаючи на те, що ізоелектричні точки первинних казеїнів мають різні значення [2].

Зниження рН зменшує іонізацію молекул казеїну, впливає на внутрішні та міжмолекулярні взаємодії; за цих умов фосфосерильні залишки та карбоксильні групи змінюють стан іонізації, оскільки мають спорідненість до протонів. Молекули казеїну агрегують, їх розчинність суттєво зменшується.

При повільному зростанні кислотності в казеїнових міцелах відбувається ряд змін, основними з яких є: вихід з міцел міцелярного фосфату кальцію (МФК), розчинення його в сироватці та зниження від'ємного поверхневого заряду міцели. МФК переходить в розчинну форму і виходить з міцели за рН 5,0 – 5,4, кальцій залишається в міцелі тільки у вигляді казеїнату кальцію, що не входить до складу МФК. При подальшому зниженні рН з міцел виходить значна кількість органічного кальцію.

Вихід МФК з міцел супроводжується появою великої кількості маленьких частинок (субміцел або нових утворень), які при подальшому зниженні рН починають знову агрегувати і утворювати гель в ізоелектричній точці [30].

Після підвищення рН до 9 спостерігається зменшення каламутності та білизни молока. Молоко стає прозорим, що вказує на руйнування казеїнових міцел з присутністю молекул казеїну в сироватці [31]. У той же час спостерігається зниження концентрації кальцію (особливо іонного Са) та неорганічного фосфату в водній фазі. Науковці вважають, що при луж-

ному рН неорганічний фосфатний іон змінює стан іонізації від HPO_4^{2-} до PO_4^{3-} . Ця форма фосфату має більшу спорідненість до кальцію, а, отже, сприяє демінералізації міцел казеїну. Це сприяє дисоціації казеїнових міцел шляхом зменшення взаємодій між гідрофобними ділянками в казеїні [32].

Введення дво- та тривалентних катіонів. Завдяки додатньому заряду дво- та тривалентних катіонів при нейтральному значенні рН фосфосерильні залишки та залишки кислот карбоксильних груп здатні до взаємодії з ними. Наслідками зв'язування катіонів молекулами казеїну є нейтралізація їх заряду з агрегацією та осадженням.

Авторами встановлено [33], що додавання двовалентних катіонів викликає зниження рН та суттєві зміни в розподілі солей між водною та міцелярною фазами. Ці модифікації залежать від природи водної фази, типу доданого катіона (кальцій, магній, залізо, мідь, цинк та інші).

При додаванні кальцію спостерігається його зв'язування з казеїновими міцелами. За цих умов неорганічні іони фосфату та цитрату переносяться з водної фази в міцелярну фазу, структура казеїнових міцел змінюється зі зменшенням їх дзета-потенціалу, гідратації та термостабільності. Буферність системи зміщується у бік більш низького рН у зв'язку з утворенням нового міцелярного фосфату кальцію [2].

При додаванні заліза до молока, воно, головним чином, зв'язується з міцелами казеїну шляхом взаємодії з органічними і неорганічними фосфатами. Фізико-хімічні наслідки взаємодій між міцелами казеїну та заліза полягають у зменшенні дзета-потенціалу і кількості води, яку зв'язано міцелами казеїну [34].

При видаленні дифундуючих іонів спостерігається підвищення рН, збільшення електростатичного відштовхування між більш негативно зарядженими міцелами казеїну. Зменшення активності іонів кальцію призводить до збільшення електростатичного відштовхування між від'ємно зарядженими молекулами казеїну. Внаслідок цього казеїнові міцели стають більш гідратованими та набряклими, збільшуючи об'ємність казеїну [20].

Введення секвестрантів кальцію. Секвестранти діють опосередковано на казеїнові міцели, зв'язують іонний кальцій, присутній у водній фазі. Ступінь міцелярної демінералізації залежить від констант асоціації між кальцієм та секвестрантом. Завдяки солубілізації міцелярні суспензії або молоко стають менш каламутними та білими [35], спостерігається руйнування міцелярної структури з виділенням дрібних агрегатів молекул казеїну, що не седиментують у водній фазі.

У роботі [20] визначено, що тип та концентрація секвестрантів кальцію суттєво впливає на фізичні зміни в структурі міцели казеїну та фізико-хімічні властивості концентрованого розчину міцелярного казеїну.

Хімічні способи модифікації структури казеїну

Глікація. У роботах [36] визначено, що глікація казеїну з глюкозою, фруктозою, галактозою, манозою, мальтозою, лактозою покращує його розчинність, збільшує в'язкість систем. Автори [37,38] показали, що глікація казеїну з галактозою, глюкозою, фруктозою, лактозою і мальтозою призводить до збільшення об'ємності казеїну, сприяє збільшенню його піноутворювальної здатності. Це пояснюється збільшенням гнучкості глікованого казеїну.

Ретикуляція. Науковцями [39-40] встановлено, що казеїнові міцели зшивають геніпін. Підтверджено, що сітчасті казеїнові міцели, утворені за допомогою зшивки лізінових та аргінілових залишків, менші за розміром, та мають більший від'ємний заряд та більш гладку поверхню, ніж нативні казеїнові міцели. Вимірювання розсіювання світла показало, що реакція між геніпіном та молекулами казеїну приводить до утворення монодисперсних часточок. За цих умов спостерігається зниження в'язкості модифікованих міцелярних суспензій.

Реакції сукціонування та ацилювання. Реакція сукціонування здійснюється шляхом додавання бурштинового ангідриду до казеїну й супроводжуються зміною його фізико-хімічних властивостей, особливо заряду. Результатом цієї реакції є сукціонування ковалентних груп, що містять один негативний заряд в кожній групі. Одним із наслідків цієї реакції є збільшення електростатичного відштовхування за рахунок збільшення від'ємних зарядів казеїну, зрушення ізоелектричної точки казеїну до нижчих значень рН [2]. Науковці [41] відзначають, що сукціонування казеїну збільшує тривалість сичужної коагуляції і зменшує твердість гелів. Це пояснюється зміною в розподілі кальцію між міцелярною та водною фазами, наслідком чого є виділення окремих молекул казеїну у водну фазу.

Реакція ацилювання здійснюється шляхом додавання до казеїну оцтового ангідриду. У результаті реакції ацетатні групи приєднуються до аміногруп лізінових залишків. Відмічається збільшення міцелярної гідратації без впливу на розмір та дзета-потенціал ацильованих казеїнових міцел. З точки зору функціонально-технологічних властивостей ацилювання казеїну підвищує його термічну стабільність та розчинність при кислому рН [2].

Фосфорилування. Після фосфорилування казеїн набуває від'ємного заряду, внаслідок чого зменшується його гідрофобність. У зв'язку зі збільшенням електронегативності казеїну після фосфорилування збільшується його піноутворювальна та емульгувальна властивості, а також розчинність [2]. Проте, в роботі [42] відмічено, що додавання фосфатних груп збільшує в'язкість та здатність казеїнів утримувати

воду, але зменшує їх розчинність та емульгувальну здатність.

Ферментативні способи модифікації структури казеїну

Дефосфорилування. Цей спосіб зменшує від'ємний заряд казеїну, оскільки фосфатні групи заряджені негативно, й підвищує його розчинність при кислому рН. Авторами [43] доведено, що дефосфорилування β -казеїну збільшує рН мінімальної розчинності від рН 5,0 до 5,5. Наслідком дефосфорилування є зміна розподілу заряду уздовж ланцюга білка, що впливає на асоціацію казеїну. Формування штучних міцел з дефосфорильованого казеїну ускладнено через видалення більшості кальційзв'язуючих містків, призводить до утворення аномальних міцел, які менш стабільні в присутності кальцію та менші за розміром [2].

Дезамідування. У роботі [44] доведено, що дезамідування збільшує електронегативність казеїну в зв'язку із формуванням додаткових карбоксильних груп, що приводять до зсуву ізоелектричної точки в сторону нижчого значення рН. При цьому каламутність зменшується, доки молоко не стане прозорим. Ці спостереження вказують, що дезамідування індукує дисоціацію казеїнових міцел за рахунок збільшення електростатичного відштовхування між казеїном та розривом сольових містків. Аналіз розміру частинок та спостереження за допомогою електронної мікроскопії підтвердило деструктуризацію міцел казеїну, що підтверджується наявністю дрібних частинок в дезамідованому знежиреному молоці.

Протеоліз. Казеїнові міцели коагулюють за впливу протеолітичних ферментів. Плазмін викликає небажане гелеутворення при зберіганні молока після УВТ-оброблення, в результаті дії хімозину відбувається згортання молока після розщеплення κ -казеїну на пара- κ -казеїн та глікомакропептид. Вплив сичужного ферменту викликає розрив пептидних зв'язків і, як наслідок, незворотно агрегацію міцел [2].

Узагальнення аналітичних досліджень щодо впливу технологічних чинників на функціонально-технологічні властивості та структуру казеїну дозволило виділити зовнішні (параметри технологічного процесу) та внутрішні (властивості казеїну як основного білка молока) чинники, деталізацію яких наведено на рис. 5.

Можна прогнозувати, що варіювання зовнішніх та внутрішніх параметрів дозволить керувати такими функціонально-технологічними властивостями, як розчинність, колоїдна стабільність, здатність до піно-, гелеутворення та емульгування. Розуміння перебігу фізичних, фізико-хімічних, хімічних та ферментативних процесів, які мають місце за впливу вищезначених чинників, є підґрунтям для розроблення нових та удосконалення існуючих технологій молочних продуктів

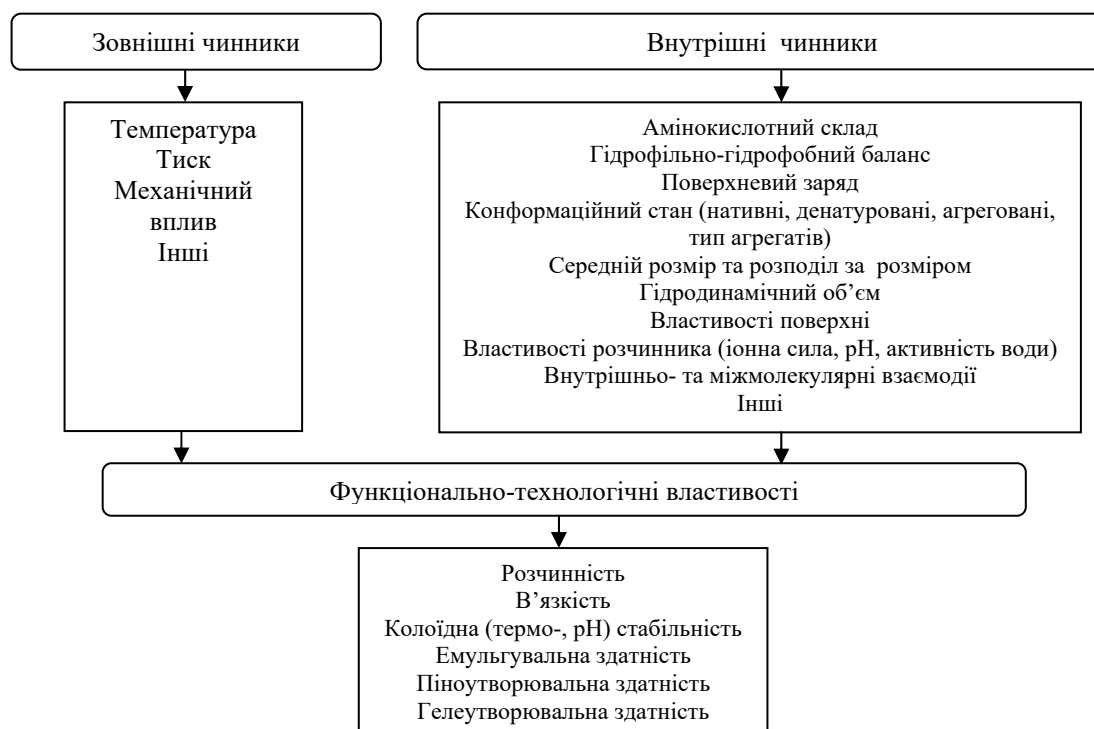


Рис. 5. Вплив внутрішніх та зовнішніх чинників на функціонально-технологічні властивості казеїну

Апробація результатів досліджень

Фахівцями Харківського державного університету харчування та торгівлі аналітично та експериментально доведено, що комбінування декількох способів модифікації структури казеїну – зміна рН, введення секвестрантів (харчова добавка, яка вводиться з метою зв'язування іонів металів та блокування їх активності), наслідком чого є виведення двовалентних (кальцій) та введення одновалентних (натрій) катіонів, дозволяє суттєво впливати на функціонально-технологічні властивості казеїну і, як наслідок, молока та продуктів його перероблення.

У роботах [45-46] доведено, що використання природного іонообмінника (альгінату натрію) як секвестранту залежно від технологічних параметрів процесу дозволяє вивести з молока знежиреного від 5 % до 40 % кальцію до його початкового вмісту й суттєво корегує функціонально-технологічні властивості харчових систем на основі молока: термо- та кислотостійкість, дисперсність казеїнових міцел, коагуляційні процеси та інші. Модель технологічної системи, в межах якої здійснюється регулювання функціонально-технологічних властивостей молока знежиреного шляхом цілеспрямованої модифікації структури та властивостей казеїну, наведено на рис. 6.

Експериментально доведено [46], що введення секвестрантів до молока знежиреного за обґрунтованих параметрів підвищує його колоїдну ста-

більність, що, в свою чергу, сприяє формуванню систем з вищою термостабільністю. Встановлені закономірності повністю узгоджуються з дослідженнями вчених [20], що вказують на залежність між вмістом іонізованого кальцію та термостабільністю молока. Сорбція іонізованого кальцію сприяє вивільненню останнього з кальцієвмісних солей в умовах прагнення системи відновити рівновагу.

Шляхом іонообміну можна одержати молоко знежирене зі зменшеним (до початкового вмісту) вмістом кальцію, яке надалі використовується для одержання білкових заміників жиру та інших продуктів без використання молокозідальних ферментів, солей-плавників внаслідок високого ступеню дисоціації казеїнових міцел.

З огляду на зазначене дискусійним залишається питання щодо доцільності демінералізації молока знежиреного як джерела кальцію у харчуванні людини. З урахуванням сучасних підходів до конструювання харчових продуктів, в тому числі й молочних, вміст та властивості основних речовин молочної сировини можуть бути скореговані без суттєвої зміни її поживної цінності. Тож одержані результати дослідження є підґрунтям для створення та впровадження нових технологій молочних продуктів, зокрема, молочно-фруктових напоїв, морозива, білкових заміників жиру, сиру кисломолочного та інших.

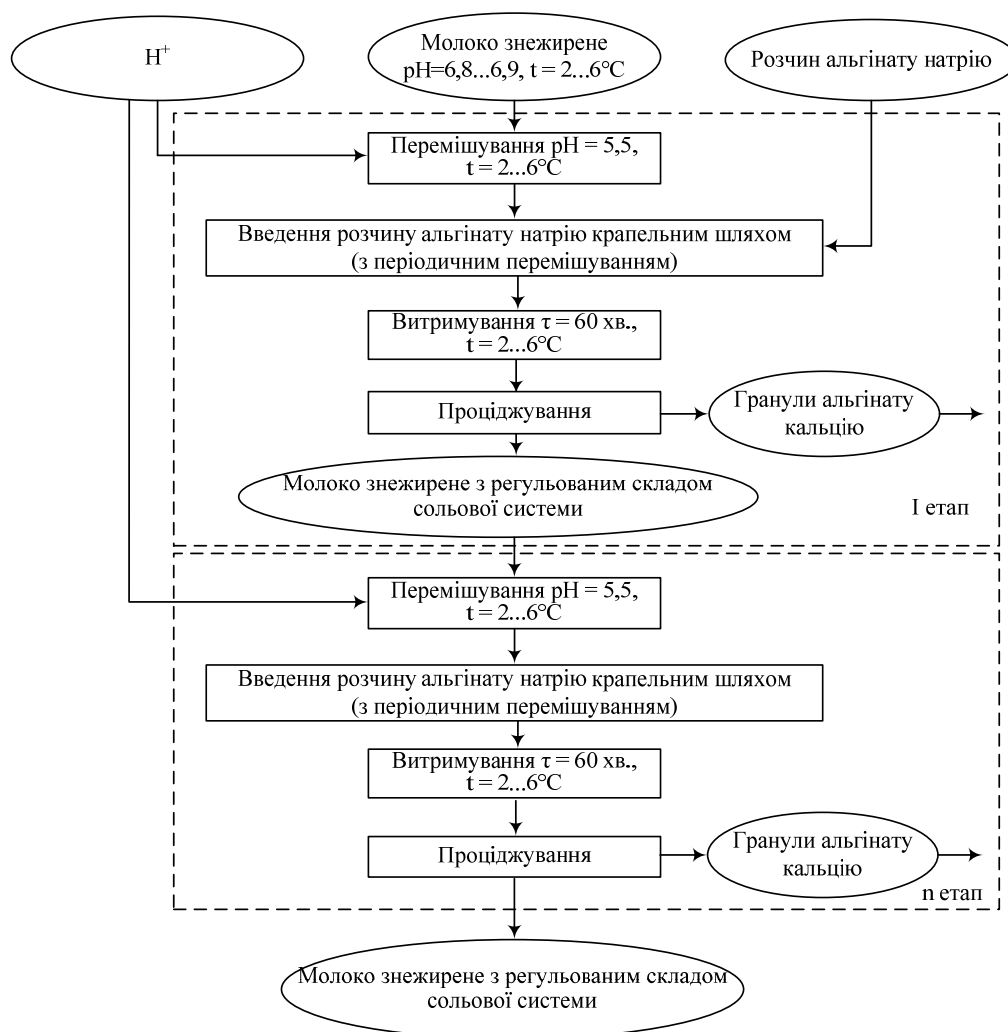


Рис. 6. Модель технологічної системи, в межах якої здійснюється регулювання функціонально-технологічних властивостей молока знежиреного шляхом модифікації структури та властивостей казеїну

Висновки

Узагальнення інформаційних джерел закордонних та вітчизняних науковців дозволило висвітлити наукові та прикладні аспекти доцільності модифікації структури та функціонально-технологічних властивостей казеїну як передумову створення та запровадження нових молочних продуктів.

Показано, що модифікація структури казеїну досягається фізико-хімічними, хімічними та ферментативними способами; висвітлено вплив способів

модифікації казеїну на його функціонально-технологічні властивості. Зазначено, що комбінування декількох способів модифікації структури казеїну – зміна pH, введення секвестрантів у вигляді природних іонообмінників (альгінату натрію), наслідком чого є виведення двовалентних (кальцій) та введення одновалентних (натрій) катіонів, дозволяє суттєво впливати на функціонально-технологічні властивості казеїну і, як наслідок, молока та продуктів його перероблення.

Список літератури:

1. Key Trends in Food, Nutrition & Health 2016 – New Nutrition Business <https://www.new-nutrition.com/nnbOutput/.../5...>
2. Тепел Альфред. Хімія и физика молока / А. Тепел; ред. С. А. Фильчакова. : [пер. с нем]. – СПб. : Профессия, 2012. – 832 с.
3. Осинцев А.М. Теоретические и экспериментальные исследования коагуляции молока [Текст] // Диссертация на соискание ученой степени д.т.н. – К., 2005. – 324 с.
4. Гуньков С.В. Влияние технологических свойств молока на выход и качество творога [Текст] // Диссертация на соискание ученой степени к.т.н. – СПб., 2006. – 123 с.
5. Fox P.F. et al., Dairy Chemistry and Biochemistry Second Edition (2015) Springer International Publishing – 584 p.
6. Broyard C., Gaucheron F. Modifications of structures and functions of caseins: a scientific and technological challenge. // Dairy Sci. & Technol, 2015 : 95 – P. 831–862.
7. Алексеева Н.Ю. Современная номенклатура белков молока / Н.Ю. Алексеева // Молочная промышленность, 1983. – №4. – С. 27–31.

8. Горбатова К.К. Физико-химические и биохимические основы производства молочных продуктов / К.К. Горбатова. – СПб.: Гиорд, 2004. – 352 с.
9. Владыкина Т.Ф. Модель структуры мицеллы казеина. Каунас, 1988. 13 с.
10. Богатова О.В., Догарева Н.Г. Химия и физика молока: Учебное пособие – Оренбург: ГОУ ОГУ, 2004.-137 с.
11. Крус Г.Н. К вопросу строения мицеллы и механизма сычужной коагуляции казеина. // Молочная промышленность, 1992. – № 4. – С. 23–28.
12. Holt C. Casein micelle substructure and calcium phosphate interactions studied by sephacryl column chromatography. // *Journal of Dairy Science*, 1998 – V. 81 – P. 2994–3003.
13. Walstra P. Casein sub-micelles: Do they exist? // *Int. Dairy J.* 1999 – V. 9 – P. 189–192.
14. Morr C.V. Physico-chemical basis for functionality of milk proteins // *Kiel. Milchwirt. Forschungsber*, 1983 – V. 35. – N 3. – P. 330–344.
15. Schmidt D.G. Colloidal aspects of casein. // *Milk Dairy Journal*, 1980. – V. 34. – N 1. – P. 42–64.
16. Walstra P. On the stability of casein micelles. // *Journal of Dairy Science*, 1990. – V. 73 – P. 1965–1979.
17. Fox P.F. Coagulants and their action // XXII Inter. Dairy Congress, 1986 – P. 61–73.
18. Holt C. Ability of a β -casein phosphopeptide to modulate the precipitation of calcium phosphate by forming amorphous dicalcium phosphate nanoclusters / C. Holt, N. M. Wahlgren, T. Drakenberg // *Biochem. J.*, 1996. –V. 314. – P. 1035–1039.
19. Holt C. Caseins as rheomorphic proteins: Interpretation of the primary and secondary structures of the α , P- and κ -caseins / C. Holt, L. Sawyer // *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions*, 1993. – V. 89. – P. 2683–2692.
20. Esther J.P. de Kort Influence of calcium chelators on concentrated micellar casein solutions: from micellar structure to viscosity and heat stability 153 p. PhD thesis, Wageningen University, Wageningen, NL (2012).
21. Dalgleish, D.G. On the structural models of bovine casein micelles – review and possible improvements. // *Soft Matter*, 2010 – V. 7 – P. 2265–2272.
22. Holt, C. and D.S. Horne, The hairy casein micelle: Evolution of the concept and its implications for dairy technology. // *Netherlands Milk and Dairy Journal*, 1996 – V. 50 – P. 85–111.
23. Paquin P., Britten M., Laliberte M.-F., Boulet M. Interfacial properties of milk casein proteins.// *Proteins at Interfaces*, Am. Chem. Soc, Washington, 1987 – P. 677–686.
24. Home D. S., Parker T. G., Dalgleish D. G. Casein micelles, polycondensation and fractals. // *Food Colloids, Spec. Publ. No. 75. R. Soc. Chem., London*, 1989 – P. 400–405.
25. Dalgleish D. G. Casein micelles as colloids: Surface structure and stabilities. // *J. Dairy Sci.* 1998 – V. 81 – P. 3013–3017.
26. Oldfield DJ, Singh H, Taylor MW, Pearce KN (2000) Heat-induced interactions of β -lactoglobulin and α -lactalbumin with the casein micelle in pH-adjusted skim milk. // *Int Dairy J*, 2000 – V. 10 – P. 509–518.
27. Donato L., Guyomarc’h F. Formation and properties of the whey protein/ κ -casein complexes in heated skim milk ,a review. // *Dairy Sci Technol*, 2009 – V. 89 – P. 3–29.
28. Koutina G, Knudsen JC, Andersen U, Skibsted LH. Temperature effect on calcium and phosphorus equilibria in relation to gel formation during acidification of skim milk. // *Int Dairy J*, 2014 – V. 36 – P. 65–73.
29. Madadlou A., Mousavi ME., Emam-djomeh Z., Ehsani M., Sheehan D. Sonodisruption of re-assembled casein micelles at different pH values. // *Ultrason Sonochem*, 2009 – V. 16 – P. 644–648.
30. Madadlou A., Emam-Djomeh Z., Mousavi ME., Mohamadifar M., Ehsani M. Acid-induced gelation behavior of sonicated casein solutions. // *Ultrason Sonochem*, 2010 – V. 17 – P. 153–158.
31. Ahmad S., Piot M., Rousseau F., Grongnet JF., Gaucheron F. Physico-chemical changes in casein micelles from buffalo and cow’s milk as a function of alkalisation. // *Dairy Sci Technol*, 2009 – V. 89 – P. 387–403.
32. Huppertz T., Vaia B., Smiddy M.A. Reformation of casein particles from alkaline-disrupted casein micelles. // *J Dairy Res*, 2008 – V. 75 – P. 44–47.
33. Gaucheron F. Interactions caséines-cations. In: «Minéraux et produits laitiers», Editions Tec et Doc, Paris, 2004 – P. 81–112.
34. Philippe M., Le Graët Y., Gaucheron F. The effect of different cations on the physicochemical characteristics of casein micelles. // *Food Chem*, 2005 – V. 90 – P. 673–683.
35. Mizuno R., Lucey J.A. Effects of emulsifying salts on the turbidity and calcium-phosphate–protein interactions in casein micelles. // *J Dairy Sci*, 2005 – V. 88 – P. 3070–3078.
36. Courthaudon J.L., Colas B., Lorient D. Covalent binding of glycosyl residues to bovine casein: effects on solubility and viscosity. // *J Agric Food Chem*, 1989 – V. 37 – P. 32–36.
37. Colas B., Gobin C., Lorient D. Viscosity and voluminosity of caseins chemically modified by reductive alkylation with reducing sugars. // *J Dairy Res*, 1988 – V. 55 – P. 539–546.
38. Closs B., Courthaudon J.L., Lorient D. Effect of chemical glycosylation on the surface properties of the soluble fraction of casein. // *J Food Sci*, 1990 – V. 55 – P. 437–439.
39. Silva N.N., Saint Jalmes A., De Carvalho A., Gaucheron F. 2014 Development of casein microgels from cross-linking of casein micelles by genipin. // *Langmuir*, 2014 – V. 30 – P. 10167–10175.
40. Nogueira Silva N., Bahri A., Guyomarc’h F., Beaucher E., Gaucheron F. AFM study of casein micelles cross-linked by genipin: effects of acid pH and citrate. // *Dairy Sci Technol*, 2015 – V. 95 – P. 75–86.
41. Lieske B, Konrad G, Faber W Effects of succinylation on the renneting properties of raw milk. // *Milchwissenschaft*, 2000 – V. 55 – P. 71–74.
42. Matheis G, Penner M.H., Feeney R.E., Whitaker J.R. Phosphorylation of casein and lysozyme by phosphorus oxychloride. // *J Agric Food Chem*, 1983 – V. 31 – P. 379–387.
43. McCarthy N.A., Kelly A.L., O’Mahony J.A., Fenelon M.A. The physical characteristics and emulsification properties of partially dephosphorylated bovine β -casein. // *Food Chem*, 2013 – V. 138 – P. 1304–1311.
44. Miwa N., Yokoyama K. Wakabayashi H., Nio N. Effect of deamidation by protein-glutaminase on physicochemical and functional properties of skim milk. // *Int Dairy J*, 2010 – V. 20 – P. 393–399.
45. Plotnikova R., Grynchenko N., Pyvovarov P. Study of influence of technological factors on the sorption of ionized calcium from skimmed milk by sodium alginate // *Earsten-European Journal of enterprise technologies. Technology and equipment of food production*, 2016 – V. 5, № 11 (83) – P. 32–39.
46. Plotnikova R., Grynchenko N., Pyvovarov P. The study of sorption of the milk ionized calcium by sodium alginate // *Eureca : Life sciences*, 2016 – V. 4 – P. 45–48.

МОДИФИКАЦІЯ СТРУКТУРИ І ФУНКЦІОНАЛЬНО-ТЕХНОЛОГІЧЕСКИХ СВОЙСТВ КАЗЕИНА: НАУЧНЫЕ И ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ

Н.Г. Гринченко, кандидат технічних наук, доцент*, *E-mail*: tatagrln1201@gmail.com

Д.О. Тютюкова, аспірант*, *E-mail*: tutukova.d.o.hduht@gmail.com

П.П. Пивоваров, доктор технічних наук, професор**, *E-mail*: pсub@ukr.net

*Кафедра технології м'яса

**Кафедра технології харчування

Харківський державний університет харчування і торгівлі, ул. Клочковська 333, г. Харків, Україна, 61051

Анотація. В статті обобщені сучасні уявлення про ролі казеїна в технологічних процесах переробки молока, розглянуті фізико-хімічні, хімічні та ферментативні способи модифікації казеїна, освітлена взаємозв'язок між способами модифікації казеїна та його функціонально-технологічними властивостями, розглянуті основні моделі структури казеїнових мицелл, що дозволило спрогнозувати можливість його структурних модифікацій з метою регулювання функціонально-технологічних властивостей. Показана роль кальція в забезпеченні коллоїдної стабільності молока. Зазначено, що введення секвестрантів (альгінат натрію) в молоко обезжирене при обґрунтованих параметрах підвищує його коллоїдну стабільність і може бути використано для регулювання його функціонально-технологічних властивостей. Приведена модель технологічної системи виробництва молока обезжиреного з зміненими функціонально-технологічними властивостями за рахунок модифікації структури казеїнових мицелл, що проявляється в підвищенні гідрофільності, здатності до диссоціації, рівномірності розподілу поверхневого заряду.

Ключові слова: казеїн, казеїнові мицелли, білки молока, функціонально-технологічні властивості, структура, модифікація.

References:

1. Key Trends in Food, Nutrition & Health 2016 – New Nutrition Business <https://www.new-nutrition.com/nmbOutput/.../5...>
2. Tepel Alfred. Himiya i fizika moloka: [per. s nem]. – SPb. : Professiya, 2012. – 832 s.
3. Osyntsev AM. Teoreticheskiye i eksperimentalnye issledovaniya koagulyatsyy moloka. DySSERTatsiya na soyskanye uchenoy stepeny d.t.n.: K; 2005.
4. Gunkov SV. Vliyaniye tehnologicheskikh svoystv moloka na vyihod i kachestvo tvoroga. DySSERTatsiya na soiskaniye uchenoy stepeni k.t.n.: SPb; 2006
5. Fox F et al, Dairy Chemistry and Biochemistry Second Edition Springer International Publishing, 2015.
6. Broyard C, Gaucheron F. Modifications of structures and functions of caseins: a scientific and technological challenge. Dairy Sci. & Technol. 2015; 95: 831–862.
7. Alekseeva NYu. Sovremennaya nomenklatura belkov moloka. Molochnaya promyshlennost. 1983; 4: 27–31.
8. Gorbatova KK. Fiziko-himicheskiye i biokhimicheskiye osnovy proizvodstva molochnykh produktov. SPb.: GIORД; 2004.
9. Vladykina TF. Model strukturyi mitsellyi kazeina. Kaunas; 1988.
10. Bogatova OV, Dogareva NG. Himiya i fizika moloka: Uchebnoye posobie. Orenburg: GOU OGU; 2004.
11. Krus GN. K voprosu stroeniya mitsellyi i mehanizma syichuzhnoy koagulyatsii kazeina. Molochnaya promyshlennost. 1992; 4: 23–28.
12. Holt C. Casein micelle substructure and calcium phosphate interactions studied by sephacryl column chromatography. Journal of Dairy Science. 1998; 81: 2994–3003.
13. Walstra P. Casein sub-micelles: Do they exist? Int. Dairy J. 1999; 9: 189–192.
14. Morr CV. Physico-chemical basis for functionality of milk proteins: Kiel. Milchwirt. Forschungsber. 1983; 35: 3. 330–344.
15. Schmidt DG. Colloidal aspects of casein. Milk Dairy Journal, 1980; 34(1): 42–64.
16. Walstra P. On the stability of casein micelles. Journal of Dairy Science. 1990; 73: 1965–1979.
17. Fox PF. Coagulants and their action. XXII Inter. Dairy Congress. 1986; 61–73.
18. Holt C. Ability of a β -casein phosphopeptide to modulate the precipitation of calcium phosphate by forming amorphous dicalcium phosphate nanoclusters. Biochem. J. 1996; 314: 1035–1039.
19. Holt C, Sawyer L. Caseins as rheomorphic proteins: Interpretation of the primary and secondary structures of the α 1s, P- and κ -caseins. Journal of the Chemical Society Faraday Transactions. 1993; 89: 2683–2692.
20. Esther JP, de Kort Influence of calcium chelators on concentrated micellar casein solutions: from micellar structure to viscosity and heat stability 153 p. PhD thesis, Wageningen University, Wageningen, NL; 2012.
21. Dalgleish DG. On the structural models of bovine casein micelles – review and possible improvements. Soft Matter. 2010; 7: 2265–2272.
22. Holt C. and Home DS. The hairy casein micelle: Evolution of the concept and its implications for dairy technology. Netherlands Milk and Dairy Journal. 1996; 50: 85–111.
23. Paquin P, Britten M., Laliberte M-F, Boulet M. Interfacial properties of milk casein proteins. Proteins at Interfaces, Am. Chem. Soc, Washington. 1987; 677–686.
24. Home DS, Parker T.G, Dalgleish DG. Casein micelles, polycondensation and fractals. Food Colloids, Spec. Publ. R. Soc. Chem., London. 1989; 75: 400–405.
25. Dalgleish DG. Casein micelles as colloids: Surface structure and stabilities. J. Dairy Sci. 1998; 81: 3013–3017.
26. Oldfield DJ, Singh H, Taylor MW, Pearce KN. Heat-induced interactions of β -lactoglobulin and α -lactalbumin with the casein micelle in pH-adjusted skim milk. Int Dairy J. 2000;10: 509–518.
27. Donato L, Guyomarç'h F. Formation and properties of the whey protein/ κ -casein complexes in heated skim milk, a review. Dairy Sci Technol. 2009; 89: 3–29.
28. Koutina G, Knudsen JC, Andersen U, Skibsted LH. Temperature effect on calcium and phosphorus equilibria in relation to gel formation during acidification of skim milk. Int Dairy J. 2014; 36: 65–73.
29. Madadlou A, Mousavi ME, Emam-djomeh Z, Ehsani M, Sheehan D. Sonodisruption of re-assembled casein micelles at different pH values. Ultrason Sonochem. 2009;16: 644–648.
30. Madadlou A, Emam-Djomeh Z, Mousavi ME, Mohamadifar M, Ehsani M. Acid-induced gelation behavior of sonicated casein solutions. Ultrason Sonochem. 2010; 17: 153–158.
31. Ahmad S, Piot M, Rousseau F, Grongnet JF, Gaucheron F. Physico-chemical changes in casein micelles from buffalo and cow's milk as a function of alkalisation. Dairy Sci Technol. 2009; 89: 387–403.

32. Huppertz T., Vaia B., Smiddy M.A. Reformation of casein particles from alkaline-disrupted casein micelles. *J Dairy Res.* 2008; 75: 44–47.
33. Gaucheron F. Interactions caséines-cations. In: «Minéraux et produits laitiers», Editions Tec et Doc, Paris. 2004; P. 81–112.
34. Philippe M, Le Graët Y, Gaucheron F. The effect of different cations on the physicochemical characteristics of casein micelles. *Food Chem.* 2005; 90:673–683.
35. Mizuno R, Lucey JA. Effects of emulsifying salts on the turbidity and calcium-phosphate–protein interactions in casein micelles. *J Dairy Sci.* 2005; 88: 3070–3078.
36. Courthaudon JL, Colas B, Lorient D. Covalent binding of glycosyl residues to bovine casein: effects on solubility and viscosity. *J Agric Food Chem.* 1989; 37:32–36.
37. Colas B, Gobin C, Lorient D. Viscosity and voluminosity of caseins chemically modified by reductive alkylation with reducing sugars. *J Dairy Res.* 1988; 55:539–546.
38. Closs B, Courthaudon JL, Lorient D. Effect of chemical glycosylation on the surface properties of the soluble fraction of casein. *J Food Sci.* 1990; 55: 437–439.
39. Silva NN., Saint Jalmes A, De Carvalho A, Gaucheron F. Development of casein microgels from cross-linking of casein micelles by genipin. *Langmuir.* 2014; 30:10167–10175.
40. Nogueira Silva N, Bahri A, Guyomarc'h F, Beaucher E, Gaucheron F. AFM study of casein micelles cross-linked by genipin: effects of acid pH and citrate. *Dairy Sci Technol.* 2015; 95: 75–86.
41. Lieske B, Konrad G, Faber W Effects of succinylation on the renneting properties of raw milk. *Milchwissenschaft.* 2000; 55: 71–74.
42. Matheis G, Penner MH, Feeney RE, Whitaker JR. Phosphorylation of casein and lysozyme by phosphorus oxychloride. *J Agric Food Chem.* 1983; 31: 379–387.
43. McCarthy NA, Kelly AL, O'Mahony JA, Fenelon MA. The physical characteristics and emulsification properties of partially dephosphorylated bovine β -casein. *Food Chem.* 2013; 138:1304–1311.
44. Miwa N, Yokoyama K, Wakabayashi H, Nio N. Effect of deamidation by protein-glutaminase on physicochemical and functional properties of skim milk. *Int Dairy J.* 2010; 20: 393–399.
45. Plotnikova R, Grynchenko N, Pyvovarov P. Study of influence of technological factors on the sorption of ionized calcium from skimmed milk by sodium alginate. *Earsten-European Journal of enterprise technologies. Technology and equipment of food production.* 2016; 5(11) (83): 32–39.
46. Plotnikova R, Grynchenko N, Pyvovarov P. The study of sorption of the milk ionized calcium by sodium alginate. *Eureca : Life sciences.* 2016; 4: 45–48.

Отримано в редакцію 09.01.2017
Прийнято до друку 20.02. 2017

Received 09.01.2017
Approved 20.02. 2017