

К. К. ГОРБАТОВА, П. И. ГУНЬКОВА

ХИМИЯ И ФИЗИКА МОЛОКА И МОЛОЧНЫХ ПРОДУКТОВ

Рекомендовано Государственным образовательным
учреждением высшего профессионального образования
«Московский государственный университет пищевых производств»
в качестве учебника для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по направлению подготовки бакалавров 260200.62
«Продукты питания животного происхождения»

Санкт-Петербург
ГИОРД
2012

УДК 637.12.04/05:577.1(0.75.3)

ББК 36.95я73

Г67

Рецензент: *доктор технических наук, профессор, заведующая кафедрой
«Технологии молока и молочных продуктов» МГУПП В. И. Ганина*

Горбатова, К. К.

Г67 **Химия и физика молока и молочных продуктов /
К. К. Горбатова, П. И. Гунькова ; под общ. ред. К. К. Горба-
товой. — СПб. : ГИОРД, 2012. — 336 с.: ил.**

ISBN 978-5-98879-144-7

Рассмотрены химический состав, свойства молока, синтез его состав-
ных частей в клетках молочной железы, биохимические и физико-хими-
ческие изменения молока при хранении и обработке. Описаны процессы,
происходящие при производстве кисломолочных продуктов, сыра, масла,
спредов, молочных консервов, детских продуктов и продуктов из вторич-
ного молочного сырья.

Учебник, состоящий из теоретической части и практикума, предна-
значен для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направ-
лению 260200.62 «Продукты питания животного происхождения» (про-
филь подготовки — «Технология молока и молочных продуктов»).

УДК 637.12.04/05:577.1(0.75.3)

ББК 36.95я73

225146

ISBN 978-5-98879-144-7

© ООО «Издательство „ГИОРД“», 2012



ОГЛАВЛЕНИЕ

ОТ АВТОРОВ	9
ВВЕДЕНИЕ	11
Раздел I. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	17
<i>Глава 1. СОСТАВНЫЕ ЧАСТИ МОЛОКА</i>	<i>17</i>
Вода	18
Сухой и сухой обезжиренный остаток молока	20
Белки	20
Казеин	27
Сывороточные белки и белки оболочек жировых шариков молока	36
Липиды	39
Молочный жир	42
Фосфолипиды, стеролы и другие липиды	46
Углеводы	47
Лактоза (молочный сахар)	50
Другие углеводы	53
Минеральные вещества	54
Макроэлементы	55
Микроэлементы	57
Ферменты	58
Оксидоредуктазы	60
Гидролитические и другие ферменты молока	63
Витамины	66
Жирорастворимые витамины	68
Водорастворимые витамины	69
Гормоны	72
Газы	72
Посторонние химические вещества	73
Антибиотики	74
Пестициды, моющие и дезинфицирующие вещества	74
Токсичные элементы и радионуклиды	75
Растительные, бактериальные яды и микотоксины	76
Нитраты, нитриты, нитрозамины и другие вещества	77

Глава 2. ОБРАЗОВАНИЕ И СОСТОЯНИЕ В МОЛОКЕ СОСТАВНЫХ ЧАСТЕЙ	79
Биосинтез составных частей молока	80
Состояние составных частей молока	83
Казеин	83
Молочный жир	86
Соли кальция	88
Глава 3. СОСТАВ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ ЦЕННОСТЬ МОЛОКА РАЗЛИЧНЫХ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ ЖИВОТНЫХ	90
Глава 4. ОРГАНОЛЕПТИЧЕСКИЕ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОЛОКА	93
Органолептические свойства	93
Физико-химические свойства	94
Кислотность	94
Окислительно-восстановительный потенциал	97
Плотность	99
Вязкость и поверхностное натяжение	99
Осмотическое давление и температура замерзания	101
Электропроводность	102
Теплофизические характеристики	102
Показатель преломления	103
Технологические свойства	104
Глава 5. ИЗМЕНЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И СВОЙСТВ МОЛОКА ПОД ВЛИЯНИЕМ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ	107
Зоотехнические факторы	107
Стадия лактации	107
Порода скота	109
Состояние здоровья животных	109
Рацион кормления	111
Сезон года	112
Фальсификация молока	113
Глава 6. БИОХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИЗМЕНЕНИЯ МОЛОКА ПРИ ЕГО ХРАНЕНИИ И ОБРАБОТКЕ	115
Холодильная обработка молока	115
Охлаждение	116
Замораживание	117
Механическая обработка молока	118
Центробежная очистка и сепарирование	119
Перекачивание и перемешивание	120
Мембранные методы обработки	121
Гомогенизация	122
Изменение составных частей молока при тепловой обработке	124
Белки	125

Соли	127
Молочный сахар	128
Молочный жир	128
Витамины и ферменты	129
Пороки молока	130
Глава 7. БИОХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ КИСЛОМОЛОЧНЫХ ПРОДУКТОВ И МОРОЖЕНОГО	133
Биохимические и физико-химические процессы при производстве кисломолочных продуктов	133
Брожение молочного сахара	133
Коагуляция казеина и гелеобразование	136
Влияние состава молока, бактериальных заквасок и других факторов на брожение лактозы и коагуляцию казеина	139
Биохимические основы производства отдельных видов кисломолочных продуктов	142
Кисломолочные напитки	143
Йогурт	144
Сметана	144
Творог	146
Пороки кисломолочных продуктов	148
Физико-химические процессы при выработке мороженого	149
Глава 8. БИОХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ СЫРА	153
Сычужное и другие виды свертывания молока	154
Состав и свойства молока	156
Режим пастеризации	159
Состав и активность бактериальных заквасок, концентратов и сычужного фермента	159
Биохимические и физико-химические процессы при обработке сгустка и сырной массы	162
Обработка сгустка	162
Формование и прессование сыра	163
Посолка сыра	164
Биохимические и физико-химические процессы при созревании сыров	166
Изменение составных частей сыра	166
Изменение содержания влаги и минеральных веществ	173
Формирование структуры, консистенции и рисунка сыра	175
Образование вкусовых и ароматических веществ сыра	180
Особенности созревания отдельных видов сыра	181
Полутвердые сыры	181
Мягкие и рассольные сыры	184
Физико-химические процессы при производстве плавленых сыров	185
Пороки сыров	187

Глава 9. БИОХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ И ХРАНЕНИИ МАСЛА И СПРЕДОВ	190
Производство масла методом сбивания сливок	191
Производство масла методом преобразования высокожирных сливок ..	193
Влияние режимов подготовки сливок на процессы маслообразования ..	196
Пастеризация сливок	196
Охлаждение сливок	197
Сквашивание сливок	199
Производство спредов	200
Структура масла сливочного и спредов	201
Изменения масла и спредов в процессе хранения ..	202
Гидролитическая порча жира	203
Окислительная порча жира	203
Факторы, влияющие на стойкость масла и спредов при хранении	206
Пороки масла и спредов	207
Глава 10. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ МОЛОЧНЫХ КОНСЕРВОВ И ЗЦМ	210
Сгущенное молоко с сахаром	211
Состав и свойства молока	211
Пастеризация и сгущение молочной смеси	212
Охлаждение сгущенного молока с сахаром	213
Сгущенное стерилизованное молоко	215
Термоустойчивость исходного молока	215
Особенности пастеризации, сгущения стерилизации молока	216
Сухие молочные продукты и ЗЦМ	217
Особенности пастеризации, сгущения и гомогенизации молока	219
Сушка молока	220
Пороки молочных консервов	223
Глава 11. БИОХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОИЗВОДСТВА ПРОДУКТОВ ДЕТСКОГО ПИТАНИЯ	227
Состав и свойства женского молока	227
Методы приближения молочных смесей к женскому молоку	229
Физиологические и биохимические основы производства сухих и жидких детских молочных продуктов	231
Глава 12. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ПРОДУКТОВ ИЗ ВТОРИЧНОГО МОЛОЧНОГО СЫРЬЯ	233
Молочно-белковые концентраты	234
Казеин	235
Казеинат натрия	236
Казеит и копреципитаты	237

Концентраты сывороточных и других белков	238
Молочный сахар и его производные	238
Молочный сахар	238
Лактулоза, лактитол	242
Раздел II. ПРАКТИКУМ	244
ПРАВИЛА БЕЗОПАСНОЙ РАБОТЫ В ЛАБОРАТОРИИ	244
ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ К ГЛАВАМ 1—3	247
Правила отбора проб заготавливаемого молока и подготовка их к анализу	247
Определение в молоке массовой доли жира	248
Кислотный метод Гербера	248
Методы с использованием полуавтоматических и автоматических приборов	253
Определение в молоке массовой доли белков	255
Метод формольного титрования	255
Рефрактометрический метод	257
Колориметрический метод	258
Метод Кьельдаля	258
Автоматические методы определения массовой доли белка	259
Определение в молоке массовой доли лактозы	260
Определение в молоке массовой доли кальция	263
Определение в молоке массовой доли аскорбиновой кислоты	265
Определение в молоке сухого вещества	267
Расчет энергетической ценности молока	269
ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ К ГЛАВАМ 4—5	270
Определение органолептических свойств молока	271
Определение кислотности молока	272
Определение титруемой кислотности	272
Определение предельной кислотности	273
Определение водородного показателя (рН)	275
Определение плотности молока	276
Контроль натуральности молока	278
Определение в молоке воды	279
Определение в молоке нейтрализующих и консервирующих веществ	280
Определение в молоке наличия антибиотиков	282
Определение примеси маститного молока по числу соматических клеток	282
ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ К ГЛАВЕ 6	284
Определение эффективности пастеризации молока	284
Определение эффективности гомогенизации молока (упрощенный метод)	285

Метод отстаивания жира	285
Метод центрифугирования	286
ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ К ГЛАВЕ 7	288
Отбор проб кисломолочных продуктов и мороженого и подготовка их к анализу	288
Определение в кисломолочных продуктах и мороженом массовой доли жира	289
Определение кислотности кисломолочных продуктов и мороженого	290
Определение вязкости кефира	292
Определение в твороге массовой доли влаги	293
Контроль творога и сметаны на пастеризацию исходного сыра	295
ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ К ГЛАВЕ 8	296
Определение сыропригодности молока	296
Сычужная проба	296
Сычужно-бродильная проба	297
Контроль состава и свойств сыра	298
Определение степени зрелости сыра по М. И. Шиловичу	300
Изучение микроструктуры сыра	301
ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ К ГЛАВЕ 9	302
Контроль сливок	302
Контроль состава и свойств масла	303
Определение консистенции, структуры и фальсификации масла	307
ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ К ГЛАВЕ 10	310
Определение термоустойчивости молока	310
Контроль состава и свойств молочных консервов и ЗЦМ	311
Определение в молочных консервах массовой доли жира	312
Определение кислотности молочных консервов	313
Определение в молочных консервах и ЗЦМ массовой доли влаги	313
Определение в молочных консервах массовой доли сахарозы	314
Определение индекса растворимости сухих молочных консервов	316
Определение фальсификации сухого молока	317
ПРИЛОЖЕНИЯ	318
СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	325
ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ	326

ОТ АВТОРОВ

Данный учебник написан для бакалавров вузов, в нем даны основы биохимии молока и молочных продуктов, а также современные данные в области состава, свойств и переработки молока.

В последние годы был разработан новый ГОСТ на молоко натуральное коровье и принят «Технический регламент на молоко и молочную продукцию» (ФЗ № 88). Их внедрение должно способствовать повышению качества не только молока-сырья, но и большинства вырабатываемых из него молочных продуктов.

Сейчас мы больше знаем о структуре и свойствах белков, пептидов и липидов молока, расширены также наши сведения о строении казеиновых мицелл, оболочек жировых шариков, ферментах, витаминах и гормонах молока.

В последние годы появилось много данных о выработке так называемых молочных продуктов функционального питания, способствующих укреплению здоровья населения нашей страны, предотвращающих кишечные заболевания, остеопороз, сердечно-сосудистые болезни, повышающих иммунитет, положительно влияющих на умственную и физическую деятельность человека и т. д. Сейчас мы много знаем и о свойствах пробиотиков и пребиотиков, о значении для человека полиненасыщенных жирных кислот классов омега-6 и омега-3, о вреде трансизомеров жирных кислот. Изменился наш взгляд на производство сыров, жировых продуктов и их свойства.

Вместе с тем в последние годы появилось много новых методик проведения биохимических исследований молока и молочных продуктов с использованием полуавтоматических и автоматических приборов, количество которых все возрастает.

Большинство используемых в Практикуме (раздел II данной книги) методов исследования молока и молочных продуктов имеют прямое отношение к работе современных лабораторий предприятий молочной

промышленности, поэтому они даются в строгом соответствии с действующими стандартами.

В начале каждой лабораторной работы приводится перечень требуемых приборов, материалов для исследования и реактивов, а после Практикума даны Приложения с описанием способов приготовления и контроля наиболее сложных реактивов. В конце многих методов анализируются причины получения неточных результатов и их недостатки. Кроме того, перечисляются наиболее перспективные методы контроля.

Авторы надеются, что издание учебника для бакалавров поможет успешному освоению материала данного предмета будущими специалистами молочной промышленности, а также будет полезно аспирантам и практикующим специалистам.

ВВЕДЕНИЕ

Предмет «Химия и физика молока и молочных продуктов». Химия и физика молока — наука, изучающая химический состав организмов и физико-химические процессы, лежащие в основе их жизнедеятельности.

В основе производства молочных продуктов лежат биохимические превращения основных составных частей молока — углеводов, белков, липидов и солей. В связи с этим в курсе «Химия и физика молока и молочных продуктов» значительное место отведено изучению состава молока с рассмотрением химической природы, структуры, биологической ценности, функциональных свойств, а также биохимических изменений компонентов молока в процессе его хранения и переработки.

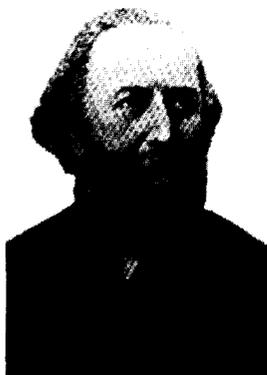
Большое внимание уделяется биохимическим и физико-химическим процессам, протекающим в молоке при выработке основных молочных продуктов, предотвращению возникновения различных пороков, снижению потерь сырья и т. д.

Правильная организация и совершенствование технологических процессов, улучшение качества и свойств молочных продуктов невозможны без знания основ химии и физики молока и молочных продуктов.

При изучении химии и физики молока и молочных продуктов используют достижения смежных наук, таких как органическая, физическая и коллоидная химия, физиология, животноводство и др. Вместе с тем химия и физика молока служит научной основой для последующего изучения технологии, микробиологии молока и молочных продуктов.

Краткая история развития биохимических исследований молока и молочных продуктов. Как известно, развитию молочного дела в России способствовали Николай Николаевич Муравьев (1768—1840) и Николай Васильевич Верещагин (1839—1907). Если Н. Н. Муравьев являлся основоположником молочного животноводства, то Н. В. Верещагин — основоположником промышленной переработки молока.

Началом научно-исследовательских работ в области химии и физики молока следует считать год создания первой в России молочно-хозяйственной



Н. В. Верещагин



Ав. А. Калантар

лаборатории при Едимоновской молочной школе, открытой в 1871 г. в селе Едимово Тверской губернии видным общественным деятелем Н. В. Верещагиным (1839—1907), сыгравшим выдающуюся роль в создании и развитии молочного хозяйства в России. Организатором этой лаборатории был ближайший помощник Н. В. Верещагина Ав. А. Калантар (1859—1937) — видный ученый и педагог.

Важным этапом развития научно-исследовательских работ в области молочного дела стало открытие в 1902—1904 гг. научно-испытательных лабораторий в городах Западной Сибири и центральной части России. В Томске такой лабораторией руководил проф. С. М. Кочергин, в Ярославле — проф. С. В. Паращук, в Кургане — проф. Г. С. Инихов. Лаборатории проводили огромную работу по исследованию состава и свойств молока, получаемого от коров местных пород, констант молочного жира, применению чистых культур молочнокислых бактерий в производстве масла и т. д.

Последующее развитие маслоделия и сыроделия в нашей стране потребовало создания специального учебного и научно-исследовательского института. В 1913 г. был открыт Вологодский молочно-хозяйственный институт. В институте работали профессора Г. С. Инихов, С. А. Коро-

лев, Я. С. Зайковский и др.

Многочисленные исследования Г. С. Инихова (1886—1969) по изучению состава и свойств молока и молочных продуктов, разработка методов контроля качества сырья и готовой продукции послужили основой для написания им первых учебников «Химия молока» и «Анализ молока» (1922—1926). В дальнейшем его учебники и практические руководства по биохимии молока и молочных продуктов для техникумов и вузов переиздавались много раз.

Проф. С. В. Паращук (1873—1950) является основоположником русской школы сыроделия и маслоделия. Им проведена большая работа по изучению влияния кормов на состав и свойства молока и масла, свойств сычужного фермента и пепсина, разработаны основы производства диетических кисломолочных и детских лечебных молочных продуктов.

Научная деятельность проф. Я. С. Зайковского (1887—1952) была посвящена изучению природы белков молока, развитию теории образования

масла, изучению физико-химических основ производства сгущенного и сухого молока. Широкую известность получил труд Я. С. Зайковского «Химия и физика молока и молочных продуктов».

Огромный вклад в развитие научно-исследовательских работ в области биохимии молока внес проф. П. Ф. Дьяченко (1905–1995). Он много лет работал во ВНИМИ и Московском технологическом институте мясной и молочной промышленности (в настоящее время МГУПП). За долгую жизнь он много сделал открытий в области химии белков молока. Им разработана фосфоамидазная теория сычужной коагуляции казеина, технология получения казеинатов, термокальциевых копреципитатов и других белковых продуктов.

В настоящее время большую научно-исследовательскую работу в области молочного дела осуществляют коллективы сотрудников открытого в 1930 г. Всероссийского научно-исследовательского института молочной промышленности в Москве (ВНИМИ) и Всероссийского научно-исследовательского института маслodelьной и сыродельной промышленности в Угличе (ВНИИМС), а также их филиалов. Следует отметить, что большой вклад в развитие химии и физики молока внесли В. П. Аристов, А. П. Белоусов, Н. П. Брио, Д. А. Граников, Р. Б. Давидов, З. Х. Диланян, И. И. Климовский, отец и сын Липатовы, А. И. Овчинников, А. И. Чеботарев и др.

Роль молока и молочных продуктов в питании населения. Молоко — один из самых ценных продуктов питания человека. По пищевой ценности оно может заменить любой продукт, но ни один продукт не заменит молоко. Недаром по древней легенде знаменитый Геракл в младенчестве испил именно молока Геры — жены Зевса; разлившееся после этого по всей Вселенной молоко образовало Галактику, или Млечный Путь.

Роль молока как полноценного пищевого продукта в поддержании процессов жизнедеятельности организма хорошо известна. Со времен



Проф. Г. С. Инихов



Проф. Я. С. Зайковский



Проф. П. Ф. Дьяченко

глубокой древности молоко используют в лечебных целях. «Источником здоровья», «белой кровью» называли молоко древние философы.

Молоко и молочные продукты широко применяют при лечении и профилактике различных болезней человека. Особое значение имеют молочные продукты при лечении болезней печени, легких, желудочно-кишечного тракта и др.

Молоко содержит все необходимые для питания человека вещества — белки, жиры, углеводы, которые находятся в сбалансированных соотношениях и очень легко усваиваются организмом. Кроме того, в нем содержатся многие ферменты, витамины, минеральные вещества и другие важные элементы питания, необходимые для обеспечения нормального обмена веществ. Пожалуй, нет ни одного продукта в питании человека, который бы так удачно сочетал комплекс всех необходимых веществ, как молоко.

Особую ценность представляют белки молока — наиболее важные в биологическом отношении органические вещества. Образующиеся в результате расщепления белков аминокислоты идут на построение клеток организма, ферментов, защитных тел, гормонов и т. д. Некоторые аминокислоты легко образуются в организме из других кислот, но есть и такие, которые должны поступать с пищей (человеческий организм не способен их синтезировать). Эти аминокислоты (лизин, триптофан, метионин, фенилаланин, лейцин, изолейцин, треонин, валин) называют *незаменимыми*. Недостаток в пище даже одной незаменимой аминокислоты приводит к нарушению обмена веществ в организме человека.

По содержанию незаменимых аминокислот белки молока относят к белкам высокой биологической ценности. Особенно богаты незаменимыми аминокислотами сывороточные белки молока — они содержат больше по сравнению с казеином лизина, триптофана, а также важной для организма аминокислоты — цистеина (и таурина). Количество многих незаменимых аминокислот в них значительно выше не только по сравнению с белками растительных продуктов, но и с некоторыми белками мяса и рыбы. Поэтому использование белков молока в хлебопекарной, кондитерской и мясной промышленности повышает биологическую ценность многих пищевых продуктов.

Кроме того, казеин и сывороточные белки молока обладают рядом важных функциональных свойств (водосвязывающая, эмульгирующая, пенообразующая способности и др.), позволяющих использовать их концентраты в качестве стабилизаторов, эмульгаторов разнообразных продуктов (мороженое, кремы, пудинги и др.).

Необходимо отметить, что молоко содержит целый ряд биологически активных пептидов, образующихся из казеина и сывороточных белков под действием протеиназ и обладающих определенными физиологическими свойствами. Одни из них обладают обезболивающими свойствами, другие

регулируют пищеварение и артериальное давление, защищают организм от вирусов и бактерий, обладают антисвертывающими свойствами и т. д.

Большое значение в питании человека имеет молочный жир. Жиры являются источником энергии и выполняют многообразные функции в организме человека (термоизоляция, защита органов и т. д.). Биологическая ценность жиров определяется, в первую очередь, наличием в них полиненасыщенных жирных кислот семейств омега-6 и омега-3 (линолевой, линоленовой, арахидоновой, эйкозапентаеновой и докозагексаеновой). Эти жирные кислоты не синтезируются в организме человека. При их недостатке в пище нарушаются процессы обмена веществ. Линолевая и линоленовая кислоты имеются в большом количестве в растительных маслах, арахидоновая — преимущественно в животных жирах, а кислоты омега-3 — в липидах рыб.

Молочный жир содержит недостаточное количество полиненасыщенных жирных кислот. Однако при употреблении 0,5 л молока покрывается около 20 % суточной потребности человека в этих кислотах. Присутствие в молочном жире значительных количеств фосфолипидов и витаминов (А, D, E) повышает его биологическую ценность. Кроме того, молочный жир, по сравнению с другими жирами, лучше усваивается организмом человека. Этому способствуют, во-первых, относительно низкая температура плавления жира (27–34 °C), во-вторых, нахождение его в молоке в эмульгированном состоянии — в виде мелких жировых шариков.

В состав молока входит ценный углевод — лактоза (молочный сахар), используемый организмом в качестве источника энергии. Поступление лактозы в кишечник ребенка способствует развитию полезной микрофлоры, которая, образуя молочную кислоту, подавляет гнилостные процессы.

Не менее ценны и минеральные компоненты молока. Прежде всего следует отметить высокое содержание солей кальция и фосфора, которые нужны организму для формирования костной ткани, восстановления крови, деятельности мозга и т. д. Оба элемента находятся в молоке не только в прекрасно усвояемой форме, но и в хорошо сбалансированных соотношениях, что позволяет организму максимально их усваивать. Около 80 % суточной потребности человека в кальции удовлетворяется за счет молочных продуктов.

В молоке содержатся такие важные макроэлементы, как калий, натрий, магний, хлор, а также микроэлементы — цинк, кобальт, марганец, медь, железо, иод, которые участвуют в построении ферментов, гормонов и витаминов. Например, иод является структурным элементом гормона щитовидной железы, железо входит в состав гемоглобина и некоторых ферментов, медь — катализатор окислительно-восстановительных процессов в организме, кобальт входит в состав витамина B₁₂ и т. д.

Молоко является постоянным и важным источником почти всех видов витаминов. Так, суточная потребность в относительно дефицитном

витаине В₂ удовлетворяется на 42–50 % за счет молока и молочных продуктов (мясо и рыба дают лишь 24 %, злаковые — 17 %). Также основным источником витамина А в питании человека является сливочное масло.

Исключительно высокая биологическая ценность и степень усвоения основных компонентов молока и молочных продуктов делают их незаменимыми продуктами питания для людей всех возрастов (табл. 1).

Таблица 1

Примерные физиологические нормы потребления молока и молочных продуктов, рекомендуемые Институтом питания РАМН

Продукт	Рекомендуемая норма потребления	
	в сутки, г	в год, кг
Молоко и молочные продукты (в пересчете на молоко)	1090	392,0
В том числе:		
молоко цельное и кисломолочные напитки	330	119,0
творог	25	8,9
сметана	18	6,5
масло	16	5,9
сыр	17	6,1

По данным Департамента пищевой и перерабатывающей промышленности Минсельхозпрода РФ, фактическое потребление молочных продуктов в 1990-х годах резко снизилось. Так, если в 1990 г. оно составляло 386 кг в год, то в 1991–1995 гг. — только 291 кг и продолжало снижаться; в 1999 г. оно составляло 206 кг (рис. 1), или около 53 % от рекомендуемой нормы, причем изменилась структура российского рынка молочных продуктов

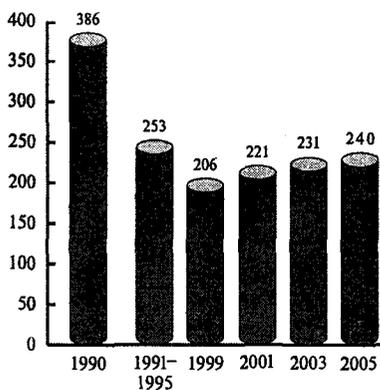


Рис. 1. Годовое потребление молока и молочных продуктов (в пересчете на молоко) на душу населения, кг на человека в год

— в несколько раз сократилось потребление цельномолочных продуктов, масла и сыров. С 2000 г. потребление молочных продуктов в РФ стало повышаться и составило в 2001–2003 гг. — 221–231 кг. Сейчас — 240–250 кг, что ниже по сравнению с зарубежными странами.

Таким образом, перед специалистами молочной промышленности стоит весьма важная задача: улучшение структуры питания населения страны за счет увеличения выпуска (и потребления) цельномолочных продуктов, сыра и других продуктов, ассортимент которых должен постоянно расширяться.

РАЗДЕЛ I

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Глава 1

СОСТАВНЫЕ ЧАСТИ МОЛОКА

Молоко представляет собой биологическую жидкость, которая образуется в молочной железе млекопитающих и предназначена для вскармливания новорожденного. Химический состав молока животных непостоянен. Он изменяется в течение лактации, а также под влиянием различных факторов: рационов кормления, состояния здоровья, содержания, породы, возраста животных и пр. Средний состав коровьего молока представлен на рис. 2.

Химический состав молока не только определяет его пищевую и биологическую ценность, но и влияет на технологическую переработку, выход и качество готовой продукции. Предприятия молочной промышленности контролируют в перерабатываемом молоке содержание сухих веществ, СОМО, жира, белков, иногда лактозы и некоторые показатели его физико-химических и технологических свойств.

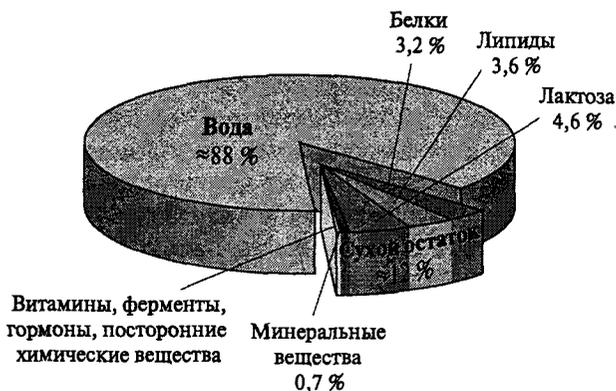


Рис. 2. Средний химический состав коровьего молока

ВОДА

Вода выполняет разнообразные функции и играет важную роль в биохимических процессах. Она является растворителем органических и неорганических веществ. В водной среде проходят все многочисленные реакции живого организма. В некоторых реакциях вода принимает непосредственное участие (реакции гидролиза, окисления веществ и др.). Вода обладает особым свойством образовывать упорядоченную льдоподобную тетраэдрическую структуру. В такой структуре каждая молекула воды окружена четырьмя другими молекулами воды. Образование упорядоченной структуры объясняется тем, что молекулы воды поляризованы — каждый из двух атомов водорода молекулы обладает частичным положительным зарядом, а атом кислорода несет частичный отрицательный заряд. Следовательно, молекула воды представляет собой электрический диполь. Дипольные молекулы воды могут ориентироваться и связываться как друг с другом, так и с другими молекулами (рис. 3).

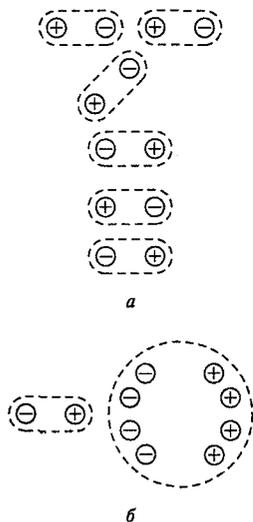


Рис. 3. Взаимодействие дипольных молекул воды:

- а* — притяжение дипольных молекул воды;
б — взаимодействие дипольной молекулы воды с другой полярной молекулой

В молоке содержится в среднем 88 % воды (с колебаниями от 86 до 89 %). Вода, входящая в состав молока и молочных продуктов, неоднородна по физико-химическим свойствам, и роль ее неодинакова. Большая часть воды молока (84,5–85 %) находится в свободном состоянии, то есть может принимать участие в биохимических реакциях. Свободная вода молока представляет собой раствор различных органических и неорганических веществ (сахара, солей и пр.). Ее легко можно превратить в состояние льда при замораживании молока или удалить при сгущении и высушивании.

Меньшая часть (3–3,5 %) воды находится в связанном состоянии. Химически связанная вода в молоке представлена водой кристаллогидратов молочного сахара ($C_{12}H_{22}O_{11} \cdot H_2O$). Адсорбционно связанная вода удерживается молекулярными силами около поверхности коллоидных частиц (белков, фосфолипидов, полисахаридов). Гидратация белковых молекул обусловлена наличием на их поверхности полярных групп (гидрофильных центров). К ним относятся карбоксильные, аминные, гидроксильные

и другие группы. При адсорбировании диполи воды располагаются несколькими слоями вокруг гидрофильных центров белковой молекулы.

Первый слой (ориентированные неподвижные молекулы воды, прочно связанные с белком) называют *гидратной* или *водной оболочкой* (рис. 4). От свойств гидратных оболочек зависит стабильность белковых частиц, а также жировых шариков молока. Последующие слои молекул воды связаны с белком менее прочными связями, но по свойствам она мало отличается от связанной воды.

Связанная вода по своим свойствам отличается от свободной. Она не замерзает при низких температурах (ниже -40°C), не растворяет соли, сахар и т. д. Связанную воду нельзя удалить из молока при высушивании.

По количеству связанной воды обычно судят о гидрофильности белков. На практике под понятием «гидрофильность белков» чаще понимают их способность связывать всю влагу (влагу первого и последующих слоев).

В настоящее время для характеристики водосвязывающей способности продуктов часто используют показатель *активности воды* a_w , под которым понимают отношение давления паров воды над данным продуктом к давлению паров чистой воды при одной и той же температуре. По величине активности воды продукты делят на три группы: продукты с высокой влажностью ($a_w = 1,0-0,9$); продукты с промежуточной влажностью ($a_w = 0,9-0,7$); продукты с низкой влажностью ($a_w = 0,6$ и ниже). Данный показатель характеризует возможность развития в продуктах микроорганизмов, а также протекание биохимических реакций.

К продуктам с низкой влажностью мы относим сухое молоко, к продуктам с промежуточной влажностью — сгущенное молоко с сахаром, некоторые виды сыров.

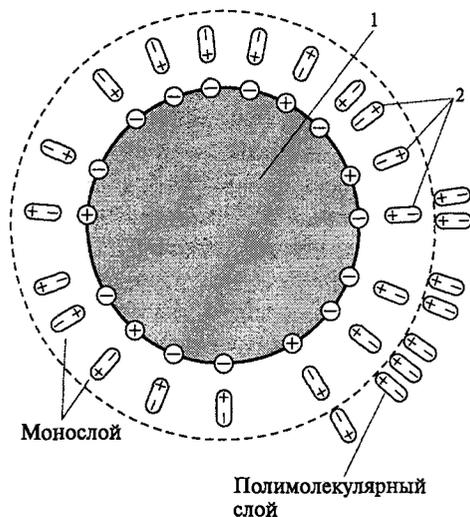


Рис. 4. Схема гидратной оболочки белковой молекулы:

1 — белок; 2 — диполи воды

СУХОЙ И СУХОЙ ОБЕЗЖИРЕННЫЙ ОСТАТОК МОЛОКА

В сухой остаток, или сухое вещество, молока входят все химические составные части (жир, белки, молочный сахар, минеральные вещества и др.), которые остаются в молоке после удаления из него влаги. Содержание сухого остатка зависит от состава молока и колеблется в значительных пределах (11–14 %). Среднее содержание сухих веществ в молоке, заготавливаемом в различных регионах РФ, составляет около 12 % с колебаниями от 11,6 до 12,4 %.

Содержание сухого обезжиренного молочного остатка (СОМО) — величина более постоянная, чем содержание сухого остатка, и составляет 8–9 %. СОМО определяют, вычитая из величины сухого остатка содержание жира. По нему судят о натуральности молока — если СОМО ниже 8,2 %, то молоко, вероятно, разбавлено водой.

Содержание сухого остатка молока определяют аналитическим методом — высушиванием навески молока при 102–105 °С до постоянной массы. Процесс высушивания молока в сушильном шкафу довольно длителен, поэтому в производственных условиях чаще определяют количество сухого остатка по формулам, а также с помощью приборов (см. Раздел II. Практикум).

БЕЛКИ

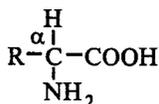
Белки или протеины (от греч. *protos* — первый) — высокомолекулярные полимерные соединения, построенные из аминокислот. В их состав входит около 53 % углерода, 7 % водорода, 22 % кислорода, 15–17 % азота¹ и от 0,3 до 3 % серы. В некоторых белках присутствуют фосфор, железо и другие элементы.

Все белки в зависимости от их строения и свойств делятся на две группы: простые и сложные. Простые белки (альбумины, глобулины) состоят только из аминокислот, в молекуле сложных белков помимо белковой части имеются соединения небелковой природы. Например, липопротеины кроме белка содержат липиды, гликопротеины — углеводы, фосфопротеины — фосфорную кислоту и пр.

Состав и свойства белков. Белки выполняют многочисленные биологические функции — структурную, транспортную, защитную, каталитическую, гормональную и др.

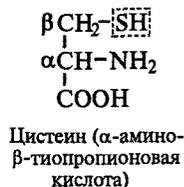
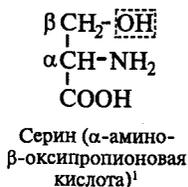
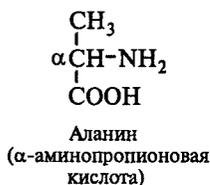
¹ Белки молока содержат 15,67 % азота. При определении содержания белка найденное при анализе количество азота умножают на коэффициент 6,38 ($100 : 15,67 = 6,38$).

В состав белков входят остатки 20 различных α -аминокислот. Общая формула аминокислот следующая:

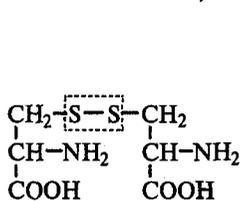


Все аминокислоты содержат аминогруппу NH_2 , имеющую основной характер, и карбоксильную группу COOH , несущую кислые свойства. По строению своих радикалов R, или боковых цепей, их подразделяют на ациклические и циклические. В зависимости от количества аминных или карбоксильных групп аминокислоты делят на нейтральные, кислые и основные.

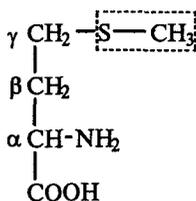
Нейтральные аминокислоты имеют одну аминную и одну карбоксильную группу. Например:



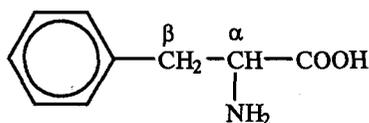
Две молекулы цистеина, окисляясь, переходят в цистин, имеющий дисульфидную связь $-\text{S}-\text{S}-$. К нейтральным аминокислотам также относятся метионин (α -амино- γ -метилтиомаляновая кислота), фенилаланин (α -амино- β -фенилпропионовая кислота), тирозин (α -амино- β -гидрокси-фенилпропионовая кислота):



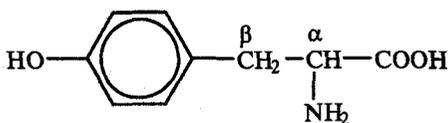
Цистин



Метионин



Фенилаланин

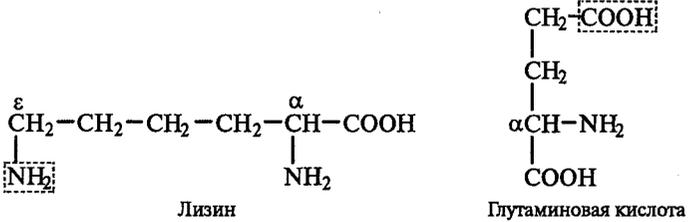


Тирозин

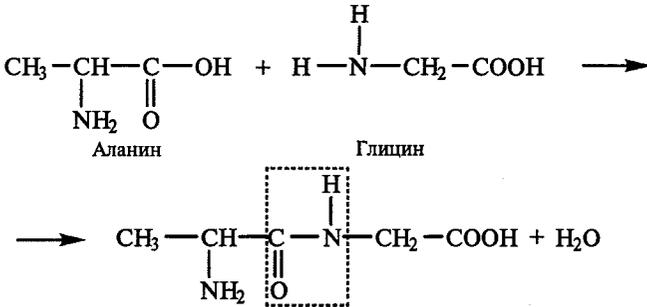
¹ Здесь и далее реакционно-способные группы и некоторые виды связей обведены пунктиром.

Кислые аминокислоты представлены в белке глутаминовой кислотой (α -аминоглутаровой кислотой). Она имеет две карбоксильные и одну аминную группы.

Основные аминокислоты содержат две аминные и одну карбоксильную группы. Например, лизин (α, ϵ -диаминокапроновая кислота).



Соединение аминокислот в полипептидной цепи происходит при помощи *пептидной связи* $-\text{CO}-\text{NH}-$. Ее образование происходит за счет аминогруппы $-\text{NH}_2$ одной аминокислоты и карбоксильной группы $-\text{COOH}$ другой — с выделением молекулы воды:



Из двух аминокислот образуется дипептид, из трех — трипептид, из нескольких — полипептид (рис. 5).

При гидролизе (расщеплении) полипептидов разрываются пептидные связи и образуются свободные аминокислоты. Эта реакция катализируется протеолитическими ферментами и играет большую роль при переваривании белков в пищеварительном тракте, созревании сыров и т. д.

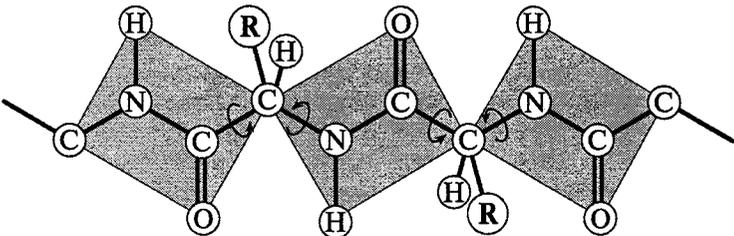


Рис. 5. Пространственная модель полипептида

Белкам свойственны различные структуры. Последовательность аминокислотных остатков в полипептидной цепи называют *первичной структурой* белка (рис. 6, а). Она специфична для каждого белка.

В молекуле белка полипептидная цепь частично закручена в виде α -спирали, витки которой скреплены водородными связями. Последние возникают между аминными и карбоксильными группами, расположенными на противоположных витках спирали $C=O \dots H-N$. Но не все участки белковой цепи находятся в виде α -спирали. Некоторые аминокислоты (пролин, серин и др.) препятствуют ее образованию, и в этих местах спираль прерывается. Вид спирали характеризует *вторичную структуру* (рис. 6, б). Возможна также слоисто-складчатая структура.

Пространственное расположение полипептидной цепи определяет *третичную структуру* белка (рис. 6, в).

Отдельные участки полипептидной цепи могут соединяться между собой прочными $S-S$ -связями (дисульфидными связями), возникающими между остатками цистеина. Важное значение в образовании третичной структуры имеют слабые связи (связи между неполярными группами аминокислот, противоположно заряженными группами, водородные связи и некоторые другие). В зависимости от пространственного расположения полипептидной цепи форма молекул белков может быть различной. Если полипептидная цепь образует молекулу нитевидной формы, то белок называется *фибрилярным* (от лат. *fibrilla* — нить), если она уложена в виде клубка — *глобулярным* (от лат. *globulus* — шарик).

В воде полипептидные цепи глобулярных белков свертываются таким образом, что почти все полярные группы располагаются на поверхности глобулы, а большинство гидрофобных¹ скрыты внутри нее. Полярные группы обладают гидрофильными свойствами, то есть способны

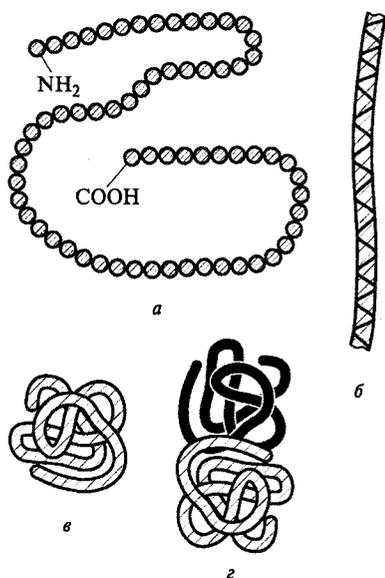


Рис. 6. Структуры белковых молекул: а — первичная; б — вторичная (α -спираль); в — третичная; з — четвертичная

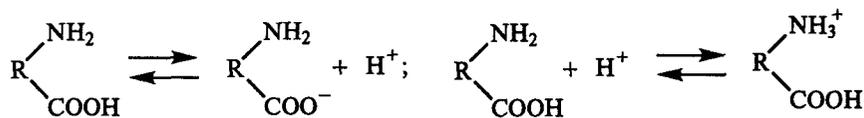
¹ Гидрофобный (от греч. *hydōr* — вода + *phobos* — страх) — не любящий воду; гидрофильный (гидро + греч. *phileō* — люблю) — любящий воду (растворение).

притягивать к себе дипольные молекулы воды. При этом молекулы воды ориентируются, образуя гидратную оболочку.

Четвертичная структура характеризует способ расположения в пространстве отдельных полипептидных цепей в белковой молекуле, состоящей из нескольких таких цепей или субъединиц (рис. 6, з). Глобулярные белки, обладающие четвертичной структурой, могут содержать большое количество полипептидных цепей, тесно связанных друг с другом в компактную мицеллу, которая ведет себя в растворе как одна молекула. Так, казеиновая мицелла среднего размера должна состоять из нескольких тысяч полипептидных цепей фракций казеина, определенным образом связанных друг с другом.

Белки обладают большой молекулярной массой (от нескольких тысяч до нескольких миллионов). Вследствие большого размера белковых частиц водные растворы их представляют собой коллоидную систему, которая состоит из дисперсионной среды (растворитель) и дисперсной фазы (частицы растворенного вещества). Размеры коллоидных частиц обычно колеблются от 1 до 200 нм¹. Устойчивость коллоидных систем обуславливается наличием на поверхности частиц электрического заряда и гидратной оболочки. Нарушение этих факторов устойчивости приводит к осаждению (коагуляции) частиц.

Благодаря присутствию в аминокислотных остатках групп, способных к ионизации (COOH, NH₂ и др.), белковые молекулы несут отрицательные и положительные заряды:



При пропускании электрического тока белки передвигаются к катоду или аноду, в зависимости от заряда белковой молекулы (рис. 7).

Глобулярные белки, как правило, за счет преобладания в них остатков кислых аминокислот приобретают в растворах избыток отрицательных зарядов. Только при определенном рН наблюдается равенство отрицательных и положительных зарядов, то есть электрический заряд белков в целом будет равен нулю (см. рис. 7). При этих условиях белок находится в изоэлектрическом состоянии, и белковая молекула не перемещается в электрическом поле. Величина рН раствора, при которой белок находится в изоэлектрическом состоянии, называется *изоэлектрической точкой*. Изоэлектрическая точка большинства глобулярных белков находится в слабокислой среде (рН 4,5—6,5).

¹ 1 нм = 1 · 10⁻⁹ м.

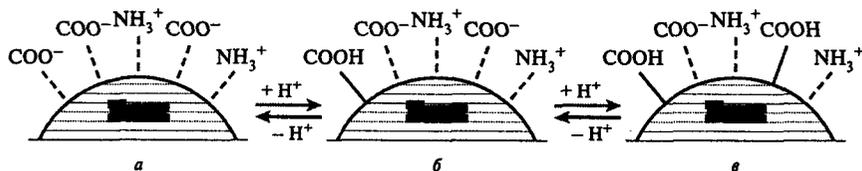


Рис. 7. Схема перезарядки молекулы белка при различных значениях pH:
a — pH выше изоэлектрической точки, суммарный заряд отрицательный, движение к аноду;
б — pH соответствует изоэлектрической точке, суммарный заряд равен нулю,
 движение в электрическом поле отсутствует; *в* — pH ниже изоэлектрической точки,
 суммарный заряд положительный, движение к катоду

В изоэлектрической точке силы электрического отталкивания между белковыми глобулами минимальные. Это приводит к тому, что белки в изоэлектрической точке легко агрегируют (укрупняются) и коагулируют. При pH ниже изоэлектрической точки наступает перезарядка белковых частиц: они приобретают противоположный заряд и вновь становятся устойчивыми в растворе.

Коагуляцию можно осуществить, добавляя в раствор белков дегидратирующие вещества (спирт, ацетон, сульфат аммония и некоторые другие соли), разрушающие гидратную оболочку. При этом происходит обратимое осаждение белков, то есть при удалении этих веществ белки вновь переходят в нативное состояние.

При действии на белок солей тяжелых металлов, кислот и щелочей, а также при нагревании происходят необратимые реакции осаждения с потерей первоначальных свойств белка. Это явление называется *денатурацией*. Она характеризуется разворачиванием полипептидной цепи белка, которая в нативной белковой молекуле была свернута (рис. 8). В результате разворачивания полипептидных цепей (при разрушении третичной и вторичной структур) на поверхность белковой молекулы выходят гидрофобные группы. При этом белок теряет растворимость, агрегирует и выпадает в осадок.

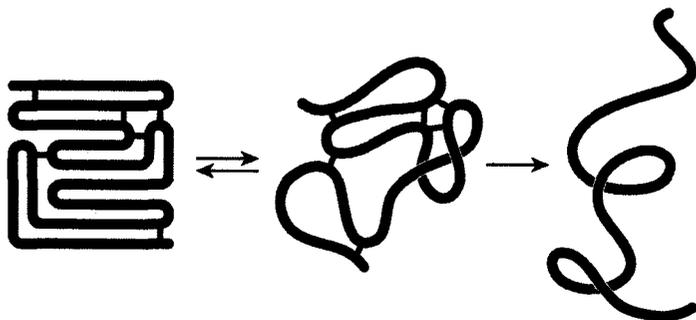


Рис. 8. Схема денатурации белков

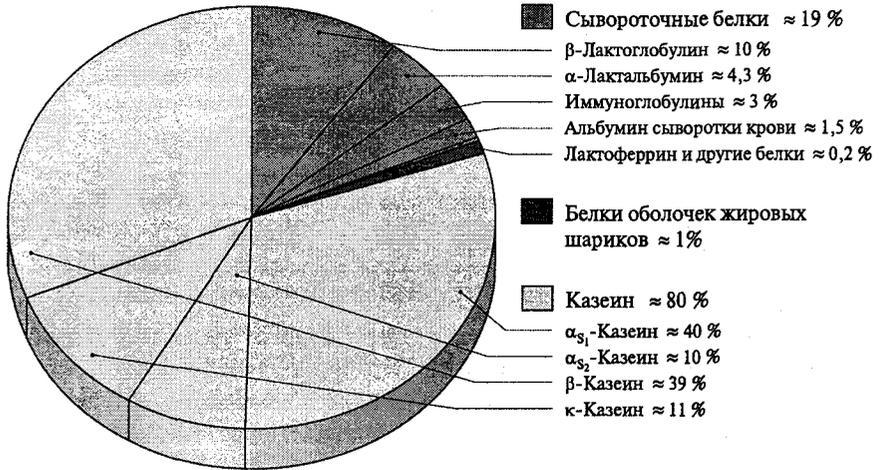


Рис. 9. Классификация белков молока

Классификация белков молока. В коровьем молоке содержится в среднем около 3,2 % белков¹, колебания составляют от 2,9 до 3,5 %. В среднем по РФ в 1993 г. эта величина 3,1 %, в 2005 г. — около 2,8 %. Белки, входящие в состав молока, имеют сложный состав, разнообразны по строению, физико-химическим свойствам и биологическим функциям.

Используя современные способы разделения и выделения белков, исследователи установили, что в состав молока входят три группы белков (рис. 9). К первой основной группе относится казеин, содержащий 4 фракции (α_{s1}-, α_{s2}-, β- и κ-казеин) и их фрагменты. Вторая группа представлена сывороточными белками — β-лактоглобулином, α-лактальбумином, иммуноглобулинами и альбумином сыворотки крови. Кроме того, в нее входят лактоферрин, лизоцим и некоторые другие так называемые минорные белки. К третьей группе относят белки оболочек жировых шариков, составляющие всего около 1 % всех белков молока.

Содержание основных белков представлено в табл. 2.

Биологические функции белков молока многообразны. Так, казеин является собственно пищевым белком, выполняющим в организме новорожденного структурную функцию. Кроме того, казеин транспортирует в составе своих частиц кальций, фосфор и магний. Транспортные функции также выполняют лактоферрин и β-лактоглобулин, иммуноглобулины обладают защитными функциями, α-лактальбумин — регуляторными и т. д.

¹ Наряду с белками в молоке содержатся азотистые соединения небелкового характера: свободные аминокислоты, пептиды, мочевины, аммиак, оротовая и мочевая кислоты и др. Их количество составляет около 5 % всего содержания азота в молоке.

Основные показатели белков молока

Белки	Содержание в молоке, г/100 см ³	Молекулярная масса, кДа*	Изоэлектрическая точка, рН среды
α_{s1} -Казеин (α_{s1} -Кн)	1,0–1,3	~23	4,4–4,8
α_{s2} -Казеин (α_{s2} -Кн)	0,2	~25	—
β -Казеин (β -Кн)	0,7–1,1	~24	4,8–5,1
κ -Казеин (κ -Кн)	0,3	~19	5,4–5,8
β -Лактоглобулин (β -Лг)	0,2–0,4	~18	5,1
α -Лактальбумин (α -Ла)	0,1–0,2	~14	4,2–4,5
Иммуноглобулины (Иг)	0,06	~150–1000	5,5–8,3
Альбумин сыворотки крови	0,04	~66	4,7–4,9
Лактоферрин	0,01	~76	8,8

* кДа — тысяча дальтон.

Аминокислотная последовательность, то есть первичная структура, почти всех белков молока известна. Первой была расшифрована в 1970 г. структура α -лактальбумина и несколько позже — структуры фракций казеина и β -лактоглобулина.

По пространственному расположению полипептидных цепей белки молока относятся к глобулярным белкам. Изучение их вторичной и третичной структур показало, что казеин в отличие от обычных глобулярных белков имеет малую степень спирализации; α -лактальбумин и β -лактоглобулин содержат большее количество спирализованных участков. Казеин, вероятно, занимает промежуточное положение между компактной структурой глобулы и структурой беспорядочного клубка, которая обычно наблюдается при денатурации глобулярных белков. Такая структура обеспечивает хорошую расщепляемость казеина протеолитическими ферментами при переваривании в нативном (природном) состоянии без предварительной денатурации.

Казеин

Казеин является главным белком молока; его содержание колеблется от 2,1 до 2,9 %. Элементарный состав казеина (в %) следующий: углерод — 53,1; водород — 7,1; кислород — 22,8; азот — 15,4; сера — 0,8; фосфор — 0,8. Он содержит несколько фракций, отличающихся аминокислотным составом (табл. 3), отношением к ионам кальция и сычужному ферменту. В молоке казеин находится в виде специфических частиц, или мицелл (от лат. *micella* — крошечка), представляющих собой сложные комплексы фракций казеина с коллоидным фосфатом кальция.

Таблица 3

Содержание в полипептидной цепи белка аминокислотных остатков

Аминокислота	Обозначение	Остаток					
		α_{s_1} -Кн	α_{s_2} -Кн	β -Кн	κ -Кн	β -Лг	α -Ла
Аланин	Ала	9	8	5	15	15	3
Аргинин	Арг	6	6	4	5	3	1
Аспарагиновая кислота	Асп	7	4	4	4	10	9
Аспарагин*	Асн	8	14	5	7	5	12
Валин	Вал	11	14	19	11	9	6
Глицин	Гли	9	2	5	2	4	6
Глутаминовая кислота	Глу	24	25	18	13	16	8
Глутамин**	Глн	15	25	21	14	9	5
Гистидин	Гис	5	3	5	3	2	3
Изолейцин	Иле	11	11	10	13	10	8
Лейцин	Лей	17	13	22	8	22	13
Лизин	Лиз	14	24	11	9	15	12
Метионин	Мет	5	4	6	2	4	1
Пролин	Про	17	10	35	20	8	2
Серин	Сер	8	6	11	12	7	7
Серинфосфат	СерР	8	11	5	1	—	—
Треонин	Тре	5	15	9	14	8	7
Триптофан	Три	2	2	1	1	2	4
Тирозин	Тир	10	12	4	9	4	4
Цистеин	Цис	—	2	—	2	5	8
Фенилаланин	Фен	8	6	9	4	4	4
<i>Всего</i>		199	207	209	769	162	123

* Аспарагин — амид аспарагиновой кислоты.

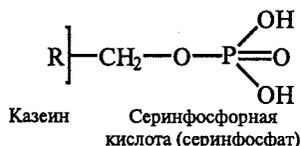
** Глутамин — амид глутаминовой кислоты.

Фракционный состав. Казеин — комплекс четырех фракций: α_{s_1} , α_{s_2} , β и κ . Процентное содержание фракций показано на рис. 9. Фракции имеют молекулярную массу 19–25 кДа (см. табл. 2), различный аминокислотный состав (см. табл. 3), генетически изменчивые варианты (обозначаемые прописными буквами латинского алфавита А, В, С и т. д.), отличающиеся друг от друга заменой одного или двух аминокислотных остатков в полипептидной цепи. Особенно важны генотипы κ -казеина для процесса сычужного свертывания молока.

Кроме того, в молоке содержатся производные, или фрагменты, главных фракций казеина, которые образуются в результате расщепления

последних под действием протеолитических ферментов молока. Так, ранее известные γ -казеины являются фрагментами β -Кн (схема 1). Например, главный из них γ_1 -казеин представляет собой фрагмент β -Кн с 29-го по 209-й аминокислотный остаток. Фрагмент β -Кн с 1-го по 28-й остаток раньше относили к протеозо-пептонной фракции. Образование γ -казеинов (и протеозо-пептонов) ухудшает технологические свойства молока, так как при выработке творога и сыра они не свертываются сычужным ферментом и «теряются» с сывороткой. Нормальное свежее молоко содержит около 3 % γ -казеинов, однако их количество может повышаться (до 10 % и выше) при заболевании животных маститом, в конце лактации, в процессе длительного хранения молока при температуре 2–4 °С и т. д.

Все фракции казеина являются фосфопротеинами, то есть содержат остатки фосфорной кислоты (органический фосфор), присоединенные к аминокислоте серину моноэфирной связью (O—P):



Содержание остатков фосфорной кислоты (серинфосфата) в полипептидных цепях белка определяет его чувствительность к ионам кальция. Как видно из табл. 3, α_s -казеин содержит одиннадцать остатков серинфосфата, α_s -казеин — восемь, β -казеин — пять и κ -казеин — один. Следовательно, α_s - и β -казеины наиболее чувствительны к ионам кальция. В их присутствии они агрегируют при образовании кальциевых мостиков и выпадают в осадок.

κ -Казеин не осаждается ионами кальция и в казеиновых мицеллах, располагаясь на поверхности, выполняет защитную роль по отношению к чувствительным α_s - и κ -казеинам. Однако κ -казеин содержит чувствительную к сычужному ферменту пептидную связь, образованную остатками фенилаланина в положении 105 и метионина в положении 106 (схема 2). Под действием сычужного фермента молекула κ -казеина распадается на две части: гидрофобный пара- κ -казеин (аминокислотные остатки с 1-го по 105-й) и гидрофильный макропептид (остатки со 106-го по 169-й).

Некоторые компоненты κ -казеина являются гликофосфопротеинами, то есть кроме фосфорной кислоты содержат углеводные цепи в виде три- и тетрасахаридов (состоящих из галактозамина, галактозы и сиаловой кислоты). Углеводная часть присоединена к макропептиду, который называют *гликомакропептидом*. Гликомакропептиды обладают сильными гидрофильными свойствами и высоким отрицательным зарядом. При

Схема 1. Первичная структура β-казеина генетического варианта A₂

H ₂ N	—	Арг	—	Глу	—	Лей	—	Глу	—	Глу	—	Лей	—	Асн	—	Вал	—	Про	—	10	Гли
—	—	Глу	—	Иле	—	Вал	—	Глу	—	Сер	—	Лей	—	Сер	—	Сер	—	Сер	—	20	Глу
—	—	Глу	—	Сер	—	Иле	—	Тре	—	Арг	—	Иле	—	Лиз	—	Лиз	—	Лиз	—	30	Иле
—	—	Глу	—	Лиз	—	Фен	—	Гли	—	Сер	—	Глу	—	Глу	—	Гли	—	Гли	—	40	Гли
—	—	Тре	—	Глу	—	Асп	—	Глу	—	Лей	—	Гли	—	Асп	—	Лиз	—	Иле	—	50	Гис
—	—	Про	—	Фен	—	Ала	—	Гли	—	Тре	—	Гли	—	Сер	—	Лей	—	Вал	—	60	Тир
—	—	Про	—	Фен	—	Про	—	Гли	—	Про	—	Иле	—	Про	—	Асн	—	Сер	—	70	Лей
—	—	Про	—	Гли	—	Асн	—	Иле	—	Про	—	Про	—	Лей	—	Тре	—	Гли	—	80	Тре
—	—	Про	—	Вал	—	Вал	—	Вал	—	Про	—	Про	—	Фен	—	Лей	—	Гли	—	90	Про
—	—	Глу	—	Вал	—	Мет	—	Гли	—	Вал	—	Вал	—	Лиз	—	Вал	—	Лиз	—	100	Глу
—	—	Ала	—	Мет	—	Ала	—	Про	—	Про	—	Лиз	—	Лиз	—	108	—	Мет	—	110	Про

Продолжение схемы 1

— Фен — Про — Лиз — Тир — Про — Вал — Глн — Про	120	Фен — Тре	—
— Глу — Сер — Глн — Сер — Лей — Тре — Лей — Тре	130	Асп — Вал	—
— Глу — Асн — Лей — Гис — Лей — Про — Гис — Лей	140	Лей — Лей	—
— Глн — Сер — Трн — Мет — Гис — Глн — Про — Гис	150	Глн — Про	—
— Лей — Про — Про — Тре — Вал — Мет — Фен — Про	160	Про — Глн	—
— Сер — Вал — Лей — Сер — Лей — Сер — Глн — Сер	170	Лиз — Вал	—
— Лей — Про — Вал — Про — Глу — Лиз — Ала — Вал	180	Про — Тир	—
— Про — Глн — Арг — Асп — Мет — Про — Глн — Иле	190	Ала — Фен	—
— Лей — Лей — Тир — Глн — Глн — Про — Вал — Лей	200	Гли — Про	—
— Вал — Арг — Гли — Про — Фен — Про — Иле — Иле	209	Вал — СООН	—

Примечание. Цифры на схеме обозначают номера аминокислотных остатков, данных в трехбуквенных символах; Р — остаток фосфорной кислоты; стрелками отмечены связи, гидролизуемые ферментом плазмином.

действии сычужного фермента они также отщепляются от κ -казеина и переходят в сыворотку.

Физико-химические свойства. Полярные группы, находящиеся на поверхности и внутри казеиновых мицелл (NH_2 , COOH , OH и др.), связывают значительное количество воды — около 3,7 г на 1 г белка. Способность казеина связывать воду характеризует его гидрофильные свойства. Гидрофильные свойства казеина зависят от структуры, величины заряда белковой молекулы, рН среды, концентрации солей и других факторов. Они имеют большое практическое значение.

От гидрофильных свойств казеина зависит устойчивость казеиновых мицелл в молоке (связанная вода образует вокруг казеиновых мицелл защитную гидратную оболочку). Сильными гидрофильными свойствами обладают макропептиды и гликомакропептиды κ -казеина казеиновых мицелл. Поэтому при их отщеплении под действием сычужного фермента (или высоких температур) нарушается гидратная оболочка и уменьшается стабильность казеиновых частиц.

В процессе высокотемпературной обработки молока происходит взаимодействие денатурированного β -лактоглобулина с казеиновыми мицеллами. Сывороточные белки молока обладают большей гидрофильностью по сравнению с казеином, в результате чего повышается его вододерживающая способность. В свою очередь, гидрофильные свойства казеина влияют на способность кислотного и кислотно-сычужного сгустка удерживать и выделять влагу. Изменение гидрофильных свойств казеина необходимо учитывать при выборе режима пастеризации в процессе производства кисломолочных продуктов и молочных консервов.

От гидрофильных свойств казеина и продуктов его распада зависят водосвязывающая и влагоудерживающая способность сырной массы при созревании сыров, консистенция готового продукта. Следовательно, гидрофильные свойства казеина не только определяют устойчивость белковых частиц в молоке при его обработке, но и влияют на ход некоторых технологических процессов.

Казеин, как и все белки, содержит одновременно аминные NH_2 и карбоксильные COOH группы, которые в растворе находятся в виде NH_3^+ и COO^- . Следовательно, казеин обладает свойствами амфотерного электролита. Количество свободных карбоксильных групп в казеине больше, чем аминных, поэтому при рН близком к нейтральному он имеет отрицательный заряд.

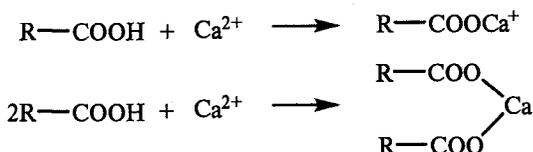
Таким образом, казеин, содержащий различные реакционноспособные группы, может образовывать целый ряд соединений со многими химическими веществами: кислотами, основаниями, альдегидами, металлами, галогенами и др.

При реакции казеина с формальдегидом происходит блокирование основных аминогрупп, что приводит к увеличению кислых свойств казеина. Эту реакцию применяют при определении содержания белков в молоке методом формольного титрования.

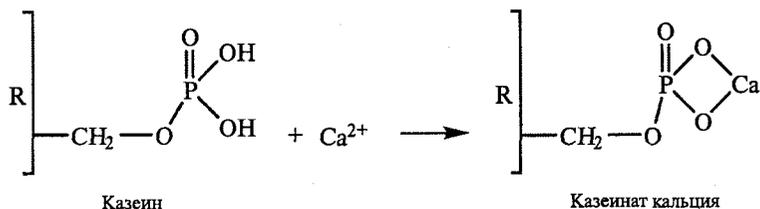
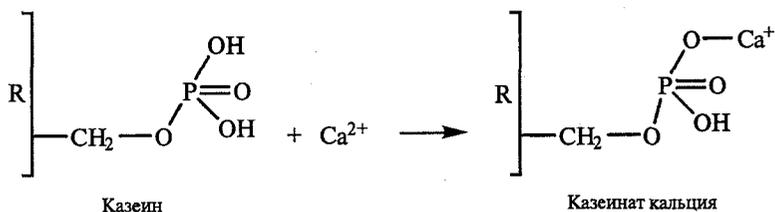
Свободные аминогруппы (в первую очередь ϵ -NH₂-группы аминокислоты лизина) могут взаимодействовать с альдегидными группами лактозы и других сахаров с образованием аминсахарного комплекса. Это взаимодействие происходит во время первой стадии реакции Майяра.

Карбоксильные и другие кислые группы казеина вступают в реакции с ионами металлов (Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, Na⁺), образуя казеинаты. При иодировании тирозина, входящего в состав белка, образуется иодказеин, который сейчас применяют для компенсации недостатка иода у населения.

Казеинаткальцийфосфатный комплекс, его состав и структура. В молоке казеин содержится в виде казеинатов кальция, соединенных с коллоидным фосфатом кальция. Ионы кальция могут присоединяться к карбоксильным группам казеина:



Но, вероятно, в первую очередь они взаимодействуют с остатками фосфорной кислоты казеина. При этом кальций может соединяться с одной или двумя OH-группами кислоты:

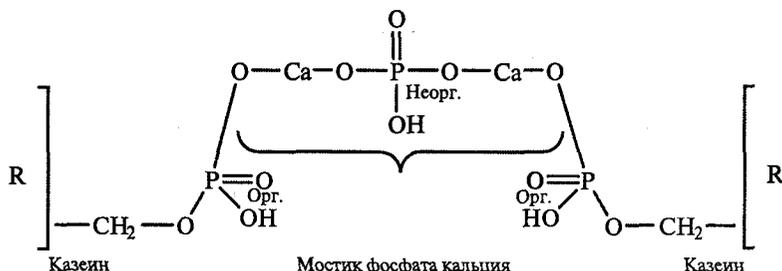


В первом случае кальций имеет свободную связь и может образовать кальциевый мостик между расположенными друг против друга серинфосфатными группами двух молекул казеина. Такой кальций играет определенную роль при образовании казеиновых мицелл и называется *структурообразующим*.



Кальциевые мостики способствуют агрегации коллоидных частиц казеина при сычужной и кальциевой коагуляции.

К серинфосфатным группам казеиновых молекул наряду с ионами кальция может присоединяться коллоидный фосфат кальция молока в виде $(\text{CaHPO}_4)_n$ или $[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]_n^1$. Фосфор коллоидного фосфата кальция в отличие от фосфора органического (входящего в состав казеина) называют неорганическим. Фосфат кальция, по-видимому, может соединять молекулы казеина между собой наподобие кальциевых мостиков. В упрощенном виде это можно изобразить следующим образом:



Следовательно, исходя из состава казеина, можно предположить следующее: казеин в молоке содержится в виде сложного комплекса казеината кальция с коллоидным фосфатом кальция, так называемого казеинаткальцийфосфатного комплекса (ККФК). В состав ККФК также входит небольшое количество лимонной кислоты, магния, калия и натрия.

¹ Точный состав коллоидного фосфата кальция не выяснен.

Сывороточные белки и белки оболочек жировых шариков молока

После осаждения казеина из молока кислотой (при pH 4,6—4,7) в сыворотке остается около 0,6 % белков, которые называют *сывороточными*. Они состоят из β-лактоглобулина, α-лактальбумина, иммуноглобулинов, альбумина сыворотки крови, лактоферрина и других минорных белков (см. рис. 9).

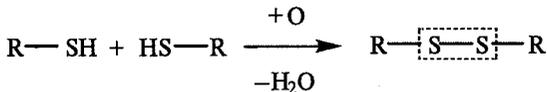
β-Лактоглобулин, α-лактальбумин и иммуноглобулины выполняют важные биологические функции и имеют большое промышленное значение вследствие высокого содержания незаменимых и серосодержащих аминокислот. Из сыворотки их выделяют в нативном состоянии с помощью ультрафильтрации и применяют для обогащения различных пищевых продуктов.

Альбумин сыворотки крови содержится в молоке в незначительных количествах и пока не имеет практического значения. Лактоферрин, несмотря на малое содержание, выполняет важные биологические функции и необходим для организма новорожденного.

Кроме перечисленных белков сыворотка содержит гликомакропептиды (ранее называемые компонентами протеозо-пептонной фракции, представляющие собой фрагменты β-казеина) и другие белки, обладающие ферментативными и гормональными свойствами (мы их рассматриваем в соответствующих разделах).

К другим белкам молока мы также относим белки, входящие в состав оболочек жировых шариков, их значение огромно.

β-Лактоглобулин. β-Лактоглобулин составляет 50—54 % белков сыворотки (или 7—12 % всех белков молока). Он имеет изоэлектрическую точку при pH 5,1, в сыром молоке находится в виде димера, состоящего из двух полипептидных цепей с молекулярной массой около 18 кДа каждая. При нагревании молока до температуры 30 °C β-лактоглобулин распадается на мономеры, которые при дальнейшем нагревании агрегируют за счет образования S—S-связей



Тепловая денатурация β-лактоглобулина приводит к коагуляции агрегированного белка (он коагулирует почти полностью при 85—100 °C). При пастеризации молока денатурированный β-лактоглобулин вместе с Ca₃(PO₄)₂ выпадает в осадок в составе молочного камня и образует комплексы с κ-казеином казеиновых мицелл (осаждаясь вместе с ними при коагуляции казеина).

Образование в результате тепловой обработки молока комплекса β -лактоглобулин — κ -казеин значительно ухудшает атаку κ -казеина сычужным ферментом и влияет на термоустойчивость казеиновых мицелл.

β -Лг (и α -Ла) не свертывается сычужным ферментом и не коагулирует в изоэлектрической точке в силу своей большой гидратированности.

Биологическая роль β -Лг окончательно не выяснена. Предполагают, что он участвует в транспорте ряда веществ, например витамина А, а также является ингибитором плазмينا.

α -Лактальбумин. В сывороточных белках α -лактальбумин занимает второе место после β -лактоглобулина (его содержание составляет 20–25 % сывороточных белков, или 2–5 % общего количества белков). α -Лактальбумин имеет молекулярную массу около 14 кДа, его молекула представляет собой одну полипептидную цепь, состоящую из 123 аминокислотных остатков и содержащую четыре дисульфидные связи (—S—S—). Для сравнения: молекула β -лактоглобулина содержит две дисульфидные связи и одну свободную сульфгидрильную группу (SH-группу), которая способствует его быстрому агрегированию после денатурации.

По последним данным, α -Ла является металлопротеином, то есть обладает способностью связывать ионы кальция, которые играют важную роль в стабилизации его третичной структуры.

α -Лактальбумин устойчив к нагреванию, он является самой термостабильной частью сывороточных белков (β -лактоглобулин и особенно иммуноглобулины отличаются от α -лактальбумина своей термолабильностью). Большая устойчивость α -лактальбумина к нагреванию обуславливается обратимостью денатурации белка — после охлаждения наблюдается восстановление его нативной структуры за счет самопроизвольного повторного свертывания цепей (рис. 10). Этот процесс называется *ренатурацией*. Для ренатурации α -Ла необходимы ионы кальция, которые стабилизируют его пространственную структуру.



Рис. 10. Схема денатурации и ренатурации белка

Открытием последних лет является расшифровка биологической роли α -лактальбумина. Выяснено, что он является специфическим белком, необходимым для синтеза лактозы из галактозы и глюкозы.

Иммуноглобулины. В обычном молоке иммуноглобулинов содержится мало (около 10 %), в молозиве они составляют основную массу (до 90 %) сывороточных белков.

Иммуноглобулины объединяют группу высокомолекулярных белков, обладающих свойствами антител. *Антитела* — вещества, образующиеся в организме животного при введении в него различных чужеродных белков (антигенов) и нейтрализующие их вредное действие. Следовательно, выделение антител связано с иммунными реакциями организма. Иммуноглобулины молока обладают резко выраженными свойствами агглютининов (от лат. *agglutinare* — приклеивать) — веществ, вызывающих склеивание и выпадение в осадок микробов и других клеточных элементов.

Из молозива и молока выделены четыре группы иммуноглобулинов (Иг): G, A, M и E. Основная часть иммуноглобулинов коровьего молока относится к группе ИгG. Сильными иммунными свойствами обладают ИгA, которыми богато женское молоко. Иммуноглобулины молока имеют большую молекулярную массу (150 кДа и выше), в своем составе содержат углеводы, термолабильны, то есть коагулируют при нагревании молока до температуры выше 70 °C.

Альбумин сыворотки крови. Это белок с молекулярной массой около 69 кДа, содержится в молоке в незначительном количестве, но увеличивается при заболевании животных маститом.

Лактоферрин. Представляет собой гликопротеин молекулярной массой около 76–80 кДа, содержит железо. Белок выполняет транспортную функцию — связывает и переносит в организм новорожденного железо; кроме того, обладает защитными свойствами — связывая железо, задерживает развитие нежелательной кишечной микрофлоры (*E. coli* и др.), особенно нуждающейся в нем. Он также может разрушать мембраны бактериальных клеток, то есть проявляет бактерицидную активность, усиливает действие лизоцима и фагоцитоз. В молоке содержится в малых количествах (около 0,1 мг/см³), в молозиве его в 10–50 раз больше.

Белки оболочек жировых шариков. К ним относятся белки, являющиеся структурными элементами оболочек жировых шариков и способствующие их стабильности во время технологической обработки. Они могут быть прочно встроенными во внутренний липидный слой оболочки, пронизывать ее или располагаться на внешней поверхности оболочки. Это, как правило, гликопротеины молекулярной массой от 45 до 200 кДа, содержащие 15–50 % углеводов и характеризующиеся различной растворимостью в воде (в том числе слизистый белок муцин). В секрети жира принимает

участие фермент ксантинооксидаза. Важный белковый компонент оболочки — нерастворимый в воде (гидрофобный) гликопротеин с молекулярной массой свыше 60 кДа — называемый *бутирофилином*. Он прочно встроено во внутренний слой оболочки и сохраняется на поверхности жировых шариков во время тепловой и механической обработки молока (см. гл. 2).

ЛИПИДЫ

Липиды (от греч. *lipos* — жир) — это общее название жиров и жироподобных веществ, обладающих одинаковыми физико-химическими свойствами. Липиды не растворяются в воде, но хорошо растворяются в органических растворителях (эфире, хлороформе, ацетоне и др.). К ним относятся нейтральные жиры, фосфолипиды (лецитин, кефалин и др.), гликолипиды (цереброзиды и др.), стерины (стеролы) и др.

Жиры служат энергетическим материалом, выполняют функции запасных и защитных веществ; фосфолипиды и гликолипиды являются структурными элементами мембран клеток. Главный представитель стеролов — холестерол — имеет большое биологическое значение, являясь предшественником витаминов группы D, желчных кислот, некоторых гормонов. Однако избыток холестерола в крови может вызвать атеросклероз.

Нейтральные жиры представляют собой смесь сложных эфиров трехатомного спирта глицерола и жирных кислот — триацилглицеринов (триглицеридов¹). В природных жирах могут также присутствовать продукты гидролиза или неполного синтеза триацилглицеринов — ди- и моноацилглицерины (и свободные жирные кислоты). Все они построены по следующему типу:



где R_1, R_2, R_3 — углеводородные радикалы жирных кислот.

В нейтральных жирах обнаружено несколько десятков различных жирных кислот, которые делят на насыщенные и ненасыщенные. Чаще других встречаются из насыщенных жирных кислот:

пальмитиновая $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{COOH}$, индекс $C_{16:0}$;
 стеариновая $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{COOH}$, $C_{18:0}$;

¹ *Триглицериды* — старое название жиров, которое еще часто используется в отечественной и зарубежной литературе; сейчас все чаще стали использовать термин — «триацилглицерины».

из ненасыщенных жирных кислот:

олеиновая $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$, $\text{C}_{18:1}$;

линолевая $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$, $\text{C}_{18:2}$;

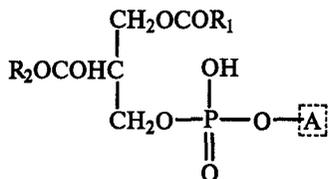
α -линоленовая $\text{CH}_3-\text{CH}_2-(\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2)_3-(\text{CH}_2)_6-\text{COOH}$, $\text{C}_{18:3}$;

арахидоновая $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-(\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2)_4-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$, $\text{C}_{20:4}$.

Три последние полиненасыщенные жирные кислоты *незаменимые*, так как не синтезируются в организме. В настоящее время к незаменимым жирным кислотам добавляют полиеновые кислоты с 5–6 двойными связями — эйкозапентаеновую ($\text{C}_{20:5}$) и докозагексаеновую ($\text{C}_{22:6}$). По положению первой двойной связи от метильного углерода данные кислоты делят на семейства ω -6 и ω -3 (сравните формулы линолевой и арахидоновой кислот с формулой α -линоленовой). В семейство ω -6 входят линолевая и арахидоновая, а в семейство ω -3 — α -линоленовая, эйкозапентаеновая и докозагексаеновая кислоты. Линолевая и α -линоленовая кислоты содержатся в растительных маслах (кукурузном, соевом, подсолнечном, в сумме составляющих около 60 %), арахидоновая — в животных жирах (свином, молочном, но в небольших количествах, равных примерно 1 %), а кислоты с 5–6 двойными связями — в рыбьем жире (6–8 % и более); рыба их получает с пищей (водоросли, планктон).

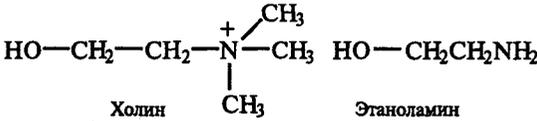
Как известно, свойства природных жиров определяются составом и структурой жирных кислот триацилглицериннов. Большая часть насыщенных кислот при комнатной температуре — твердые, часто высокоплавкие вещества. Ненасыщенные кислоты — жидкие легкоплавкие вещества. В зависимости от процентного содержания ненасыщенных и насыщенных жирных кислот в триацилглицеринах жир имеет мягкую или твердую консистенцию.

Фосфолипиды отличаются от триацилглицериннов тем, что в их состав кроме глицерина и жирных кислот входят фосфорная кислота и азотистое основание (или аминокислота):



где R_1 — насыщенная кислота (стеариновая, пальмитиновая); R_2 — ненасыщенная кислота (олеиновая, линоленовая, арахидоновая); А — азотистое

основание, которое в лецитине представлено холином, в кефалине — этаноламином, например:



Особенность молекул фосфолипидов состоит в том, что они построены из двух частей: гидрофильной (несущей электрические заряды головки) и гидрофобной (длинных углеводородных цепей — хвостов). Связующим звеном между полярной головкой и хвостом служит остаток глицерола (рис. 11). Наличие у молекул фосфолипидов двух частей обуславливает их способность эмульгировать жиры. На поверхности раздела между жиром и плазмой они образуют мономолекулярный слой: неполярная (гидрофобная) часть ориентируется к жиру, полярная (гидрофильная) — к плазме (рис. 12).

Гликолипиды имеют сложное строение, содержат углеводы (галактозу и др.), но в них отсутствуют фосфорная кислота и часто — глицерол.

Стеролы (стерины) представляют собой высокомолекулярные циклические спирты. Так, холестерол (от греч. *chole* — желчь + *steiros* — твердый) имеет формулу:

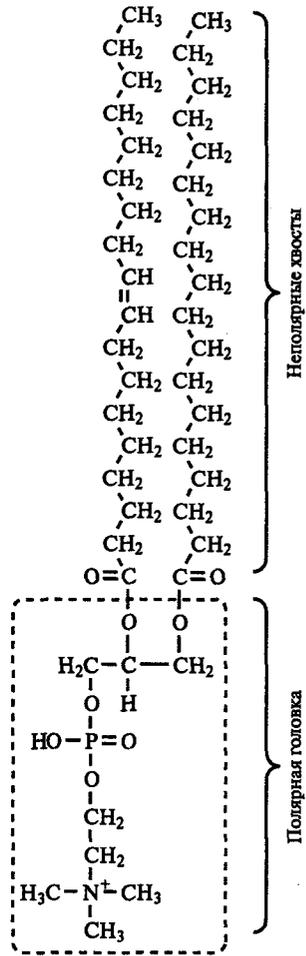
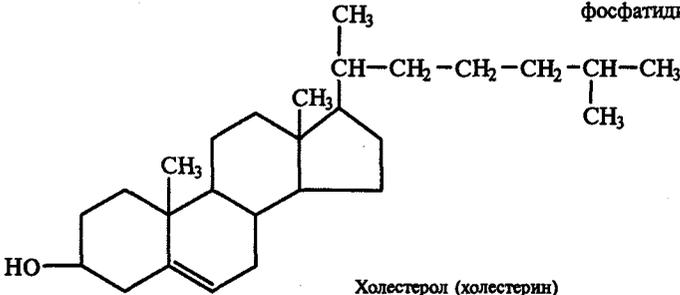


Рис. 11. Структурная формула лецитина, или фосфатидилхолина

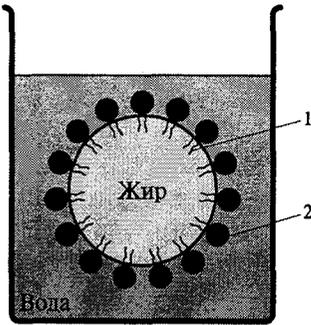
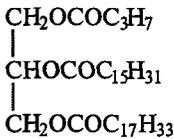


Рис. 12. Схема эмульгирования жира фосфолипидами:
1 — неполярные хвосты;
2 — полярная головка

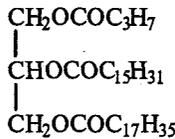
В организме холестерол находится как в свободном состоянии, так и в виде сложных эфиров с жирными кислотами.

Молочный жир

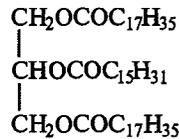
Содержание молочного жира в молоке колеблется от 2,8 до 4,5 %. По химическому строению молочный жир ничем не отличается от других жиров. Он представляет собой смесь многочисленных триацилглицеринов (содержание ди- и моноацилглицеринов составляет всего 1,2—2,6 % всех ацилглицеринов). Триацилглицерины молочного жира содержат, как правило, остатки разных кислот, например:



Бутирилпаль-
митоолеин



Бутирилпаль-
митостеарин



Пальмито-
дистеарин

Молочный жир, выделенный из молока, содержит сопутствующие жироподобные вещества, или природные примеси. К ним относятся фосфолипиды, гликолипиды, стеролы, жирорастворимые пигменты (каротин и др.), витамины (А, D, Е) и уже отмеченные ди- и моноацилглицерины и свободные жирные кислоты (рис. 13). Несмотря на незначительное количество примесей, некоторые из них существенным образом влияют на пищевую ценность молочного жира. Так, фосфолипиды предохраняют жиры от окисления и порчи, обладают эмульгирующими свойствами, стеролы служат исходным материалом для синтеза витамина D₃ и желчных кислот, каротин — для образования витамина А, витамин Е является естественным антиокислителем жира и т. д.

Жирно-кислотный состав. В состав молочного жира входит свыше 100 жирных кислот, из них 14 основных кислот, представленных в табл. 4, содержатся в количестве более 1 %, остальные найдены в небольших количествах (менее 1 %, и некоторые менее 0,1 %).

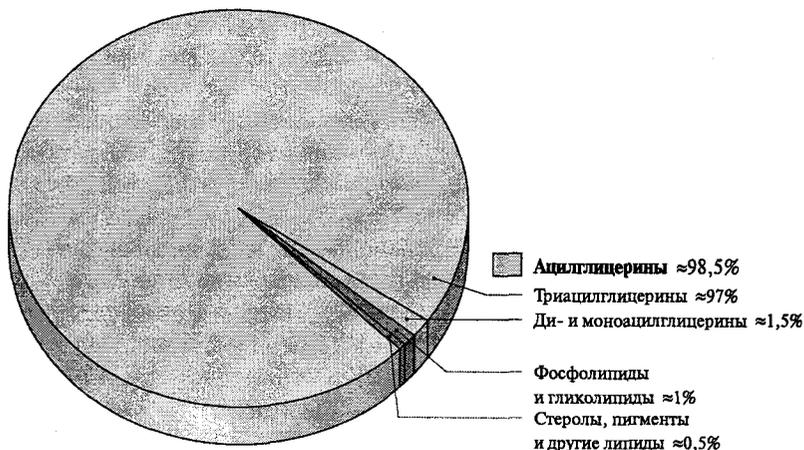


Рис. 13. Состав молочного жира

Таблица 4

Жирно-кислотный состав молочного жира

Жирная кислота	Формула	Температура плавления, °С	Содержание в молочном жире, %
<i>Насыщенные кислоты</i>			
Масляная	C_3H_7COOH	-4	2,5–5,0
Капроновая	$C_5H_{11}COOH$	-3,4	1,0–3,5
Каприловая	$C_7H_{15}COOH$	16,7	0,4–1,7
Каприновая	$C_9H_{19}COOH$	31,6	0,8–3,6
Лауриновая	$C_{11}H_{23}COOH$	44,2	1,8–4,2
Миристиновая	$C_{13}H_{27}COOH$	52–53	7,6–15,2
Пальмитиновая	$C_{15}H_{31}COOH$	+63,1	20,0–36,0
Стеариновая	$C_{17}H_{35}COOH$	+69,6	6,5–13,7
<i>Ненасыщенные кислоты</i>			
Миристолеиновая	$C_{13}H_{25}COOH$	18,5	1,5–3,5
Пальмитолеиновая	$C_{15}H_{29}COOH$	-0,5–0,5	1,5–5,6
Олеиновая	$C_{17}H_{33}COOH$	13,4	16,7–37,6
Линолевая	$C_{17}H_{31}COOH$	-9...-8	2,0–5,2
Линоленовая	$C_{17}H_{29}COOH$	-17...-16	0,1–2,1
Арахидоновая	$C_{19}H_{31}COOH$	-49,5	0,1–1,7

Жирно-кислотный состав молочного жира зависит от рационов кормления, стадии лактации, времени года, породы животных и т. д. В составе жира преобладают насыщенные жирные кислоты, среднее количество

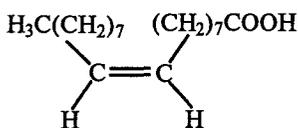
которых составляет 65 % (колебания от 53 до 77 %). Содержание ненасыщенных кислот в среднем равно 35 % (при колебании летом 34—47 %, зимой — 25—39 %).

Отношение количества ненасыщенных кислот к насыщенным в молочном жире составляет около 0,5, по рекомендации Института питания РАМН для правильного питания населения оно должно быть равным 0,6—0,9.

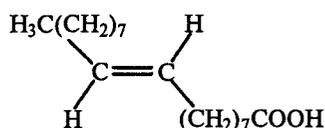
Из насыщенных жирных кислот в молочном жире преобладают пальмитиновая, миристиновая и стеариновая, среди ненасыщенных — олеиновая кислота. Олеиновой и стеариновой кислот в жире содержится больше летом, а миристиновой и пальмитиновой — зимой.

По сравнению с жирами животного и растительного происхождения молочный жир характеризуется большим количеством низкомолекулярных насыщенных жирных кислот — масляной, капроновой, каприловой и каприновой. Их содержание в течение года колеблется от 7,4 до 9,5 %.

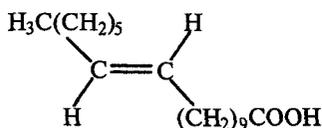
Кроме того, только молочный жир (а также говяжий и бараний) содержит 2,5—7 % трансизомеров олеиновой кислоты — элаидиновую и вакценовую кислоты:



Олеиновая кислота (цис-форма)



Элаидиновая кислота (9-транс-форма)



Вакценовая кислота (11-транс-форма)

Как известно, значительное образование трансизомеров олеиновой и линолевой кислот происходит в процессе гидрогенизации жидких растительных масел при производстве маргарина и заменителей молочного жира. Однако потребление избыточного количества трансизомеров жирных кислот приводит к различным заболеваниям (сахарный диабет, атеросклероз и др.), поэтому сейчас все чаще применяют вместо гидрогенизации переэтерификацию жиров, исключая образование трансизомеров.

Количество биологически важных полиненасыщенных жирных кислот (линолевой, α -линоленовой и арахидоновой) в молочном жире невысокое (3—5 %), а кислоты с 5—6 двойными связями содержатся в виде следов. Весной и летом их содержание в молочном жире выше, чем осенью и зимой.

По числу жирных кислот триацилглицерины разделяют на тринасыщенные, динасыщенно-мононенасыщенные, мононасыщенно-динена-сыщенные и триненасыщенные. От их соотношения зависят физические свойства молочного жира (температура плавления, отвердевания и др.). Зимой в молочном жире увеличивается количество тринасыщенных и динасыщенно-мононенасыщенных триацилглицеринов. Летом их содержание снижается и возрастает количество легкоплавких триацилглицеринов, содержащих ненасыщенные жирные кислоты. По этой причине сливочное масло, выработанное летом, часто имеет мягкую консистенцию, выработанное зимой — твердую и крошливую. Следовательно, сезонные изменения глицеридного состава молочного жира следует учитывать при выборе технологических режимов производства масла.

Физико-химические свойства. Физико-химические свойства жиров определяются свойствами входящих в их состав жирных кислот. Для их характеристики служат так называемые константы, или физические и химические числа жиров. К важнейшим физическим числам относят температуру плавления и отвердевания, число рефракции, к химическим — число омыления, йодное число, число Рейхерта—Мейссля и число Поленске. Основные физические и химические числа молочного и животных жиров, а также растительных масел приведены в табл. 5.

Таблица 5

Основные физико-химические показатели различных жиров

Жиры и масла	Температура, °С		Йодное число	Число омыления	Число Рейхерта—Мейссля
	плавления	отвердевания			
Молочный жир	27–34	18–23	28–45	220–234	20,0–34,0
Животные жиры					
говяжий	42–52	30–38	32–47	190–200	0,25
свиной	36–42	22–32	41–66	193–203	0,3
бараний	46–55	33–45	31–46	192–198	0,1
Растительные масла					
подсолнечное	—	–16...–19	119–145	186–194	До 0,6
хлопковое	—	–2,5...–6	100–116	189–199	0,2–1,0
кукурузное	—	–10...–20	111–133	187–190	0–2,5
кокосовое	20–28	23–26	8–12	251–264	4,0–8,0
пальмоядровое	25–30	19–24	12–20	240–257	4,0–7,0
пальмовое	37–39	27–30	48–58	196–210	0,4–1,5

Примечание. Температура плавления жира рыбьего составляет –2...–7 °С.

Температурой плавления жира считают температуру, при которой он переходит в жидкое состояние (и становится совершенно прозрачным). Молочный жир является смесью триацилглицеринов с различными

температурами плавления, поэтому его переход в жидкое состояние происходит постепенно.

Температура отвердевания — температура, при которой жир приобретает твердую консистенцию.

Число рефракции характеризует способность жира преломлять луч света, проходящий через него. Чем больше в жире ненасыщенных и высокомолекулярных жирных кислот, тем выше коэффициент преломления, или число рефракции.

Число омыления определяется количеством миллиграммов гидроксида калия, которое необходимо для омыления 1 г жира. Оно характеризует молекулярную массу жирных кислот жира — чем больше в нем содержится низкомолекулярных кислот, тем оно выше.

Йодное число показывает содержание в жире ненасыщенных жирных кислот. Оно выражается в граммах йода, которые связываются 100 г жира. Йодное число молочного жира зависит от стадии лактации, сезона года, кормов. Оно повышается летом и понижается зимой.

Число Рейхерта–Мейссля характеризует содержание в жире летучих, растворимых в воде жирных кислот (масляной и капроновой). Молочный жир, в отличие от других жиров, имеет высокое число Рейхерта–Мейссля (см. табл. 5). Поэтому по его величине судят о натуральности молочного жира (а также при количественном определении состава продуктов с комбинированной жировой фазой). Для точного контроля фальсификации молочного жира необходимо проведение газохроматографического анализа жирнокислотного состава жира.

Число Поленске показывает количество в жире летучих, нерастворимых в воде жирных кислот (каприловой, каприновой и, частично, лауриновой).

Фосфолипиды, стеролы и другие липиды

Наиболее распространенные фосфолипиды молока — фосфатидилхолин, или лецитин (от греч. *lekithos* — яичный желток), и фосфатидилэтаноламин, или кефалин (от лат. *kephalē* — голова), на их долю приходится свыше 60 % всех фосфолипидов. Основная часть фосфолипидов молока (60–70 %) входит в состав оболочек жировых шариков. Их количество в молочном жире вместе с гликолипидами составляет около 1 %. Небольшая часть фосфолипидов находится в плазме молока в виде комплексов с белками.

Фосфолипиды обладают способностью эмульгировать жиры и легко образуют комплексы с белками, чем объясняется их участие в формировании клеточных и других мембран. Так, липопротеинный (лецитино-белковый) комплекс входит в состав оболочек жировых шариков и обеспечивает стойкость жировой эмульсии молока.

Вследствие большого содержания полиненасыщенных жирных кислот фосфолипиды легко окисляются кислородом воздуха (образующиеся в результате окисления альдегиды могут быть причиной появления в жире посторонних привкусов). Они обладают также свойствами слабых антиокислителей (антиоксидантов) и могут усиливать действие истинных антиоксидантов.

Содержание фосфолипидов в молоке и молочных продуктах (в %) следующее: молоко 0,02–0,06; сливки 0,149–0,180; обезжиренное молоко 0,018–0,030; масло сливочное 0,24–0,38; пахта 0,150–0,210.

При гомогенизации и пастеризации молока часть фосфолипидов (5–15 %) переходит из оболочек жировых шариков в водную фазу. При сепарировании молока 65–70 % фосфолипидов переходит в сливки, при сбивании сливок 55–70 % фосфолипидов переходит в пахту, а остальные остаются в плазме масла.

Стероиды молока представлены в основном холестерином (холестерином), но в небольших количествах могут встречаться другие стероиды животного и растительного происхождения. Содержание стероидов в молоке составляет 0,012–0,014 %. Они, как и фосфолипиды, находятся в оболочках жировых шариков. В молочном жире их количество достигает 0,2–0,4 %.

Окраска молочного жира и молока обусловлена наличием в них жирорастворимого пигмента оранжевого цвета — каротина, входящего в группу *каротиноидов*. Содержание каротина в молоке зависит от состава корма, сезона года и породы животных. Летом в молоке содержится 0,3–0,9 мг/кг каротина, зимой — 0,05–0,2 мг/кг. Зимой и, особенно, весной, когда животные получают недостаточное количество каротина с кормами, его содержание в молоке снижается. Сезонные колебания цвета сливочного масла также связаны с изменением содержания каротина в корме животных.

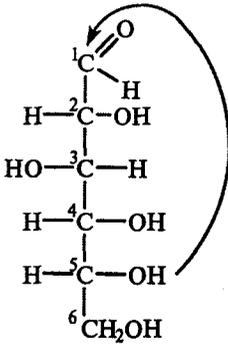
Пастеризация и стерилизация молока незначительно разрушают каротин (на 10–13 %). При хранении молока и масла на свету его содержание снижается.

УГЛЕВОДЫ

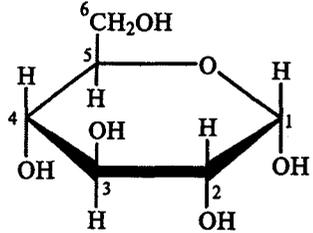
Углеводы представляют собой альдегиды или кетоны многоатомных спиртов и полимеры этих соединений. Их делят на моносахариды, олигосахариды и полисахариды (от греч. *monos* — один, *oligos* — немногочисленный, *poly* — много).

Углеводы выполняют главным образом энергетическую функцию, а также принимают участие в построении сложных органических соединений (гликопротеинов и др.), выполняющих важную физиологическую роль.

К *моносахаридам* относятся простые сахара, содержащие три и более углеродных атома: триозы, пентозы, гексозы и т. д. Среди них наиболее распространены гексозы — глюкоза, галактоза и фруктоза:

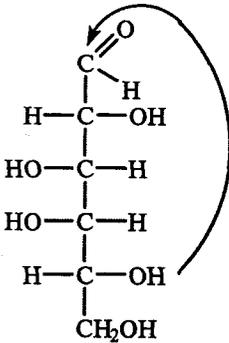


Ациклическая формула

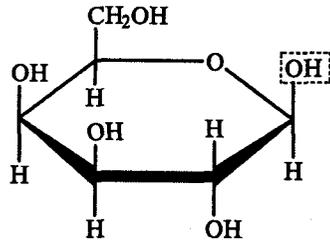


Циклическая формула

α -D-Глюкоза

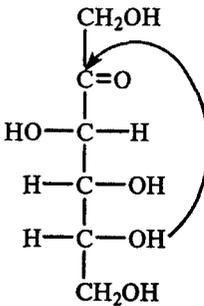


Ациклическая формула



Циклическая формула

β -D-Галактоза



Ациклическая формула



Циклическая формула

β -D-Фруктоза¹

¹ Похожую структуру имеет другая кетоза — тагатоza, которую сейчас стали применять в качестве пребиотика (ее можно получить из галактозы или лактозы).

В молекулах *олигосахаридов* содержится от двух до десяти остатков моносахаридов. В зависимости от числа остатков простых сахаров их называют дисахаридами, трисахаридами, тетрасахаридами и т. д. Чаще всего в природе встречаются дисахариды — лактоза (молочный сахар), мальтоза (солодовый сахар) и сахароза (свекловичный сахар). Они построены из двух остатков гексоз (глюкозы и др.), соединенных по месту 1→4, 1→2 и других углеродных атомов.

Лактоза содержит свободную альдегидную группу (полуацетальный гидроксил в циклических формах) и обладает восстанавливающей способностью; сахароза относится к невосстанавливающим дисахаридам.

Полисахариды представляют собой высокомолекулярные полимеры моносахаридов и их производных. К ним относятся крахмал, гликоген, инулин, целлюлоза, пектиновые вещества, камеди и др.

Основным углеводом молока является молочный сахар, или лактоза (рис. 14). Наряду с лактозой в молоке содержатся другие углеводы: моносахариды (глюкоза и галактоза) и их производные, а также трисахариды и более сложные олигосахариды. Лактоза и часть моносахаридов находятся в сыворотке в свободном состоянии (в виде истинного раствора), часть моносахаридов и их производных входит в состав углеводных компонентов гликопротеинов. Молочный сахар выполняет главным образом энергетическую функцию и, кроме того, как и другие олигосахариды является стимулятором роста полезной микрофлоры кишечника новорожденного.

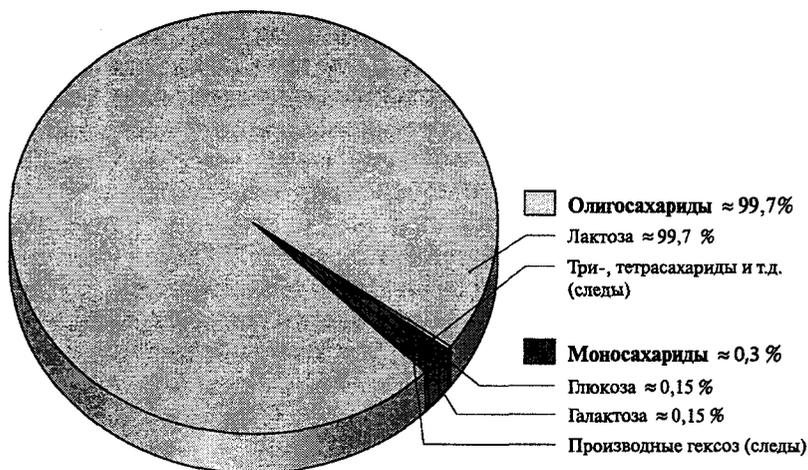
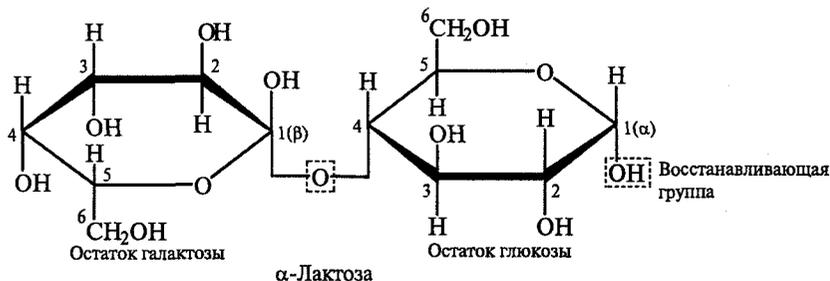


Рис. 14. Углеводы молока

Лактоза (молочный сахар)

Содержание лактозы в молоке коров составляет в среднем 4,6 % (4,4–4,9 %).

Строение и свойства. Лактоза — дисахарид, построенный из остатков D-глюкозы и D-галактозы, соединенных связью 1→4:

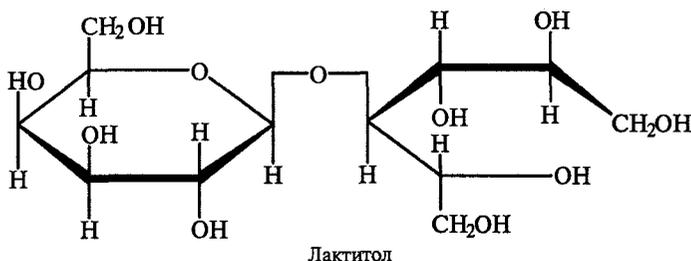


Лактоза в 5–6 раз менее сладкая, чем сахароза¹, и хуже растворяется в воде.

В молоке молочный сахар находится в двух формах²: α и β. При 20 °С содержится 40 % α-лактозы и 60 % β-лактозы. α-Форма менее растворима, чем β-форма. Обе формы могут переходить одна в другую, они вращают плоскость поляризации вправо. Удельное вращение равновесного раствора при 20 °С составляет 52,6°. Скорость перехода одной формы в другую зависит от температуры.

Из водных растворов лактоза кристаллизуется с одной молекулой кристаллизационной воды в α-гидратной форме. В такой форме ее получают из молочной сыворотки и используют в производстве пенициллина, в пищевой и фармацевтической промышленности. Кристаллизация лактозы при выработке сгущенного молока с сахаром — очень важная технологическая операция, обуславливающая качество молочных консервов.

При восстановлении глюкозой части лактозы получается многоатомный спирт — *лактитол*:

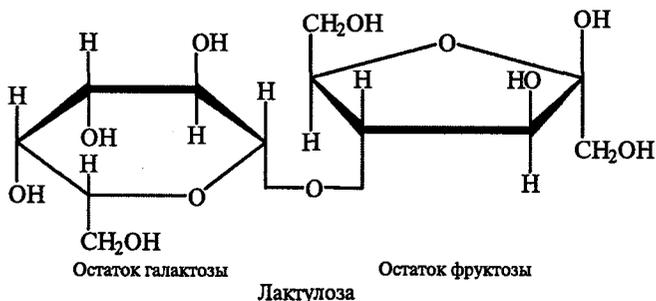


¹ Если сладкий вкус сахарозы принять за 100 %, то у лактозы он будет равен 16–30 %, глюкозы — 74, фруктозы — 173, тагатозы — 90, лактулозы — 48–62, лактитола — около 40 %.

² Форма определяется положением полуацетального гидроксила.

Лактитол используется в качестве подсластителя при производстве карамели, шоколада, мороженого для диабетиков и т. д.

При нагревании молока до температуры выше 100 °С (особенно при стерилизации и высокотемпературной обработке) молочный сахар частично превращается в лактулозу. *Лактулоза* отличается от молочного сахара тем, что содержит вместо остатка глюкозы остаток фруктозы:



Лактулоза хорошо растворяется в воде (не кристаллизуется даже в концентрированных растворах), в 1,5–2 раза более сладкая, чем лактоза. Ее широко применяют в производстве продуктов детского питания, так как кроме перечисленных положительных свойств лактулоза стимулирует развитие бифидобактерий в кишечнике детей, то есть является активным *пребиотиком*. Обычно при выработке сухих молочных продуктов для детского питания используют смесь лактулозы с лактозой — лакто-лактүлозу (см. гл. 12).

Сейчас лактулозу широко применяют во многих странах не только для выработки продуктов детского питания, но и в медицине — при лечении различных кишечных заболеваний, цирроза печени, диабета и др. Кроме того, перспективно использование ее в животноводстве — для предупреждения дисбактериозов у молодняка сельскохозяйственных животных.

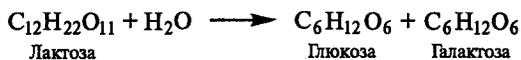
При высоких температурах нагревания (160–180 °С) молочный сахар карамелизуется и раствор лактозы приобретает коричневую окраску. При принятых в молочной промышленности режимах тепловой обработки молока карамелизации лактозы почти не происходит.

Нагревание молока при температуре выше 95 °С вызывает его легкое побурение. Оно обусловлено не карамелизацией, а реакцией между лактозой, белками и некоторыми свободными аминокислотами (реакция Майара, или Мейллара). В результате реакции образуются *меланоидины* (от греч. *melanos* — черный) — вещества темного цвета с явно выраженным привкусом карамелизации. Химический состав меланоидинов точно не установлен.

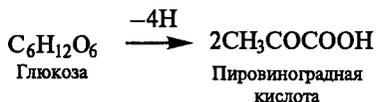
Молочный сахар под действием разбавленных кислот гидролизуется. При этом он распадается на D-галактозу и D-глюкозу, которые затем превращаются в альдегиды и кислоты. Молочный сахар гидролизуется также под действием фермента лактазы, выделяемой молочнокислыми бактериями, дрожжами и другими микроорганизмами.

Брожение. Это процесс глубокого распада молочного сахара (без участия кислорода) под действием ферментов микроорганизмов. При брожении молочный сахар распадается на более простые соединения: кислоты, спирт, углекислый газ и пр. В результате выделяется энергия, необходимая для жизнедеятельности организмов. В зависимости от образующихся продуктов различают молочнокислое, спиртовое, пропионовокислое, маслянокислое и другие виды брожения.

Все виды брожения до образования пировиноградной кислоты идут по одному и тому же пути. На первой стадии молочный сахар под влиянием лактазы (β -галактозидазы) распадается на моносахариды: глюкозу и галактозу (галактоза не подвергается непосредственному брожению и переходит в глюкозу):



В дальнейшем глюкоза вовлекается в целый ряд ферментативных реакций (рис. 15). Из каждой молекулы глюкозы образуются две молекулы пировиноградной кислоты:



Последующие превращения пировиноградной кислоты (в зависимости от вида брожения) идут в разных направлениях, которые определяются специфическими особенностями (составом ферментов) микроорганизмов. Химизм процессов брожения рассматривается в главах 7 и 8.

Молочнокислое брожение — основной процесс при производстве кисломолочных продуктов, сыров, кисломолочного масла. Спиртовое брожение происходит при выработке кефира и кумыса. Пропионовокислое брожение играет важную роль в созревании сыров с высокой температурой второго нагревания (Швейцарский, Советский и др.). Маслянокислое брожение при производстве молочных продуктов нежелательно, так как является причиной появления в кисломолочных продуктах неприятного вкуса и запаха, а в сырах — вспучивания.

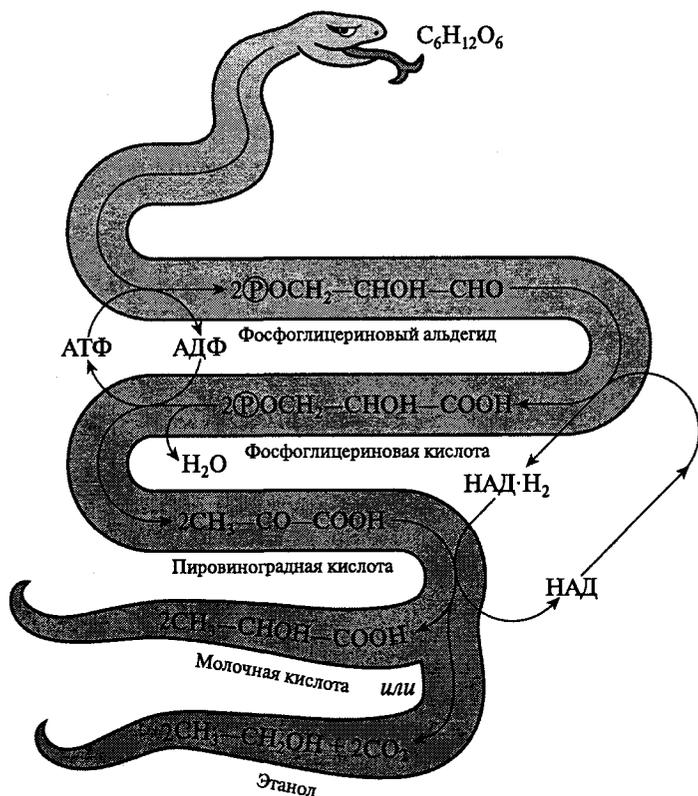


Рис. 15. Схема молочнокислого и спиртового брожения глюкозы

Другие углеводы

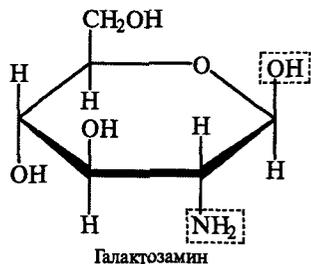
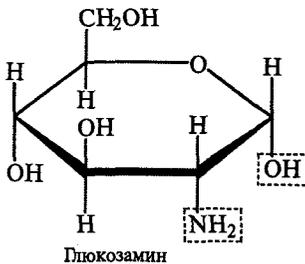
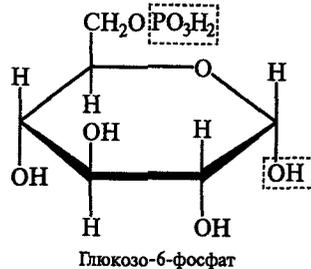
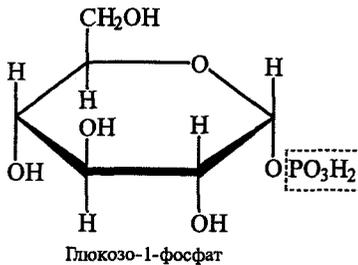
В молоке обнаружены в свободном состоянии моносахариды (главным образом, глюкоза и галактоза в количестве более $10 \text{ мг}\%¹$ каждая) и их фосфорные эфиры — глюкозо-1-фосфат, глюкозо-6-фосфат, галактозо-1-фосфат и др.

Моносахариды и их фосфорные эфиры — важнейшие промежуточные соединения процесса синтеза лактозы и других олигосахаридов молока. Кроме того, фосфорные эфиры гексоз и триоз играют большую роль в различных видах брожения.

¹ мг% — миллиграмм-процент, $1 \text{ мг}\% = 1 \cdot 10^{-3}\%$.

Часть моносахаридов молока и их аминопроизводные (глюкозамин и галактозамин) содержатся в связанном состоянии. Они входят в состав сложных олигосахаридов и углеводной части гликопротеинов молока — к-казеина, иммуноглобулинов, лактоферрина и др.

Формулы некоторых фосфорных эфиров и аминопроизводных моносахаридов молока приведены ниже.



В коровьем молоке в виде следов находятся олигосахариды, содержащие 3–6 и более моносахаридов и их аминопроизводных: трисахариды, тетрасахариды, пентасахариды, гексасахариды и др. Некоторые из олигосахаридов выполняют важную специфическую функцию — стимулируют рост бифидобактерий в кишечнике новорожденного, то есть являются пребиотиками. Коровье молоко много беднее этими олигосахаридами по сравнению с женским молоком.

МИНЕРАЛЬНЫЕ ВЕЩЕСТВА

Минеральные, или зольные, вещества встречаются в организмах в различных количествах. В зависимости от содержания их разделяют на макроэлементы (Ca, P, Mg, Na, K, Cl, S) и микроэлементы (Fe, Cu, Zn, I и др.).

Минеральные вещества выполняют разнообразные функции. Они обеспечивают построение костной ткани (Ca, P, Mg), создают осмотическое давление и буферные системы крови (Na, K), входят в состав некоторых гормонов (I, Zn, Cu), ферментов и витаминов (Fe, Co) и т. д.

В золе молока, содержание которой составляет 0,7–0,8 %, обнаружены следующие элементы: Ca, Mg, P, Na, K, Cl, Fe, Cu, Co, I, F, Mn, Zn, Se и др. (рис. 16). В молоке данные элементы содержатся в виде катионов и анионов в прочном соединении с органическими веществами (в составе белков, ферментов, нуклеиновых кислот) и др.

Макроэлементы

Среднее содержание наиболее важных макроэлементов в молоке (в мг%) следующее: кальций — 120, фосфор — 95, калий — 140, натрий — 50, магний — 12, хлор — 100.

По содержанию катионов и анионов можно судить о солевом составе молока. К катионам молока относятся Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , к анионам — фосфаты (PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^-), цитраты (Cit^{3-} , HCit^{2-} , H_2Cit^-), хлориды (Cl^-), сульфаты (SO_4^{2-}), карбонаты (HCO_3^-). Считают, что в молоке преобладают фосфаты, цитраты и хлориды кальция, калия, натрия, магния.

Большое значение для человека, особенно в детском возрасте, имеют соли кальция, поступающие из продуктов питания. Кальций является важным компонентом костной ткани и зубов человека. При его недостаточном поступлении у детей наступает рахит, у взрослых — остеопороз (деминерализация костной ткани).

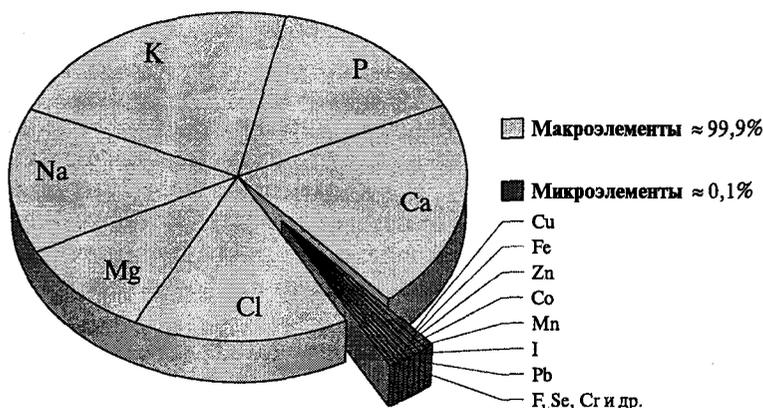


Рис. 16. Минеральные вещества молока

Таблица 6

Содержание кальция в молоке и молочных продуктах

Минеральные вещества	Суточная потребность, мг		Содержание в 100 г продукта, мг			
	взрослого человека	грудных детей	молока пастеризованного	творога жирного	сыра голландского	плавленого сыра «Российский»
Кальций	800–1000	400–600	120,00	150,0	1000	700
Фосфор	1200	300–500	90,00	216,0	600	700
Магний	400	55–70	14,00	23,0	55	33

В молоке кальций находится в легко усвояемой и хорошо сбалансированной с фосфором форме. Свою потребность в кальции человек покрывает именно за счет потребления молока и молочных продуктов (табл. 6). Известно, что кальций, поступающий с другой пищей, как правило, нерастворим в воде и плохо всасывается тонким кишечником.

В настоящее время в нашей стране стали вырабатывать молоко, обогащенное кальцием. Такое молоко под названием «Био-Макс» выпускает компания «Вимм-Билль-Данн» в Москве. Оно содержит 180 мг% кальция, его рекомендуют употреблять детям, молодым женщинам и лицам пожилого возраста.

Соли кальция имеют огромное значение для осуществления некоторых процессов переработки молока. Например, недостаточное количество солей (ионов) кальция обуславливает медленное сычужное свертывание молока (в сыроделии считается оптимальным содержание 125–130 мг% кальция в молоке), а их избыток вызывает коагуляцию белков молока при стерилизации.

Содержание кальция в молоке колеблется от 100 до 140 мг% (в молоке, заготовляемом в РФ, среднее количество кальция составляет от 110 до 126 мг%). Около 22 % всего количества кальция прочно связано с казеином (от его содержания зависят размер казеиновых мицелл и их устойчивость), остальные 78 % составляют фосфаты и цитраты. Большая часть этих солей (в основном фосфаты кальция) содержится в коллоидном состоянии (в виде агрегатов молекул) и небольшая часть (около 30 %) — в виде истинного раствора.

Содержание магния в молоке составляет около 12 мг%. На долю солей, находящихся в виде истинного раствора, приходится 65–70 % магния. Магний, вероятно, встречается в молоке в тех же химических соединениях и выполняет ту же роль, что и кальций. Сейчас роль магния пересматривается — выяснено, что его содержание в молоке, и особенно в молозиве,

играет важную роль в развитии иммунитета теленка и защите его кишечника от инфекций.

Соли калия и натрия содержатся в ионно-молекулярном состоянии в виде хорошо диссоциирующих хлоридов, фосфатов и цитратов. Содержание калия в молоке колеблется от 113 до 170 мг%, натрия — от 30 до 77 мг%. Соли калия и натрия имеют большое физиологическое значение. Они создают нормальное осмотическое давление крови и молока и обуславливают их буферную емкость. Кроме того, фосфаты и цитраты калия и натрия обеспечивают так называемое *солевое равновесие молока*, то есть определенное соотношение между катионами кальция (и магния) и анионами фосфатов и цитратов. Иначе говоря, фосфаты и цитраты калия и натрия регулируют в молоке количество ионизированного кальция, влияющего на размеры и стабильность казеиновых мицелл.

Содержание *хлоридов* в нормальном молоке колеблется от 80 до 110 мг%. При заболевании животных маститом их количество в молоке резко повышается до 120–165 мг% и более.

Микроэлементы

К ним относят медь, железо, цинк, кобальт, марганец, йод, фтор, селен, свинец и некоторые другие элементы.

В молоке микроэлементы связаны с белками и оболочками жировых шариков. Их содержание зависит от рационов кормления, стадии лактации, состояния здоровья животных и в сумме составляет около 800 мкг¹ на 100 г молока, или около 0,1 % всех минеральных веществ.

Микроэлементы влияют на пищевую ценность и качество молока и молочных продуктов. Следует отметить, что коровье молоко при высокой пищевой ценности содержит мало железа, меди и селена (а также йода, фтора). При производстве сухих молочных продуктов детского питания в молочную основу добавляют глицерофосфат железа, сульфат меди, селенат натрия и другие соли. Для компенсации недостатка йода в молоке широко используют пищевую добавку «Йодказеин», в некоторых районах также осуществляют фторирование молока.

Микроэлементы могут попадать в молоко дополнительно после дойки (из воды, оборудования, тары и т. д.). Тогда они отрицательно влияют на качество молочных продуктов. Так, повышенное содержание меди и железа приводит к появлению в молоке окисленного привкуса, ускоряет процессы прогоркания и осаливания масла. Увеличенное количество в молоке свинца, кадмия, ртути может представлять угрозу для здоровья человека (см. подраздел «Посторонние химические вещества»).

¹ 1 мкг = 1 · 10⁻⁶ г.

ФЕРМЕНТЫ

Ферменты (от лат. *fermentum* — закваска) — биологические катализаторы, ускоряющие химические реакции в живых организмах. Под действием ферментов крупные молекулы белков, углеводов, жиров расщепляются на более мелкие. В свою очередь, продукты распада благодаря другим ферментам окисляются, освобождая энергию, содержащуюся в них.

Ферменты ускоряют реакции в десятки тысяч и миллионы раз. Действие ферментов строго специфично, то есть каждый фермент катализирует только одну химическую реакцию. Фермент соответствует своему субстрату (веществу, химическое превращение которого он катализирует). На первой стадии ферментативной реакции фермент соединяется с субстратом и образуется так называемый фермент-субстратный комплекс, который затем преобразуется с разрывом химических связей субстрата, и продукты реакции отщепляются от фермента (рис. 17).

Ферменты действуют при определенной температуре, pH среды; их активность зависит от наличия химических веществ — активаторов и ингибиторов. Важнейшим фактором, от которого зависит действие фермента (скорость катализируемой им реакции), является температура. Оптимальная температура, то есть температура, при которой наблюдается максимум активности ферментов, для большинства из них равна 40–50 °C (для ферментов человека 37–38 °C). При дальнейшем повышении температуры активность фермента снижается. При температуре 60–80 °C белок, образующий фермент, денатурирует, и фермент инактивируется (теряет свою активность). При денатурации белка, как известно, происходит разрывывание полипептидной цепи с потерей им биологических свойств.

Тепловая денатурация ферментов имеет важное практическое значение: пастеризация сырья способствует разрушению ферментов и предохраняет пищевые продукты от ферментативной порчи.

Доказано, что некоторые ферменты обладают способностью восстанавливать свою активность после тепловой денатурации. Происходит самопроизвольное повторное свертывание полипептидной цепи белка

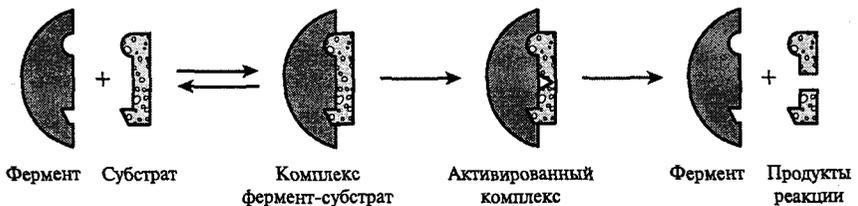


Рис. 17. Схема взаимодействия фермента с субстратом

с восстановлением нативной (первоначальной) формы, обладающей ферментативной активностью (см. рис. 10). Это явление называется *реактивацией фермента*.

Важным фактором, влияющим на активность ферментов, является рН среды. Ферменты различаются по оптимальным для их действия значениям рН. Так, оптимум действия пепсина находится при рН 1,5–2, сычужного фермента — при рН 6,2, щелочной фосфатазы — при рН 9,5. Как правило, при слишком кислой или щелочной реакции среды происходит денатурация фермента, и он теряет свою активность.

По химической природе ферменты представляют собой белковые вещества. Они могут быть простыми и сложными белками. Небелковая часть сложных белков называется *коферментом*. Коферментами могут быть металлы, витамины и другие соединения. Большинство гидролитических ферментов являются простыми белками, окислительно-восстановительные и некоторые другие ферменты — сложными. Ферменты называют по тому субстрату, на который они действуют, прибавляя к корню названия окончание «аза»: липаза, лактаза, протеаза и пр. Кроме этих рабочих названий имеются более сложные систематические названия, отражающие механизм действия фермента. В настоящее время известно более 1500 различных ферментов. Ферменты подразделяют на шесть классов: оксидоредуктазы (ферменты, катализирующие окислительно-восстановительные реакции); трансферазы (ферменты, переносящие группы); гидролазы (гидролитические ферменты); лиазы (ферменты отщепления групп); изомеразы (ферменты изомеризации); синтетазы.

Активность ферментов выражают в стандартных единицах Е, содержание — в мг/л (или в мг%).

Из всех перечисленных классов ферментов наибольшее практическое значение имеют оксидоредуктазы и гидролазы.

Из молока, полученного при нормальных условиях от здорового животного, содержащего около 70 ферментов, выделено более 20 *истинных*, или *нативных*, ферментов. Большая их часть (щелочная фосфатаза, ксантиноксидаза, лактопероксидаза, лизоцим и др.) образуется в клетках молочной железы и переходит в молоко во время секреции. Меньшая часть, вероятно, переходит в молоко из крови животного (плазмин, каталаза и др.).

Многочисленные ферменты образуются микроорганизмами молока. Они могут быть внеклеточными и внутриклеточными. Внеклеточные ферменты (экзоферменты) в основном связаны с процессом питания и поэтому легко выделяются клетками в окружающую среду. Внутриклеточные (эндоферменты) действуют внутри клетки и выделяются только после ее отмирания и автолиза (распада).

Состав нативных и микробных ферментов молока представлен на рис. 18. В молоке ферменты находятся в свободном состоянии, а также связаны с казеиновыми мицеллами и оболочками жировых шариков.

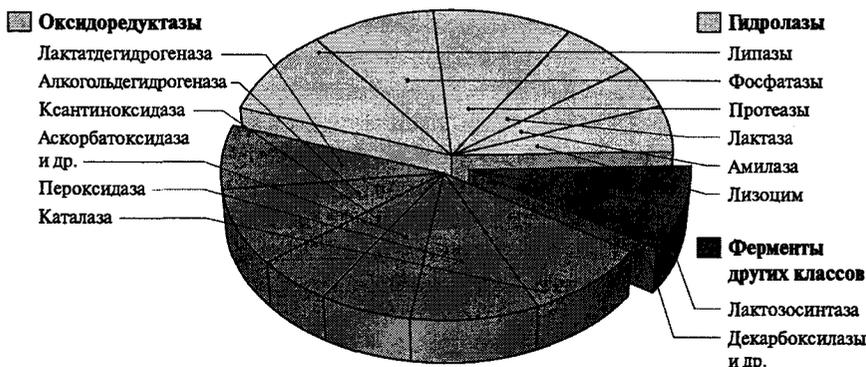


Рис. 18. Классификация ферментов молока

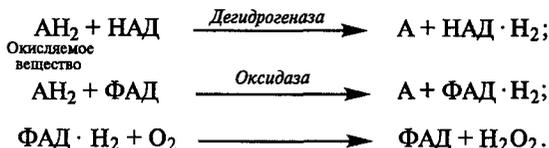
Знание свойств ферментов, встречающихся в молоке и молочных продуктах, необходимо специалисту молочной промышленности по нескольким причинам. Во-первых, на действии ферментов основано производство кисломолочных продуктов и сыра. Во-вторых, ферменты могут вызвать нежелательные изменения составных частей молока и молочных продуктов с последующим возникновением пороков. В-третьих, некоторые свойства ферментов можно использовать для санитарно-гигиенической оценки сырого молока и контроля эффективности его пастеризации.

Оксидоредуктазы

Оксидоредуктазы — это большая группа ферментов, катализирующих окислительно-восстановительные реакции в живых организмах. К ним относят дегидрогеназы, оксидазы, пероксидазу и каталазу. Дегидрогеназы и оксидазы катализируют реакции окисления веществ путем отщепления от них водорода. Дегидрогеназы передают водород промежуточному веществу, оксидазы — кислороду воздуха (непосредственно или через промежуточные переносчики водорода).

Коферментом (активной группой, присоединяющей к себе и передающей другому веществу H_2) дегидрогеназ является никотинамидадениндинуклеотид (НАД), коферментом оксидаз — флавинадениндинуклеотид (ФАД).

Окислительно-восстановительные процессы, катализируемые дегидрогеназами и оксидазами, можно представить следующим образом:



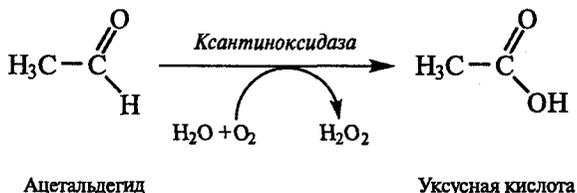
Пероксидаза и каталаза окисляют различные органические соединения с помощью пероксида водорода.

Дегидрогеназы. Эти ферменты клетки молочной железы почти не вырабатывают. Разнообразные дегидрогеназы (редуктазы) накапливаются в молоке при размножении в нем бактерий. С увеличением количества бактерий в молоке активность редуктаз, как правило, возрастает. Ее можно определить по продолжительности восстановления (обесцвечивания) добавленного к молоку метиленового голубого (редуктазная проба). С помощью редуктазной пробы на молочных заводах устанавливают бактериальную обсемененность принимаемого молока. В зависимости от продолжительности обесцвечивания метиленового голубого молоко подразделяют на 4 класса. Для сокращения продолжительности пробы и более точной оценки качества молока вместо метиленового голубого применяют резазурин.

Дегидрогеназы, вырабатываемые молочнокислыми бактериями и дрожжами, имеют большое значение при молочнокислом и спиртовом брожении. Так, образование молочной кислоты из пировиноградной происходит с участием фермента лактатдегидрогеназы, образование спирта из уксусного альдегида — с участием алкогольдегидрогеназы.

Оксидазы. К ним относят, главным образом, ксантиноксидазу¹, выделяемую клетками молочной железы. Она окисляет различные альдегиды и пуриновые основания (ксантин и др.) до соответствующих кислот.

Например:



¹ К оксидазам молока относят также малоизученную аскорбатоксидазу, катализирующую окисление аскорбиновой кислоты, сульфгидрилоксидазу и некоторые другие ферменты.

Образующийся в данной реакции пероксид водорода обладает бактерицидным действием, а также может активировать другие антибактериальные системы, например ЛПП-систему.

В коровьем молоке фермент находится в оболочках жировых шариков, в женском молоке он отсутствует.

Показано, что ксантиноксидаза обладает способностью восстанавливать нитраты в нитриты.

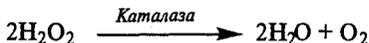
Пероксидаза. Фермент катализирует окисление различных соединений с помощью пероксида водорода:



В коровьем молоке содержится нативная *лактопероксидаза*, поступающая из клеток молочной железы, а также небольшое количество пероксидазы (миелопероксидазы), освобождающейся из лейкоцитов. Фермент довольно термостабилен, инактивируется при температуре выше 80 °С. Реакцией на пероксидазу в молочной промышленности определяют эффективность высокотемпературной пастеризации молока (проба на пероксидазу).

Лактопероксидаза вместе с другими ингибиторами обуславливает бактерицидную фазу молока. Так, она вместе с тиоцианатом и пероксидом водорода образует так называемую лактопероксидальную антибактериальную систему (ЛПП-систему). При взаимодействии трех компонентов молока системы образуется сильный окислитель — гипотиоцианат (OSCN), который подавляет развитие нежелательных грамотрицательных бактерий родов *Escherichia*, *Pseudomonas* и др.

Каталаза. Этот фермент катализирует окисление пероксида водорода. В результате реакции образуются вода и молекулярный кислород:

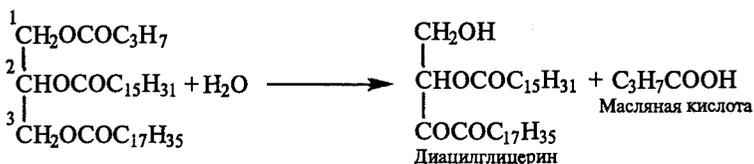


Каталаза переходит в молоко из тканей молочной железы, а также вырабатывается бактериями. Содержание нативной и бактериальной каталазы колеблется. В свежем молоке с низким содержанием микрофлоры и полученном от здоровых животных каталазы содержится мало. В молозиве и молоке, полученном от больных животных (мастит и другие заболевания) или бактериально обсемененном, ее содержание увеличено. Поэтому определение активности каталазы используют для контроля аномального молока или выявления его обсемененности психотрофной и гнилостной микрофлорой. Каталазная проба основана на определении количества разложившегося пероксида водорода, добавленного к молоку.

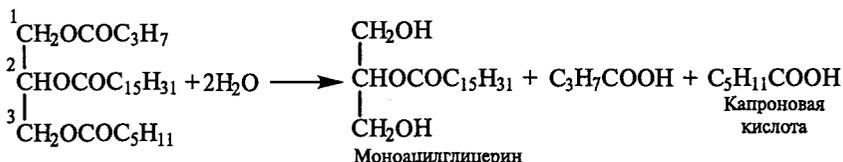
Гидролитические и другие ферменты молока

К гидролитическим ферментам относят ферменты, ускоряющие расщепление жиров, углеводов, белков и других сложных соединений на более простые (с присоединением воды). В молоке содержатся липазы, фосфатазы, протеазы, лактаза, амилаза, лизоцим и некоторые другие гидролитические ферменты.

Липазы. Ферменты катализируют гидролиз триацилглицеролов молочного жира; отщепляются жирные кислоты преимущественно в 1-м и 3-м положениях (с освобождением свободных жирных кислот, ди- и моноацилглицеролов):



или



В молоке содержатся нативная и бактериальная липазы. Количество нативной липазы незначительно. Она связана, главным образом, с казеином (плазменная липаза), и лишь небольшая часть ее (около 1 %) адсорбирована оболочками жировых шариков (мембранная липаза). Иногда происходит перераспределение плазменной липазы с белков на жировые шарики. При этом в результате гидролиза жира выделяются низкомолекулярные жирные кислоты (масляная, капроновая, каприловая) и молоко прогоркает.

Прогоркание молока в результате гидролиза жира под действием липаз (липолиз) может происходить в процессе хранения и после технологической обработки молока — перекачивания, гомогенизации и т. д.

Липазы, выделяемые микрофлорой молока — психотрофными бактериями и плесневыми грибами, — обладают высокой активностью. Они могут вызвать прогорклый вкус молока, масла и других продуктов. В некоторых сырах (рокфор, русский камамбер) липаза микрофлоры обуславливает образование специфического вкуса и аромата в результате выделения при разложении жира летучих жирных кислот.

Нативная липаза инактивируется при температуре пастеризации 80 °С. Бактериальные липазы более термостабильны. Они разрушаются при 80–90 °С.

Фосфатазы. Фермент фосфатаза гидролизует эфиры фосфорной кислоты по следующей схеме:



В свежесвыдоенном молоке обнаружены щелочная фосфатаза (с оптимумом рН 9,6) и незначительное количество кислой фосфатазы (с оптимумом рН около 5). Фосфатазы попадают в молоко из клеток молочной железы. Щелочная фосфатаза концентрируется на оболочках жировых шариков, кислая связана с белками. Щелочная фосфатаза молока чувствительна к повышенной температуре, кислая фосфатаза термостабильна. Нагревание молока в течение 30 мин при 63 °С, кратковременная и моментальная пастеризация при 74–85 °С полностью инактивируют щелочную фосфатазу. Высокая чувствительность фосфатазы к нагреванию была использована при разработке метода контроля эффективности пастеризации молока и сливок (фосфатазная проба).

Известно, что фосфатаза может восстанавливать свою активность в молоке (сливках) через некоторый промежуток времени после правильно проведенной пастеризации. Поэтому в спорных случаях необходимо дифференцированное определение реактивированной и остаточной фосфатазы.

Протеазы (протеолитические ферменты). Протеазы катализируют гидролиз пептидных связей белков и полипептидов (обладая строгой специфичностью по виду связи):



В молоке содержится небольшое количество нативной протеазы — плазмينا, переходящего из крови. Плазмин и его профермент плазминоген выполняют очень важное для организма млекопитающих противосвертывающее действие на кровь, расщепляя белковые сгустки (тромбы). Поступивший в кровоток плазмин (и плазминоген) далее поступает в молочную железу и затем в молоко. В молоке он может вызывать гидролиз β-казеина с образованием γ-казеинов и фосфопептидов. Фермент термостабилен, инактивируется при температуре выше 75 °С.

Микрофлора молока (а также соматические клетки) выделяет более активные протеазы, которые могут вызвать различные пороки молока. Так, при размножении в молоке микрококков и гнилостных бактерий

появляется горький вкус, при пониженной кислотности (35–40 °Т) наблюдается его свертывание.

Молочнокислые бактерии вырабатывают малоактивные протеазы, которые, однако, имеют важное значение при созревании сыров. Активность протеолитических ферментов, выделяемых молочнокислыми палочками и стрептококками, различна. Палочки, по сравнению со стрептококками, выделяют более активные ферменты.

При производстве сыров для свертывания молока применяют протеолитический фермент животного происхождения — сычужный фермент (смесь химозина и пепсина). Известны заменители сычужного фермента — пепсин и протеолитические ферменты микробного происхождения. Свойства сычужного фермента и его заменителей описаны в главе 8.

Лактаза (β-галактозидаза). Лактаза катализирует реакцию гидролитического расщепления лактозы на глюкозу и галактозу.

Молочная железа фермент почти не вырабатывает, его продуцируют молочнокислые бактерии, психротрофные и другие бактерии, а также некоторые дрожжи, попадающие в молоко. Лактаза имеет оптимум действия при pH 5 и температуре 40 °С.

Учеными показано, что основным источником фермента лактазы является слизистая оболочка тонкой кишки млекопитающих. При окончании молочного вскармливания у животных синтез лактазы в кишечнике прекращается. У человека автоматического отключения синтеза фермента не происходит, поэтому он может использовать в течение всей жизни молоко и молочные продукты. Однако у части людей наблюдается непереносимость молока, связанная с дефицитом кишечного фермента, то есть возникает *гиполактазия*.

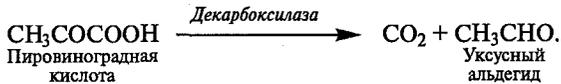
В последние годы возрос интерес к лактазе, так как с ее помощью можно превратить не усваиваемый некоторыми людьми молочный сахар в хорошо усваиваемую смесь глюкозы и галактозы. Для этой цели фермент получают при культивировании определенных видов дрожжей (голландский препарат «Максилакт» и др.). В медицине лактазу применяют при нарушениях пищеварения, связанных с неперевариваемостью молока (лактозы). В молочной промышленности применяют β-галактозидазу при выработке низколактозных и безлактозных молочных продуктов.

Амилаза. Этот гидролитический фермент катализирует расщепление крахмала до декстринов и мальтозы. В нормальном молоке содержится небольшое количество α-амилазы, при заболевании коров маститом ее содержание повышается. Амилаза связана с лактоглобулиновой фракцией, имеет оптимум действия при pH 7,4 и температуре 37 °С. Фермент инактивируется при пастеризации молока — нагревание до 63 °С в течение 30 мин разрушает α-амилазу полностью.

Лизоцим (мурамидаза). Это очень важный фермент молока: он гидролизует связи в полисахаридах клеточных стенок бактерий и вызывает их гибель. Вместе с другими антибактериальными факторами (иммуноглобулинами, лактоферрином, лактопероксидазой, лейкоцитами и др.) лизоцим обуславливает бактерицидные свойства свежесвыяженного молока. Коровье молоко содержит небольшое количество лизоцима, в женском молоке его в 3000 раз больше. Он относится к основным белкам (имеет изоэлектрическую точку при pH 9,5), в кислой среде термостабилен.

Кроме гидролитических и окислительно-восстановительных ферментов в молоко из молочной железы переходят лактозосинтаза — фермент, осуществляющий синтез лактозы из глюкозы и галактозы, и другие нативные ферменты.

Другие элементы. При производстве кисломолочных продуктов и сыров микрофлора бактериальных заквасок вырабатывает очень важные ферменты, относящиеся к лиазам, трансферазам и изомеразам. Например, при спиртовом брожении лактозы в кефире и кумысе расщепление пировиноградной кислоты на уксусный альдегид и углекислый газ осуществляет фермент класса лиаз — декарбоксилаза (пируватдекарбоксилаза):



В процессе созревания сыров декарбоксилирование аминокислот с образованием аминов происходит под действием бактериальных декарбоксилаз аминокислот:



ВИТАМИНЫ

Витамины (от лат. *vita* — жизнь) — низкомолекулярные соединения разнообразного химического строения, необходимые для нормальной жизнедеятельности животных, человека, растений и микроорганизмов. Витамины играют важную роль в обмене веществ, так как многие из них входят в состав активных групп двухкомпонентных ферментов. Отсутствие или недостаток в пище витаминов приводит к нарушению обмена веществ, и в конечном итоге к заболеваниям (авитаминозам и гиповитаминозам).

Витамины были открыты в 1880 г. русским ученым Н. И. Луниным. Он установил, что пища человека и животного кроме белков, жиров, углеводов и солей должна содержать незначительное количество каких-то

неизвестных жизненно важных веществ. Позже польский ученый К. Функ назвал эти вещества *витаминами*. В настоящее время известно более 20 витаминов и выяснена их химическая природа. По признаку растворимости все витамины можно разделить на жирорастворимые (А, D, Е и К) и водорастворимые (витамины группы В, С и др.)

Молоко содержит практически все витамины, необходимые для нормального развития человека (рис. 19). Они попадают в него из поедаемого животными корма и синтезируются микрофлорой рубца. Содержание витаминов в молоке колеблется в зависимости от сезона года, стадии лактации, рационов кормления, породы и индивидуальных особенностей коров (табл. 7). Кроме того, содержание некоторых витаминов изменяется при хранении и тепловой обработке молока (пастеризации, сгущении, сушке).

Таблица 7

Содержание основных витаминов в молоке

Витамин	Суточная потребность, мг		Количество в молоке, мг%
	взрослого человека	грудных детей	
А (ретинол)	0,8–1,0	0,4	0,03
D (кальциферол)	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$10 \cdot 10^{-3}$	$0,05 \cdot 10^{-3}$
Тиамин (витамин В ₁)	1,1–2,1	0,3–0,5	0,04
Рибофлавин (витамин В ₂)	1,3–2,4	0,4–0,6	0,15
Ниацин (витамин РР)	14–28	5–7	0,10
Аскорбиновая кислота (витамин С)	70–100	30–40	0,50

Жирорастворимые витамины молока включены в оболочки жировых шариков, водорастворимые содержатся в свободном виде и в составе коферментов различных ферментов.

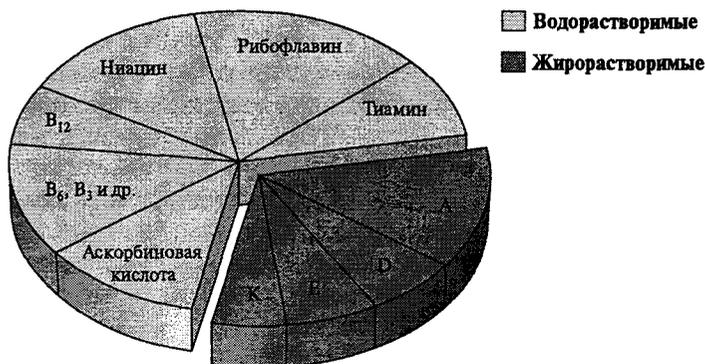


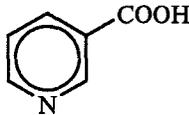
Рис. 19. Витамины молока

микрофлорой рубца животных. Способностью синтезировать витамин V_1 , а также витамин V_2 обладают некоторые микроорганизмы заквасок. Поэтому его содержание в кисломолочных продуктах можно повысить путем применения активных заквасок.

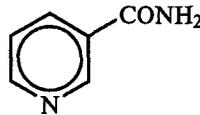
Рибофлавин (витамин V_2). Рибофлавин представляет собой желто-зеленый пигмент, который был впервые выделен из молочной сыворотки. Рибофлавин входит в состав активных групп ряда окислительно-восстановительных ферментов. При его недостатке нарушаются процессы окисления органических веществ, прекращается рост животных и т. д. Витамин V_2 синтезируется микрофлорой кишечника человека и животных.

Содержание витамина V_2 в молоке колеблется от 0,1 до 0,28 мг%. В молозиве его содержится в 3—4 раза больше, чем в молоке. Витамин поступает в молоко из корма и синтезируется микрофлорой рубца. Потребность человека в витамине V_2 удовлетворяется в основном за счет молочных продуктов.

Ниацин (витамин PP). Витаминной активностью обладают никотиновая кислота и никотинамид:



Ниациновая кислота



Никотинамид

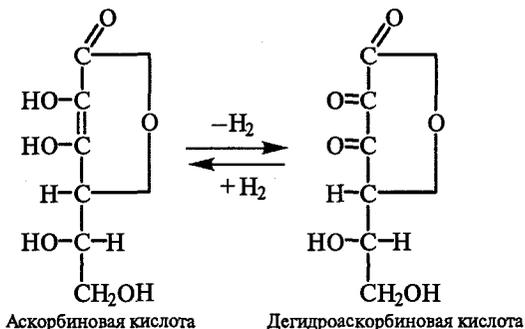
Никотинамид необходим для построения активных групп дегидрогеназ. При его недостатке возникают кожные заболевания (пеллагра), расстройство нервной системы и пищеварения. Витамин образуется микроорганизмами рубца животного.

В молоке содержится мало витамина PP (см. табл. 7). Оно, однако, богато триптофаном, из которого в организме человека синтезируется никотиновая кислота.

Витамин V_{12} (кобаламин). Витамин обладает высокой биологической активностью. В состав витамина V_{12} входит кобальт. Недостаток витамина V_{12} вызывает злокачественную анемию (злокачественное малокровие). Витамин V_{12} в природе синтезируется, главным образом, микроорганизмами, которые и служат основным источником его промышленного получения. В организме человека и животных он не синтезируется. У жвачных животных потребность в витамине V_{12} удовлетворяется за счет синтеза его микрофлорой желудочно-кишечного тракта. В молоке витамина V_{12} содержится около 0,4 мкг на 100 г (суточная потребность составляет 3 мкг). Молоко и молочные продукты покрывают более 20 % суточной потребности человека в витамине V_{12} . В молоке витамин защищен от

разрушения специальным белком, который улучшает его всасывание при пищеварении.

Аскорбиновая кислота (витамин С). Она участвует в окислительно-восстановительных процессах, происходящих в организме. Недостаток витамина С в пище может вызывать цингу. По своему строению аскорбиновая кислота близка к гексозам. Она легко окисляется в дегидроаскорбиновую кислоту, которая, присоединяя два атома водорода, восстанавливается в аскорбиновую кислоту:



Дегидроаскорбиновая кислота, так же как и аскорбиновая, обладает витаминными свойствами. При дальнейшем окислении дегидроаскорбиновой кислоты образуются продукты, которые этими свойствами не обладают. Окисление аскорбиновой кислоты ускоряется в присутствии металлов (железа, меди), света и при нагревании с доступом воздуха.

В сыром молоке содержится 0,3–2,0 мг% витамина С. Витамин С синтезируется микрофлорой рубца, его содержание в молоке зависит от индивидуальных особенностей животного. Обычно оно повышается зимой и понижается летом.

При хранении молока количество аскорбиновой кислоты снижается. Свет действует разрушающе на аскорбиновую кислоту, поэтому при хранении молока в прозрачных бутылках потери витамина С составляют 50 % и более. Лучше сохраняется витамин в бутылках из темного стекла и бумажных пакетах. Это важно учитывать при выпуске витаминизированного молока и кисломолочных напитков.

Витамины В₆, В₃, биотин, фолиевая кислота и др. Витамин В₆ (пиридоксин) входит в состав ферментов, катализирующих переаминирование и декарбоксилирование некоторых аминокислот. Содержание пиридоксина в молоке составляет 0,05 мг%.

В₃ (пантотеновая кислота), биотин, фолиевая кислота, или фолацин (подобно витамину В₁₂ связана с белком) входят в состав коферментов ряда ферментов и имеют важное биологическое значение. Данные витамины

необходимы для роста дрожжей и молочнокислых бактерий. Поэтому недостаток их в молоке весной может быть причиной плохого сквашивания молока при приготовлении бактериальных заквасок и выработке кисломолочных продуктов.

ГОРМОНЫ

В молоко из крови переходят гормоны (от греч. *hormaino* — привожу в движение, побуждаю) — химические стимуляторы, вырабатываемые железами внутренней секреции (эндокринными железами) и регулирующие биохимические процессы и физиологические функции организма. По химическому строению они могут быть белками и пептидами (пролактин, соматотропин, окситоцин и др.), стероидами (половые гормоны), производными аминокислот (тироксин и др.), а так называемые тканевые гормоны, образующиеся в различных тканях организма, являются производными жирных кислот (простагландины и др.). Из них представляют интерес следующие:

— *пролактин* (лактогенный гормон), стимулирующий развитие молочных желез, образование и секрецию молока, представляет собой белок, содержащий 199 остатков аминокислот;

— *соматотропин* (гормон роста), ускоряющий рост и массу тела животного, является белком, содержащим 191 аминокислотный остаток;

— *окситоцин*, стимулирующий сокращение мышц матки, а также обеспечивающий образование и секрецию молока, представляет собой нонапептид;

— *эстрогены* (женские половые гормоны), определяющие половой цикл, периоды беременности и лактации, являются стероидами; эстрогенный препарат 17 β -эстрадиол применяют в ветеринарной практике для стимуляции родов и лактации;

— *тироксин* (тироидный гормон), ускоряющий белковый синтез, способствующий повышению массовой доли жира в молоке, представляет собой йодированное производное тирозина;

— *простагландины*, влияющие на состояние кишечника, матки, бронхов, ингибирующие образование тромбов в сосудах, являются производными арахидоновой жирной кислоты (C_{20:4}, ω -6).

ГАЗЫ

Молоко при получении и обработке соприкасается с воздухом, газы которого растворяются в нем согласно общим законам растворимости газов в воде. Общее количество газов, растворенных в молоке, составляет

около 60–120 мг в 1 кг молока. Из них на долю углекислого газа приходится 60–70 %, кислорода — 6–10 %, азота — 25–30 % (содержание аммиака незначительно).

После выдаивания молока количество газов в нем уменьшается и устанавливается на определенном уровне. Затем в процессе хранения вследствие развития микрофлоры количество аммиака в молоке увеличивается, содержание кислорода понижается, поэтому по степени его снижения можно судить о качестве заготавливаемого молока. В процессе предварительной обработки количество кислорода в молоке меняется — повышается при очистке, перекачивании и снижается во время пастеризации.

ПОСТОРОННИЕ ХИМИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА

Из организма животного в молоко могут переходить различные химические вещества, опасные для здоровья человека. Некоторые из этих веществ затрудняют технологические процессы при выработке молочных продуктов, снижают их качество и пищевую ценность. К посторонним химическим веществам молока относятся антибиотики, пестициды, моющие и дезинфицирующие вещества, токсичные элементы, радионуклиды, яды (токсины), нитраты, нитриты, нитрозамины и пр. (рис. 20).

В нашей стране осуществляется систематический контроль уровня загрязнения молока посторонними веществами (в первую очередь токсичными элементами, микотоксинами, антибиотиками, пестицидами, радионуклидами) в соответствии с установленными гигиеническими требованиями к качеству и безопасности продовольственного сырья и пищевых продуктов, указанными в СанПиН 2.3.2.1078–01.

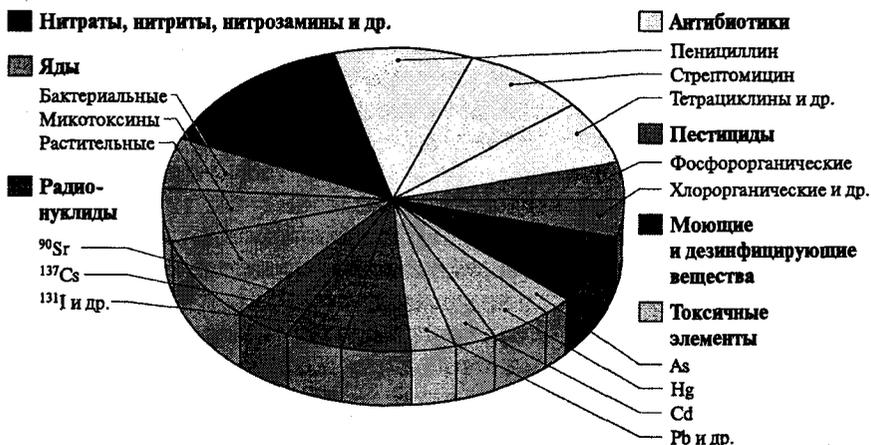


Рис. 20. Посторонние химические вещества молока

Антибиотики

При лечении мастита и других заболеваний животных применяют пенициллин, стрептомицин, левомицетин, тетрациклины и другие антибиотики. Их растворы часто вводят через сосковый канал в пораженные четверти вымени. Введенные таким образом антибиотики переходят в молоко и сохраняются в нем. Их содержание в молоке зависит от дозы, свойств введенного препарата и индивидуальных особенностей животного. Принято считать, что антибиотики переходят в молоко в течение 48—72 ч и более после введения их в молочную железу. В связи с этим молоко в течение 2—5 дней после применения пенициллина и других антибиотиков нельзя сдавать на молочные заводы.

Присутствие антибиотиков в молоке изменяет его свойства. Такое молоко при употреблении его в пищу может вызвать аллергические реакции у людей с повышенной чувствительностью к антибиотикам. Содержание в молоке антибиотиков, даже в небольших концентрациях, подавляет развитие молочнокислых бактерий, применяемых при производстве кисломолочных продуктов. Наиболее чувствительны к антибиотикам термофильный стрептококк и молочнокислые палочки. Антибиотики нарушают сычужное свертывание молока при производстве творога и сыра, что приводит к ухудшению качества этих продуктов. Поэтому на молочных заводах контролируют молоко на наличие антибиотиков по разработанным для промышленности методам.

Пестициды, моющие и дезинфицирующие вещества

В сельском хозяйстве для защиты растений и животных от вредителей и болезней применяют различные химические вещества — пестициды (от лат. *pestis* — зараза + *caedere* («цидос») — убивать).

Пестициды попадают в организм животного и затем в молоко при обработке ими кожного покрова животного, а также с кормами, содержащими остатки этих веществ. В настоящее время широко используют в основном фосфорорганические и карбаматные пестициды, раньше применяли также хлорорганические пестициды. Степень выделения этих соединений в молоко и их токсичность различны.

Фосфорорганические пестициды (хлорофос, карбофос, метафос, фосфамид и др.) довольно быстро разрушаются в пищеварительном тракте животного и переходят в молоко в незначительных количествах. Выделение фосфорорганических соединений с молоком обычно заканчивается через 2—5 дней после обработки ими животных или скармливания кормов, обработанных этими препаратами.

Хлорорганические пестициды (ДДТ, альдрин, гексахлоран и др.) сильно токсичны и отличаются высокой стойкостью во внешней среде. Они

могут сохраняться годами и, постепенно накапливаясь в почве, создают опасность для человека и животных. Поступившие в организм животного хлорорганические пестициды откладываются в его жировой ткани и длительное время (в течение 2–3 мес) выделяются с молоком. Использование в сельском хозяйстве наиболее стойких хлорорганических препаратов (ДДТ, альдрин) в нашей стране запрещено. Также не допускаются обработка шкуры скота хлорорганическими соединениями и скармливание лактирующим животным кормов, обработанных этими препаратами.

Поскольку молоко, содержащее хлорорганические пестициды, может приобретать токсические свойства и представлять опасность для здоровья людей, сдача на переработку молока с остатками этих химических средств защиты растений и животных запрещена.

При недостаточно тщательном ополаскивании оборудования и системы трубопроводов водой после мойки и дезинфекции возможны случаи попадания в молоко моюще-дезинфицирующих средств, отрицательно влияющих на его сыропригодность и способность к сквашиванию. Наибольшую опасность представляют дезинфектанты, содержащие активный хлор и четырехзамещенные соединения аммония. В последнее время происходит замена традиционно применяемых хлорсодержащих препаратов (хлорная известь, гипохлориты) на современные дезинфицирующие средства на основе дихлоризоциануровой кислоты («Жавель солид», «Деохлор-таблетки» и др.), обладающие низкой токсичностью. На сегодняшний день наиболее экологически безопасными являются препараты на основе надуксусной кислоты (НУК).

Токсичные элементы и радионуклиды

В высокоразвитых странах с каждым годом увеличивается промышленное применение ртути, кадмия, свинца и других тяжелых металлов. В сельскохозяйственной практике для борьбы с насекомыми и грызунами широко используют препараты мышьяка и тяжелых металлов (ртути, меди, цинка). Многие из тяжелых металлов токсичны и представляют потенциальную угрозу для здоровья животных и человека. Они поступают в окружающую среду и могут накапливаться в кормах и пищевых продуктах.

Ртуть, свинец, кадмий, попадая в организм животного из кормов, вдыхаемого воздуха и через кожный покров, откладываются в различных органах и тканях. В молоко выделяется лишь незначительная часть поступивших металлов, поэтому оно наименее загрязнено различными токсичными элементами. Так, среднее содержание ртути, свинца и кадмия в 1 л молока составляет 5–9 % допустимой суточной нормы поступления.

Большие количества тяжелых металлов могут выделяться в молоко при отравлении животных различными химическими препаратами.

Отравления коров, например, мышьяком и ртутью, возможны при использовании для кормовых целей зерна, потравленного мышьяковистыми и ртутьорганическими соединениями (арсенатом, гранозаном, меркураном). При отравлении животных соединениями свинца, медным купоросом в молоке содержится увеличенное количество свинца и меди.

В пищевых продуктах могут накапливаться различные радиоактивные изотопы (радионуклиды), выделяемые в атмосферу земли при добыче, использовании и хранении радиоактивного топлива. Наиболее опасны для человека изотопы с длительным периодом полураспада (28,6–30 лет) — стронций-90 и цезий-137. Поступление этих радионуклидов в организм человека с хлебными и молочными продуктами составляет около 80 % общего суточного их поступления.

Молоко загрязняется радионуклидами в основном биологическим путем, то есть по цепи: атмосфера — почва — растения — животные — молоко. В России молоко, молочные и другие пищевые продукты животного и растительного происхождения контролируют на содержание в них опасных для здоровья человека радионуклидов.

Молоко, загрязненное радионуклидами выше предельно допустимых норм, необходимо перед употреблением предварительно очищать с помощью синтетических ионообменных смол, полисахаридов морских водорослей (альгинатов), которые задерживают 75–95 % радиоактивного стронция и цезия. Из радиоактивно загрязненного молока можно вырабатывать сливочное и топленое масло, в которые переходит менее 1 % радионуклидов от общего их количества в молоке.

Растительные, бактериальные яды и микотоксины

Иногда в молоко могут выделяться различные *растительные яды* (токсины), вызывающие отравления не только молодых животных, но и человека. В организм животных они попадают при поедании ядовитых растений (безвременник осенний, лютик и др.) или при скармливании им зерновых кормов с примесью ядовитых семян (куколь и др.), неумеренных количеств хлопчатниковых жмыхов, проросшего картофеля и др. Основными веществами, обуславливающими токсичность ядовитых растений и некоторых кормов, являются алкалоиды (колхицин в безвременнике осеннем), гликозиды (соланидин в проросшем картофеле), эфирные масла (полынь, горчица), госсипол (хлопчатниковые жмыхи) и др.

Причиной сильных отравлений молочными продуктами могут быть токсины бактериального происхождения, например *энтеротоксины*, вырабатываемые коагулазоположительными стафилококками. Источники загрязнения молока стафилококками разнообразны — животные, больные маститом, люди с гнойничковыми поражениями рук, больные ангиной и т. д.

Энтеротоксины очень термостойки, они выдерживают пастеризацию и разрушаются только при кипячении молока в течение 2 ч. Энтеротоксины, оставшиеся в молоке после пастеризации, могут вызвать сильное пищевое отравление. Отравления иногда возникают при употреблении в пищу творога и сыра, выработанных из молока, обсемененного стафилококками.

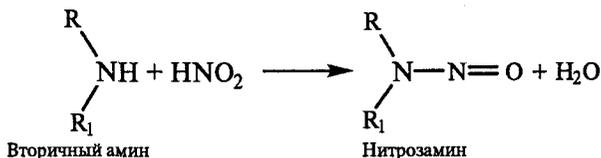
Сильнодействующие токсины могут выделяться некоторыми видами плесневых грибов (*Aspergillus*, *Fusarium*, *Penicillium* и др.). При поражении кормов (сено, солома, зерно и продукты их переработки) плесневыми грибами в них образуются и накапливаются так называемые *микотоксины*. Поэтому скармливание заплесневелых кормов может вызвать отравление животных и выделение части микотоксинов в молоко.

К наиболее изученным микотоксинам относятся афлатоксины — токсины, вырабатываемые грибом *Aspergillus flavus* (аспергилл желтый). Они выделены в кристаллическом виде, выяснены их структура и механизм действия (афлатоксины вызывают цирротические изменения печени человека).

Пастеризация молока незначительно снижает токсичность микотоксинов. Поэтому молоко и другие пищевые продукты, загрязненные микотоксинами, представляют опасность для здоровья людей.

Нитраты, нитриты, нитрозамины и другие вещества

Кроме перечисленных токсичных соединений молоко может содержать незначительное количество нитратов и нитритов, которые представляют опасность для здоровья человека, так как являются предшественниками синтеза канцерогенных N-нитрозаминов:



Основными источниками поступления нитратов и нитритов в организм животного является большое их содержание в некоторых кормах (силос, рыбная мука и прочее), а также загрязнение почвы и водоемов все возрастающим применением азотистых удобрений. Вторичные и третичные амины могут содержаться во многих пищевых продуктах (сыр, мясо, рыба и т. д.), а также в лекарственных препаратах.

Доля молока и молочных продуктов в суточном поступлении нитратов и нитритов с пищевым рационом незначительна, однако некоторые продукты (особенно продукты детского питания, сыры и сухое молоко) периодически контролируют на содержание нитратов и нитрозаминов.

К числу загрязнителей молока можно отнести полициклические ароматические углеводороды, например канцерогенный 3,4-бенз(а)пирен, а также полихлорбифенилы, входящие в группу высокотоксичных диоксинов и некоторые другие.

Контрольные вопросы и задания. 1. Каков средний химический состав молока? 2. Массовые доли каких составных частей молока контролируют на молочных заводах? 3. В каком состоянии находится в молоке вода? 4. Что представляют собой белки? Расскажите об их составе и свойствах. 5. Какие факторы обуславливают устойчивость белков в растворе? 6. Перечислите главные белки молока и их биологические функции. 7. Дайте характеристику казеина и его фракций. 8. Объясните причины различной чувствительности фракций казеина к ионам кальция. 9. Что входит в состав казеинаткальцийфосфатного комплекса? 10. Назовите основные сывороточные белки молока. 11. Какими методами контролируют массовую долю белков? 12. Что представляет собой молочный жир? 13. Перечислите физические и химические свойства молочного жира. 14. Какие методы контроля массовой доли жира в молоке используют в промышленности? 15. Напишите формулу лактозы и расскажите о ее свойствах. 16. Объясните принцип рефрактометрического метода контроля массовой доли лактозы в молоке. 17. Назовите основные макро- и микроэлементы молока. 18. Расскажите о принципе комплексометрического метода определения кальция в молоке. 19. Дайте определение ферментов и расскажите об их свойствах. 20. Назовите окислительно-восстановительные ферменты молока. 21. Перечислите гидролитические ферменты молока. 22. Что вам известно о витаминах молока? 23. Какие посторонние химические вещества могут попасть в молоко?

Глава 2

ОБРАЗОВАНИЕ И СОСТОЯНИЕ В МОЛОКЕ СОСТАВНЫХ ЧАСТЕЙ

Молоко образуется в секреторных (железистых) клетках молочной железы животного, объединенных в молочные альвеолы. Альвеола представляет собой небольшой пузырек или мешочек, стенка ее выстлана одним слоем секреторных клеток, свободные концы которых обращены в альвеолярную полость (рис. 21). Каждая альвеола окружена густой сетью миоэпителиальных клеток, кровеносных и лимфатических сосудов. Миоэпителиальные клетки могут сокращаться и играют основную роль в процессе выведения молока из альвеол в систему протоков. Молочные альвеолы объединяются в отдельные группы, или железистые дольки, каждая из которых имеет свой проток, впадающий в более широкий выводной проток доли (рис. 22).

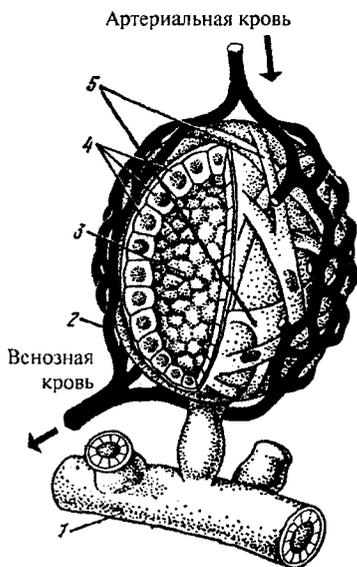


Рис. 21. Схема строения альвеолы:
1 — молочный проток; 2 — капилляры;
3 — полость; 4 — слой секреторных клеток;
5 — миоэпителиальные клетки

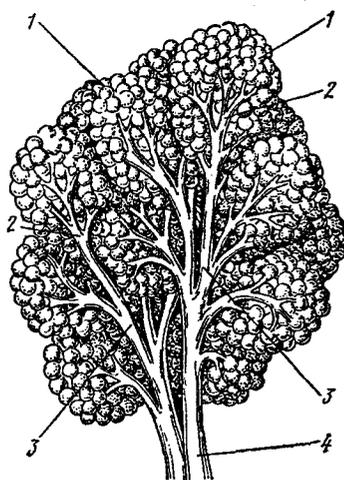


Рис. 22. Строение доли молочной железы:
1 — железистая долька; 2 — внутридольковые протоки;
3 — междольковые протоки; 4 — выводной проток доли

Таблица 8

Состав плазмы крови и молока, %

Составная часть	Плазма крови	Молоко
Вода	91,0	87,0
Казеин	—	2,6
Альбумины	3,20	0,15
Глобулины	4,40	0,35
Аминокислоты	0,003	0,002
Нейтральный жир	0,09	3,60
Фосфолипиды	0,20	0,04
Лактоза	—	4,6
Глюкоза	0,050	0,020
Кальций	0,009	0,120
Фосфор	0,011	0,100
Натрий	0,34	0,05
Калий	0,03	0,15
Хлор	0,35	0,11

Вещества, из которых образуются составные части молока, доставляются кровью. Подсчитано, что через вымя коровы для образования 1 л молока должно пройти около 400 л крови. Однако по химическому составу молоко значительно отличается от крови (табл. 8).

Например, в крови нет казеина, лактозы, а содержание глобулинов и альбуминов в ней в несколько раз больше, чем в молоке. И наоборот, в молоке содержится в десятки раз больше нейтрального жира, причем жир молока по химическому составу отличается от жира крови. Из этого можно сделать вывод, что такие компоненты молока, как казеин, лактоза и жир, образуются в молочной железе путем сложной

перестройки химических веществ, приносимых кровью.

Минеральные вещества переходят в молоко непосредственно из крови, причем такой переход нельзя отождествлять с простым фильтрованием их через стенки молочной железы. Переход минеральных веществ из крови в молоко происходит, по-видимому, избирательно с помощью так называемых физиологических насосов. В плазме крови, например, преобладает натрий, а кальция, калия в ней мало; в молоке, наоборот, больше кальция, калия, но меньше натрия и хлора. Без изменений, вероятно, переходят из крови в молоко витамины, гормоны, пигменты, некоторые белки и ферменты.

БИОСИНТЕЗ СОСТАВНЫХ ЧАСТЕЙ МОЛОКА

Белки. Опыты с мечеными аминокислотами показали, что α_1 -, κ -, β -фракции казеина, β -лактоглобулин и α -лактальбумин молока синтезируются в секреторных клетках молочной железы из свободных аминокислот крови. Иммуноглобулины и альбумин сыворотки крови поступают в молоко непосредственно из крови.

Отдельные белковые фракции синтезируют рибосомы, связанные с мембранами эндоплазматической сети (рис. 23). Казеиновые мицеллы формируются в вакуолях аппарата Гольджи, откуда они поступают в полость альвеол молочной железы (рис. 24).

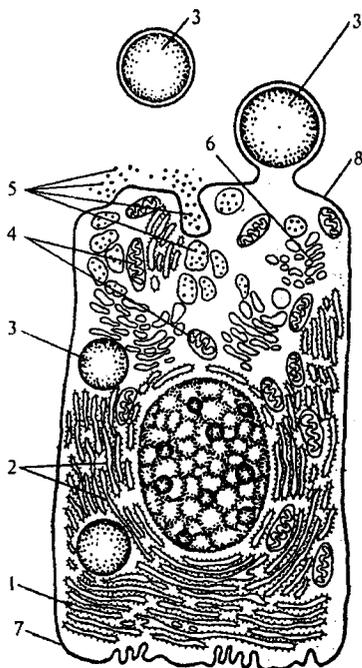


Рис. 23. Схема синтеза и выделения белка и жира секреторными клетками молочной железы:

1 — эндоплазматическая сеть; 2 — рибосомы; 3 — капельки жира; 4 — митохондрии; 5 — молочный белок; 6 — аппарат Гольджи; 7 — базальная часть мембраны; 8 — апикальный участок мембраны

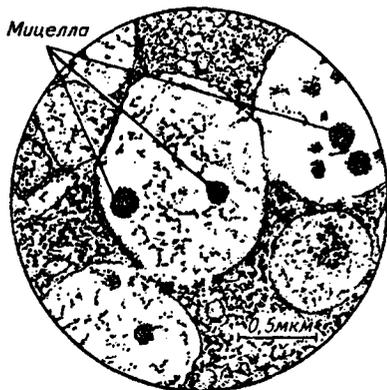


Рис. 24. Образование казеиновых мицелл в вакуолях аппарата Гольджи (по Каролу и др.)

Липиды. Молочный жир синтезируется в две стадии. На первой стадии образуются жирные кислоты и глицерин, на второй — триглицериды. Глицерин синтезируется в клетках молочной железы из глюкозы или поступает из крови. Основными предшественниками высокомолекулярных жирных кислот являются липиды крови — триглицериды и свободные жирные кислоты (главным образом, стеариновая, которая в тканях железы превращается в олеиновую). Низкомолекулярные жирные кислоты и некоторая часть высокомолекулярных кислот синтезируются клетками молочной железы из ацетата и оксибутирата, которые интенсивно образуются в рубце животного при сбраживании клетчатки корма микроорганизмами.

Включение отдельных жирных кислот в триглицериды регулируется специальными ферментами. Обычно низкомолекулярная жирная кислота комбинируется с двумя высокомолекулярными жирными кислотами. Таким образом, ограничивается синтез жира с высокой точкой плавления. Синтез триглицеридов молочного жира и формирование из них жировых шариков различного диаметра происходят в эндоплазматической сети секреторных клеток молочной железы

(см. рис. 23). Там же синтезируются и фосфолипиды молока (лецитин, кефалин и др.).

Как показали электронно-микроскопические исследования, во время выхода из клетки жировой шарик окружается плазматической мембраной клетки и вместе с ней поступает в просвет альвеол. Имеются литературные данные, что выход (экзоцитоз) жировых шариков и казеиновых мицелл из секреторных клеток происходит одновременно. Предполагают, что после выхода жирового шарика из клетки мембрана разрушается и происходит ее перестройка в оболочку шарика.

Углеводы. Синтез лактозы (и углеводной части гликопротеинов) осуществляется в аппарате Гольджи секреторных клеток молочной железы. Выход углеводов из клетки происходит одновременно с выходом белковых мицелл.

В молекулу лактозы входят D-глюкоза и D-галактоза. Глюкоза всегда находится в крови, галактоза же в крови не содержится. Установлено, что основной предшественник обеих гексоз — глюкоза, поступающая в молочную железу из крови.

Синтез лактозы катализируется ферментом лактозосинтазой, состоящей из двух специфических белков, одним из которых является трансфераза, другой — α -лактальбумин.

Защитные вещества. К ним мы относим наряду с основным антибактериальным фактором — иммуноглобулинами, вырабатываемыми лимфоцитами, также лизоцим, лактоферрин, ЛП-систему, интерферон, факторы роста, эндорфины и некоторые другие соединения. Все они поступают в молоко, как правило, из сыворотки крови, и лишь некоторые могут синтезироваться в клетках молочной железы. Их количество зависит от вида млекопитающего, его физиологического состояния, а также способности избирательно поглощаться молочной железой. Например, в крови коров содержится одинаковое количество ИгG₁ и ИгG₂, но в молоке ИгG₁ в 5–10 раз больше, чем ИгG₂. Активность лизоцима коровьего молока ниже в 10 раз и более, чем активность женского и кобыльего молока. Коровье молоко содержит мало лактоферрина, но в молозиве его в 10–50 раз больше. Активность ЛП-системы коровьего молока можно повысить, внося небольшие количества тиоцианата и H₂O₂. Нормальное молоко, полученное от здоровых животных, содержит в 1 см³ немного лейкоцитов (100–300 тыс.), однако их количество увеличивается в начале и конце лактации и резко повышается (до 1–10 млн в 1 см³) при заболевании животных маститом, лейкозом и другими болезнями. Необходимо отметить, что при этом активность лейкоцитов (нейтрофилов) в молоке много ниже их активности в крови, поэтому оно может содержать большее количество опасных стрептококков и стафилококков.

СОСТОЯНИЕ СОСТАВНЫХ ЧАСТЕЙ МОЛОКА

Составные части содержатся в молоке в различных агрегатных состояниях — в виде молекул или ионов (некоторые соли, лактоза, водорастворимые витамины и др.), в форме сравнительно мелких коллоидных частиц (казеин, сывороточные белки, фосфат кальция) или более крупных грубодисперсных частиц (молочный жир). Рассмотрим более подробно состояние в молоке казеина, молочного жира и солей кальция.

Казеин

С помощью электронно-микроскопических исследований установлено, что в свежем молоке казеин содержится в виде мицелл почти сферической формы. Средний диаметр частиц составляет 100—150 нм (с колебаниями от 50 до 500 нм), молекулярная масса — около 10^8 . Согласно теории субмицеллярного строения (Мор, Слаттери, Шмидт, Уолстра и др.), казеиновая мицелла состоит из субмицелл диаметром 10—15 нм и молекулярной массой 10^6 Да. Ниже дается схема образования мицелл по Шмидту (рис. 25), который предполагает, что поверхность получаемых

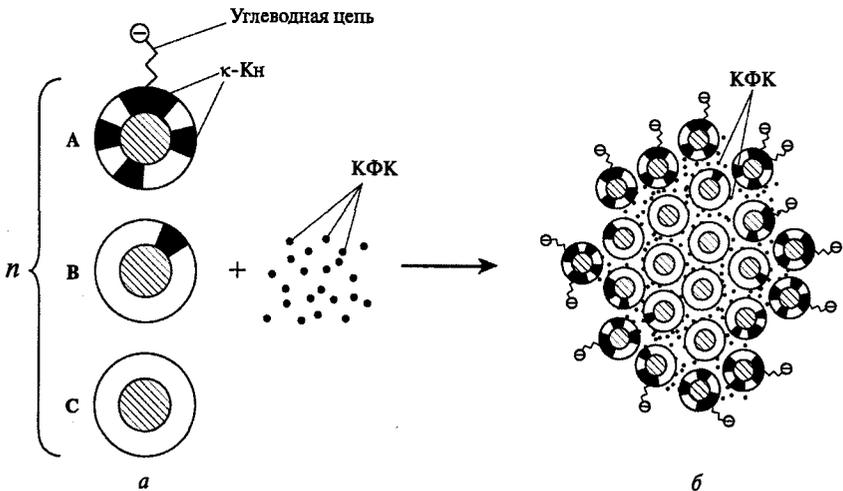


Рис. 25. Схема образования казеиновой мицеллы (по Шмидту, с некоторыми дополнениями):

а — субмицеллы разного состава (субмицеллы типов А и В состоят из комплексов α_1 -, β - и κ -Кн, типа С — из α_2 - и β -Кн); б — мицелла; КФК — коллоидный фосфат кальция; $n = 15-4000$

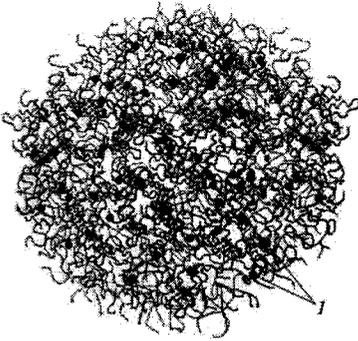


Рис. 26. Модель казеиновой мицеллы (по Холту, модель с нанокластерами фосфата кальция), 1994 г.:

1 — микрогранулы фосфата кальция

мицелл имеет гидрофильный характер за счет расположения на ней субмицелл с высоким количеством κ -казеина, имеющего гидрофильные участки, содержащие углеводные цепи.

По другой теории, отвергающей наличие субмицелл (Виссер, Холт и др.), мицелла представляет собой случайное сплетение гибких молекул фракций казеина, образующих с помощью аморфного фосфата кальция частицы, имеющие студенистую структуру (рис. 26).

Казеиновые мицеллы сравнительно стабильны в свежeweыдоенном молоке. Их устойчивость обусловлена элект-

трическим зарядом и гидрофильностью. Казеиновые мицеллы на своей поверхности несут положительно и отрицательно заряженные группы с преобладанием последних, то есть имеют отрицательный суммарный заряд. Отрицательные заряды дают, главным образом, карбоксильные группы сиаловой кислоты¹, находящейся в конце углеводных цепей κ -казеина, а также гидроксильные группы остатков фосфорной кислоты α_s - и β -казеинов.

Между заряженными коллоидными частицами действуют силы взаимного притяжения и отталкивания. Устойчивость коллоидной системы зависит от соотношения этих сил. Если между частицами преобладают силы отталкивания, система в целом устойчива. При уменьшении сил отталкивания и усилении сил притяжения устойчивость системы нарушается. Коллоидные частицы при сближении слипаются, агрегируют (укрупняются) и коагулируют. Минимальные силы отталкивания наблюдаются у белков в изоэлектрическом состоянии (или близком к нему).

В свежем молоке силы отталкивания между казеиновыми мицеллами преобладают над силами притяжения и коллоидная система молока находится в устойчивом состоянии. Коагуляцию белков (с разрушением коллоидной системы молока) можно вызвать различными способами, но любой из них должен сопровождаться снижением отрицательного заряда казеина и переводом его в изоэлектрическое состояние. Дополнительное дестабилизирующее действие на казеин оказывают факторы, уменьшающие степень его гидратации.

¹ Сиаловая кислота представляет собой аминопроизводное маннозы, соединенное с пировиноградной кислотой, содержит группу COO^- .

При выработке молочных продуктов коагуляцию казеина осуществляют с помощью кислот (кислотная коагуляция), сычужного фермента (сычужная коагуляция) и хлорида кальция (кальциевая коагуляция).

Сущность *кислотной коагуляции* сводится к нейтрализации отрицательных зарядов казеина положительно заряженными ионами водорода (протонами) кислоты (механизм кислотной коагуляции рассматривается в гл. 7). В промышленности кислотную коагуляцию применяют при выработке кисломолочных продуктов, кислотного пищевого и технического казеина, копреципитатов. Казеин осаждают, главным образом, молочной кислотой, образующейся в результате молочнокислого брожения молочного сахара. При получении казеина и копреципитатов также используют соляную кислоту.

Механизм действия сычужного фермента при *сычужной коагуляции* заключается в отщеплении от κ -казеина отрицательно заряженных гликомакропептидов (подробнее см. в гл. 8). Сычужную коагуляцию казеина используют при производстве сыров, творога и казеина. При производстве творога и сыра также применяют совместное осаждение казеина сычужным ферментом и молочной кислотой.

Действие раствора хлорида кальция при *кальциевой коагуляции* связано со снижением отрицательного заряда казеина под влиянием положительно заряженных ионов двухвалентного кальция. Кальциевую коагуляцию применяют в промышленности для осаждения молочных белков из обезжиренного молока. Коагуляцию хлоридом кальция обычно проводят при высокой температуре (90–95 °С), поэтому она называется *термокальциевой коагуляцией*. Повышенная температура вызывает денатурацию сывороточных белков, которые коагулируют вместе с казеином. Белковый продукт, полученный на основе комплексного осаждения казеина и сывороточных белков, называется *молочным белком или копреципитатом*. Его используют для обогащения некоторых пищевых продуктов (см. гл. 12).

Сравнение степени использования белков при различных способах коагуляции, по данным П. Ф. Дьяченко, показывает, что максимальное использование белков (96–97 %) обеспечивает кальциевая коагуляция при 90–95 °С, минимальное (85,6 %) — сычужная (сычужный фермент не осаждаёт γ -казеин, и при этом коагулирует лишь небольшая часть денатурированных сывороточных белков).

Молочный жир

Молоко — это типичная эмульсия жира в воде, которая при пониженных температурах переходит в суспензию (взвесь твердых частиц в жидкости).

Эмульсиями называются дисперсные системы двух нерастворимых друг в друге жидкостей, одна из которых в виде капелек диспергирована (находится в раздробленном состоянии) в другой. Размер капель или глобул в эмульсиях обычно колеблется от 1 до 50 мкм¹. Устойчивая эмульсия должна содержать жир, стабилизированный эмульгатором. Роль эмульгатора могут выполнять поверхностно-активные вещества — фосфолипиды, соли желчных кислот, белки и др. Молекулы большинства поверхностно-активных веществ состоят из двух частей: гидрофобного углеводородного радикала и гидрофильных групп (ОН, СООН, NH₂ и др.). Эмульгатор, адсорбируясь на поверхности капельки масла, своими гидрофобными радикалами ориентируется в сторону жира, а гидрофильными группами — в сторону воды. Стабилизирующее действие эмульгаторов объясняется созданием на поверхности капелек жира механически прочных, электрически заряженных и гидратированных (окруженных молекулами воды) пленок.

Молочный жир находится в плазме молока в виде жировых шариков, окруженных защитными пленками — лецитино-белковыми оболочками. Размеры и количество жировых шариков в молоке непостоянны и зависят от породы животных, стадии лактации, кормления и других факторов. В 1 см³ молока содержится около 2,3 млрд жировых шариков. Их средний диаметр равен 2,5 мкм с колебаниями от 0,1 до 10 мкм. Размеры жировых шариков имеют практическое значение, так как определяют степень перехода жира в продукт при производстве сливок, масла, сыра, творога и т. д.

Вторичная оболочка жировых шариков строится из плазматической мембраны секреторных клеток (см. рис. 27) и по строению во многом подобна ей.

Оболочка представляет собой комплексное соединение фосфолипидов (лецитина и др.) с оболочечными белками (состав белков см. в гл. 1). Строение оболочки до конца не выяснено. Она плотно прилегает к слою высокоплавких триглицеридов жирового шарика, имеет толщину 10–50 нм и сравнительно прочно удерживается на поверхности шарика.

Предполагают, что жировые глобулы молока, образующиеся в эндоплазматическом ретикулуме секреторных клеток молочной железы, сначала покрываются первичной оболочкой, состоящей из белка, называемого *адипофилином*. Затем глобулы продвигаются к апикальной мембране клетки, где покрываются вторичной оболочкой, состоящей из структурных белков и фосфолипидов (рис. 28). Большую роль в стабилизации оболочек жировых шариков играет фермент ксантиноксидаза, соединенная с белком *бутирофилином* (который содержится в апикальной мембране клеток).

¹ мкм — микрометр (1 мкм = 10⁻⁶ м).

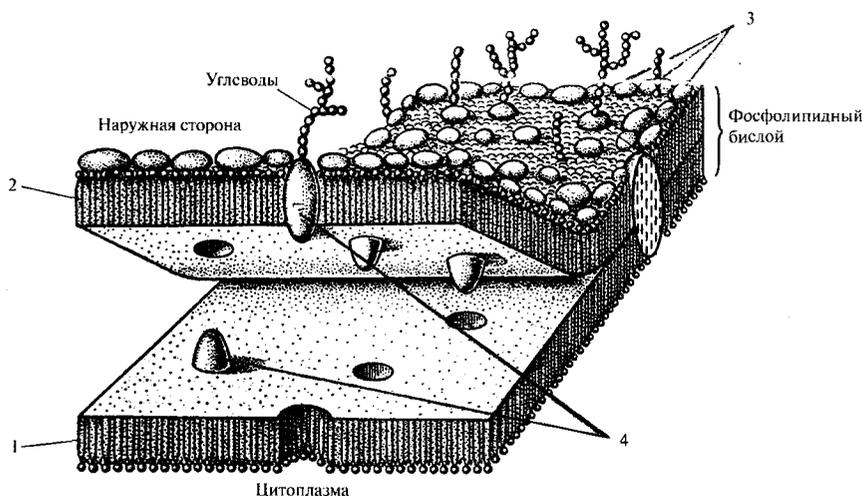
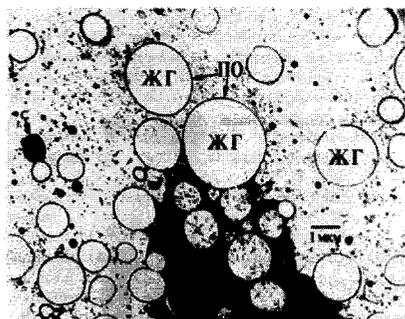
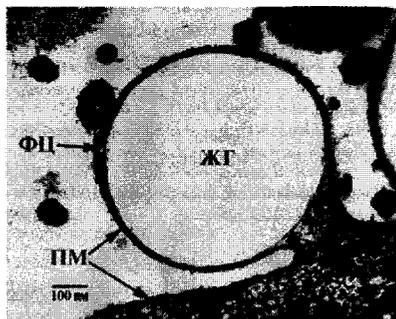


Рис. 27. Жидкостно-мозаичная модель мембраны:

1 — внутренний фосфолипидный слой; 2 — наружный фосфолипидный слой; 3 — периферический белок (находится на поверхности или частично утоплен в липидном слое); 4 — внутренний, или интегральный, белок (полностью погружен в слой липидов или насквозь пронизывает мембрану и, как правило, содержит углеводные цепи с сиаловой кислотой на конце)



а



б

Рис. 28. Образование оболочки жировых шариков (ОЖШ) в процессе секреции молока (по Харрисону):

а — образование первичной оболочки; б — образование вторичной оболочки;
ЖГ — жировая глобула (MFG); ПО — первичная оболочка жирового шарика;
ФЦ — фрагмент цитоплазмы клетки; ПМ — плазматическая мембрана секреторной клетки, из которой строится вторичная оболочка жирового шарика

В оболочках шариков помимо фосфолипидов и структурных белков обнаружены холестерол, витамины (А, D, E), каротин, ферменты (ксантиноксидаза, 5'-нуклеотидаза, холинэстераза, щелочная фосфатаза, плазмин

и др.), металлы (медь, железо, кальций, калий и др.). Часть этих компонентов (стеролы, витамины, фермент ксантиноксидаза) сравнительно прочно встроена в оболочку. Другая часть компонентов, вероятно, адсорбирована наружной поверхностью оболочки после ее формирования, слабо связана с внутренним слоем и легко переходит в плазму при механической и тепловой обработке молока. В то же время оболочка может адсорбировать из молока плазменные белки (казеин, сывороточные белки).

Оболочки жировых шариков (ОЖШ) имеют отрицательный заряд (поэтому взаимно отталкиваются) и сильно гидратированы. Внешний слой оболочки представляет собой студенистое вещество, с помощью которого крупные жировые шарики могут слипаться и подниматься на поверхность сырого молока, образуя слой сливок.

Жировая дисперсия в молоке достаточно устойчива — низкотемпературное нагревание молока, быстрое охлаждение до низких температур, механическое воздействие насосов, мешалок практически не разрушают оболочки жировых шариков.

Однако в процессе транспортирования, охлаждения и хранения молока, интенсивного перекачивания насосами, сепарирования, высокотемпературной тепловой обработки (пастеризации, стерилизации, сгущения, сушки) оболочки изменяют свой состав и свойства и могут частично разрушаться. Это ведет к появлению дестабилизированного, то есть не защищенного оболочкой, свободного жира и образованию скоплений, комков жировых шариков. Свободный жир отрицательно влияет на качество продуктов, их вкус, консистенцию и стойкость при хранении.

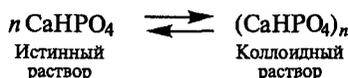
ОЖШ могут быть разрушены полностью лишь специальным механическим воздействием, применяемым, например, при получении сливочного масла, или при действии химических веществ (концентрированных кислот, щелочей).

Таким образом, устойчивость жировой дисперсии имеет важное значение при производстве ряда молочных продуктов (стерилизованного, сгущенного, сухого молока, продуктов детского питания, масла, сыра и др.).

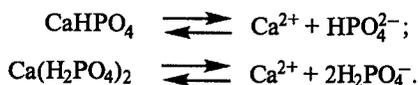
Соли кальция

Наибольший практический интерес представляют соли фосфорной кислоты. Они могут быть в виде гидрофосфата CaHPO_4 , дигидрофосфата $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, фосфата $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. До сих пор не выяснено, в какой форме находится в свежем молоке фосфат кальция: одни считают, что он содержится в форме CaHPO_4 , другие — что в форме $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ или в виде их смеси.

Известно, что часть фосфатов кальция представляет собой истинный раствор, другая часть — коллоидный; между ними устанавливается равновесие. Например:



Сдвиг солевого равновесия в ту или иную сторону зависит от рН молока, температуры и других факторов. Соотношение этих форм фосфата кальция играет важную роль в стабилизации коллоидных белковых частиц молока. Так, фосфат кальция в форме истинного раствора является источником образования ионов кальция, от количества которых зависят устойчивость казеиновых мицелл при тепловой обработке и скорость сычужной коагуляции:



Большая часть коллоидного фосфата кальция связана с казеинатом кальция и образует казеинаткальцийфосфатный комплекс. Увеличение в молоке количества коллоидного фосфата кальция (например, при пастеризации, стерилизации) может вызвать снижение термоустойчивости казеиновых мицелл.

Таким образом, между всеми формами солей кальция существует равновесие, которое обуславливает устойчивое состояние всей коллоидной системы молока. Нарушение этого равновесия вызывает свертывание молока при нагревании, а также снижение скорости сычужной коагуляции.

Контрольные вопросы и задания. 1. Какие белки молока синтезируются в секреторных клетках молочной железы? 2. Как происходит биосинтез молочного жира? 3. Назовите углеводные компоненты и ферменты, необходимые для синтеза лактозы. 4. Перечислите защитные вещества молока. 5. Каким образом формируются казеиновые субмицеллы и мицеллы? 6. Назовите факторы, обуславливающие устойчивость казеиновых мицелл в молоке. 7. Перечислите виды коагуляции казеина и области их применения. 8. Расскажите о строении оболочек жировых шариков. 9. Сравните рис. 26 и 28. Что общего имеется в построении внешней поверхности казеиновых мицелл и жировых шариков? 10. Что мы понимаем под солевым равновесием молока?

Глава 3

СОСТАВ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ ЦЕННОСТЬ МОЛОКА РАЗЛИЧНЫХ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ ЖИВОТНЫХ

Химический состав, свойства и энергетическая ценность молока млекопитающих зависят от вида животных, температуры окружающей среды и других факторов. В состав молока всех млекопитающих входят белки, жиры, лактоза и минеральные вещества, но их количественный и качественный состав различны.

Содержание белка и минеральных веществ в молоке различных животных колеблется в больших пределах. Оно выше в молоке тех животных, детеныши которых удваивают свою массу в более короткий срок. Например, теленок удваивает свою массу в среднем за 50 дней, а крольчонок — за 6. Соответственно, в молоке крольчих содержится в 5–7 раз больше белка и в 3–4 раза больше минеральных веществ, чем в коровьем.

Массовая доля жира в молоке различных млекопитающих определяется условиями окружающей среды. Так, молоко северного оленя содержит много жира, так как его детеныш после рождения нуждается в большом количестве тепла и т. д.

По количеству казеина и сывороточных белков молоко всех млекопитающих можно разделить на две группы: казеиновое и альбуминовое. В казеиновом молоке содержание казеина составляет не менее 75 % всех белков, в альбуминовом — не более 50–60 %. К первой группе относится молоко коровы, козы, овцы, верблюдицы, буйволицы, ко второй — кобылицы, ослицы, крольчихи, свиньи.

Для питания населения, наряду с коровьим молоком, используют молоко других сельскохозяйственных животных. На предприятиях молочной промышленности в основном перерабатывают коровье молоко и реже — молоко овечье, кобылье, козье и буйволиное. Состав и энергетическая ценность молока некоторых животных и для сравнения состав коровьего молока представлены в табл. 9 (состав женского молока дан в гл. 11).

Химический состав молока различных животных, %

Животное	Сухие вещества	Жир	Белки		Лактоза	Минеральные вещества	Энергетическая ценность 100 г молока, ккал
			Всего	В т. ч. казеин			
Корова	12,1	3,6	3,2	2,6	4,6	0,70	63
Коза	13,2	4,3	3,6	3,0	4,5	0,85	70
Овца	18,4	6,7	5,9	4,8	4,8	0,96	102
Буйволица	17,4	7,7	4,3	3,6	4,6	0,80	104
Самка зебу	16,6	7,7	4,5	3,2	3,6	0,80	101
Самка северного оленя	36,7	22,5	10,3	8,7	2,5	1,40	253
Верблюдица (двугорбая)	15,0	5,4	3,8	2,9	5,1	0,70	82
Кобыла	10,7	1,8	2,1	1,2	6,4	0,40	47
Ослица	9,9	1,4	1,9	0,7	6,2	0,45	44
Крольчиха	30,5	10,5	15,5	9,0	2,0	2,50	164

Молоко козье по химическому составу и свойствам сходно с коровьим и отличается лишь более высоким количеством белка, жира и кальция, содержит мало каротина, поэтому имеет более бледную окраску. Жировые шарики козьего молока мельче жировых шариков коровьего, что способствует лучшему усвоению их организмом человека. Козье молоко богато витаминами С, А и ниацином. Его используют для детского питания и в смеси с овечьим молоком для приготовления брынзы и некоторых сыров.

Молоко овечье, по сравнению с коровьим, содержит почти в 1,5 раза больше сухих веществ, характеризуется высоким содержанием жира, белков и минеральных веществ (кальция и фосфора). Имеет высокую кислотность (20–25°Т), плотность (1034–1040 кг/м³) вязкость и энергетическую ценность. Богато витаминами А, В₁, В₂ и С. Вследствие большой буферной емкости свертывается при более высокой кислотности (120–140 °Т), чем коровье молоко. Медленнее свертывается сычужным ферментом. Масло из овечьего молока имеет мажущую консистенцию и салитый привкус. Овечье молоко в основном используют для приготовления брынзы и других рассольных сыров.

Молоко буйволиное отличается от молока коровы очень высоким содержанием сухих веществ и жира. Так, количество сухих веществ в нем может достигать 20 %, жира — 10 % и выше. Жировые шарики и казеиновые

мицеллы более крупные, чем в коровьем молоке. Буйволиное молоко имеет высокую энергетическую ценность. Оно богато витаминами А и С, железом, кальцием, фосфором. Его используют для приготовления сливочного масла, рассольных сыров и кисломолочных продуктов (мацуна, сметаны и др.).

Молоко кобылье представляет собой белую с голубым оттенком жидкость немного терпкого вкуса. Химический состав молока кобылы значительно отличается от химического состава молока коровы и других сельскохозяйственных животных. В нем содержится в 2 раза меньше белков и жира, почти в 1,5 раза больше молочного сахара, чем в коровьем молоке. Оно относится к так называемому альбуминовому молоку. На долю казеина в нем приходится 55—60 % общего количества белков. Поэтому при свертывании кобыльего молока не образуется полного сгустка, казеин выпадает в виде нежных мелких хлопьев. Белки молока хорошо усваиваются и имеют высокую биологическую ценность.

Жировые шарики кобыльего молока более мелкие и легче перевариваются, чем жировые шарики коровьего. Жир молока легкоплавкий (температура плавления 21—23 °С), содержит большое количество полиненасыщенных жирных кислот. Молоко богато лизоцимом и витаминами С (240—330 мг в 1 кг), В₁ и др. Кислотность молока низкая — около 6 °Т.

Кобылье молоко используют для приготовления кумыса, обладающего лечебными свойствами.

- Контрольные вопросы.** 1. Чем отличается казеиновое молоко от альбуминового?
2. Почему нерационально использовать козье молоко для производства масла, а кобылье — на выработку творога или сыра?

Глава 4

ОРГАНОЛЕПТИЧЕСКИЕ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОЛОКА

Свежее натуральное молоко, полученное от здоровых животных, характеризуется определенными органолептическими, физико-химическими (кислотность, плотность, электропроводность и др.) и технологическими (термоустойчивость, сычужная свертываемость) свойствами. Однако они могут резко меняться под влиянием различных факторов (стадия лактации, болезни животных и др.), а также при фальсификации молока. Поэтому их определение позволяет оценить натуральность, качество и пригодность молока к переработке в те или иные молочные продукты.

ОРГАНОЛЕПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Свежее сырое молоко характеризуется определенными органолептическими, или сенсорными (от лат. *sensus* — чувство, ощущение), свойствами — внешним видом, консистенцией, цветом, запахом и вкусом. Согласно требованиям ГОСТ, заготавливаемое молоко должно быть однородной жидкостью без осадка и хлопьев, белого или светло-кремового цвета, без посторонних, несвойственных ему запахов и привкусов.

Непрозрачность и белый цвет молока обуславливают коллоидные частицы белка и жировые шарики, рассеивающие свет, желтоватый оттенок — растворенный в жире каротин. Приятный, едва уловимый запах молока зависит от наличия в нем летучих соединений — диметилсульфида, ацетона, диацетила, ацетальдегида, низкомолекулярных жирных кислот и др. Слабовыраженный сладковатый, присущий только молоку, вкус определяют основные компоненты молока: жир придает ему некоторую нежность, лактоза — сладость, белки и соли — полноту вкуса.

На вкус и запах сырого молока влияют многочисленные факторы — состояние здоровья животных, стадия лактации, рационы кормления, продолжительность и условия хранения молока и т. д. Резкие изменения содержания вкусовых и летучих компонентов молока приводят

к возникновению различных пороков вкуса и запаха — кормовой, горький, прогорклый, окисленный привкус и др. (см. главы 5 и 6).

Правильно осуществленный контроль вкуса и запаха заготавливаемого молока имеет большое практическое значение, так как позволяет предотвратить многие пороки вкуса и запаха вырабатываемых молочных продуктов. Учеными разработаны метод и 5-балльная шкала оценки заготавливаемого молока (см. Практикум).

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Свойства молока как единой физико-химической системы обуславливаются свойствами компонентов, содержащихся в нем. Следовательно, любые изменения в содержании и состоянии составных частей молока должны сопровождаться изменениями его физико-химических свойств.

Составные части молока по-разному влияют на физико-химические свойства молока. Так, от количества белков в большой степени зависят вязкость и кислотность молока, но почти не зависит его электропроводность. Минеральные вещества молока сильно влияют на его кислотность, электропроводность, но не изменяют вязкости и т. д.

Кислотность

Кислотность молока обуславливается, главным образом, наличием в нем кислых солей и белков. Ее выражают в показателях титруемой и активной кислотности (табл. 10).

Таблица 10

Физико-химические свойства молока

Показатель	Усредненное значение	Предел колебаний
Кислотность:		
титруемая, °Т	17,0*	12–26
активная, рН	6,6	6,55–7,20
Плотность, кг/м ³	1027*	1024–1040
Вязкость, Па·с	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3} \dots 2,2 \cdot 10^{-3}$
Осмотическое давление, МПа	0,66	0,64–0,70
Температура замерзания, °С	–0,540*	–0,505...–0,575
Удельная электропроводность, См/м	$46 \cdot 10^{-2}$	$40 \cdot 10^{-2} \dots 82 \cdot 10^{-2}$

* Для молока высшего и первого сортов его показатели по ГОСТ Р 52054-2003 должны быть следующими: кислотность — 16,0–18,0 °Т; плотность — не менее 1027–1028 кг/м³; температура замерзания — не выше –0,520 °С.

Титруемая кислотность. Титруемую кислотность выражают в условных единицах — градусах Тернера ($^{\circ}\text{T}$). Под *градусами Тернера* понимают количество кубических сантиметров раствора гидроксида натрия с концентрацией 0,1 N которое расходуется на нейтрализацию (титрование) 100 см³ молока, разбавленного вдвое водой. Кислотность свежeweыдоенного молока в среднем составляет 16—18 $^{\circ}\text{T}$. Титруемая кислотность молока обусловлена наличием некоторых анионов фосфорной и лимонной кислот (H_2PO_4^- , H_2Cit^- и др.), белков (казеин и сывороточные белки) и диоксида углерода, находящегося в растворенном состоянии ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$). Белки дают 4—5 $^{\circ}\text{T}$, дигидрофосфаты и дигидроцитраты — около 11 $^{\circ}\text{T}$, CO_2 и другие составные части молока — 1—2 $^{\circ}\text{T}$.

Кислотность молока у отдельных животных может изменяться в довольно широких пределах. Она зависит от рационов кормления, породы, возраста, индивидуальных особенностей животного и т. д. Особенно сильно меняется кислотность молока в течение лактационного периода и при заболеваниях животных (см. гл. 5). В первые дни после отела кислотность молока (молозива) очень высока за счет большого содержания белков и солей. Затем, по мере установления нормального химического состава молока, кислотность снижается. Стародойное молоко имеет низкую кислотность. При субклинических формах мастита титруемая кислотность молока также уменьшается.

Титруемая кислотность молока в большой степени зависит от рационов кормления. Иногда наблюдается повышение кислотности молока, полученного от отдельных животных и даже целого стада, до 20—26 $^{\circ}\text{T}$. Как правило, это обусловлено недостаточным количеством солей кальция в кормах. Такие случаи наблюдаются, когда скот пасется на выпасах с кислыми травами или при скармливании животным больших количеств барды, кукурузного силоса, свекловичного жома. Повышение кислотности молока является следствием нарушения минерального обмена в организме животных (с увеличением количества кислых дигидрофосфатов).

Реже бывают случаи понижения кислотности молока (ниже 16 $^{\circ}\text{T}$), вызванного нарушением кормления животных (при использовании значительных количеств азотных добавок).

Свежее натуральное молоко с повышенной естественной кислотностью (от 19 до 21 $^{\circ}\text{T}$) пригодно для производства кисломолочных продуктов и сыра (оно подлежит приемке вторым сортом на основании стойловой пробы).

При хранении сырого молока кислотность повышается по мере развития в нем микроорганизмов, сбраживающих молочный сахар с образованием молочной кислоты. Повышение кислотности вызывает нежелательные изменения свойств молока, например снижение устойчивости

белков при нагревании. Поэтому титруемая кислотность — это критерий оценки качества заготавливаемого молока.

Активная кислотность. Активная кислотность выражается концентрацией водородных ионов, или водородным показателем (рН). *Водородный показатель* — отрицательный десятичный логарифм концентрации ионов водорода, находящихся в растворе:

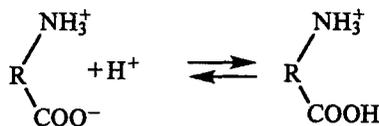
$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+].$$

Например, если концентрация ионов водорода в растворе 10^{-5} N, то рН равен 5. Значению рН, равному 7, соответствует нейтральная реакция раствора, $\text{pH} < 7$ — кислая и $\text{pH} > 7$ — щелочная реакция.

Водородный показатель свежего молока, определяемый потенциометрическим методом с использованием рН-метров, колеблется в пределах 6,55—6,75. Активная кислотность не совпадает с титруемой. При хранении сырого молока титруемая кислотность изменяется значительно быстрее, чем активная.

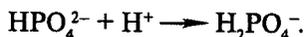
Титруемая кислотность, °Т	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26
Водородный показатель (рН)	6,73	6,69	6,64	6,58	6,52	6,46	6,41	6,36	6,31	6,26	6,21

Несовпадение активной и титруемой кислотности объясняется *буферностью* молока, которая обусловлена содержанием в нем белков и смеси фосфатов и цитратов. Буферные свойства белков молока объясняются наличием аминных и карбоксильных групп. Карбоксильные группы вступают в реакцию с образующейся молочной кислотой:



Кислотная диссоциация белков незначительна, поэтому активная кислотность остается почти прежней, а титруемая повышается.

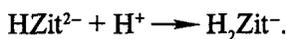
Буферные свойства фосфатов проявляются во взаимном переходе гидрофосфатов в дигидрофосфаты и обратно. При образовании кислоты часть гидрофосфатов переходит в более кислые дигидрофосфаты:



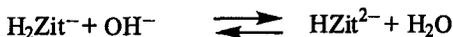
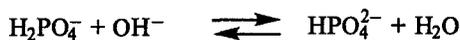
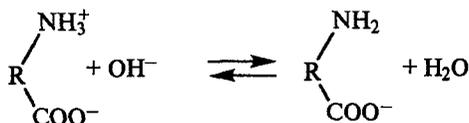
Так как анион H_2PO_4^- слабо диссоциирует на H^+ и HPO_4^{2-} , то рН молока почти не изменяется, а титруемая кислотность возрастает. Это объясняется тем, что при определении активной кислотности учитывают только ионы водорода, находящиеся в растворе. При определении титруемой кислот-

ности в реакцию со щелочью вступают не только свободные H^+ -ионы, но и связанные.

Цитраты ведут себя аналогично фосфатам:



При добавлении к молоку щелочи белки и соли реагируют следующим образом:



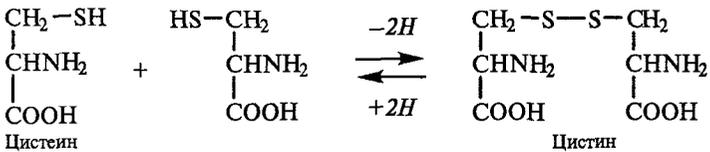
При добавлении к молоку кислоты или щелочи pH молока изменяется в том случае, если будет превышена буферная емкость системы. Следовательно, чем больше в молоке содержится буферных веществ, тем больше потребуется кислоты или щелочи для изменения его pH. Количество кислоты или щелочи, которое необходимо добавить к 100 см^3 молока, чтобы изменить pH на единицу, называется *буферной емкостью* молока.

Буферность биологических жидкостей имеет большое значение для живого организма, так как это своего рода защита организма от возможного резкого изменения pH, которое может неблагоприятно (или губительно) повлиять на него. Буферные свойства составных частей молока играют большую роль в жизнедеятельности организмов при изготовлении кисломолочных продуктов и сыра. Так, pH кефира при титруемой кислотности 80°T имеет величину равную 4,76. Аналогично в сыре при высокой титруемой кислотности pH составляет лишь 5,3—5,5, что объясняется буферными свойствами белков сырной массы. При такой активной кислотности в сыре и кисломолочных продуктах возможно развитие молочнокислых бактерий.

Окислительно-восстановительный потенциал

Окислительно-восстановительный потенциал молока характеризует способность его составных частей отдавать или присоединять электроны (атомы водорода). Соединения, теряющие электроны (доноры электронов), являются восстановителями, а приобретающие их (акцепторы электронов) — окислителями.

Молоко содержит ряд химических соединений, способных легко окисляться и восстанавливаться. Окислительно-восстановительную систему молока образуют аскорбиновая кислота, токоферолы, рибофлавин, цистеин, оксидоредуктазы, кислород и другие легко восстанавливающиеся и окисляющиеся вещества. Например, содержащаяся в молоке аскорбиновая кислота окисляется при потере двух атомов водорода в дегидроаскорбиновую кислоту, последняя легко восстанавливается в аскорбиновую. Аминокислота цистеин, входящая в состав белков молока, окисляется в цистин, который может вновь восстанавливаться в цистеин:



Окислительно-восстановительный потенциал (редокспотенциал) определяют обычными потенциометрическими методами. *Редокспотенциал* — ЭДС, возникающая между платиновым электродом, опущенным в молоко, и нормальным водородным электродом. Окислительно-восстановительный потенциал обозначают E и выражают в вольтах и милливольтях. E свежего молока равен 0,25—0,35 В (250—350 мВ).

Изменение в молоке соотношения восстановителей и окислителей (при тепловой обработке, развитии микроорганизмов и т. д.) вызывает изменение окислительно-восстановительного потенциала.

На снижении окислительно-восстановительного потенциала молока под влиянием продуктов жизнедеятельности микроорганизмов основана *редуктазная проба*. При определенном значении E индикаторы (метиленовый голубой или резазурин), внесенные в молоко, восстанавливаются, обесцвечиваясь или изменяя окраску. Чем больше бактерий содержится в исследуемом молоке, тем быстрее уменьшается окислительно-восстановительный потенциал и быстрее восстанавливаются добавленные реактивы. Резазурин, по сравнению с метиленовым голубым, восстанавливается и изменяет цвет при более высоком окислительно-восстановительном потенциале, поэтому редуктазная проба с резазурином менее продолжительна (1 ч вместо 5,5 ч с метиленовым голубым) и позволяет учитывать в молоке микроорганизмы со слабыми восстановительными свойствами, а также лейкоциты.

От окислительно-восстановительного потенциала зависят развитие в молоке, заквасках, сырной массе молочнокислых бактерий и протекание биохимических процессов (распад белков, аминокислот, жира, накопление ароматического вещества диацетила и др.).

Возникновение в молоке и молочных продуктах (масло и др.) таких пороков, как окисленный, металлический и салистый привкусы, обусловлено повышением окислительно-восстановительного потенциала среды, способствующего окислительной порче жира. Резко повышают окислительно-восстановительный потенциал, то есть придают среде окислительные свойства, металлы (Cu, Fe). Сульфгидрильные группы, наоборот, снижают окислительно-восстановительный потенциал и предотвращают появление в продуктах пороков, связанных с окислением молочного жира.

Плотность

Плотность молока — это масса молока при 20 °С, заключенная в единице объема (кг/м³). Ее определяют ареометрическим методом.

Плотность молока зависит от температуры и содержания в нем составных частей, которые имеют следующую плотность (кг/м³): молочный жир — 922, белки — 1391, молочный сахар — 1610, соли — 2857.

Так как химический состав молока непостоянен, то и плотность его колеблется в довольно широких пределах — от 1026 до 1032 кг/м³.

Плотность молока, определенная сразу же после доения, ниже плотности, измеренной через несколько часов, на 0,8–1,5 кг/м³. Это объясняется стабилизацией структуры молока (переходом жира из жидкого в твердое состояние, улетучиванием части воздуха и т. д.). Поэтому ее следует контролировать через 2 ч после дойки.

Плотность молока изменяется в течение лактационного периода и под влиянием различных факторов (болезней, породы животного и др.). В первые дни после отела молоко (молозиво) характеризуется высоким содержанием белков, вследствие чего плотность его достигает 1040 кг/м³. Плотность молока, полученного от больных животных, ниже, чем плотность молока здоровых животных. Это объясняется значительными изменениями составных частей молока.

По плотности молока судят о его натуральности. При добавлении к молоку воды плотность его уменьшается (10 % добавленной воды снижает плотность в среднем на 3 кг/м³). Поднятие сливок или разбавление обезжиренным молоком (плотность которого составляет 1033–1035 кг/м³) вызывает повышение плотности.

Вязкость и поверхностное натяжение

Под *вязкостью*, или *внутренним трением*, понимают свойство жидкости оказывать сопротивление при перемещении одной части ее относительно другой.

За единицу измерения вязкости в Международной системе единиц (СИ) принята паскаль-секунда (Па · с). Измеряют вязкость с помощью специальных приборов — *вискозиметров* (рис. 29).

В среднем вязкость молока при 20 °С равна $1,8 \cdot 10^{-3}$ Па · с с колебаниями от $1,3 \cdot 10^{-3}$ до $2,2 \cdot 10^{-3}$ Па · с. Вязкость молока зависит от содержания белков, жира и их агрегатного состояния. В результате охлаждения, хранения, перекачивания, гомогенизации и тепловой обработки вязкость молока изменяется (см. гл. 6).

Поверхностное натяжение молока на границе соприкосновения с воздухом, как и всякой другой жидкости, является следствием существования внутреннего давления — силы, втягивающей молекулы внутрь жидкости и направленной перпендикулярно поверхности. Создание внутреннего давления объясняется тем, что молекулы поверхностного слоя



Рис. 29. Вискозиметр Оствальда

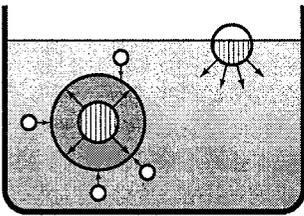


Рис. 30. Схема для объяснения возникновения поверхностного натяжения

жидкости, в отличие от молекул внутренней части, неодинаково притягиваются жидкостью и воздухом (рис. 30). Поэтому поверхностный слой жидкости стремится сократиться — он находится как бы в состоянии натяжения, напоминающем состояние растянутой упругой пленки. Таким образом, поверхностное натяжение можно выразить как силу, действующую на единицу длины границы раздела. Единица измерения поверхностного натяжения — ньютон

на метр (Н/м). Для определения поверхностного натяжения применяют метод счета капель в сталагмометрах (рис. 31).

Поверхностное натяжение воды при 20 °С, в среднем, равно $72,7 \cdot 10^{-3}$ Н/м, молока — около $44 \cdot 10^{-3}$ Н/м. Более низкое поверхностное натяжение молока, по сравнению с поверхностным натяжением воды, объясняется наличием в молоке веществ, снижающих поверхностное натяжение, — *поверхностно-активных веществ (ПАВ)*. К ним относятся белки плазмы молока, белки оболочек жировых шариков, фосфолипиды, жирные кислоты.

Поверхностное натяжение молока непостоянно и зависит от температуры, химического состава, режима технологической обработки, продолжительности хранения молока, содержания в нем кислорода, состояния белков, молочного



Рис. 31. Сталагмометр

жира, активности липазы и других факторов. Например, поверхностное натяжение понижается с увеличением температуры молока и при его прогоркании. Образующиеся при липолизе ПАВ ди- и моноглицериды и жирные кислоты уменьшают поверхностное натяжение.

В прямой зависимости от величины поверхностного натяжения находится *пенообразование* молока. Все факторы, понижающие поверхностное натяжение, уменьшают пенообразование, и наоборот. Поверхностное натяжение и связанное с ним пенообразование имеют большое значение для процессов переработки молока. Пенообразование при сгущении молока, маслообразовании, фризеровании и других технологических операциях влияет на качество получаемых продуктов.

Осмотическое давление и температура замерзания

Если разделить раствор и растворитель при помощи полупроницаемой перегородки (мембраны), пропускающей свободно молекулы растворителя и задерживающей молекулы растворенного вещества, то наблюдается самопроизвольное перемещение молекул растворителя в раствор. Односторонняя диффузия растворителя в раствор называется *осмосом*, а сила, обуславливающая осмос, отнесенная к единице поверхности мембраны, — *осмотическим давлением*. Осмотическое давление играет большую роль в процессах жизнедеятельности животных, растений и микроорганизмов (питание, обмен веществ и т. д.).

Осмотическое давление молока нормального химического состава — величина сравнительно постоянная и в среднем равна 0,66 МПа¹. Оно обуславливается, в основном, высокодисперсными веществами — молочным сахаром и солями (хлоридами и фосфатами натрия и калия). Белки незначительно влияют на осмотическое давление молока, жир вообще не влияет.

Осмотическое давление обычно рассчитывают по температуре замерзания молока, так как между ними имеется определенная связь. Температура замерзания молока в среднем равна $-0,540\text{ }^{\circ}\text{C}$ (с колебаниями от $-0,505$ до $-0,575\text{ }^{\circ}\text{C}$).

По законам Рауля и Вант-Гоффа молярный раствор (1 моль вещества в 1 л раствора) при $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ обладает осмотическим давлением, равным 2,269 МПа. Температура замерзания такого раствора снижается, по сравнению с водой, на $1,86\text{ }^{\circ}\text{C}$. Следовательно, при температуре замерзания молока $-0,540\text{ }^{\circ}\text{C}$ его осмотическое давление составит:

$$x = \frac{2,269 \cdot 0,540}{1,86} = 0,66 \text{ МПа.}$$

¹ В Международной системе единиц (СИ) за единицу давления принят Паскаль (Па); МПа — мегапаскаль, 1 МПа = $1 \cdot 10^6$ Па.

Температура замерзания молока, как и осмотическое давление, — величина довольно постоянная. Она изменяется при разбавлении молока водой, добавлении к нему соды, повышении кислотности, изменении химического состава молока при заболевании животного.

При разбавлении молока водой температура замерзания повышается, поэтому по температуре замерзания определяют натуральность молока (криоскопический метод).

Электропроводность

Электропроводность — величина, обратная электрическому сопротивлению¹. Она характеризует способность вещества или раствора проводить электричество.

Электропроводность раствора зависит от количества ионов и коллоидных частиц, их заряда и скорости перемещения. Молоко — плохой проводник электричества. Его электропроводность обусловлена, главным образом, ионами Cl^- , Na^+ , K^+ , H^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} и др. Казеин, сывороточные белки и жировые шарики, хотя и имеют на поверхности электрический заряд, но в силу больших размеров передвигаются медленно, повышают внутреннее трение растворов и практически уменьшают электропроводность.

Удельная электропроводность молока, в среднем, составляет $46 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$ с колебаниями от $40 \cdot 10^{-2}$ до $60 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$. Электропроводность молока зависит от ряда факторов — лактационного периода, породы, состояния здоровья животного и др. Так, молоко, полученное от больных животных, особенно при заболевании маститом, имеет повышенную электропроводность ($1,3 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$). Электропроводность снижается при разбавлении молока водой и увеличивается при нарастании кислотности молока.

Теплофизические характеристики

При расчетах теплообменных аппаратов, затрат теплоты (холода) на нагревание (охлаждение) молока и молочных продуктов необходимо знать их теплофизические характеристики. К ним относятся удельная теплоемкость, теплопроводность и температуропроводность, которые связаны между собой соотношением

$$a = \frac{\lambda}{c\rho},$$

где a — коэффициент температуропроводности, $\text{м}^2/\text{с}$; λ — теплопроводность, $\text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$; c — удельная теплоемкость, $\text{Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$; ρ — плотность продукта, $\text{кг}/\text{м}^3$.

¹ Единицей измерения удельной электропроводности в СИ принят сименс на метр ($\text{См} \cdot \text{м}^{-1}$).

Теплофизические свойства молока и молочных продуктов зависят от содержания сухих веществ, влаги, жира, температуры, кислотности, дисперсности жира и т. д.

Удельная теплоемкость определяется количеством теплоты (в джоулях), необходимой для нагревания единицы массы вещества на один градус температуры, и выражается в джоулях на килограмм-кельвин [Дж/(кг · К)].

Удельная теплоемкость молока с увеличением температуры изменяется незначительно, поэтому в интервале температур 0–70 °С ее можно практически принять за постоянную величину, равную 3900 Дж/(кг · К).

Теплопроводность характеризует свойство продукта передавать тепло. Под теплопроводностью понимают количество теплоты, переносимой через единицу поверхности в единицу времени при температурном градиенте, равном единице. За единицу измерения теплопроводности принят ватт на метр-кельвин [Вт/(м · К)].

Теплопроводность молока увеличивается с повышением температуры и незначительно уменьшается с увеличением содержания в нем жира. Ее среднее значение при 20 °С составляет около 0,5 Вт/(м · К).

Коэффициент температуропроводности определяет скорость прогрева или охлаждения (выравнивания) температуры продукта. Ее измеряют в метрах квадратных в секунду (м²/с). Температуропроводность зависит от температуры, влажности, плотности, жирности и других свойств пищевых продуктов.

Температуропроводность молока при 20 °С в среднем составляет $13 \cdot 10^{-8}$ м²/с.

Показатель преломления

Показатель преломления молока при 20 °С колеблется от 1,344 до 1,348. Его определяют с помощью специальных приборов — рефрактометров (ИРФ-464, ИРФ-454, РЛ-2 и др.).

При прохождении луча света из среды с меньшей плотностью в среду с большей плотностью происходит его отклонение от прямолинейного пути на определенный угол. Преломляющую способность вещества выражают коэффициентом преломления либо числом рефракции. Показатель преломления молока складывается из показателя преломления воды (1,3330) и составных частей молока — белков, молочного сахара, солей. Поэтому по разности между показателями преломления исследуемого молока и его безбелковой сыворотки (после осаждения белков раствором хлорида кальция) можно определить содержание в молоке белков и лактозы, а по разности между показателями преломления молока и дистиллированной воды — содержание СОМО.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

К основным технологическим свойствам молока относят термоустойчивость и сычужную свертываемость.

Молоко, полученное от здоровых животных, обладает *термоустойчивостью* (термостабильностью) — способностью при высоких температурах сохранять первоначальные свойства. Оно обладает стойкостью при нагревании до 100 °С в течение нескольких десятков минут. При более высоких температурах и продолжительной выдержке его белки могут коагулировать. Продолжительность нагревания при 130 °С до коагуляции белков в различных образцах молока колеблется от 2 до 60 мин и выше.

Видимая коагуляция белков молока наблюдается только при осаждении казеина. Таким образом, термоустойчивость молока зависит в основном от устойчивости казеиновых мицелл. Основными факторами устойчивости белковых молекул в растворе, как известно, являются величина поверхностного заряда и степень гидрофильности частиц. Следовательно, факторы, уменьшающие отрицательный заряд казеиновых мицелл и степень их гидратации, будут снижать термоустойчивость молока. К ним относятся изменения химического состава молока, в первую очередь белково-солевого состава, и рН молока. Стойкость казеина в основном зависит от содержания ионов кальция и магния, точнее, от отношения суммы катионов кальция и магния к сумме анионов фосфатов и цитратов.

Установлено, что казеинаткальцийфосфатный комплекс устойчив к воздействию высоких температур только при определенном содержании кальция. При повышении количества ионов кальция в молоке происходит их присоединение к казеиновому комплексу. В результате уменьшается отрицательный заряд казеиновых частиц. Они соединяются в крупные агрегаты и коагулируют при нагревании.

Свежее молоко кислотностью 18 °Т (рН 6,6—6,7) выдерживает высокотемпературную обработку без явных признаков коагуляции казеина. Между активной кислотностью свежего молока и его термоустойчивостью нет прямой зависимости. Правда, максимум термоустойчивости молока наблюдается при рН 6,7. Повышение кислотности молока в результате молочнокислого брожения значительно влияет на термоустойчивость. Образование молочной кислоты вызывает снижение отрицательного заряда белковых частиц и нарушение баланса между солями кальция — часть коллоидных солей кальция переходит в ионно-молекулярное состояние. Увеличение количества ионов кальция в молоке при повышенной кислотности приводит к агрегации казеиновых частиц, которые легко коагулируют при нагревании.

Таким образом, основными причинами низкой термоустойчивости молока являются повышенная кислотность и нарушенный солевой и белковый состав. Колебания состава молока зависят от времени года, стадии лактации, болезней, породы, индивидуальных особенностей животных, рационов кормления. Все эти факторы в совокупности определяют степень тепловой стабильности коллоидной системы молока.

Термоустойчивость молока необходимо контролировать при производстве стерилизованного молока, молочных консервов, продуктов детского питания и др. В настоящее время для определения термоустойчивости молока в заводских лабораториях проводят алкогольную пробу.

Термоустойчивость заготавливаемого в РФ молока довольно низкая — алкогольную пробу с 75%-ным этанолом выдерживает в среднем около 42 % молока.

Под *сычужной свертываемостью* молока (или его сыропригодностью) понимают способность его белков коагулировать под действием внесенного сычужного фермента с образованием относительно плотного сгустка. Продолжительность сычужной свертываемости заготавливаемого молока колеблется в широких пределах. Так, при стандартных условиях проведения сычужной пробы продолжительность свертывания может составлять 15—35 мин. Иногда молоко очень медленно свертывается под действием сычужного фермента (в течение 40—60 мин) или вовсе не свертывается. Такое молоко называют *сычужно-вялым*.

Способность молока к сычужной свертываемости определяется, в первую очередь, содержанием в нем казеина (при этом весьма важен генотип к-казеина), а также количеством солей кальция (ионов кальция) — чем оно больше, тем выше скорость свертывания молока и плотность образующихся белковых сгустков, и наоборот. Данные показатели химического состава молока учитывают при оценке его сыропригодности. Другие факторы, влияющие на продолжительность сычужного свертывания (кислотность молока, активность сычужного фермента и др.), рассматриваются в главе 8.

Причины плохой свертываемости молока, которую не всегда удается исправить путем добавления хлорида кальция, до сих пор не выяснены. По-видимому, происходят глубокие изменения компонентов молока, главным образом состава и структуры белков и солей, вследствие несоблюдения рационов кормления животных, а также их заболевания и нарушения правил получения и хранения молока. Использование сычужно-вялого молока при выработке сыра и творога приводит к образованию непрочного сгустка, имеющего низкие структурно-механические и синергетические свойства, а готовые продукты характеризуются невысоким качеством.

Контрольные вопросы и задания. 1. Какие физико-химические свойства молока контролируют на молочных заводах? 2. Каким образом переводят показания рН-метра в градусы титруемой кислотности? 3. Можно ли точно определить количество добавленной к молоку воды по его плотности? 4. Назовите приборы, используемые для определения точки замерзания молока? 5. Можно ли контролировать электропроводность для выявления маститного молока? 6. Почему целесообразно контролировать органолептические свойства молока по 5-балльной шкале оценки? 7. Назовите основные технологические свойства молока. При выработке каких молочных продуктов надо их контролировать?

Глава 5

ИЗМЕНЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И СВОЙСТВ МОЛОКА ПОД ВЛИЯНИЕМ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ

Химический состав, физико-химические, органолептические и технологические свойства молока зависят от многочисленных факторов, среди которых особое место занимают зоотехнические факторы — стадия лактации, порода, состояние здоровья животных и т. д. В некоторых случаях изменение состава и свойств молока вызывают различные виды фальсификации — разбавление молока водой, добавление соды и др. Все перечисленные факторы могут привести к столь значительным изменениям молока, что оно становится непригодным для переработки на молочные продукты.

ЗООТЕХНИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Стадия лактации

Продолжительность лактационного периода у коров в среднем составляет 305 дней. В свою очередь, его можно разделить на три периода: молозивный (продолжается 7–10, а иногда 15 дней после отела), период выделения нормального молока (285–277 дней) и период получения стародойного молока (7–15 дней перед запуском коровы).

Молоко, полученное в первые дни после отела, называется *молозивом* или *колострумом*. Оно значительно отличается от нормального молока по органолептическим, физико-химическим свойствам, химическому составу и пригодностью к технологической переработке. Молозиво имеет желто-бурый цвет, солоноватый вкус, специфический запах, густую вязкую консистенцию. По данным Г. С. Инихова, оно содержит больше сывороточных белков, жира, минеральных веществ, меньше лактозы (табл. 11), чем нормальное молоко. В нем содержится больше каротина, витаминов (А, D, E, С, В₁₂ и др.), ферментов (каталазы, лактопероксидазы), а также иммуноглобулинов, лактоферрина, лизоцима, факторов роста, нуклеотидов и лейкоцитов, предохраняющих теленка

Таблица 11

Показатели молока разных удоев

Удой после отела	Массовая доля, %						Кислотность, °Т	Плотность, кг/м ³
	белков			лактозы	жира	минеральных веществ		
	Всего	В том числе						
казеина		сывороточных белков						
1-й	14,92	5,13	8,32	4,00	6,25	1,01	53,3	1039,7
2-й	9,90	4,10	4,75	4,29	5,68	0,96	41,6	1038,7
3-й	6,64	3,44	2,33	4,51	5,48	0,83	41,6	1038,4
4-й	5,85	3,47	1,73	4,75	5,16	0,87	36,9	1036,0
5-й	4,96	3,07	0,79	4,67	4,91	0,82	32,0	1036,9
10-й	4,54	3,19	0,63	4,80	4,66	0,80	27,9	1033,5
20-й	4,02	2,97	0,55	4,73	4,24	0,71	22,4	1032,2
30-й	3,55	2,47	0,46	4,62	3,87	0,77	19,5	1029,8

от заболеваний¹. В связи с высоким содержанием белков и солей кислотность молока достигает 40 °Т и выше. Вследствие наличия в нем большого количества глобулинов и альбуминов оно легко свертывается при нагревании. Через 6–10 дней после отела молоко приобретает нормальные свойства.

Молозиво непригодно для производства молочных продуктов, так как оно свертывается при нагревании, плохо коагулирует под действием сычужного фермента, имеет измененный состав жира, мелкие жировые шарики, солоноватый привкус. Продукты, приготовленные из молока с примесью молозива, быстро портятся и имеют неприятный вкус.

Молоко, полученное в первые 7 дней после отела, не подлежит сдаче на молочные заводы.

Дальнейшие изменения химического состава в течение лактационного периода (при полноценном кормлении и нормальных условиях содержания) незначительны.

Минимальное содержание жира и белков в молоке чаще всего наблюдается во втором месяце лактации, который характеризуется максимальным удоем. После четырех-пяти месяцев лактации содержание этих компонентов в молоке при снижающихся удоях равномерно возрастает. Количество молочного сахара и минеральных веществ в течение лактации практически не изменяется. Кислотность молока в последние месяцы лактации, по сравнению с первым, уменьшается на 2–3 °Т.

Состав молока, его физико-химические и технологические свойства перед запуском коровы могут резко изменяться. В стародойном молоке

¹ Сейчас ведутся разработки по получению из молозива лечебных препаратов для детей, больных и пожилых людей («Иммулак» и др.).

повышается содержание жира, белков, ферментов, минеральных веществ, уменьшается содержание молочного сахара, кислотность снижается до 15–16 °Т, а иногда до 6–12 °Т. Вкус стародойного молока из-за повышенного количества свободных жирных кислот, образующихся при действии на жир липазы, и хлоридов становится горьковато-солонатым. В нем плохо развиваются молочнокислые бактерии. Молоко плохо свертывается сычужным ферментом, имеет мелкие жировые шарики и казеиновые мицеллы. Стародойное молоко нельзя перерабатывать. Молоко в последние 7 дней лактации не подлежит сдаче на молочный завод. Его, как и молозиво, используют для выпойки телят, поросят.

Порода скота

Коровы разных пород имеют неодинаковую продуктивность и состав молока.

Высокая жирность молока у коров красной горбатовской, тагильской, черно-пестрой пород, низкая — у коров холмогорской породы. Максимальное содержание белков (3,2–3,5 %) характерно для молока коров джерсейской, красной горбатовской, ярославской, симментальской пород, среднее (3,1–3,2 %) — для молока коров красной степной, швицкой и бестужевской пород, и минимальное (2,9–3,1 %) — для молока коров черно-пестрой породы.

Заметно различаются породы скота и по соотношению жира и белка в молоке, которое выражается в количестве граммов белка, приходящемся на 100 г жира. Этот показатель имеет важное значение при выработке белковых продуктов (определяет выход готового продукта).

Технологические свойства молока различных пород скота неодинаковы. Например, молоко коров симментальской, костромской, швицкой пород содержит больше кальция и быстрее свертывается сычужным ферментом, чем молоко коров черно-пестрой и красной степной пород, которое характеризуется мелкими мицеллами казеина и высокой термостойкостью. Жировые шарики крупнее в молоке коров красной горбатовской, ярославской, черно-пестрой пород и мельче в молоке коров красной степной.

Состояние здоровья животных

Состояние здоровья животных значительно влияет на продуктивность и качество молока. При заболевании животных (туберкулезом, ящуром, лейкозом, маститом и др.) могут резко изменяться химический состав и свойства молока.

В молоке коров, больных туберкулезом в начальной стадии, повышается содержание жира, уменьшается количество белка. Кислотность

молока снижается до 14 °Т, вкус молока не меняется. В дальнейшем резко уменьшается содержание молочного сахара, жира, увеличивается содержание белка, кислотность понижается до 7 °Т, молоко приобретает мыльный, соленый вкус.

При бруцеллезе (без клинических признаков болезни) химический состав молока и его свойства почти не изменяются.

В молоке коров, подозрительных по заболеванию лейкозом, незначительно увеличивается количество сухих веществ, жира и уменьшается количество казеина и молочного сахара. Оно содержит повышенное количество лейкоцитов, клеток микроорганизмов.

При вирусном заболевании скота ящуром наблюдается резкое падение удоев. В молоке увеличивается содержание сухих веществ, жира и лейкоцитов. Кислотность молока понижается, оно приобретает горьковатый привкус. В нем плохо развиваются молочнокислые бактерии.

В последние годы появились малоизвестные инфекционные заболевания крупного рогатого скота — листериоз, иерсиниоз, лептоспироз, кампилобактериоз, коровье бешенство, или губчатая энцефалопатия коров¹. Вместе с тем значительное место среди заболеваний коров занимает мастит. *Мастит* — воспаление тканей молочной железы, которое сопровождается нарушением секреции молока, изменением его состава и свойств. Воспалительный процесс в молочной железе возникает и развивается в результате многочисленных причин. Наиболее частые причины маститов — инфекция, нарушение правил доения и ухода за выменем и доильными аппаратами. Возбудителями мастита являются патогенные стафилококки, и стрептококки, а также эшерихии, дрожжеподобные грибы и др.

Маститы могут быть как с ярко выраженными клиническими признаками, так и протекать вяло, скрыто — это так называемые *скрытые (субклинические)* маститы.

Субклинический мастит неблагоприятно влияет на химический состав и свойства молока. В таком молоке понижается количество сухих веществ, жира, молочного сахара, витаминов, кальция, содержание казеина (при увеличении количества κ-казеина), а количество сывороточных белков возрастает. В молоке повышено содержание лейкоцитов и других соматических клеток (от греч. *soma* — тело), бактерий, ферментов, хлоридов. Оно имеет солоноватый вкус. Титруемая кислотность молока понижается до 12–15 °Т, рН повышается до 6,83–7,19, плотность снижается до 1024–1025 кг/м³, а электропроводность молока возрастает.

Маститное молоко плохо свертывается сычужным ферментом, при этом получается дряблый сгусток, выделение сыворотки ухудшается.

¹ Губчатая энцефалопатия коров (ГЭК) — очень опасное заболевание, вызывается так называемыми прионами; животные подлежат уничтожению.

Молочнокислые бактерии в таком молоке развиваются медленно. Качество продуктов (сыра, масла, сгущенного молока и др.), выработанных из молока с примесью 8—15 % маститного, ниже качества продуктов, полученных из нормального молока. Примесь маститного молока особенно резко снижает качество сыра, поэтому к переработке на сыр не допускается молоко с содержанием соматических клеток более 500 тыс. в 1 см³. Для определения примеси маститного молока к сборному разработаны специальные методы.

Рацион кормления

Практика показывает, что рационы кормления определенным образом влияют на процессы синтеза молока и, следовательно, на продуктивность животных и состав молока. Однако только неполноценное, однообразное кормление при недостатке или избытке белков, углеводов и минеральных веществ приводит к заметным изменениям состава, физико-химических, органолептических и технологических свойств молока.

Скармливание животным большого количества льняных и подсолнечных жмыхов приводит к повышению жирности молока и увеличению в молочном жире количества ненасыщенных жирных кислот. Жир приобретает мягкую, мажущую консистенцию, имеет пониженную точку плавления, нестойк при хранении. При скармливании больших количеств хлопчатниковых жмыхов, кормовой свеклы, картофеля, соломы в молочном жире повышается содержание насыщенных жирных кислот, и он приобретает твердую и крошливую консистенцию.

Если животным дают корм, бедный солями кальция (барда, кислый жом, силос), или они пасутся на болотистых лугах и пастбищах с кислыми травами, то может образоваться сычужно-вялое молоко, характеризующееся низким содержанием кальция и плохой сычужной вертываемостью.

Отдельные виды кормов воздействуют на вкус и запах молока. Так, при скармливании животным больших количеств кормовой свеклы, капусты, силоса (особенно силоса из кукурузы и брюквы), зеленой ржи, зеленого ячменя молоко приобретает кормовой привкус. Кормовой привкус — наиболее распространенный порок вкуса и запаха молока. В осенне-зимнее и весеннее время он составляет 60—80 % всех пороков органолептических свойств молока. Химические соединения, обуславливающие кормовой привкус молока, до конца еще не выяснены. Однако в молоке с кормовым привкусом обнаружено повышенное количество диметилсульфида, ацетона, некоторых альдегидов, спиртов и эфиров.

При поедании коровами некоторых сорняков и трав (полынь, лютик, пижма, дикий чеснок, лук, полевой хвощ и др.) молоко приобретает неприятные привкусы — горький, чесночный, луковый, мыльный и др.

Сезон года

Состав сборного молока и молока отдельных животных в течение года непостоянен. Под влиянием одновременно действующих факторов (стадия лактации, рацион кормления, условия содержания и т. д.) происходят сезонные изменения содержания основных компонентов молока и некоторых его свойств. По данным РГАУ-МСХА им. К.А. Тимирязева, молоко, полученное в племях ЗАО «Наро-Осановский», отличается не только сезонностью производства, но и изменением его качественных показателей — содержания белка (и жира), плотности (рис. 32, 33) и технологических свойств (термоустойчивости, сыропригодности). Молоко более низкого качества получено весной и в летний период, что объясняется изменением типа кормления коров и сменой погодных условий.

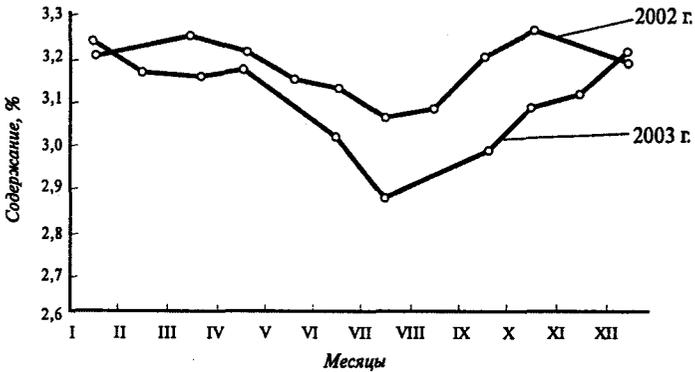


Рис. 32. Сезонные изменения содержания белка в молоке

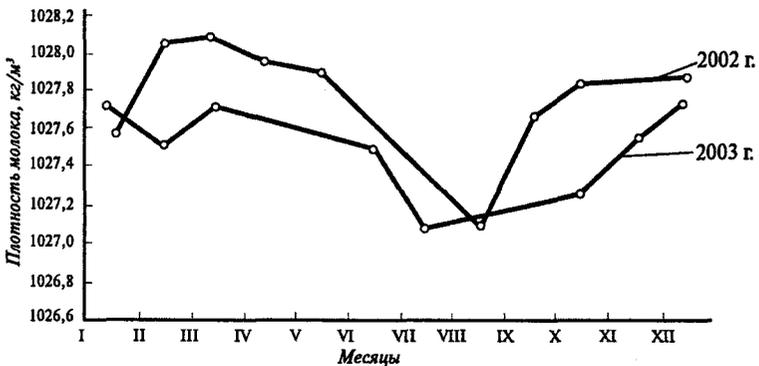


Рис. 33. Сезонные изменения плотности молока

Следовательно, в молоке в зависимости от времени года меняется содержание основных компонентов, определяющих расход сырья, и его технологические свойства (сычужная свертываемость, термоустойчивость). Все это необходимо учитывать технологу при производстве сыра, творога, масла, консервов и других молочных продуктов.

ФАЛЬСИФИКАЦИЯ МОЛОКА

Всякое преднамеренное изменение состава и свойств натурального молока называется *фальсификацией*. Возможны следующие виды фальсификации качества молока: разбавление водой, добавление обезжиренного молока или подсытия сливок, добавление нейтрализующих (сода, аммиака) и консервирующих (формальдегида, пероксида водорода) веществ, фосфатных солей-стабилизаторов, пастеризация сырого молока и т. п. Изменения, происходящие в молоке при фальсификации, зависят от ее вида (табл. 12). При фальсификации нарушается естественное соотношение между составными частями молока, изменяются его физико-химические свойства, пищевая ценность. Фальсифицированное молоко (путем добавления воды) нельзя использовать для производства кисломолочных продуктов, сыра, молочных консервов.

Таблица 12

Изменение показателей молока при фальсификации

Показатель	Молоко натуральное	Молоко фальсифицированное		
		водой	подсытием сливок	добавлением соды или аммиака
Кислотность, °Т	18,0	Понижается	Изменяется незначительно	Понижается
Плотность, кг/м ³	1029,0	Понижается	Повышается	Не изменяется или меняется незначительно
Массовая доля, %:				
сухого остатка	12,2	Падает до 10 % и ниже	Немного понижается	Мало изменяется
жира	3,6	Понижается	Понижается значительно	То же
белков	2,8–3,2	Сильно понижается	Не изменяется	Понижается незначительно или повышается незначительно

При разбавлении молока водой снижаются кислотность, плотность, содержание жира, белков, лактозы, сухого остатка. Молоко плохо свертывается сычужным ферментом, причем получается дряблый сгусток, снижается выход продукции, увеличиваются потери. При подозрении на фальсификацию сборного молока натуральность его устанавливают косвенным путем по плотности. Принято считать, что плотность молока понижается примерно на 3 кг/м^3 на каждые 10 % добавленной воды.

Более точно фальсификацию молока можно установить по температуре замерзания, которая при разбавлении водой повышается (табл. 13). Для этого используют термисторный криоскопический метод (ГОСТ 30502).

Таблица 13

Зависимость температуры замерзания молока от степени разбавления его водой

Степень разбавления молока водой, %	Температура замерзания молока, °С	Степень разбавления молока водой, %	Температура замерзания молока, °С
0	-0,540	7	-0,502
1	-0,534	8	-0,497
2	-0,529	9	-0,491
3	-0,524	10	-0,486
4	-0,518	15	-0,459
5	-0,513	20	-0,432
6	-0,508	25	-0,405

Чтобы снизить кислотность молока, в него при фальсификации добавляют соду или аммиак. Такое молоко имеет мыльный привкус, быстро портится и становится непригодным для переработки и употребления в пищу. Это связано с тем, что нарастание кислотности вызывается размножением в молоке в основном молочнокислых бактерий. Накопление молочной кислоты препятствует развитию в нем гнилостных бактерий. Добавление к молоку с повышенной кислотностью нейтрализующих веществ устраняет этот сдерживающий развитие бактерий фактор. Поэтому гнилостные бактерии беспрепятственно размножаются, в результате чего в молоке накапливаются ядовитые продукты.

Контрольные вопросы и задания. 1. Какие зоотехнические факторы влияют на состав и свойства молока? 2. Почему молочные заводы не принимают молозиво и стародойное молоко? 3. Как меняются состав и свойства молока при мастите? 4. Перечислите методы контроля примеси маститного молока к сборному. 5. Какие виды кормов могут отрицательно влиять на органолептические и технологические свойства молока? 6. В какой период года снижается содержание белков и ухудшается сычужная свертываемость молока? 7. Назовите виды фальсификации молока.

Глава 6

БИОХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИЗМЕНЕНИЯ МОЛОКА ПРИ ЕГО ХРАНЕНИИ И ОБРАБОТКЕ

Молоко при хранении, транспортировании и предварительной обработке подвергается воздействию ряда факторов, в результате чего может происходить частичное или полное нарушение устойчивости коллоидной системы молока. Возникшие в ней изменения влияют на дальнейшие процессы переработки молока и качество продуктов. Изменения касаются, главным образом, жира, белков, солей и ферментов молока.

Стабильность дисперсии молочного жира в плазме зависит от состояния оболочек жировых шариков и свойств их поверхности. При любой механической и тепловой обработке образуются скопления жировых шариков, изменяется состав оболочек, нарушается их целостность и частично дестабилизируется молочный жир, в результате чего появляется так называемый *свободный жир*. Наличие свободного жира в молоке и молочных продуктах способствует образованию слоя отстоявшегося жира и появлению пороков вкуса, так как незащищенный жир чувствителен к липолитической и окислительной порче.

Денатурацию белков могут вызвать замораживание, тепловая и механическая обработка молока. Особое значение в производстве молочных продуктов имеет тепловая денатурация белков, которой подвергаются сывороточные белки. Солевое равновесие молока изменяется при нагревании и охлаждении молока. Некоторые ферменты могут активизироваться при механической обработке, и почти все ферменты разрушаются при нагревании молока. Тепловая обработка молока вызывает частичное разрушение витаминов и т. д.

ХОЛОДИЛЬНАЯ ОБРАБОТКА МОЛОКА

Охлаждение и замораживание применяют для увеличения продолжительности хранения сырого молока до переработки. Низкие температуры предотвращают развитие микрофлоры, оказывающей отрицательное воздействие на составные части молока, но они могут вызвать нежелательные

изменения свойств молока с нарушением стабильности жировой и белковой фаз.

Охлаждение

На фермах и молочных заводах сырое и пастеризованное молоко охлаждают и хранят при температуре 4–10 °С.

Охлаждение сырого молока способствует увеличению продолжительности бактерицидной фазы. Как известно, бактерицидные свойства молока обуславливаются наличием в нем антибактериальных веществ. Их количество зависит от индивидуальных особенностей, физиологического состояния животных и изменяется в течение лактационного периода (особенно высокой антибактериальной активностью обладает молозиво). Антибактериальными свойствами в молоке обладают ранее рассмотренные иммуноглобулины, лизоцим, некоторые ферменты (лактопероксидаза, ксантиноксидаза и др.) лактоферрин и лейкоциты.

По окончании бактерицидной фазы в молоке при высокой температуре хранения (13–15 °С) начинается быстрое размножение разнообразной микрофлоры. При этом в нем могут накапливаться бактериальные токсины, вызывающие сильные пищевые отравления, появляются окисленный и прогорклый привкусы, повышается титруемая кислотность, и молоко свертывается. Поэтому температура 6–10 °С является предельной для кратковременного (не более 1 сут) хранения сырого молока. При необходимости более длительного хранения (2–3 сут) молоко охлаждают до температуры 2–4 °С. Однако длительное его хранение, особенно после предварительной обработки (центробежной очистки, перекачивания насосами и др.), может изменить физико-химические, органолептические и технологические свойства молока.

При охлаждении молока жир переходит из жидкого состояния в твердое, в результате чего повышаются его вязкость и плотность. Вследствие кристаллизации высокоплавких ацилглицеринов жировых шариков изменяются состав и свойства их защитных белковых оболочек. Механические воздействия (при транспортировании, очистке, перемешивании, перекачивании и т. д.) могут привести к повреждению оболочек и повышению степени дестабилизации жировой фазы. В таком молоке активнее происходят липолиз и окисление липидов.

Липолиз может быть вызван активированием нативных липаз и выделением липолитических ферментов психотрофными бактериями.

Различают два вида липолиза, вызываемого нативными липазами: спонтанный (самопроизвольный) и индуцированный (наведенный).

Спонтанный липолиз происходит при охлаждении молока. В процессе охлаждения плазменная липаза самопроизвольно адсорбируется

оболочками жировых шариков и вызывает гидролиз жира. Склонность или чувствительность молока к развитию в нем спонтанного липолиза обусловлена индивидуальными особенностями животного, рационом кормления, периодом лактации и другими факторами.

Индукцированный липолиз происходит при активировании липаз с одновременным разрушением оболочек жировых шариков в результате получения и обработки молока. Прогорканию молока способствуют нарушения в технике машинного доения, центробежная очистка, перекачивание и т. д.

В результате липолиза в молоке увеличивается (на 30–70 %) количество свободных жирных кислот, и появляются прогорклый вкус, мыльный и другие привкусы. Качество выработанных из него масла, молочных консервов и других продуктов снижается.

При длительном низкотемпературном хранении молока уменьшается средний диаметр казеиновых мицелл, увеличивается содержание γ -казеина вследствие расщепления плазмином β -казеина. Молоко медленнее свертывается сычужным ферментом, снижается интенсивность синерезиса (см. гл. 7) сычужных и кислотных сгустков.

В процессе хранения в плазме молока повышается количество ионов кальция. Поэтому с увеличением продолжительности хранения термостойкость молока снижается, что необходимо учитывать при производстве молочных консервов. Перед длительным хранением молоко следует пастеризовать или подвергать *термизации* (более мягкой тепловой обработке при температуре 60–65 °С с выдержкой от 2 до 20 с).

Хранение сырого молока при 4 °С не вызывает заметного снижения содержания витаминов. Исключение составляет витамин С — он разрушается на 18 % при хранении в течение 2 сут и на 30–70 % при хранении в течение 3 сут.

Замораживание

Изменение состава и свойств молока под влиянием низких температур зависит от температуры и скорости замораживания.

Молоко замерзает при температуре ниже $-0,54$ °С. В интервале от $-0,54$ до $-3,5$ °С в лед превращается основная часть (80–85 %) свободной воды, процесс льдообразования практически заканчивается при температуре -30 °С.

Замораживание молока при любых температурах происходит неравномерно. Вначале замерзает слой чистой воды на границе раздела фаз (на стенках, сверху и на дне сосуда), а в оставшейся жидкой части концентрируются компоненты молока, в том числе электролиты (соли кальция и др.), которые могут вызвать нежелательные изменения белков и жира.

При медленном замораживании незамерзшими остаются вся связанная вода (3—3,5 %) и часть свободной влаги молока. Так, при температуре замораживания -10°C количество незамерзшей воды составляет 7—7,5 %, то есть на свободную влагу приходится около 4 %. В этой части воды повышается концентрация белков, солей и молочного сахара. В концентрированном растворе увеличивается вероятность столкновения и укрупнения частиц казеина. Концентрация электролитов в незамерзшей части молока может достичь такого предела, при котором они начинают снижать заряд казеиновых мицелл, вызывая их агрегацию. Помимо этого, при льдообразовании из коллоидных частиц белка может удаляться гидратационная вода, то есть происходит обезвоживание и денатурация белковых молекул с потерей их стабильности. Этому способствуют также понижение рН молока и кристаллизация лактозы.

Таким образом, в медленно замороженном молоке происходят физико-химические изменения белков, приводящие к частичной или полной их коагуляции. Оттаявшее после замораживания молоко быстрее свертывается сычужным ферментом по сравнению с обычным.

При быстром замораживании молока при температуре ниже -22°C остается незамерзшей около 3—4 % воды, то есть почти вся свободная влага переходит в лед, а в жидком состоянии находится лишь связанная влага, которая не обладает свойством растворять соли, поэтому денатурационных изменений белков не происходит.

При высоких температурах замораживания ($-5...-10^{\circ}\text{C}$) может разрушаться жировая эмульсия. В процессе охлаждения жировые шарики отвердевают (форма их становится угловатой), свойства оболочечного вещества изменяются под влиянием незамороженной части плазмы. В результате этих изменений нарушается целостность оболочек жировых шариков, то есть происходит частичная дестабилизация жировой фазы с выделением свободного жира. Замороженное и оттаявшее молоко быстрее сбивается, при нагревании в нем появляются капли жира, при хранении оно более склонно к липолизу. Быстрое замораживание молока при низких температурах (ниже -22°C) предотвращает нарушение жировой эмульсии. Предварительно проведенная гомогенизация молока повышает стабильность жировой фазы.

МЕХАНИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА МОЛОКА

Механические воздействия при транспортировании, центробежной очистке молока, сепарировании, перекачивании, перемешивании и гомогенизации в основном сопровождаются изменением степени

дисперсности жира. В зависимости от конструкций аппаратов и условий работы на них, а также от температуры и кислотности молока при его механической обработке возможно дробление крупных жировых шариков или, наоборот, их агрегирование и даже слияние. Механическая обработка может вызвать образование пены, снижающей устойчивость жировой дисперсии молока и коллоидных частиц белков. Кроме того, мембранная обработка и гомогенизация могут изменить структуру и свойства казеина и сывороточных белков.

Центробежная очистка и сепарирование

Наиболее современным и эффективным способом очистки молока от механических загрязнений является *центробежная очистка* в сепараторах-молокоочистителях при температуре 5–20 или 15–20 °С.

В сепараторной слизи вместе с механическими примесями частично удаляются крупные белковые частицы, мелкие жировые шарики, а также лейкоциты и микроорганизмы (бактериальная обсемененность молока снижается в 4,5–5,5 раз).

Очистка молока не вызывает существенных изменений его составных частей. Общие потери белков, жира и изменение размера жировых шариков незначительны. Титруемая кислотность молока уменьшается на 0,5–4,0 °Т.

Центробежной очисткой на сепараторах-молокоочистителях нельзя добиться полного удаления из молока микроорганизмов. Наиболее эффективным способом бактериальной очистки молока, применяемом в сыроделии, а также при производстве УВТ-молока, сухого молока и других продуктов является бактофугирование на центробежных молокоочистителях специальной конструкции — так называемых *сепараторах-бактофугах*. Бактофуги отличаются от центробежных очистителей более высокой скоростью вращения барабана и большим числом и размером тарелок. В настоящее время существует два типа бактофуг, отличающихся друг от друга способом выделения бактофугата. Степень очистки молока на бактофуге в зависимости от его исходной обсемененности составляет 98,7–99,5 %, при этом достигается 100 %-ная степень очистки от сальмонелл, патогенных стафилококков, эшерихий.

Кислотность молока в результате бактофугирования понижается на 1–2 °Т, а при совмещении бактофугирования с тепловой обработкой — на 3–4 °Т. По данным Алтайского филиала ВНИИМСа, составные части молока в результате бактофугирования существенно не изменяются (табл. 14). Размеры жировых шариков меняются незначительно, однако бактофугирование при 8–10 °С может вызвать частичное подсыживание жира и снижение жирности молока на 0,1–0,2 %.

Таблица 14

Влияние бактофугирования на содержание основных компонентов молока

Способ обработки молока	Сухие вещества, %	Жир, %	Белки, %		Кальций, мг%
			Всего	В т. ч. казеин	
Молоко сырое (контроль)	11,84	3,4	3,00	2,31	121,2
Пастеризация при 70–72 °С	11,69	3,4	2,88	2,25	118,2
Пастеризация при температуре 70–72 °С и бактофугирование	11,60	3,4	2,82	2,18	115,8

При *сепарировании* состав и физико-химические свойства молока — его вязкость, плотность, кислотность и степень диспергирования жира — влияют на степень обезжиривания молока. Предварительная обработка молока (перекачивание, перемешивание, пастеризация и т. д.) отрицательно влияет на степень обезжиривания, так как при обработке могут происходить дробление жировых шариков и частичное подсывание жира. Длительное хранение молока (при низких температурах) перед сепарированием приводит к повышению кислотности, вязкости, плотности молока и тем самым снижает степень его обезжиривания.

Степень обезжиривания зависит от температуры молока. Оптимальной температурой сепарирования принято считать 35–45 °С, более высокие температуры применяют только при получении высокожирных сливок. Повышение температуры сепарирования обычно сопровождается дроблением жировых шариков и вспениванием обезжиренного молока и сливок. Наличие пены отрицательно влияет на свойства сливок, вызывая коагуляцию белков и образование комочков жира (которые формируются из слипшихся жировых шариков при разрушении пены). Слипанию жировых шариков способствует свободный жир, выделяющийся на поверхности шариков при повреждении оболочек. В сливках увеличивается, по сравнению с молоком, количество свободного жира. Степень дестабилизации жира повышается с увеличением жирности сливок.

Менее интенсивное дробление жировых шариков наблюдается при сепарировании холодного молока (1–5 °С). Однако сепарирование при низких температурах приводит к снижению производительности сепаратора, так как вязкость молока повышается.

Перекачивание и перемешивание

При перекачивании молока и сливок насосами уменьшается количество мелких жировых шариков (диаметром до 2 мкм) и происходит диспергирование крупных (диаметром 4–6 мкм и выше) шариков с увеличением

числа средних (диаметром 2–4 мкм). Степень диспергирования жира увеличивается с возрастанием напора в линии нагнетания.

В результате механического воздействия на оболочки жировых шариков в процессе перекачивания молока происходит частичная дестабилизация жира (при работе некоторых насосов молочный жир сбивается в комочки). Эффект разрушения жировой эмульсии возрастает с повышением напора в линии нагнетания, концентрации жировой фазы, кислотности молока, а также при подсасывании воздуха в перекачиваемый продукт.

В процессе перекачивания молока и сливок часто образуется пена, продукт обогащается воздухом, его коллоидная система может нарушаться вследствие изменения состояния белков.

Плотность молока после перекачивания насосами незначительно отличается от исходной, вязкость в результате диспергирования жира в процессе перекачивания несколько возрастает. Способность молока к сычужному свертыванию после перекачивания насосами не изменяется.

Перемешивание свежевыдоенного молока мешалками (при охлаждении и хранении в емкостях и т. д.) существенно не влияет на диспергирование и стабильность жира. При воздействии мешалок на молоко во время длительного хранения оболочки жировых шариков могут нарушаться, в результате чего образуется свободный жир, склонный к липолизу и окислению.

Мембранные методы обработки

Мембранные методы обработки в последние годы нашли широкое применение в молочной промышленности — с их использованием можно улучшить качество молока-сырья, сгустить сыворотку, а также выделить из них новые ценные компоненты и т. д.

Во всех методах мембранной обработки используют пропускание растворов под давлением через мембраны с различным размером пор (диаметром 1 мкм и менее). При этом часть компонентов раствора задерживается на мембране, образуя концентрат («ретентат»), а остальная часть проникает через нее в виде фильтрата («пермеата»).

В зависимости от размера отделяемых частиц мембранную технологию делят на 4 основных вида:

- микрофильтрацию (МФ);
- ультрафильтрацию (УФ);
- нанофильтрацию (НФ);
- обратный осмос (ОО).

В настоящее время стали широко использовать *микрофильтрационные установки (МФУ)* для холодной очистки обезжиренного молока от микроорганизмов и их спор (диаметр пор мембраны составляет 0,1–1,0 мкм, давление — 0,02–0,2 МПа).

В сыроделии широкое применение нашли *ультрафильтрационные установки*, имеющие диаметр пор мембраны — 0,01–0,1 мкм, а применяемое давление — 0,1–0,5 МПа. Для частичной деминерализации фильтрата (сыворотки) часто совмещают УФ с нанофильтрацией (НФ).

УФ в молочной промышленности применяют с целью концентрирования (сгущения) цельного или обезжиренного молока перед выработкой сыра, творога и других молочных продуктов. Ее также используют для получения концентратов отдельных компонентов молока, например, концентратов сывороточных белков (см. гл. 12).

В процессе ультрафильтрации на мембране задерживаются только высокомолекулярные вещества (жировые шарики, казеин, сывороточные белки, коллоидный фосфат кальция, связанные с белками витамины, металлы), а вода и низкомолекулярные соединения (лактоза, растворимые соли и др.) проходят через поры мембраны в фильтрат¹.

Продолжительность сычужной свертываемости УФ-концентрата несколько выше продолжительности свертывания неконцентрированного молока. Образующиеся сычужные сгустки хуже отделяют сыворотку. Однако ультрафильтрация молока при низкой и средней степени концентрирования экономически целесообразна, так как способствует повышению выхода продуктов, устраняет потери жира и белка.

Гомогенизация

При хранении сырого молока отстаивается слой сливок (жировая дисперсия молока при этом не разрушается). Это объясняется тем, что крупные жировые шарики, вследствие меньшей по сравнению с плазмой плотностью, постепенно поднимаются на поверхность молока. Образование скоплений жировых шариков зависит от соотношения межмолекулярных сил сцепления и электрических сил отталкивания между шариками.

У крупных жировых шариков силы сцепления превышают силы отталкивания. При столкновении в результате броуновского движения они образуют рыхлые скопления, и скорость отстаивания жира резко возрастает. Свойством склеивать (агглютинировать) жировые шарики обладают, по-видимому, содержащиеся в молоке иммуноглобулины. Мелкие жировые шарики (диаметром 1 мкм и менее) не образуют скоплений и не поднимаются на поверхность молока, так как силы электрического отталкивания между ними преобладают над силами притяжения. Чтобы предотвратить отстаивание жира, необходимо уменьшить размеры жировых шариков, то есть повысить степень диспергирования жировой фазы

¹ Путем соответствующего подбора мембран можно добиться ухода через поры фильтра лишь одного растворителя, то есть использовать обратный осмос.

молока. Для этого применяют гомогенизацию (буквально: повышение гомогенности — однородности).

В результате гомогенизации в молоке образуются однородные по величине шарики диаметром около 1 мкм (рис. 34). Степень диспергирования жировых шариков зависит от температуры, давления гомогенизации (рис. 35), содержания жира и других факторов.

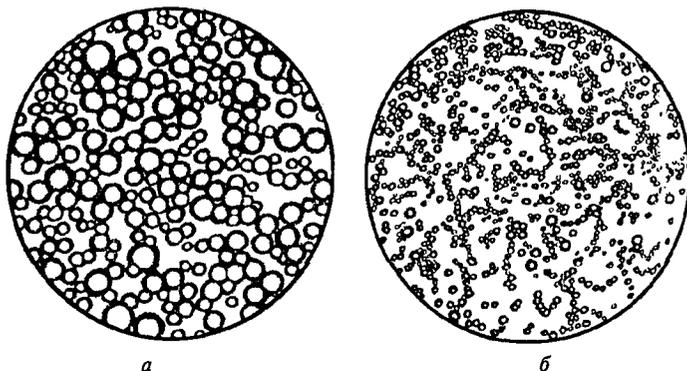


Рис. 34. Жировые шарики под микроскопом:

а — негомогенизированное молоко; б — гомогенизированное молоко

В молоке после гомогенизации не происходит скопления жировых шариков и практически не наблюдается отстоя сливок. Однако в гомогенизированном молоке с повышенным содержанием жира могут возникать скопления и агрегаты жировых шариков. Это явление можно объяснить следующим образом. В процессе гомогенизации резко возрастает общая поверхность жировых шариков, происходит перераспределение оболочечного вещества (оболочки шариков гомогенизированного молока отличаются по составу от оболочек шариков негомогенизированного молока). Фосфолипидов и оболочечных белков, имеющих в молоке, недостаточно для

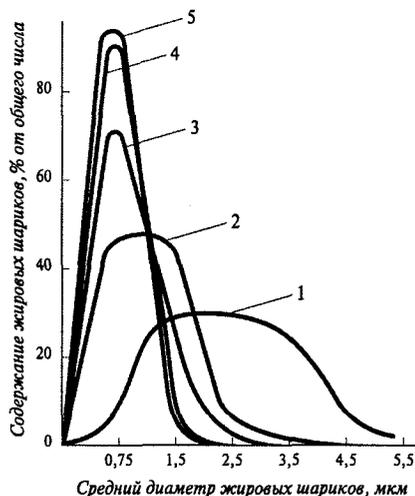


Рис. 35. Кривые распределения жировых шариков по размерам в зависимости от давления гомогенизации (по В. В. Вайткосу): 1 — молоко негомогенизированное (контроль); 2, 3, 4, 5 — молоко гомогенизированное при давлении соответственно 5, 10, 15 и 20 МПа

того, чтобы покрыть увеличивающуюся поверхность жировых шариков. Поэтому дефицит оболочечного вещества компенсируется (полностью или частично) за счет адсорбирования белков плазмы (мицелл казеина, его фрагментов, а также денатурированных сывороточных белков). Это приводит к стабилизации жировой эмульсии.

В гомогенизированном молоке с повышенным содержанием жира (сливках) может быть недостаточно оболочечного вещества для быстрого образования новых оболочек, часть жира остается незащищенной. Выявлено, что прочные оболочки образуются только при соотношении СОМО/жир выше 0,6–0,85. Между жировыми шариками с гидрофобной поверхностью активно действуют силы межмолекулярного сцепления. При соударении шариков образуются рыхлые скопления и агрегаты. Может происходить также слияние отдельных шариков с увеличением их диаметра.

В процессе гомогенизации изменяется не только молочный жир, но также белки и соли. Диаметр крупных казеиновых мицелл уменьшается, часть их распадается на фрагменты и субмицеллы, которые адсорбируются поверхностью жировых шариков. Изменяется солевой баланс молока: в плазме увеличивается количество растворимого кальция, часть же коллоидных фосфатов кальция адсорбируется поверхностью жировых шариков.

Таблица 15

Влияние гомогенизации на вязкость
молока и сливок

Давление гомогенизации, МПа	Вязкость при 20 °С, Па · с · 10 ⁻³	
	молока	сливок 10 %-ной жирности
0	1,71	2,56
5	1,78	2,86
10	1,82	4,07
15	1,86	4,84
20	1,95	6,17

В результате гомогенизации изменяются физико-химические и технологические свойства молока. С повышением давления гомогенизации увеличивается вязкость молока (табл. 15), понижаются поверхностное натяжение и пенообразование.

После гомогенизации снижается термоустойчивость молочных эмульсий, особенно

эмульсий с высоким содержанием жира. Скорость сычужного свертывания гомогенизированного молока повышается, увеличивается прочность полученных сгустков и замедляется их синерезис.

ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВНЫХ ЧАСТЕЙ МОЛОКА ПРИ ТЕПЛОЙ ОБРАБОТКЕ

Для уничтожения микроорганизмов и разрушения ферментов сырье при выработке пищевых продуктов подвергают тепловой обработке. Основная цель тепловой обработки — получить при минимальном

изменении вкуса, цвета, пищевой и биологической ценности безопасный в гигиеническом отношении продукт и увеличить срок его хранения.

В процессе тепловой обработки изменяются составные части молока, в первую очередь белки, инактивируются почти все ферменты, частично разрушаются витамины. Кроме того, меняются физико-химические и технологические свойства молока: вязкость, поверхностное натяжение, кислотность, способность казеина к сычужному свертыванию. Молоко приобретает специфический вкус, запах и цвет.

Белки

Наиболее глубоким изменениям при нагревании молока подвергаются сывороточные белки. Сначала происходит их денатурация, которая сопровождается разрыванием полипептидных цепей. При этом освобождаются ранее «скрытые» группы — сульфгидрильные, гидроксильные и др.

Затем денатурированные белки при взаимодействии SH-групп образуют дисульфидные связи ($-S-S-$) и агрегируют при частичной или полной потере растворимости. В первую очередь агрегирует денатурированный β -лактоглобулин.

Агрегаты сывороточных белков молока имеют небольшие размеры и достаточно сильно гидратированы. Поэтому они остаются в растворе и лишь небольшая их часть в виде хлопьев оседает на поверхности нагревательных аппаратов. При высоких температурах пастеризации денатурированный β -лактоглобулин образует комплексы с κ -казеином термостабильных казеиновых мицелл и, таким образом, сохраняет свою устойчивость в растворе. Образование комплекса β -лактоглобулин — κ -казеин, в свою очередь, повышает термоустойчивость казеина при стерилизации молока. В некоторых случаях образование комплексов, наоборот, снижает устойчивость казеина.

Денатурация сывороточных белков начинается при сравнительно низких температурах нагревания молока (62°C). Степень денатурации белков (со снижением их растворимости) зависит от температуры и продолжительности ее воздействия на молоко. Для различных режимов пастеризации и стерилизации она составляет (%):

Пастеризация:

63 °С, выдержка 30 мин.	7
72–74 °С, выдержка 15–20 с	9
85 °С.	22–30

Ультрапастеризация

125–138 °С, выдержка 2–4 с	60–70 или
135–145 °С, выдержка 2–4 с	40–80
Стерилизация	78–100

Из сывороточных белков наиболее чувствительны к нагреванию иммуноглобулины, сывороточный альбумин и β -лактоглобулин.

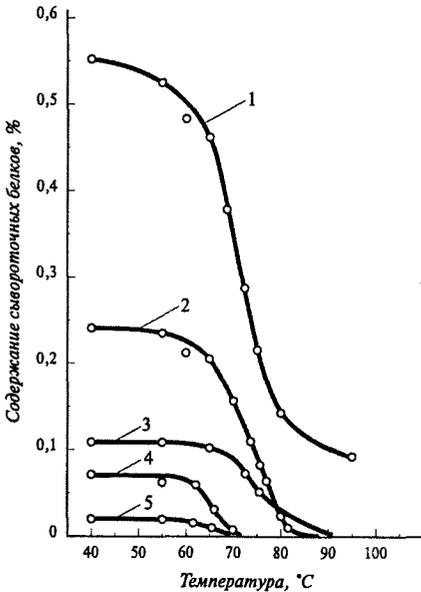


Рис. 36. Изменение растворимости сыровоточных белков молока при нагревании до различных температур (выдержка 30 мин): 1 — общее содержание растворимых сыровоточных белков; 2 — β-лактоглобулин; 3 — α-лактальбумин; 4 — иммуноглобулины; 5 — альбумин сыворотки крови

α-Лактальбумин — термостабильный белок. Он полностью теряет растворимость при нагревании молока до 96 °С и выдерживании при этой температуре в течение 30 мин (рис. 36). Высокая термоустойчивость α-лактальбумина объясняется его способностью к ренатурации с помощью кальция.

Вследствие тепловой денатурации сыровоточных белков и освобождения сульфгидрильных групп молоко приобретает специфический вкус «кипяченого молока» или привкус пастеризации.

Казеин, по сравнению с сыровоточными белками, более термоустойчив. Он не коагулирует при нагревании свежего молока до 130–150 °С. Однако тепловая обработка при высоких температурах изменяет состав и структуру казеинового комплекса. От комплекса отщепляются органические фосфор и кальций, изменяется соотношение фракций. κ-Казеин комплекса может терять гликомакропептиды, придающие ему коллоидную устойчивость. С повышением температуры пастеризации увеличиваются диаметр частиц казеина и вязкость молока (табл. 16). Укрупнение белковых частиц обусловлено агрегацией казеина и его комплексообразованием с денатурированным β-лактоглобулином.

Таблица 16

Влияние температуры пастеризации на размер казеиновых частиц и вязкость молока

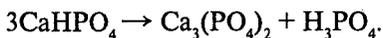
Показатель	Температура пастеризации молока, °С					
	63	72	80	85	90	100
Средний диаметр казеиновых частиц, нм	71,6	71,7	73,3	74,1	75,7	76,4
Вязкость молока, Па · с · 10 ⁻³	1,99	2,01	2,09	2,32	2,36	2,42

Изменение состава и структуры казеиновых мицелл влияет на скорость получения сычужного сгустка. Продолжительность свертывания молока сычужным ферментом после тепловой обработки (при 85 °С и выше) увеличивается в несколько раз по сравнению с продолжительностью свертывания сырого молока (стерилизованное молоко практически утрачивает способность к сычужному свертыванию). Увеличение продолжительности свертывания молока вызывается комплексообразованием денатурированного β-лактоглобулина с κ-казеином, в результате чего ухудшается его атакуемость сычужным ферментом.

Тепловая обработка влияет на структурно-механические свойства кислотного и сычужного сгустков — прочность и интенсивность отделения сыворотки. С повышением температуры пастеризации прочность сгустков увеличивается, а процесс отделения сыворотки замедляется. По мнению П. Ф. Дьяченко, прочность сгустка обуславливается не только размером частиц казеина, но и степенью участия денатурированных сывороточных белков в построении структурной сетки сгустка. С повышением температуры пастеризации увеличивается степень их включения в белковый каркас сгустка, что придает ему определенную жесткость. Помимо этого, сывороточные белки, благодаря высоким гидрофильным свойствам, увеличивают влагоудерживающую способность казеина и замедляют отделение сыворотки от сгустка.

Соли

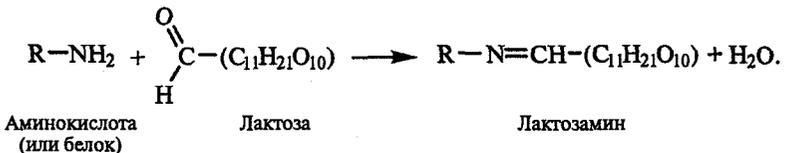
При тепловой обработке молока изменяется его солевой состав. Эти изменения часто имеют необратимый характер. В первую очередь нарушается соотношение форм солей кальция в плазме молока. В процессе нагревания гидрофосфат кальция, находящийся в виде истинного раствора, переходит в плохо растворимый фосфат кальция:



Образовавшийся фосфат кальция агрегирует и в виде коллоида осажается на казеиновых мицеллах. Часть его выпадает на поверхности нагревательных аппаратов, образуя вместе с денатурированными сывороточными белками так называемый *молочный камень*. Таким образом, после пастеризации и стерилизации в молоке снижается количество растворимых солей кальция (в среднем на 11–50 %), что приводит к ухудшению способности молока к сычужному свертыванию. Поэтому перед сычужным свертыванием в пастеризованное молоко вносят для восстановления солевого баланса растворимые соли кальция в виде CaCl_2 .

Молочный сахар

В процессе длительной высокотемпературной пастеризации молока, и особенно при стерилизации, лактоза взаимодействует с белками и свободными аминокислотами — происходит реакция Майяра, или *реакция меланоидинообразования*. Вследствие образования меланоидинов изменяются цвет и вкус молока. Интенсивность окраски молока зависит от температуры и продолжительности нагревания. Она может усиливаться при хранении молока. Известно, что в начальной стадии происходит взаимодействие лактозы со свободными группами аминокислот (главным образом, с ϵ -NH₂-группой лизина) с образованием аминоксахарного комплекса — лактозамина:



Дальнейшее нагревание сопровождается переходом лактозамина в лактулозамин. Затем, после отщепления от него амина, образуются различные альдегиды (ацетальдегид, фурфурол, оксиметилфурфурол и др.). Эти вещества непосредственно влияют на вкус и запах продуктов, а также могут вступать в дальнейшие реакции с аминокислотами, образуя циклические соединения коричневого цвета — *меланоидины*.

В реакцию с лактозой вовлекается, главным образом, незаменимая аминокислота лизин. Образовавшиеся комплексы трудно расщепляются пищеварительными ферментами, то есть необходимый лизин «блокируется» и плохо усваивается организмом (таким образом, уменьшается количество доступного лизина, и снижается биологическая ценность продукта).

Стерилизация молока также вызывает распад лактозы с образованием углекислого газа и кислот — муравьиной, молочной, уксусной и др. При этом кислотность молока увеличивается на 2–3 °Т.

Молочный жир

Молочный жир — наиболее устойчивый к тепловому воздействию компонент молока. При пастеризации глиcerиды молочного жира химически почти не изменяются. В результате стерилизации лишь незначительно изменяется жирно-кислотный состав глиcerидов — на 2–3 % снижается содержание ненасыщенных жирных кислот (вследствие разрушения при высокой температуре двойных связей). При длительном хранении стерилизованного молока в комнатных условиях могут происходить гидролиз и окисление липидов молока.

При тепловой обработке молока изменениям подвергаются оболочки жировых шариков. Даже при низких температурах пастеризации (63 °С) происходит переход белков и фосфолипидов с поверхности жировых шариков в плазму молока. При пастеризации нарушенные оболочки жировых шариков восстанавливаются за счет адсорбции казеина и сывороточных белков. Поэтому степень дестабилизации жира весьма незначительна. Однако жировые шарики теряют способность агглютинироваться (склеиваться) и отстой сливок замедляется.

При стерилизации молока происходит денатурация оболочечных белков и разрушение части оболочек жировых шариков, в результате некоторые жировые шарики сливаются и наблюдается вытапливание жира. Для повышения устойчивости жировой эмульсии стерилизованного молока в технологическую схему производства молочных продуктов обычно включают процесс гомогенизации.

Витамины и ферменты

Тепловая обработка молока вызывает в той или иной степени снижение содержания *витаминов* (табл. 17), причем потери жирорастворимых витаминов меньше потерь водорастворимых.

Потери витаминов зависят от температуры нагревания и продолжительности выдержки. Наибольшие потери происходят при стерилизации молока в автоклавах. УВТ-обработка способствует большему сохранению витаминного состава молока.

При хранении пастеризованного и стерилизованного молока наблюдается дальнейшее уменьшение содержания витаминов. Наиболее устойчив при хранении витамин В₂, менее устойчивы С, В₁, А, В₁₂. Особенно большим изменениям подвержен витамин С. Он быстро разрушается при хранении пастеризованного охлажденного молока. Так, потери его на вторые сутки хранения составляют 45 %, на третьи — 75 %.

Таблица 17

Влияние тепловой обработки на содержание витаминов, %

Тепловая обработка	Потеря витамина					
	А	В ₁	В ₂	В ₆	В ₁₂	С
Пастеризация:						
кратковременная (72–74 °С, выдержка 10–20 с)	10–16	20–27	0–10	0	10	9–12
моментальная (85 °С)	9–20	4–20	0–5	0	10	11–28
УВТ-обработка	10–17	10–20	10	7–15	8–28	10–34
Стерилизация в бутылках	25–35	До 50	До 10	До 30	70–100	43–100

При тепловой обработке инактивируется большая часть *ферментов*. Наиболее чувствительны к нагреванию амилаза, щелочная фосфатаза, каталаза и нативная липаза. Так, щелочная фосфатаза разрушается полностью при длительной и кратковременной пастеризации. Сравнительно устойчивы к нагреванию кислая фосфатаза, ксантинооксидаза, бактериальные липазы, плазмин и пероксидаза. Они теряют свою активность при нагревании молока до температуры выше 80–85 °С.

При нарушении режимов пастеризации молока и сливок возможны случаи неполной инактивации термостабильных ферментов. Наибольшую опасность представляет липаза, так как этот фермент вызывает прогоркание молочных продуктов. Некоторые ферменты (фосфатаза, пероксидаза и др.) обладают свойством *реактивации* в процессе хранения молока и молочных продуктов. Это явление наблюдается главным образом после кратковременной высокотемпературной обработки высокожирного сырья.

ПОРОКИ МОЛОКА

Все отклонения от нормы состава, физико-химических, органолептических и технологических свойств молока, ведущие к снижению его качества, называются *пороками*.

Пороки молока биохимического происхождения возникают при нарушении физиологического состояния животных, использовании недоброкачественных и неполноценных кормов, несоблюдении правил хранения и технологической обработки молока и т. д. К ним следует отнести аномальное молоко, а также пороки вкуса и запаха, вызванные изменением жира, белков и углеводов (прогорклый, окисленный и др.).

Аномальным молоком называют любое молоко, которое по составу и свойствам заметно отличается от нормального молока. Примесь такого молока к сборному значительно ухудшает его качество, отрицательно влияет на микробиологические, ферментативные и технологические процессы при выработке молочных продуктов.

К аномальному молоку можно отнести молозиво, стародойное, маслитное, молоко с антибиотиками. Их состав и свойства рассмотрены в предыдущих главах. Аномальным следует считать также молоко с нарушенным солевым составом — сычужно-вялое и чувствительное к нагреванию.

Сычужно-вялое молоко содержит мало кальция, плохо свертывается сычужным ферментом, образует слабый сгусток, исправить его путем добавления хлорида кальция не всегда удается. Получение сычужно-вялого молока связано с индивидуальными особенностями животных и нарушением обмена веществ при неправильном кормлении.

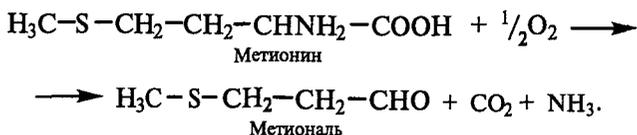
Молоко, чувствительное к нагреванию, характеризуется высоким содержанием ионов кальция, что обусловлено нарушением рационов кормления животных. Оно свертывается при нагревании, поэтому его нельзя использовать для производства молочных консервов.

Прогорклый вкус связан с изменением жира, возникает при хранении молока, содержащего фермент липазу. Под воздействием липаз происходит гидролитическое расщепление (липолиз) молочного жира. В молоке накапливаются свободные жирные кислоты — масляная, капроновая, каприловая, каприновая и лауриновая. Эти продукты распада жира обладают неприятным прогорклым вкусом. При их содержании в количестве более 20 мг% молоко приобретает прогорклый вкус, часто с мыльным и рыбным привкусами и запахами. Гидролиз жира в сыром молоке может вызывать появление различных пороков вкуса и запаха в молочных продуктах (масло и др.).

Липолиз в молоке обуславливают нативные и бактериальные липазы. Процесс усиливается при наличии следов меди. Прогорклый вкус часто появляется в стародойном и маститном молоке. Примесь такого молока может вызвать прогоркание всего сборного молока.

Окисленный (картонный) привкус обусловлен окислительной порчей липидов. В первую очередь окисляются полиненасыщенные жирные кислоты, содержащиеся в фосфолипидах оболочек жировых шариков и свободном жире. Порок обуславливается образованием различных альдегидов и оксикислот. Развитию окисленного привкуса способствуют свет, наличие меди и железа. Окисленный привкус характеризуется едким вяжущим вкусом, часто сопровождающимся салостым, олеистым, металлическим и рыбным привкусами.

Солнечный привкус возникает при действии дневного света на белки молока. Под влиянием света аминокислота метионин разлагается с образованием альдегида метионола, обладающего слегка сладковатым, капустным или картофельным привкусом:



Привкус характерен для гомогенизированного молока. Развитие порока катализируют медь и аскорбиновая кислота. Солнечный привкус может постепенно переходить в окисленный привкус, который связан с окислением липидов.

Вследствие изменения лактозы и белков при длительной тепловой обработке наблюдается потемнение молока и появление привкусов перепастеризации, карамелизации и пригорелого вкуса.

Привкусы перепастеризации и карамелизации обусловлены образованием разнообразных органических соединений — лактонов, альдегидов и кетонов.

Пригорелый вкус вызывается образованием большого количества пригара на поверхности нагревательных аппаратов.

Контрольные вопросы и задания. 1. Расскажите о причинах развития липолиза в охлажденном молоке. 2. Как влияет длительное хранение молока при низких температурах на скорость сычужного свертывания? 3. Почему замерзшее при транспортировании молоко после оттаивания приобретает водянистый и сладковатый вкус и в нем появляются хлопья белка и капельки жира на поверхности? 4. Как изменяются дисперсность и стабильность жира при механической обработке молока? 5. Какие изменения технологических свойств молока наблюдаются после гомогенизации? 6. Как меняются свойства сывороточных белков при тепловой обработке? 7. Почему после высокотемпературной пастеризации изменяется водоудерживающая способность белковых сгустков? 8. Назовите пороки вкуса и запаха молока, вызванные изменением жира.

Глава 7

БИОХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ КИСЛОМОЛОЧНЫХ ПРОДУКТОВ И МОРОЖЕНОГО

При производстве кисломолочных продуктов осуществляются как биохимические, так и физико-химические процессы — брожение молочного сахара, коагуляция казеина и гелеобразование. Во время выработки мороженого проходят лишь физико-химические процессы, так как низкие температуры при охлаждении и замораживании смеси исключают биохимические изменения компонентов молока под влиянием микроорганизмов.

БИОХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ КИСЛОМОЛОЧНЫХ ПРОДУКТОВ

Кисломолочные продукты играют важную роль в питании людей, особенно детей, лиц пожилого возраста и больных. Диетические свойства кисломолочных продуктов заключаются прежде всего в том, что они улучшают обмен веществ, стимулируют выделение желудочного сока и возбуждают аппетит. Наличие в их составе микроорганизмов, способных приживаться в кишечнике и подавлять гнилостную микрофлору, приводит к торможению гнилостных процессов и прекращению образования ядовитых продуктов распада белка, поступающих в кровь человека.

Диетическая ценность кисломолочных продуктов определяется их химическим составом (табл. 18).

Брожение молочного сахара

Важнейшим биохимическим процессом, протекающим при выработке кисломолочных продуктов, является брожение молочного сахара, вызываемое микроорганизмами бактериальных заквасок. Его скорость и направление определяют консистенцию, вкус и запах готовых продуктов.

Таблица 18

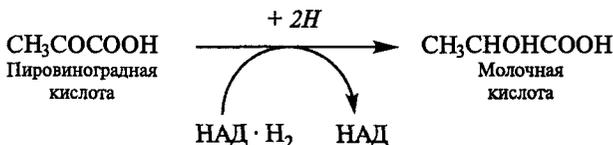
Содержание основных компонентов в кисломолочных продуктах

Продукт	Вода, %	Белок, %	Жир, %	Лактоза, %*	Органические кислоты, %	Минеральные вещества, %	Энергетическая ценность 100 г, ккал
Простокваша	88,4	2,8	3,2	4,1	0,8	0,7	58
Мечниковская простокваша	87,7	2,8	4,0	4,0	0,8	0,7	64
Кефир							
жирный	88,3	2,8	3,2	4,1	0,9	0,7	56
нежирный	91,4	3,0	0,05	3,8	0,9	0,7	30
Ацидофилин	88,5	2,8	3,2	3,8	1,0	0,7	57
Кумыс из кобыльего молока	89,2	2,05	1,9	Менее 5,0	1,4	0,5	48
Йогурт 3,2 %-ной жирности	86,3	5,0	3,2	2,9–3,4	1,3	0,7	66
Сметана							
30 %-ной жирности	63,3	2,4	30,0	3,1	0,7	0,5	294
20 %-ной жирности	72,7	2,8	20,0	3,2	0,8	0,5	206
Творог							
жирный	63,2	14,0	18,0	2,8	1,0	1,0	232
нежирный	77,2	18,0	0,6	1,8	1,22	1,2	88

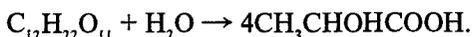
*При хранении кисломолочных напитков происходит снижение содержания лактозы вследствие сбраживания микрофлорой и действия ферментов.

По характеру брожения молочного сахара кисломолочные продукты можно разделить на две группы. К первой группе относят продукты, в основе приготовления которых лежит главным образом молочнокислое брожение (простокваша, ацидофилин, йогурт, творог, сметана), ко второй группе — продукты со смешанным брожением, при изготовлении которых происходит молочнокислое и спиртовое брожение (кефир, кумыс, ацидофильно-дрожжевое молоко).

При молочнокислом брожении каждая молекула пировиноградной кислоты, образуемая из молекулы глюкозы, восстанавливается с участием окислительно-восстановительного фермента лактатдегидрогеназы до молочной кислоты:



В результате из одной молекулы лактозы образуются четыре молекулы молочной кислоты:



По нарастанию кислотности молока при молочнокислом брожении можно рассчитать, какое количество молочного сахара было сброжено. Например, кислотность молока увеличилась на 60 °Т (кислотность свежего молока была 17 °Т, после сбраживания молочного сахара — 77 °Т). 1 °Т соответствует 1 см³ 0,1 N раствора щелочи или 1 см³ 0,1 N раствора молочной кислоты, что составляет $90/(10 \cdot 1000) = 0,009$ г молочной кислоты. Следовательно, 60 °Т будут соответствовать $60 \cdot 0,009 = 0,54$ г молочной кислоты.

Из суммарной реакции молочнокислого брожения следует, что из 1 моля молочного сахара образуется 4 моля молочной кислоты, то есть из 342 г молочного сахара образуется $4 \cdot 90 = 360$ г молочной кислоты. Следовательно, для получения 0,54 г молочной кислоты потребовалось молочного сахара

$$x = \frac{324 \cdot 0,54}{360} = 0,513 \text{ г.}$$

Многие молочнокислые бактерии при сбраживании сахара кроме молочной кислоты образуют ряд других химических веществ, придающих кисло-молочным продуктам специфические вкус и аромат. К ним относятся летучие кислоты (уксусная, пропионовая и др.), карбонильные соединения (диацетил, ацетоин, ацетальдегид), спирт и углекислый газ.

В зависимости от продуктов, накапливаемых в процессе брожения, все молочнокислые бактерии подразделяют на гомоферментативные и гетероферментативные. Молочнокислые бактерии (*Lac. lactis*, *Lac. cremoris*, *Lac. diacetylactis*, *Str. thermophilus*, *L. bulgaricum*, *L. acidophilum*), образующие в качестве основного продукта брожения молочную кислоту, относят к гомоферментативным; бактерии (*Leu. cremoris*, *Leu. dextranicum* и др.), которые кроме молочной кислоты в значительных количествах образуют и другие продукты брожения, — к гетероферментативным.

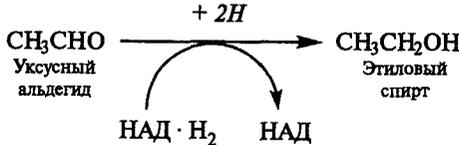
Путем определенного комбинирования различных видов молочно-кислых бактерий и регулирования температуры сквашивания можно получить продукт с нужными вкусовыми, ароматическими достоинствами, консистенцией и диетическими свойствами.

В кисло-молочных напитках со смешанным брожением (кефир, кумыс и др.) наряду с молочной кислотой образуется большое количество этилового спирта и углекислого газа. Возбудителем спиртового брожения в этих продуктах являются дрожжи. При спиртовом брожении

пировиноградная кислота под действием фермента пируватдекарбоксилазы, катализирующего отщепление углекислого газа, расщепляется на уксусный альдегид и углекислый газ:



Уксусный альдегид с участием окислительно-восстановительного фермента алкогольдегидрогеназы восстанавливается в этиловый спирт:



Суммарно спиртовое брожение лактозы можно представить в следующем виде:

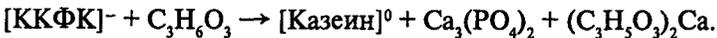


Способность дрожжей вырабатывать спирт и углекислый газ зависит от многих факторов: вида используемых дрожжей, количества молочного сахара в исходном сырье, температуры, pH среды и др.

Коагуляция казеина и гелеобразование

Накопление молочной кислоты при молочнокислом брожении лактозы имеет существенное значение для образования белкового сгустка, определяющего консистенцию кисломолочных продуктов. Сущность кислотной коагуляции сводится к следующему. Образующаяся (или внесенная) молочная кислота снижает отрицательный заряд казеиновых мицелл, так как H^+ -ионы подавляют диссоциацию карбоксильных групп казеина, а также гидроксильных групп фосфорной кислоты. В результате этого достигается равенство положительных и отрицательных зарядов в изоэлектрической точке казеина (pH 4,6–4,7).

При кислотной коагуляции помимо снижения отрицательного заряда казеина нарушается структура казеинаткальцийфосфатного комплекса (отщепляется фосфат кальция и структурообразующий кальций). Так как кальций и фосфат кальция являются важными структурными элементами комплекса, то их переход в раствор дополнительно дестабилизирует казеиновые мицеллы:



При выработке творога кислотно-сычужным способом на казеин совместно действуют молочная кислота и внесенный сычужный фермент.

Под действием сычужного фермента казеин превращается в параказеин, имеющий изоэлектрическую точку в менее кислой среде (рН 5–5,2).

В изоэлектрической точке казеиновые или параказеиновые частицы при столкновении агрегируют, образуя цепочки или нити, а затем пространственную сетку, в ячейки или петли которой захватывается дисперсионная среда с жировыми шариками и другими составными частями молока (рис. 37). Происходит гелеобразование. При производстве кисломолочных продуктов и сыра процесс гелеобразования можно условно разделить на четыре стадии: стадия скрытой коагуляции (индукционный период), стадия массовой коагуляции, стадия структурообразования (уплотнения сгустка) и стадия синерезиса.

В коллоидных системах на гелеобразование влияют концентрация дисперсной фазы, размер, форма частиц, температура и т. д. Образующийся сгусток (гель) обладает определенными механическими свойствами: вязкостью, пластичностью, упругостью и прочностью. Эти свойства связаны со структурой системы, поэтому их называют структурно-механическими или реологическими.

Структурно-механические свойства сгустков определяются характером связей, возникающих между белковыми частицами при формировании структуры. Связи могут быть обратимыми и необратимыми. Обратимые (тиксотропно-обратимые) связи восстанавливаются после нарушения структуры сгустка. Они обуславливают явление *тиксотропии* (от греч. *thixis* — прикосновение + *trope* — изменение) — способность структур после их разрушения в результате какого-нибудь механического воздействия самопроизвольно восстанавливаться во времени. Необратимые (необратимо разрушающиеся) связи не обладают свойством восстанавливаться после механического воздействия на сгусток.

Характер связей в структуре сгустка (продукта) можно определить путем измерения так называемой эффективной вязкости — вязкости, обусловленной

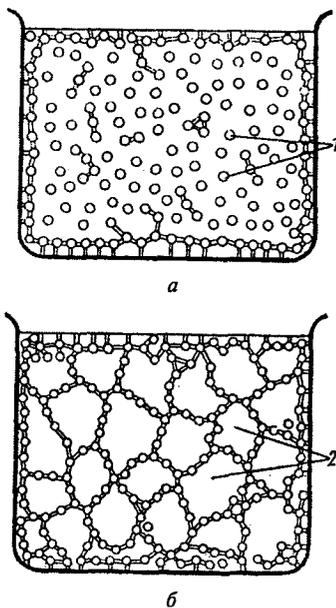


Рис. 37. Схема образования пространственной структуры в процессе свертывания молока: а — начало образования структурной сетки; б — пространственная структура сгустка; 1 — частицы белка; 2 — петли структуры, заполненные дисперсионной средой

образованием в продукте внутренних структур. При этом определяют и сравнивают между собой эффективную вязкость не разрушенной η_n , разрушенной η_p и восстановленной η_v структур (табл. 19).

Таблица 19

Эффективная вязкость некоторых кисломолочных продуктов
(по данным ВНИИМСа), Па·с·10⁻³

Продукт	η_n	η_p	η_v
Простокваша, выработанная термостатным способом	445,0	9,5	11,7
Сметана 30 %-ной жирности	216,9	61,4	85,9

Как видно из табл. 19, во время формирования сгустков простокваши и других кисломолочных напитков в основном образуются необратимо разрушающиеся (нетиксотропные связи). Тиксотропных связей, характеризующихся самопроизвольным восстановлением после механического воздействия, в них мало. Сметана характеризуется меньшей потерей вязкости при разрушении структуры и большим количеством тиксотропных связей по сравнению с кисломолочными напитками.

Для структур с необратимо разрушающимися связями характерно явление синерезиса. *Синерезис* — уплотнение, стягивание сгустка с укорачиванием нитей казеина и вытеснением заключенной между ними жидкости (рис. 38). Скорость синерезиса определяется влагоудерживающей способностью казеина и зависит от концентрации в сырье сухих веществ, состава бактериальных заквасок, режимов тепловой обработки и гомогенизации, способа свертывания молока и других факторов.

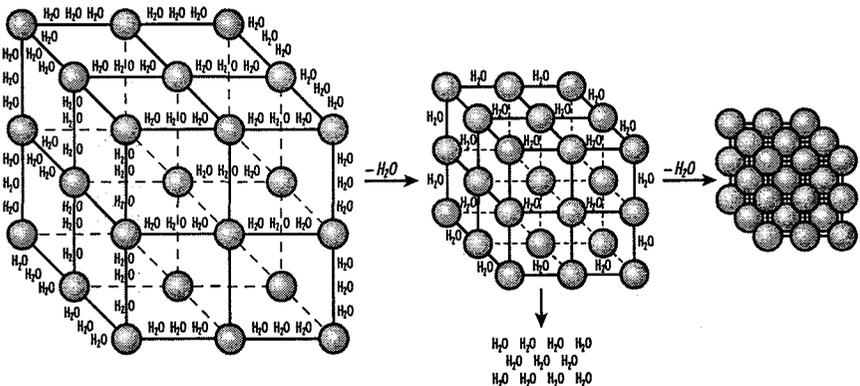


Рис. 38. Схема синерезиса (по Тёпелу)

Для кисломолочных напитков и сметаны синерезис — явление нежелательное. Поэтому при их выработке используют бактериальные закваски нужного состава и технологический процесс ведут при режимах, предотвращающих возникновение синерезиса. При производстве творога, наоборот, требуется удалить избыток сыворотки из сгустка. Поэтому выбирают такие режимы обработки молока, которые способствовали бы получению плотного, но легко отдающего сыворотку сгустка. Для усиления синерезиса применяют также измельчение, нагревание сгустка и т. д.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА МОЛОКА, БАКТЕРИАЛЬНЫХ ЗАКВАСОК И ДРУГИХ ФАКТОРОВ НА БРОЖЕНИЕ ЛАКТОЗЫ И КОАГУЛЯЦИЮ КАЗЕИНА

Качество кисломолочных продуктов, главным образом их консистенция, зависит от состава и свойств молока, вида и активности бактериальных заквасок, режимов пастеризации, гомогенизации, сквашивания, созревания и других факторов.

Состав и свойства исходного сырья обуславливают скорость свертывания белков молока и прочность полученных сгустков. От них зависит также развитие микроорганизмов бактериальных заквасок, сбраживающих молочный сахар.

Состав и свойства молока изменяются в течение года, стадии лактации, при заболеваниях животных и т. д. Из практики работы молочных заводов известно, что осенью и особенно весной наблюдается медленное сквашивание молока. Это может быть вызвано снижением его биологической ценности. Например, весной в молоке понижается содержание витаминов (биотин, ниацин, V_6 и др.), свободных аминокислот (валин, лейцин, фенилаланин и др.) и микроэлементов (Mn, Co, Fe и др.), которые необходимы для размножения молочнокислых бактерий. Кроме того, причиной несквашивания молока в это время года может быть наличие в нем антибиотиков и других веществ, подавляющих развитие молочнокислых бактерий. Плохо развиваются молочнокислые бактерии в стародойном молоке и в молоке, полученном от коров больных маститом.

Весной ухудшаются и технологические свойства молока — снижаются скорость образования и плотность кислотного сгустка. Это объясняется уменьшением содержания в молоке сухих веществ, казеина, размера казеиновых мицелл, повышением кислотности молока.

Способность молока к сычужному свертыванию обуславливается концентрацией белков, солей кальция и зависит от индивидуальных особенностей и породы животных, корма, стадии лактации и других факторов.

Плохо свертывается молоко в начале и конце лактации, а также при заболелании животных.

Свойства молока (и свойства полученного из него сгустка) изменяются при хранении. Так, после длительного хранения молока (сырого и пастеризованного) при низких температурах увеличиваются вязкость и прочность кислотного сгустка, синерезис замедляется. Следовательно, молоко, хранившееся при низких температурах, целесообразно направлять на производство кисломолочных напитков и не следует использовать для выработки творога.

От состава заквасок зависит не только вкус кисломолочных продуктов, но и их консистенция. Основной компонент микрофлоры заквасок для всех кисломолочных продуктов, обеспечивающий формирование сгустка, — молочные лактококки (*Lac. lactis*, *Lac. cremoris* и др.). Включение в состав заквасок энергичных кислотообразователей обуславливает получение плотного колющегося сгустка с интенсивным отделением сыворотки, а малоэнергичных кислотообразователей — более нежного сгустка. Введение в закваски *Str. thermophilus* и термофильных палочек (ацидофильной, болгарской и др.) способствует повышению вязкости продукта, придает сгустку эластичные свойства, препятствует выделению сыворотки, например, в йогуртах, ряженке.

Следовательно, путем подбора состава (и способа их внесения) заквасок, можно регулировать свойства сгустка и обеспечить оптимальную консистенцию и вкус кисломолочных продуктов.

Тепловая обработка молока влияет на скорость образования сгустка, его структурно-механические свойства и синерезис.

По данным ВНИМИ и ВНИИМСа, с повышением температуры пастеризации увеличивается прочность кислотного и кислотно-сычужного сгустков (табл. 20).

При повышении температуры пастеризации молока (с 63 до 90 °С) снижается интенсивность отделения сыворотки от сгустка (рис. 39). Увеличение

Таблица 20

Прочность сгустка (Па)* при различных температурах пастеризации молока

Сгусток	Температура, °С				
	63	72-74	80	85	90
Кислотный	59,0	62,0	64,5	—	72,0
Кислотно-сычужный	—	75,1	77,6	79,0	80,3

*Предельное напряжение сдвига.

прочности сгустков и ухудшение выделения сыворотки из них после высоких температур тепловой обработки можно объяснить повышением содержания в сгустке денатурированных сывороточных белков, которые увеличивают жесткость пространственной структуры и влагоудерживающую способность казеина.

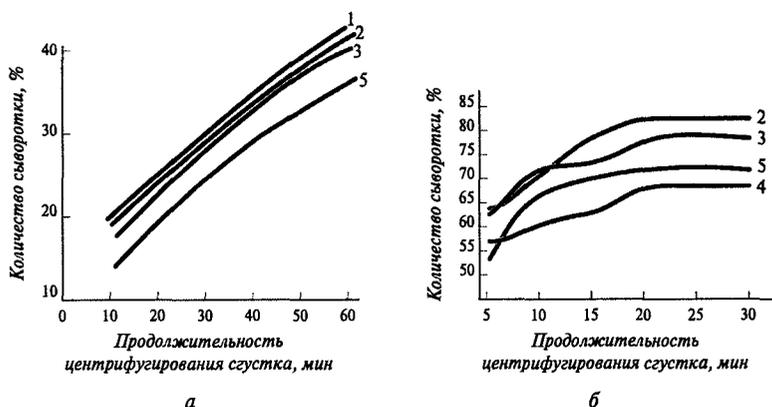


Рис. 39. Интенсивность выделения сыворотки из сгустков в зависимости от температуры пастеризации:

а — кислотный сгусток; *б* — кислотно-сычужный сгусток;
 1 — 63 °С; 2 — 72–74 °С; 3 — 80 °С; 4 — 85 °С; 5 — 90 °С

Таким образом, путем регулирования режимов тепловой обработки молока можно получить сгусток с нужными реологическими свойствами, то есть улучшить консистенцию кисломолочных продуктов.

При выработке кисломолочных напитков перед заквашиванием рекомендуется гомогенизировать молоко (для кефира и йогурта, получаемых резервуарным способом, она обязательна). В результате гомогенизации повышается дисперсность жира, измельченный жир в сгустках распределяется более равномерно, увеличивается прочность сгустка, при этом несколько повышается вязкость продуктов и снижается выделение сыворотки.

Вместе с тем гомогенизация молока повышенной (выше 10 %) жирности и сливок способствует значительному увеличению вязкости сгустков и снижению их способности отделять сыворотку. При этом рост вязкости образующихся сгустков зависит от величины давления и способа гомогенизации сырья.

Структурно-механические и синергетические свойства сгустков существенно зависят от способа коагуляции белков (табл. 21).

Таблица 21

Показатели сгустка при разных способах свертывания молока

Способ свертывания молока	Прочность сгустка, Па	Вязкость сгустка, Па · с · 10 ⁻³	Количество выделившейся сыворотки (%) за определенное время, мин		
			5	15	25
Кислотный	44,5	171	67,8	72,3	74,1
Кислотно-сычужный	90,5	327	71,5	77,1	77,2

Сгустки, образующиеся при кислотной коагуляции белков, менее прочны по сравнению с кислотно-сычужными (пространственную структуру кислотных сгустков поддерживают слабые связи, структуру кислотно-сычужных дополнительно стабилизируют и укрепляют кальциевые мостики, образующиеся между частями параказеина); они состоят из более мелких белковых частиц и хуже выделяют сыворотку. Однако наряду с увеличением прочности кислотных-сычужных сгустков возрастают их хрупкость, степень дисперсности и способность отделять сыворотку во время обработки.

Продолжительность и температура свертывания (сквашивания) молока являются важными факторами, влияющими на консистенцию кисломолочных продуктов. Продолжительность сквашивания молока обычно устанавливают по нарастанию кислотности, вязкости или прочности полученного сгустка. Особенно важно определить момент готовности сгустка при производстве напитков резервуарным способом. Иногда наблюдаются жидкая консистенция продуктов и отстой сыворотки. Это вызвано неправильным выбором момента перемешивания сгустка. Сыворотка выделяется при перемешивании сгустка в том случае, когда он имеет минимальную вязкость и проявляет незначительные тиксотропные свойства.

Кроме того, от температуры и продолжительности сквашивания молока зависит накопление в продуктах веществ, придающих им определенный вкус и аромат (летучих кислот, диацетила, ацетальдегида и др.).

Для прекращения молочнокислого брожения и упрочнения структуры образовавшегося сгустка кисломолочные продукты охлаждают до 8 °С и хранят при этой температуре. Продукты смешанного брожения перед охлаждением подвергают созреванию для развития дрожжей и ароматообразующих бактерий. В процессе созревания и выдерживания в холодильной камере в продуктах накапливаются ароматические вещества, спирт и углекислый газ, происходит также частичный распад белков под влиянием протеолитических ферментов молочнокислых бактерий и дрожжей. При этом образуются различные растворимые полипептиды и свободные аминокислоты, влияющие на консистенцию, вкус и запах продуктов.

При выработке сметаны дополнительной целью охлаждения и созревания является отвердевание жира, способствующее улучшению структуры и консистенции продукта.

БИОХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОИЗВОДСТВА ОТДЕЛЬНЫХ ВИДОВ КИСЛОМОЛОЧНЫХ ПРОДУКТОВ

Качество вырабатываемых кисломолочных продуктов зависит от характера образующихся сгустков, а также степени накопления вкусовых и ароматических веществ. Характер сгустков определяется уровнем

накопления молочной кислоты, способностью белков формировать пространственные структуры, удерживать влагу и т. д. Образование вкусовых и ароматических веществ зависит от состава бактериальных заквасок, условий сквашивания, созревания и охлаждения продуктов.

Кисломолочные напитки

Основной процесс, определяющий консистенцию кисломолочных напитков (представленных в табл. 18), — гелеобразование. Сгустки этих продуктов различные: в одних случаях сгусток плотный (колющийся), в других — ровный и нежный (сметанообразный) или хлопьевидный и т. д.

При формировании структуры сгустков данных продуктов в основном образуются необратимо разрушающиеся связи, тиксотропно-обратимых связей в них мало, поэтому столь важно вести технологический процесс при таких режимах, которые бы обеспечивали минимальное отделение от сгустка сыворотки. В первую очередь это относится к режимам пастеризации, гомогенизации и сквашивания молока.

Известно, что синергетические свойства сгустков зависят от температуры пастеризации молока. Для увеличения прочности сгустков и предотвращения выделения сыворотки при хранении простокваши и других кисломолочных напитков рекомендуется применять высокие температуры пастеризации молока (85–87 °С с выдержкой в течение 5–10 мин или 90–94 °С с выдержкой 2–8 мин).

Рекомендуемые технологическими инструкциями режимы гомогенизации (давление 12,5–17,5 МПа, температура 55–65 °С) положительно влияют на свойства сгустков.

Продолжительность сквашивания молока при выработке продуктов определяется видом бактериальной закваски и температурой сквашивания. Окончание сквашивания обычно устанавливают по получению достаточно прочного сгустка и титруемой кислотности 75–85 °Т. При производстве кисломолочных напитков резервуарным способом необходимо получить сгусток с максимальным количеством тиксотропно-обратимых связей, поэтому перед перемешиванием и охлаждением сгустка следует контролировать водородный показатель (рН): он должен быть для кефира 4,5–4,4, ацидофилина — 4,7–4,55, ряженки — 4,45–4,35. Дополнительно проверяют вязкость сгустка по продолжительности истечения из пипетки вместимостью 100 см³ при 20 °С или с помощью капиллярного вискозиметра.

Специфические кисломолочные вкус и запах продуктов формируются главным образом в период их сквашивания и созревания. Дополняют вкус и запах продуктов соединения, образующиеся при тепловой обработке молока (при выработке варенца и ряженки они играют основную роль).

Основные вкусовые и ароматические вещества кисломолочных продуктов — молочная и уксусная кислоты, диацетил, ацетальдегид (его высокая концентрация характерна для йогурта) и др. Освежающий, слегка острый вкус кумысу и кефиру придают этиловый спирт и углекислый газ. Содержание спирта в напитках определяется видом дрожжей, температурой и продолжительностью созревания. В кумысе оно составляет 1–3 %, в кефире — 0,01–0,03 %. Для них также характерен распад белков (протеолиз), поэтому освобождающиеся аминокислоты и пептиды могут принимать участие в формировании вкуса этих продуктов.

При выработке варенца и ряженки вкус, запах (и цвет) дополняют лактоны и меланоидины, образующиеся в процессе «томления» сырья при температуре 90–98 °С в течение нескольких часов.

Следует отметить, что в настоящее время широкое распространение получили кисломолочные *пробиотические напитки*, обогащенные бифидобактериями и молочнокислыми палочками (ацидофильной, казеи, плантарум, ферментум и др.), обладающими антагонистической активностью к патогенной и нежелательной микрофлоре кишечника человека. При их использовании вырабатывают «Биоряженку», «Ацетобифилин», «Бифидок», «Бифилайф» и др. Технологический процесс производства и рецептуры вышеперечисленных напитков аналогичны технологии соответствующих продуктов, и отличаются они только составом микрофлоры закваски, действие которой часто усилено одновременным внесением *пробиотиков* (лактоулозы, лизоцима и др), то есть соединений, стимулирующих развитие полезной микрофлоры кишечника.

Йогурт

Йогурт — кисломолочный продукт с нарушенным или ненарушенным сгустком, повышенным содержанием сухих обезжиренных веществ молока, вырабатываемый путем сквашивания обезжиренного или цельного молока закваской, содержащей термофильный стрептококк (*Str. thermophilus*) и болгарскую палочку (*Lbm. bulgaricum*). Продукт содержит 0,1–10 % жира, вырабатывается термостатным и резервуарным способами, температура сквашивания — 40–45 °С (продолжительность сквашивания — 2,5–4 ч), может подвергаться термизации (сгусток нагревают до температуры 66–72 °С). Выпускают также пробиотический продукт — «Биоийогурт», обогащенный бифидобактериями (*Bifidobacterium*) или ацидофильной палочкой (*Lbm. acidophilum*).

Сметана

В образовании структуры продукта участвуют молочный жир и белки. Главную роль играет жир, который в результате отвердевания

и кристаллизации повышает прочность структуры и вязкость сметаны. Дополнительно структуру стабилизируют образующиеся во время охлаждения жировые скопления. Казеин и сывороточные белки, находящиеся в плазме сметаны и на оболочках жировых шариков, благодаря своей способности связывать влагу также улучшают консистенцию продукта.

Таким образом, при производстве сметаны протекают не только процессы брожения молочного сахара и коагуляции казеина, зависящие от режимов пастеризации, гомогенизации и сквашивания сливок, но и процессы формирования и упрочнения структуры жировой фазы, определяемые режимами гомогенизации и скоростью охлаждения продукта.

При выработке сметаны для получения нужной вязкости продукта и уменьшения степени выделения сыворотки сливки следует пастеризовать при высоких температурах (85–95 °С с выдержкой в течение 15–20 с и более). Данный режим пастеризации способствует также образованию сульфгидрильных групп, придающих сметане специфический привкус (привкус пастеризации), и гарантирует полное разрушение липазы, которая может вызвать пороки вкуса сметаны при хранении.

Гомогенизация сливок при производстве сметаны способствует повышению вязкости и пластичности готового продукта, а также ускоряет образование сгустка. В результате гомогенизации увеличивается дисперсность жира с одновременной адсорбцией на поверхности жировых шариков плазменных белков, затрудняющих синерезис сгустка. С повышением давления гомогенизации (до 10 МПа) вязкость сметаны увеличивается. Однако при гомогенизации сливок 30–40 %-ной жирности может не хватать оболочечного вещества для образования новых оболочек жировых шариков, что приводит к увеличению количества свободного жира и образованию скоплений жировых шариков (даже наблюдается слияние отдельных шариков с увеличением их диаметра).

Чтобы избежать образования в сливках жировых скоплений, следует применять двухступенчатую гомогенизацию (при низком давлении на второй ступени частично разбиваются образовавшиеся агрегаты жировых шариков и белков).

При выработке сметаны различных видов окончание процесса сквашивания сливок (который длится 6–16 ч при температуре 26–30 °С) определяют по нарастанию кислотности до 55–70 °Т. Дальнейшее повышение кислотности (до рН ниже изоэлектрической точки казеина) может привести к перезарядке белка, вследствие чего структура сгустка приобретает хрупкие, необратимо разрушающиеся связи, сметана теряет пластичность и разжижается при размешивании.

Охлаждение и созревание сметаны осуществляется при 1–8 °С в течение 6–48 ч. Продолжительность созревания сметаны зависит от скорости

охлаждения продукта, которая определяется видом упаковки. В процессе созревания окончательно формируется и упрочняется структура продукта. Структура сметаны содержит еще небольшое количество тиксотропных, самопроизвольно восстанавливающихся после механического воздействия связей. Поэтому в этот период особенно важно оставить сметану «в покое».

Продолжительность охлаждения и созревания сметаны можно сократить, предварительно охладив сливки до 2–6 °С перед сквашиванием и выдерживая их при этой температуре 1–3 ч.

Для повышения вязкости и улучшения консистенции сметаны пониженной жирности рекомендуется вводить в состав заквасок *Lac. cremoris* и *Leu. mesenteroides*, а также увеличить содержание сухих веществ путем добавления сухого обезжиренного молока, сухого или жидкого казеината натрия и других молочно-белковых концентратов. Например, при выработке сметаны 20 %-ной жирности с добавлением 1,8–2 % сухого казеината натрия эффективная вязкость увеличивается в несколько раз и превышает вязкость сметаны 30 %-ной жирности.

Чистые кисломолочные вкус и запах сметаны, а также привкус пастеризации вызывают вещества, образующиеся при пастеризации и сквашивании сливок: сульфгидрильные группы, диацетил, молочная и уксусная кислоты, ацетальдегид, лактоны и др. Однако главным ароматическим веществом продукта считают диацетил, синтезируемый ароматообразующими молочнокислыми бактериями, поэтому выраженность вкуса и запаха сметаны зависит от активности бактериальных заквасок, температуры и продолжительности сквашивания сливок.

Творог

Главными процессами, определяющими качество творога, являются коагуляция казеина и обработка (обезвоживание) образующегося сгустка. Для выработки продукта стандартной влажности и консистенции необходимо получить плотный (прочный) белковый сгусток с необратимо разрушающимися связями, способствующими его синерезису.

Характер и степень обезвоживания сгустка определяются температурой пастеризации молока, способом свертывания белков, температурой и продолжительностью сквашивания, кислотностью сгустка во время обработки, дозой вносимого хлорида кальция и др.

При выработке творога для лучшего отделения сыворотки и уменьшения потерь белка с ней наиболее целесообразно пастеризовать молоко при 78–80 °С с выдержкой в течение 10–20 с.

Вопрос о целесообразности применения гомогенизации молока при производстве творога еще не решен (гомогенизация приводит к замед-

лению синерезиса). Выяснено, что при выработке жирного творога из гомогенизированного молока уменьшаются потери жира с сывороткой, но получается дряблый сгусток, плохо выделяющий сыворотку, что затрудняет его обработку. Применение раздельной гомогенизации позволяет устранить этот недостаток (при высокой дисперсности жира исключается нежелательное воздействие давления на белки молока). В настоящее время гомогенизацию молока применяют при производстве творога на механизированных линиях Я9-ОПТ и др.

Лучше отделяют сыворотку кислотно-сычужные сгустки; в них быстрее по сравнению с кислотными происходят перегруппировка белковых частиц и уплотнение пространственной структуры. Отделение сыворотки легче регулировать в обезжиренном сгустке, так как жир затрудняет выделение влаги из пространственной сетки сгустка, поэтому жирный и полужирный творог часто вырабатывают раздельным способом.

Температура сквашивания 26–32 °С способствует получению творога стандартной кислотности и влажности. При более высоких температурах увеличиваются размеры белковых частиц сгустка и степень выделения сыворотки при самопрессовании, в результате чего может получиться излишне обсушенный продукт с крошливой консистенцией.

Определение окончания сквашивания молока — важный момент при производстве творога. Обработка сгустка при недостаточной кислотности приводит к получению продукта с резиновой консистенцией, а при излишней кислотности — продукта с мажущейся консистенцией и кислым вкусом, что обусловлено взаимодействием молочной кислоты с казеиновым комплексом (отщеплением от него кальция).

Окончание процесса сквашивания устанавливают по виду и кислотности сгустка. Кислотность должна составлять 55–60 °Т (рН 5,05–5,15) при кислотно-сычужном и 70–80 °Т (рН 4,5–4,7) при кислотном способах.

Образующийся в процессе сквашивания плотный сгусток самопроизвольно сжимается и выделяет сыворотку¹. Отделение сыворотки начинается в изоэлектрической точке казеина при рН 4,6–4,7 для кислотного и при рН 4,7–5 для кислотно-сычужного сгустков. Нарастание кислотности при выдержке разрезанного сгустка, а также его нагревание при отваривании ускоряют выделение сыворотки. Наиболее интенсивный синерезис сгустка наблюдается при рН 4,2–4,3, дальнейшее повышение кислотности замедляет отделение сыворотки.

¹ В последние годы внедряется современная технология производства творога по схеме немецкой фирмы «Альпма», в которой изменены процессы розлива и самопрессования сгустка путем введения дренажного барабана (поэтому продукт сохраняет зернистую консистенцию).

Таблица 22

Влияние дозы хлорида кальция на интенсивность выделения сыворотки из сгустка

Доза хлорида кальция, г на 1 т молока	Количество выделенной сыворотки (%) за определенный период времени, мин		
	5	15	25
200	71,8	72,8	72,8
400	72,0	74,0	76,0
600	72,0	74,5	75,0
800	68,5	69,5	69,7

Уплотнению кислотно-сычужного сгустка и выпрессованию из него влаги способствует добавленный к молоку хлорид кальция. Его действие усиливается с увеличением дозы (табл. 22), однако вносить более 600 г CaCl_2 нецелесообразно, так как сгусток образуется слишком быстро и при низкой кислотности, а творог приобретает невыраженный вкус и резинистую консистенцию.

Кисломолочные вкус и запах творога, как и вкус и запах простокваши, формируются в период сквашивания молока. Они определяются составом бактериальной закваски и продолжительностью сквашивания. В твороге, наряду с молочной кислотой, диацетиллом и ацетальдегидом,

активно накапливаются летучие кислоты (уксусная, пропионовая и др.), а также свободные аминокислоты.

ПОРОКИ КИСЛОМОЛОЧНЫХ ПРОДУКТОВ

В кисломолочных продуктах наиболее часто наблюдаются пороки консистенции, обусловленные, как правило, нарушением технологических режимов производства или развитием посторонней микрофлоры. Многие из пороков консистенции (отделение сыворотки в кисломолочных напитках, жидкая консистенция сметаны, крошливая, резинистая, мажущаяся консистенция творога и др.) рассмотрены при описании процессов, происходящих при производстве кисломолочных продуктов. Также известно, что вспучивание творога, сметаны и напитков могут вызывать «дикие» дрожжи рода сахаромицетов.

Большинство пороков вкуса и запаха данных продуктов имеет технологическое или бактериальное происхождение, и лишь часть — биохимическое. К порокам вкуса биохимического происхождения можно отнести прогорклый и салистый вкус. Они характерны, главным образом, для сметаны и жирного творога. *Прогорклый вкус* развивается при хранении продуктов, обусловлен распадом жира под действием липаз, выделяемых плесневыми грибами. *Салистый вкус* появляется при длительном хранении сметаны. Он вызывается окислительной порчей жира. Развитие порока ускоряют воздействие света и наличие металлов (меди, железа).

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ВЫРАБОТКЕ МОРОЖЕНОГО

Мороженое традиционного состава обладает высокой пищевой ценностью. Оно содержит молочный жир, белки, углеводы, минеральные вещества и витамины (табл. 23), легко усваивается организмом. Основной процесс, определяющий структуру и консистенцию готового продукта, — это фризирование смеси. Его протекание зависит от состава смеси, режимов пастеризации, гомогенизации, охлаждения и скорости замораживания смеси.

Содержание в смеси жира и СОМО, а также вид и количество вводимого стабилизатора влияют на структуру и консистенцию мороженого.

Увеличение в смеси количества жира и СОМО положительно действует на структуру мороженого: в продукте образуются мелкие кристаллы льда, так как создается механическое препятствие их росту. Оптимальным считается содержание СОМО в мороженом 8–12 %. Содержание СОМО выше 12 % сильно повышает вязкость смеси и может вызвать усиленную кристаллизацию лактозы. Выпадение относительно крупных (выше 10 мкм)

Таблица 23

Содержание основных компонентов в мороженом на молочной основе

Мороженое	Вода, %	Белки, %	Жир*, %	Углеводы, %		Органи- ческие кислоты, %	Мине- ральные вещества, %	Энерге- тическая ценность 100 г	
				Лак- тоза	Саха- роза			ккал	кДж
Молочное без наполнителей крем-брюле с фруктами	71	3,2	3,5	5,8	15,5	0,19	0,8	126	529
	70	3,5	3,5	5,6	16,5	0,10	0,8	134	562
	71	3,8	2,8	5,0	16,0	0,27	0,5	125	525
Сливочное без наполнителей крем-брюле с фруктами	66	3,3	10,0	5,8	14,0	0,12	0,8	179	751
	65	3,5	10,0	5,6	15,0	0,10	0,8	186	781
	67	3,8	8,0	5,0	15,0	0,25	0,7	165	693
Пломбир без наполнителей крем-брюле с фруктами	61	3,2	15,0	5,8	14,0	0,09	0,9	227	953
	59	3,0	15,0	6,0	16,0	0,07	0,9	235	987
	63	4,0	12,0	4,9	15,0	0,26	0,9	205	861

* По Федеральному закону № 88 изменены массовые доли жира: в молочном мороженом — не более 7,5 %, в сливочном — 8,0–11,5 %, в пломбире — 12,0–20 %.

кристаллов лактозы приводит к порокам мороженого — *мучнистости* и *песчанности*. Появлению этих пороков часто способствуют колебания температуры воздуха при закалке мороженого. Для предупреждения пороков необходимо следить за соотношением содержания воды и СОМО. Оно должно быть не менее 6,6.

Структура мороженого также улучшается с увеличением содержания в смеси сахарозы. Сахароза снижает температуру замерзания смеси и положительно влияет на кристаллизацию воды. Однако содержание сахарозы выше 17 % ухудшает консистенцию мороженого. Уменьшается его взбитость, продукт приобретает чрезмерно плотную консистенцию, быстрее плавится. Его приходится замораживать и хранить при более низких температурах.

Существенное влияние на структуру и консистенцию мороженого оказывают стабилизаторы и эмульгаторы. Стабилизаторы обладают большой водосвязывающей способностью, ассоциируя значительные количества свободной воды; они повышают вязкость смесей и препятствуют образованию крупных кристаллов льда при замораживании. Мороженое приобретает мелкокристаллическую структуру и эластичную консистенцию. Кроме того, стабилизаторы обеспечивают высокую взбитость смесей, образование стойкой пены и повышают сопротивляемость мороженого таянию. Смесей, содержащие излишнее количество стабилизаторов, обладают чрезмерной вязкостью, плохо взбиваются, что обуславливает тягучую, тестообразную консистенцию мороженого.

К стабилизаторам относятся желатин, экстракты водорослей (агар, каррагинан и др.), камеди (гуаровая, ксантановая, плодов рожкового дерева и др.), производные целлюлозы, пектины, инулины и др.

Эмульгаторы стабилизируют жировую дисперсию, а также обладают способностью связывать влагу. Процесс эмульгирования необходимо проводить в том случае, когда мороженое вырабатывают с растительным жиром или заменителем молочного жира. В качестве эмульгаторов чаще всего используют моно- и диглицериды жирных кислот.

Качество готового продукта во многом зависит от режимов пастеризации и гомогенизации смеси. Смесей для мороженого содержат больше сухих веществ по сравнению с молоком, поэтому требуют применения более высоких температур пастеризации или более продолжительных сроков выдержки. Режимы пастеризации устанавливаются в зависимости от вида вырабатываемого мороженого и типа применяемого аппарата.

Гомогенизация смеси способствует улучшению структуры мороженого. В результате гомогенизации повышается дисперсность жира, увеличиваются вязкость и взбитость смеси. В процессе хранения гомогенизированной смеси не происходит отстаивания жира, а при фризировании

не образуются комочки масла. При замораживании смеси формируются мелкие кристаллы льда.

Давление гомогенизации необходимо устанавливать в зависимости от содержания жира и СОМО в смеси: чем они выше, тем ниже должно быть давление.

В хорошо гомогенизированной смеси диаметр жировых шариков не должен превышать 2 мкм. При очень высоких давлениях в смесях с большим содержанием жира могут образоваться скопления жировых шариков, разрушающие воздушные пузырьки и ухудшающие взбитость мороженого. Продукт приобретает тестообразную консистенцию. Чтобы избежать этого, целесообразно увеличивать температуру гомогенизации или применять двухступенчатую гомогенизацию.

При охлаждении смеси молочный жир отвердевает и свободная вода связывается белками и стабилизатором. В результате этих изменений повышается вязкость смеси, улучшаются взбитость и консистенция мороженого. Продолжительность охлаждения и хранения зависит от состава смеси и вида введенного стабилизатора.

От правильности проведения замораживания смеси зависят структура и консистенция готового продукта. Замораживание проводят в две стадии: частичное замораживание влаги (45–55 % всего количества) с одновременным взбиванием смеси во фризере и окончательное превращение в лед оставшейся влаги во время закалки мороженого (осуществляемой при $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$).

В процессе замораживания смеси создается структура мороженого, от которой зависят консистенция и вкусовые качества продукта. Структура мороженого определяется в первую очередь размерами кристаллов льда. Размер кристаллов льда в мороженом хорошего качества должен составлять 20–55 мкм.

На структуру мороженого влияют скорость замораживания и степень взбитости смеси. При быстром замораживании смеси традиционным способом¹ образуется много мелких кристаллов льда, размер которых незначительно увеличивается во время закалки мороженого. При медленном замораживании создается мало центров кристаллизации, при закаливании образуются крупные кристаллы льда, мороженое приобретает грубую структуру.

Взбитость смеси характеризуется степенью насыщения ее воздухом во время фризирования. Для получения мороженого хорошего качества необходимо, чтобы пузырьки воздуха были мелкими (размером не более 100–150 мкм), равномерно распределены по всему объему продукта.

¹ Температура мороженого при выходе из фризера составляет $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Крупные пузырьки воздуха в мороженом нежелательны. Они образуются чаще всего при слишком высокой взбитости молочных смесей. Мороженое с высокой взбитостью приобретает снежистую или хлопьевидную структуру. При недостаточной взбитости продукт имеет грубую структуру и очень плотную консистенцию.

Взбитость зависит от состава смеси и режимов технологической обработки. Она повышается при введении стабилизаторов, увеличении содержания СОМО и уменьшении размера жировых шариков. Взбитость понижается с повышением содержания сахарозы, жира, стабилизаторов, с образованием скоплений жировых шариков при высоких давлениях гомогенизации и т. д. Взбитость мороженого на молочной основе должна быть 40–130 и 40–70 % — для мороженого на плодово-ягодной основе.

Контрольные вопросы и задания. 1. Какие биохимические и физико-химические процессы лежат в основе производства большинства кисломолочных продуктов? 2. Чем характеризуется брожение молочного сахара при выработке простокваши, кефира и кумыса? 3. Расскажите о механизме кислотной коагуляции казеина. 4. Как влияют режимы пастеризации на структурно-механические и синергетические свойства белковых сгустков? 5. Какие затруднения возникают при выработке творога из гомогенизированного молока? 6. Перечислите методы контроля эффективности пастеризации и гомогенизации молока и сливок. 7. Объясните сущность явлений тиксотропии и синерезиса. 8. Для каких продуктов желательно наличие в структуре сгустков тиксотропно-обратимых связей и для каких — необратимо разрушающихся? 9. Как предотвратить отделение сыворотки в кисломолочных продуктах при резервуарном способе производства? 10. Почему кефир и кумыс имеют разное содержание спирта? 11. Чем отличается структура сметаны от структуры простокваши? 12. Какие факторы способствуют повышению вязкости сметаны? 13. Какие вещества обуславливают вкус и запах простокваши, сметаны и кефира? 14. Как предупредить появление пороков консистенции творога? 15. Назовите пороки вкуса кисломолочных продуктов биохимического происхождения. 16. Какие главные факторы определяют структуру и консистенцию мороженого?

Глава 8

БИОХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ СЫРА

Пищевая и биологическая ценность сыра обусловлены содержанием большого количества легкоусвояемых белков, молочного жира, различных минеральных веществ, витаминов, органических кислот (табл. 24). Благодаря острому вкусу и специфическому аромату он возбуждает аппетит и способствует активному выделению желудочного и кишечного сока. Особенно полезен сыр для детей, так как богат солями кальция, фосфора. К сожалению, в России наблюдается низкое потребление сыров на душу населения — всего около 3 кг в год (для сравнения — во Франции — 24 кг); большинство заводов выпускает полутвердые сыры с низкой температурой второго нагревания (Российский, Костромской, Голландский, Ярославский), мало вырабатывается сыров с высокой температурой второго нагревания, а также мягких и рассольных, правда растет производство плавленых сыров.

Таблица 24

Пищевая и энергетическая ценность сыров

Наименование сыра	Содержание		Энергетическая ценность, ккал
	жира, г	белка, г	
Полутвердые сыры:			
Советский	31,2	24,7	390
Швейцарский	31,8	24,9	398
Алтайский	29,0	25,2	380
Российский	29,0	23,0	362
Голландский (шаровидный)	30,5	23,7	377
Голландский (брусковый)	26,8	26,0	353
Костромской	26,3	25,2	351
Ярославский	27,3	26,8	361
Эстонский	26,4	26,0	351
Степной	25,2	26,3	344
Углический	27,9	24,2	351
Латвийский	24,3	23,2	319

Окончание табл. 24

Наименование сыра	Содержание		Энергетическая ценность, ккал
	жира, г	белка, г	
Мягкие сыры:			
русский камамбер	28,0	14,0	308
любительский	20,0	14,5	238
адыгейский	18,0	16,5	228
моале	19,0	17,0	230
останкинский	19,0	17,5	241
клинковый	11,0	19,0	175
Рассольные сыры:			
кобийский	22,1	19,6	277
осетинский свежий	22,1	19,6	277
осетинский зрелый	20,7	18,3	260
грузинский	22,1	19,6	277
столовый свежий	18,8	16,7	236
столовый зрелый	25,0	22,2	314
имеретинский	21,6	19,1	271
карачаевский	20,7	18,0	267
брынза (массовая доля жира в пересчете на сухое вещество 40 %)	20,1	17,9	260
брынза (массовая доля жира в пересчете на сухое вещество 45 %)	21,6	19,1	270

В настоящее время сыры изготавливают в соответствии с ГОСТ 526 86-2006 «Сыры. Общие технические условия». Классификацию сыров осуществляют по массовой доле влаги в обезжиренном веществе (ВОВ). Этот параметр у полутвердых сыров составляет от 54 до 69 %, у мягких — не менее 67 %. В зависимости от массовой доли жира в пересчете на сухое вещество все сыры делят на высокожирные, жирные, полужирные, низкожирные и нежирные. По технологии изготовления особое место занимают рассольные сыры, которые созревают и (или) хранятся в рассоле (см. далее ГОСТ Р 53421-2009). Пищевая ценность большинства сыров дана в табл. 24.

Производство сыра можно условно разделить на две стадии. Первая стадия — это весь процесс обработки молока и сгустка, включая формирование и посолку сыра, вторая стадия — созревание сыра. Первая стадия как бы предопределяет вторую, то есть созревание сыра зависит не только от условий хранения сыра в сырохранилище, ухода за ним, но и от свертывания молока, обработки сгустка и других операций. Строго говоря,

Механизм второй стадии сычужного свертывания окончательно не установлен. Известно, что коагуляция белков наступает лишь после расщепления 80–90 % κ -казеина, находящегося на поверхности мицелл. Далее дестабилизированные казеиновые (точнее, параказеиновые) частицы сначала образуют агрегаты и цепочки. При достижении «критических» размеров цепочки соединяются между собой продольными и поперечными связями и образуют сплошную пространственную сетку, в петлях (ячейках) которой заключена дисперсионная среда.

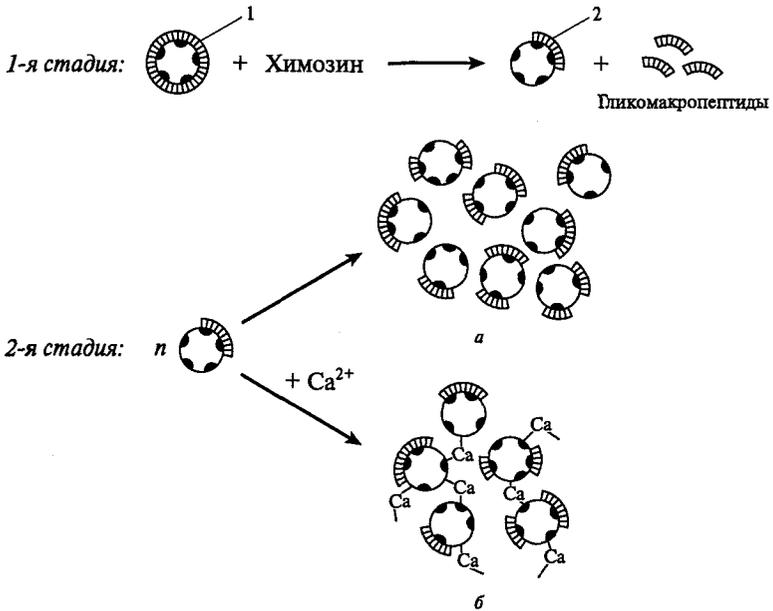


Рис. 40. Схема процесса сычужного свертывания молока (по Пайенсу, П. Ф. Дьяченко и др.):

- a* — коагуляция мицелл под действием сил гидрофобного взаимодействия;
б — коагуляция мицелл за счет кальциевых мостиков; 1 — нативные казеиновые мицеллы;
 2 — параказеиновые мицеллы, потерявшие защитные гликомакропептиды κ -казеина

Однако характер связей, возникающих при агрегировании дестабилизированных мицелл, до конца не выяснен. По мнению ученых (см. рис. 40, *a* и *б*), это могут быть силы гидрофобного взаимодействия неполярных групп пара- κ -казеина (а также α_s - и β -казеина) или (и) кальциевые мостики, образующиеся в результате присоединения ионов кальция к серинфосфатным группам α_s - и β -казеина двух или более сблизившихся параказеиновых мицелл.

Картину сычужного свертывания молока можно изучить с помощью реологического метода. Метод основан на измерении эффективной вязкости в течение всего периода сычужного свертывания молока в потоке (рис. 41, а, б).

По данным ВНИИМСа (В. П. Табачникова и Р. Л. Раманаускаса), процесс сычужного свертывания можно условно разделить на три стадии: *I* — индукционный период, включающий ферментативную стадию и стадию скрытой коагуляции (участок *O–K*); *II* — стадия массовой (явной) коагуляции (участок *K–Г*); *III* — стадия структурообразования и упрочнения сгустка (участок *Г–С*).

В индукционный период вязкость молока почти не изменяется, после точки *K*¹ и точки 1 на *II* стадии происходит массовая агрегация частиц и вязкость резко повышается. В гель-точке все частицы связываются в пространственную структуру, вязкость прекращает нарастать, и кривая делает резкий перегиб. Вязкость сгустка до точки *C* и точки 2 не изменяется, сгусток продолжает упрочняться, а после точки *C* начинается его разрушение и вязкость уменьшается, т. е. наступает синерезис. Вероятно, аналогичные стадии процесса наблюдаются при сычужном свертывании молока в статических условиях.

На процесс сычужного свертывания и качество образующихся сгустков влияют состав и свойства молока, режим пастеризации, активность и состав бактериальной закваски и сычужного фермента, температура свертывания, доза хлорида кальция и т. д.

Состав и свойства молока

Скорость сычужного свертывания, плотность сгустка и в конечном итоге качество сыра во многом зависят от состава и свойств используемого молока, которое рекомендуется перед переработкой бактофуигировать (см. гл. 5).

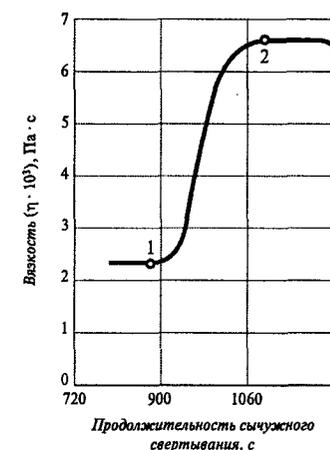
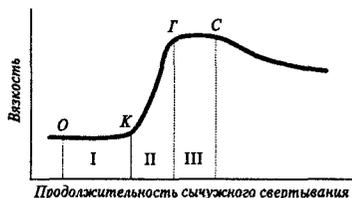


Рис. 41. Реограмма процесса сычужного свертывания молока:

а — по данным В. П. Табачникова, 1973 г.;

б — по данным Р. Л. Раманаускаса, 1994 г.

¹ Причины возникновения индукционного периода вызывают споры у многих ученых.

Молоко, применяемое для выработки сыра, должно отвечать строго определенным требованиям, то есть быть сыропригодным. *Сыропригодность* молока характеризуется комплексом показателей химического состава, физико-химических, технологических и гигиенических свойств. Молоко должно иметь оптимальное содержание белков, жира, СОМО, кальция, образовывать под действием сычужного фермента плотный сгусток, хорошо отделяющий сыворотку, и быть благоприятной средой для развития молочнокислых бактерий.

По утвержденному в 2004 г. ТУ, молоко-сырье для сыроделия должно содержать белков не менее 2,8 %, жира — не менее 3,1 %, СОМО — не менее 8,4 %, с оптимальным соотношением между ними: между жиром и белком 1,24–1,08, между белком и СОМО 0,44–0,36 и между жиром и СОМО 0,45–0,40. Оптимальным следует считать молоко с содержанием белков 3,1–3,2 % при низком количестве γ -казеина. Известно, что длительное хранение молока при низких температурах (2–5 °С) вызывает увеличение содержания γ -казеина (см. гл. 6), что приводит к медленному его свертыванию сычужным ферментом и ухудшению свойств сгустка (также отрицательно влияет высокое количество в молоке соматических клеток). По этой причине нельзя долго хранить сырое молоко при низких температурах перед переработкой на сыр (а также принимать молоко с содержанием соматических клеток более 500 тыс. в 1 дм³). Кроме того, молоко должно быть не ниже второго класса по сычужно-бродильной пробе (и содержать не более 13 000 спор маслянокислых бактерий в 1 дм³ молока при выработке сыров с низкой температурой второго нагревания и не более 2500 — для сыров с высокой температурой второго нагревания).

В образовании сычужного сгустка кроме казеина, по-видимому, участвуют денатурированные сывороточные белки и жировые шарики. Являясь более крупными частицами, они выступают центрами коагуляции казеина, вокруг которых начинает формироваться пространственная сетка. Поэтому добавление к молоку сывороточных белков ускоряет сычужное свертывание белков молока. Однако сывороточные белки замедляют синерезис сгустка, поэтому необходимо применять меры, усиливающие обсушку сырного зерна.

Агрегация казеиновых мицелл и формирование пространственной белковой сетки происходят за счет различных связей, причем большую роль в упрочнении всей системы выполняют ионы кальция, образующие кальциевые мостики. При пониженном содержании кальция молоко свертывается медленно, и получается дряблый, трудно поддающийся дальнейшей обработке сгусток (или он вовсе не образуется). Оптимальным содержанием кальция в молоке считается 125–130 мг%.

Лучшим для сыроделия является молоко, относящееся по сыропригодности, определяемой с помощью сычужной пробы, ко II типу. Молоко

III типа (продолжительность свертывания 40 мин и более) считается сычужно-вялым. При его свертывании образуется дряблый сгусток, плохо выделяющий сыворотку. Сычужно-вялое молоко следует исправлять путем внесения повышенных доз CaCl_2 , бактериальной закваски, установления более высоких температур свертывания и второго нагревания. Молоко, которое не свертывается даже при добавлении повышенной дозы хлорида кальция, непригодно для производства сыра.

Молоко, применяемое для выработки сыра, должно быть биологически полноценным, то есть являться благоприятной средой для развития молочнокислых бактерий. Биологическая полноценность молока определяется содержанием незаменимых факторов роста — витаминов, микроэлементов, полипептидов, свободных аминокислот, количество которых снижается весной. Наряду с этим в молоке должны отсутствовать вещества, задерживающие развитие молочнокислых бактерий, — антибиотики, токсины, консерванты и др.

Нельзя вырабатывать сыр из молока, полученного из хозяйств, неблагополучных по бруцеллезу, туберкулезу, ящуру, маститу, лейкозу, а также в первые и последние семь дней лактации. Как известно, при заболевании животных, особенно маститом, изменяется химический состав молока (в первую очередь резко снижается содержание казеина) и ухудшаются его технологические свойства. Даже незначительная (выше 6 %) примесь маститного молока к нормальному отрицательно сказывается на качестве сыра. Нарушается ход технологического процесса изготовления продукта. При внесении сычужного фермента получается рыхлый, слабый, плохо обрабатываемый сгусток. Ослабляется жизнедеятельность молочнокислых бактерий заквасок. Маститное молоко, обсемененное стафилококками, может быть причиной пищевых отравлений. Молозиво является неблагоприятной средой для развития молочнокислых бактерий, а низкое содержание в нем казеина затрудняет процесс коагуляции. Стародойное молоко плохо свертывается сычужным ферментом и отрицательно влияет на органолептические свойства сыра.

Свежевыдоенное молоко — неблагоприятная среда для развития молочнокислых бактерий: оно плохо свертывается сычужным ферментом. Биологические и технологические свойства молока улучшают, подвергая его созреванию — выдержке при низкой температуре (8–12 °С) в течение 10–14 ч. В зрелом молоке накапливаются полипептиды, которые способствуют активизации молочнокислой микрофлоры и повышению в результате этого кислотности на 1–2 °Т. Образующаяся молочная кислота переводит кальциевые соли молока из коллоидного в истинно растворимое состояние, то есть увеличивается количество ионов кальция, способствующих укрупнению казеиновых частиц.

Кислотность молока влияет как на скорость свертывания, так и на структурно-механические свойства сычужного сгустка. Чем выше кислотность молока, тем быстрее оно свертывается (при повышении кислотности на 1 °Т продолжительность свертывания сокращается на 8 %), и возрастает скорость синерезиса. При низкой кислотности образуется неплотный вялый сгусток, при повышенной — излишне плотный сгусток, из которого получается сыр крошливой консистенции. Оптимальной для сыроделия считается титруемая кислотность молока 19–21 °Т (полутвердые сыры) и 21–25 °Т (мягкие сыры).

Режим пастеризации

При производстве сыров молоко пастеризуют, как правило, при низких температурах (70–72 °С или 74–76 °С с выдержкой в течение 20–25 с). Более высокие температуры пастеризации понижают растворимость солей кальция, вызывают образование комплексов денатурированного β-лактоглобулина к-казеином и т. д. В результате этих изменений ухудшаются технологические свойства молока: увеличивается продолжительность сычужного свертывания (после пастеризации при 80–90 °С в 2–2,5 раза, после УВТ-обработки в 4–5 раз), образуется дряблый и малосвязный сгусток. При обработке такого сгустка происходит дробление сырного зерна и образуется сырная пыль, в результате чего выход сыра снижается. Для улучшения структурно-механических и синергетических свойств сычужного сгустка и сокращения продолжительности свертывания в молоко после процесса пастеризации вносят увеличенное количество хлорида кальция, повышают кислотность молока и применяют другие способы улучшения сыропригодности молока.

Состав и активность бактериальных заквасок, концентратов и сычужного фермента

Бактериальные закваски, бакконцентраты (БК) и сычужный фермент являются важными элементами современной технологии производства сыров. Молочнокислым бактериям заквасок¹ и концентратов принадлежит главная роль в процессе созревания сыров (их ферменты обеспечивают основные превращения составных частей молока). Они также влияют на процесс сычужного свертывания. За счет образования молочной кислоты молочнокислые бактерии регулируют уровень активной кислотности, создают благоприятные условия для действия сычужного фермента и обработки сгустка.

¹ При производстве сыров отдают предпочтение культурам прямого внесения (DVS).

В состав заквасок и бактериальных концентратов («БК-Алтай» и «БК-Углич») входят мезофильные лактококки (*Lac. lactis*, *Lac. cremoris*, *Lac. diacetylactis*) и лейконостоки, а также мезофильные молочнокислые палочки (*Lbm. plantarum*, *Libm. casei* и др.).

При подборе молочнокислых бактерий следует учитывать энергию кислотообразования, протеолитическую активность отдельных штаммов, свойства образуемых ими сгустков, накопление ароматических веществ и свободных аминокислот, а также их антагонистическое действие на маслянокислые бактерии и бактерии группы кишечных палочек.

Для свертывания молока в сыроделии применяют главным образом сычужный фермент, получаемый из сычугов молочных телят и ягнят (рис. 42). Фермент содержит 60–70 % химозина и 30–40 % пепсина, имеет молоко-свертывающую активность (обусловленную, главным образом, химозином), равную 100 000 усл. ед. Активность сычужного фермента зависит от кислотности, температуры молока и содержания в нем ионов кальция. Фермент проявляет свою активность при pH 4,0–6,3. Оптимальная температура его

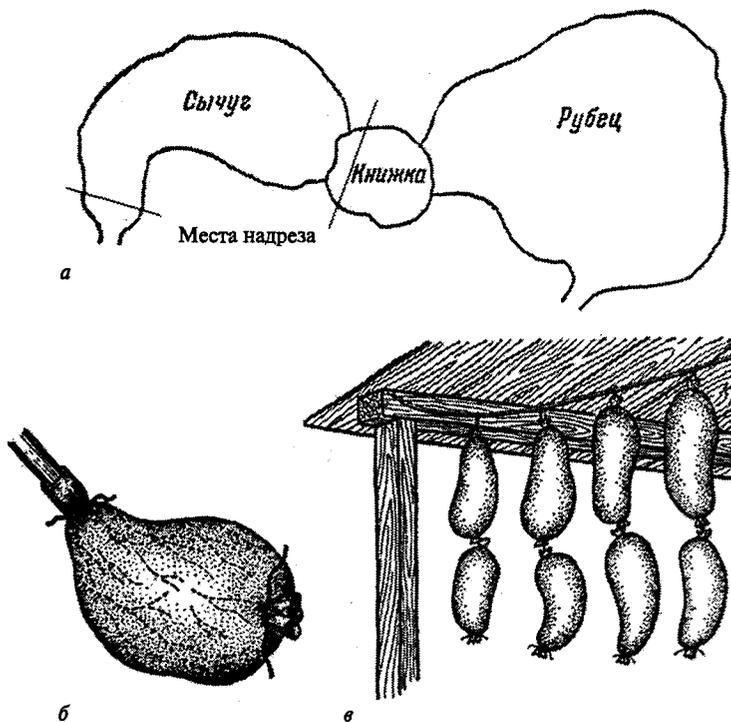


Рис. 42. Схема отделения сычуга от желудка телянка (а), его надувание (после удаления содержимого) (б), сушка сычугов (в)

действия 39–42 °С. В практических условиях при температуре свертывания 29–35 °С получается достаточно плотный сгусток. Нагревание молока до температуры выше 50 °С увеличивает длительность сычужного свертывания. При 25 °С фермент действует медленно, а при температуре ниже 10 °С молоко практически не свертывается. Однако последующее повышение температуры вызывает образование сгустка. Выдержку молока с сычужным ферментом при низких температурах, то есть холодную ферментацию молока, используют при непрерывном методе производства сыра.

Наряду с сычужным ферментом для свертывания молока применяют пепсин, получаемый из желудков свиней, взрослых жвачных животных и птицы. Свиной пепсин, по сравнению с сычужным ферментом, обладает меньшей свертывающей способностью. Он действует при более низких значениях рН, при рН выше 6,5 его активность резко падает. Кроме свертывающего действия пепсин обладает заметной протеолитической активностью, поэтому сыры, изготовленные с его применением, имеют горький вкус. Говяжий пепсин по молокосвертывающей способности и протеолитической активности ближе подходит к сычужному ферменту, чем свиной. В настоящее время в практику сыроделия внедрены ферментные препараты ВНИИМСа (ФП-6 и др.), представляющие собой смесь сычужного фермента с говяжьим и куриным пепсинами (при производстве сыров с длительными сроками созревания рекомендуются препараты, содержащие не менее 50 % химозина).

За рубежом выпускают большое количество заменителей сычужного фермента — ферментные препараты растительного и микробного происхождения. Наиболее перспективны для молочной промышленности ферментные препараты плесневого происхождения — «Супарен», «Фромаза» и др.

Однако большинство выпускаемых ферментных препаратов, наряду со свертывающей способностью, обладают высокой протеолитической активностью. Они вызывают глубокий гидролиз казеина, что приводит к появлению в сыре горечи. Так, препарат «Супарен» имеет довольно высокую протеолитическую активность, но отличается термоллабильностью, поэтому его рекомендуют применять при выработке сыров с высокой температурой второго нагревания. Препарат «Фромаза» обладает меньшей протеолитической активностью и по свойствам более похож на фермент животного происхождения.

По действию на белки молока наиболее близок к сычужному ферменту препарат «Максирен», полученный путем ферментации на основе молочных дрожжей и представляющий собой 100 %-ный чистый химозин. Использование препарата в сыроделии не ухудшает процесса свертывания молока и обработки сгустка. Распад белков при созревании сыров идет

нормально. Вкус сыров, выработанных с его применением, не отличается от вкуса стандартных полутвердых сыров. Вместе с тем его использование позволяет снизить расход фермента и увеличить выход готового продукта.

БИОХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ОБРАБОТКЕ СГУСТКА И СЫРНОЙ МАССЫ

Сырная масса перед созреванием должна содержать оптимальное количество влаги, иметь определенные рН и структурно-механические свойства (связность, твердость и т. д.). Эти показатели зависят от интенсивности прохождения физико-химических и биохимических процессов во время обработки сгустка, формования, прессования и посолки сыра.

Обработка сгустка

Важной операцией при изготовлении сыра является обработка сгустка. Цель ее состоит в том, чтобы удалить из сгустка избыток сыворотки и оставить такое ее количество, которое необходимо для дальнейшего течения биохимических процессов и получения сыра определенного типа и качества. Изменяя содержание сыворотки в сырном зерне, регулируют микробиологические процессы при созревании сыра. Чем больше удаляется сыворотки и с ней молочного сахара, тем медленнее протекают эти процессы, и наоборот. Каждый вид сыра должен содержать оптимальное количество сыворотки в сырной массе. При выработке твердых сыров объем удаляемой сыворотки должен быть больше, чем при производстве мягких сыров.

На скорость и степень выделения сыворотки влияют следующие факторы: состав молока, пастеризация, кислотность и др.

Состав молока, а именно количество в молоке жира и растворимых солей кальция, по-разному влияет на содержание влаги в сырной массе. Мелкие жировые шарики не препятствуют выделению из сгустка сыворотки, легко выходят из него и представляют собой основную массу потерь жира при производстве сыра. Крупные жировые шарики могут закупоривать капилляры и задерживать отделение сыворотки. Следовательно, чем жирнее молоко, тем хуже его сгусток выделяет влагу. Растворимые соли кальция (до определенного предела) способствуют получению плотного сгустка и быстрому выделению из него сыворотки. При недостатке в молоке солей кальция, как правило, образуется дряблый сгусток, из которого плохо удаляется влага.

Пастеризация молока изменяет физико-химические свойства белков и солей (денатурируют сывороточные белки, повышается гидрофильность

казеина и т. д.). Поэтому сгусток, полученный из пастеризованного молока, при прочих равных условиях обезвоживается медленнее, чем сгусток из сырого молока.

Кислотность молока и сырной массы является решающим фактором, влияющим на выделение сыворотки из сырной массы. Молочнокислый процесс, начавшийся в исходном молоке, активно продолжается во время свертывания и обработки сырной массы. При этом количество молочнокислых бактерий в сырном зерне значительно выше, чем в сыворотке. Накопившаяся в сырном зерне молочная кислота снижает электрический заряд белков и тем самым уменьшает их гидрофильные свойства. Белки легко отдают влагу (дегидратируют) и сгусток интенсивно обезвоживается, поэтому сгусток, полученный из зрелого молока, легче отдает сыворотку, чем сгусток из свежего молока. Однако молоко с излишне высокой кислотностью образует сгусток, быстро выделяющий сыворотку, что приводит к сильному обезвоживанию сырной массы. Следовательно, для получения сырной массы нормальной влажности необходимо иметь молоко оптимальной зрелости (кислотности). Для выработки мягких сыров кислотность перерабатываемого молока должна быть выше, чем для полутвердых.

Удаление сыворотки из сгустка регулируют специальными приемами. К ним относится изменение температуры сырной массы и кислотности сыворотки, а также механические воздействия (разрезка сгустка, вымешивание сырного зерна) и др. Для каждого вида сыра установлены определенный размер сырных зерен, температура второго нагревания, интенсивность и продолжительность вымешивания и т. д.

Формование и прессование сыра

Сырную массу при формовании соединяют в монолит, придают ему форму сыра и проводят дальнейшее выделение сыворотки. Его осуществляют для Советского сыра и сыров «голландской» группы — *из пласта*, для сыров «российской» группы — *насытью*. При самопрессовании и прессовании сырная масса уплотняется, удаляется свободная сыворотка, захваченная во время формования, образуются микроструктура и замкнутая поверхность сыра. Размеры сыра, способ формования, продолжительность прессования и величину давления выбирают в зависимости от вида вырабатываемого сыра. Форма и размеры сыра, степень уплотнения сырной массы существенно влияют на процессы образования рисунка, посолки, созревания и усушки сыра.

Во время формования и прессования сыра молочнокислый процесс продолжается, объем микрофлоры увеличивается, следовательно, повышается кислотность сырной массы и происходит ее обезвоживание.

Температура сыра во время технологических операций должна быть в пределах 18–20 °С. Более низкая температура замедляет молочнокислый процесс и выделение сыворотки, что может отрицательно сказаться на качестве готового продукта. После прессования сыр должен иметь не только оптимальное содержание влаги, но и уровень активной кислотности (низкая и излишне высокая кислотность ухудшает качество сыра). Поэтому влажность и рН сыра после прессования устанавливают в зависимости от вида вырабатываемого сыра.

Посолка сыра

Одним из важнейших технологических факторов, влияющих на качество сыра, является степень его посолки. Хлорид натрия регулирует микробиологические и биохимические процессы при созревании сыра, формирует вкус, образование корки продукта, влияет на его консистенцию, рисунок и выход.

Посолку сыров с высокой температурой второго нагревания осуществляют в *рассоле*, для сыров с низкой температурой второго нагревания применяют *частичную посолку* сырной массы в зерне (*полная посолка* в зерне в нашей стране практически не применяется).

Во время посолки в рассоле, которая длится 4–6 суток, вследствие разности концентрации хлорида натрия происходит диффузия соли в сыр из рассола с одновременным выделением из него влаги. Процесс диффузии соли протекает медленно, поэтому по слоям сыра (от первого наружного до пятого центрального) она распределяется неравномерно (табл. 25). Выравнивание концентрации соли по слоям происходит через 1,5–3 мес, в зависимости от вида сыра.

Таблица 25

Изменение содержания хлорида натрия в Советском сыре при посолке, %

Продолжительность посолки сыра, сут	Слой сыра	Возраст сыра, сут				
		10	30	50	90	120
3	1-й	1,70	1,40	1,30	1,20	1,10
	2-й	1,00	1,30	1,20	1,20	1,20
	3-й	0,55	0,95	1,00	1,20	1,25
	4-й	0,20	0,70	0,80	1,10	1,20
	5-й	0,10	0,50	0,60	1,10	1,15
6	1-й	2,20	2,00	1,85	1,60	1,60
	2-й	1,50	1,80	1,80	1,80	1,70
	3-й	0,65	1,30	1,55	1,85	1,75
	4-й	0,20	0,85	1,20	1,75	1,70
	5-й	0,10	0,50	0,95	1,65	1,65

Каждый вид сыра должен содержать оптимальное количество соли. На количество соли влияют содержание влаги в сыре, его размеры, способ и продолжительность посолки, концентрация, температура рассола и другие факторы. С повышением концентрации рассола увеличивается содержание соли и уменьшается содержание влаги в сыре после посолки (рис. 43). Концентрация рассола ниже нормы приводит к набуханию (ослизнению) поверхности сыра. Для более твердых сыров концентрация хлорида натрия в рассоле должна быть не ниже 20 %, для мягких и рассольных — 16–18 %.

Температуру рассола необходимо поддерживать в пределах 8–12 °С. С повышением температуры рассола (выше 12 °С) увеличивается содержание хлорида натрия и уменьшается количество влаги в сыре. При этом могут создаваться условия для излишнего газообразования, размножения стафилококков и образования ими энтеротоксинов, что представляет опасность с точки зрения пищевых отравлений. Температура ниже 8 °С способствует набуханию сыра и торможению молочнокислого процесса при созревании. Сыры с большим содержанием влаги просаливаются быстрее, поэтому мягкие и рассольные сыры солят в рассоле с меньшей концентрацией соли и менее продолжительное время, чем твердые.

Частичная посолка в зерне (до содержания поваренной соли 0,3–0,8 %) увеличивает влагоудерживающую способность сырной массы, сокращает продолжительность дальнейшей посолки сыра в соляном бассейне,

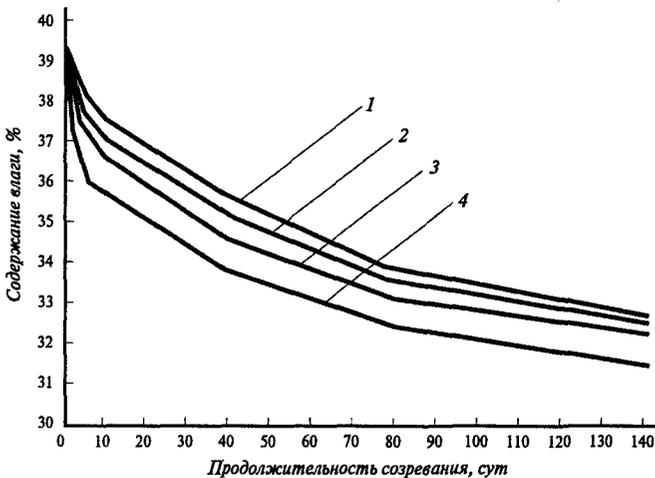


Рис. 43. Изменение массовой доли влаги в сыре Советском в зависимости от концентрации рассола (по Д. А. Граникову):

1 — 17 %-ный; 2 — 21 %-ный; 3 — 23 %-ный; 4 — насыщенный

а также уменьшает потери влаги и повышает выход продукта, но вызывает трудности с переработкой большого количества соленой сыворотки. В настоящее время разработана технология частичной посолки сырного зерна не в ваннах или сыроизготовителях, а в специальной установке, куда поступает сыворотка с зерном, после чего она полностью отбирается, а зерно солится в потоке рассола и затем переводится в формы для формирования или прессования.

БИОХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ СОЗРЕВАНИИ СЫРОВ

Под созреванием сыра понимают глубокие изменения составных частей свежеприготовленного сыра, в результате которых он приобретает свойственные ему вкус, запах, цвет, консистенцию и рисунок. Все изменения составных частей сырной массы при созревании происходят под влиянием ферментов. Так, молочный сахар сбраживается ферментами молочнокислых бактерий с образованием молочной кислоты и ряда других химических веществ (молочнокислые бактерии интенсивно развиваются до десятидневного возраста сыра, затем до конца созревания их количество медленно падает). Белки под влиянием сычужного фермента и протеолитических ферментов бактерий превращаются в различные азотистые соединения. Жир расщепляется липолитическими ферментами с освобождением жирных кислот. Кроме того, изменяется структура сырной массы. Следовательно, в результате сложных биохимических процессов образуются продукты, обуславливающие органолептические показатели и рисунок сыра.

Изменение составных частей сыра

Лактоза. Лактоза в процессе созревания сыров подвергается воздействию молочнокислых бактерий и довольно быстро, через 5—10 дней, полностью сбраживается. Основным продуктом сбраживания лактозы — молочная кислота. Динамика ее накопления зависит от многих факторов, в том числе от состава бактериальных заквасок. Гетероферментативные молочнокислые бактерии (лактококки, стрептококки и палочки) почти полностью превращают молочный сахар в молочную кислоту. Лейкопностоки и ароматообразующий лактококк являются слабыми кислотообразователями и помимо молочной кислоты накапливают побочные продукты — спирт, органические кислоты, углекислый газ, ацетоин, ди-ацетил. Следовательно, молочнокислый процесс, то есть выход молочной кислоты, можно регулировать, изменяя соотношение энергичных и мало-энергичных кислотообразователей в бактериальных заквасках.

Выход молочной кислоты, в свою очередь, определяет величину титруемой кислотности сыра, влияющей на скорость созревания и консистенцию продукта. Данные об изменении титруемой кислотности в процессе созревания Голландского и Советского сыров приведены в табл. 26.

Таблица 26
Изменение кислотности сыра при созревании

Возраст сыра, сут	Кислотность сыра	
	Голландского (по Г. С. Инихову)	Советского (по Д. А. Граникову)
0	198	122
10	220	172
30	220	175
60	214	198
90	215	206

Титруемая кислотность сыров возрастает быстро в первые часы и дни после выработки, в дальнейшем она повышается очень медленно. В конце созревания кислотность может понизиться вследствие накопления щелочных продуктов распада белков.

Кроме титруемой кислотности в течение технологического процесса изменяется и водородный показатель сыра. Изменение рН в процессе созревания Костромского сыра показано на рис. 44. Максимальная величина активной кислотности наступает на третьи сутки созревания, что совпадает

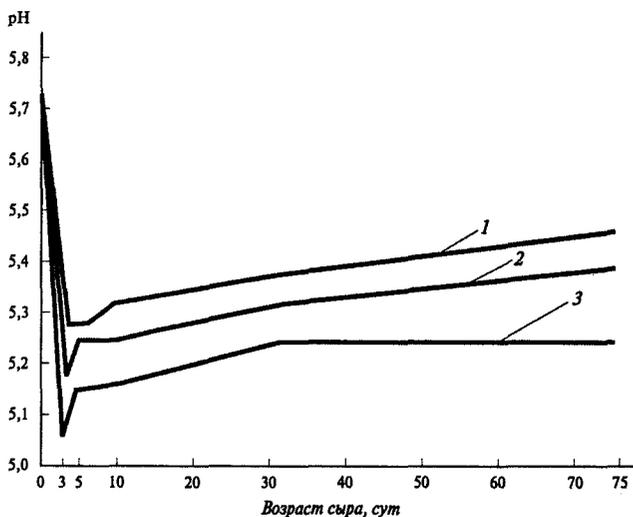


Рис. 44. Изменение рН Костромского сыра в зависимости от влажности (по И. И. Климовскому): 1 — 39 %; 2 — 42 %; 3 — 45 %

с периодом интенсивной жизнедеятельности молочнокислых бактерий. Через 5 сут, когда молочный сахар полностью сбраживается, образование молочной кислоты прекращается, и кислотность стабилизируется с медленным повышением рН к концу созревания сыра. В процессе созревания количество молочной кислоты уменьшается, так как она превращается в другие продукты. Молочная кислота может подвергаться пропионовокислому, маслянокислому и другим видам брожения, вступать в реакции с солями, белками и т. д. По данным ВНИИМС, максимальное содержание молочной кислоты в мелких сычужных сырах десятисуточного возраста составляет 1,6–1,8 %, а к концу созревания снижается до 1,1–1,3 %. В крупных сырах оно составляет соответственно 1,3–1,4 и 0,8–1 % (в мягких сырах 2–2,3 и 0,4–0,8 %).

Следовательно, при выработке сыров необходимо регулировать молочнокислый процесс, поддерживая на отдельных этапах технологического процесса кислотность, рекомендуемую технологической инструкцией. Водородный показатель можно регулировать внесением различных количеств бактериальной закваски, изменением температуры второго нагревания, содержания влаги в сыре после прессования, степени его посолки и другими технологическими приемами.

Белки. Биохимические изменения белков лежат в основе созревания сыров. Под действием сычужного фермента, плазмينا и ферментов молочнокислых бактерий белки сырной массы распадаются с образованием многочисленных азотистых соединений. Сычужный фермент вызывает первичный распад параказеина¹ на белковоподобные вещества, дальнейшее их изменение осуществляют плазмин и ферменты молочнокислых бактерий.

Главным источником протеолитических ферментов, а следовательно, и основным фактором созревания сыра являются молочнокислые бактерии.

В процессе созревания сыра параказеин постепенно распадается на растворимые в воде белковые вещества (высокомолекулярные полипептиды), затем на средне- и низкомолекулярные полипептиды и пептиды, три- и дипептиды и наконец на аминокислоты. Одновременно идет отщепление аминокислот, три- и дипептидов от полипептидов.

Следовательно, ферментативный распад параказеина сопровождается образованием растворимых в воде азотистых соединений, количество которых непрерывно увеличивается. К ним относятся растворимые в воде белковые вещества и небелковые соединения — смесь пептидов с различной молекулярной массой, аминокислоты, аммиак и др. Степень распада белков при созревании сыров характеризуют путем определения содержания в них азотистых соединений по схеме, разработанной ВНИИМС (рис. 45).

¹Параказеин лишь частично подвергается ферментативному распаду, около 50–80 % его (в зависимости от вида сыра) остается незатронутым.



Рис. 45. Разделение азотистых соединений сыра

Известно, что состав образующихся продуктов распада белков в мягких и полутвердых сырах различен. Он обуславливается видом используемой при созревании микрофлоры, режимами тепловой обработки сырного зерна, содержанием в сыре влаги, соли и т. д. Так, содержание растворимых азотистых соединений (белковых и небелковых) в мягких сырах выше, чем в полутвердых. Это объясняется тем, что в мягких сырах содержится больше влаги и микрофлоры. Кроме того, в их созревании помимо молочнокислых бактерий участвуют плесневые грибы и бактерии сырной слизи, выделяющие активные протеолитические ферменты.

Степень зрелости сыров условно выражают в процентах (в виде отношения растворимого азота к общему азоту) или в *градусах Шиловича* (в градусах буферности). Чем глубже происходит распад белков, тем выше буферность и степень зрелости сыра. Для Советского сыра она составляет 240–280 град, для Голландского и Ярославского 80–95, а для Российского 55–100 град.

При распаде белков в сырах накапливаются свободные аминокислоты. Методом хроматографического разделения в сырах обнаружено 12–19 свободных аминокислот. Качественный и количественный состав свободных аминокислот зависит от вида, влажности, возраста сыра, состава бактериальных заквасок и других факторов (табл. 27).

Из табл. 27 видно, что в процессе созревания в мягких и полутвердых сырах суммарное количество аминокислот непрерывно увеличивается. В мяг-

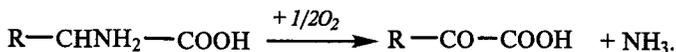
ком сыре оно в несколько раз меньше, чем в полутвердом. По мере созревания сыров концентрация одних кислот возрастает, а других достигает максимума и затем снижается. Снижение количества некоторых аминокислот свидетельствует о дальнейшем их распаде. Аминокислоты под действием окислительно-восстановительных и других ферментов микроорганизмов теряют аминогруппы (дезаминируются), углекислый газ (декарбоксилируются), вступают в реакции с кетокислотами (реакции переаминирования), подвергаются другим изменениям. В результате образуется целый ряд химических соединений (карбоновые, кето- и оксикислоты, амины и т. д.), играющих большую роль в формировании вкуса и аромата сыров.

Таблица 27

Состав свободных аминокислот в мягких и полутвердых сырах, мг%

Аминокислота	Мягкий, при возрасте, сут				Полутвердый, при возрасте, сут			
	свежий	15	30	60	свежий	30	60	90
Аспарагиновая кислота	0,45	10,90	1,06	0,67	16,30	26,40	89,30	101,30
Плутаминовая кислота и треонин	2,60	15,82	15,72	41,41	19,40	95,60	200,30	212,50
Глицин и серин	1,86	28,80	25,20	30,30	6,20	90,10	123,20	93,20
Диаминокислоты	4,80	71,60	70,60	95,00	3,20	181,70	386,70	428,70
Тирозин и α-аминомасляная кислота	3,78	35,10	25,30	23,40	0,70	72,70	115,50	45,10
Валин и метионин	0,36	11,80	14,10	11,00	4,60	51,60	85,60	53,30
Аланин	0,12	11,10	10,10	9,30	0,10	4,70	38,40	26,30
Фенилаланин	3,80	22,80	14,70	12,80	8,70	24,70	82,20	48,80
Лейцин и изолейцин	4,40	29,20	53,10	65,50	22,00	102,30	262,40	165,90
Триптофан	—	7,50	7,50	17,50	—	29,60	30,40	70,40
<i>Всего</i>	22,17	244,62	237,38	306,88	81,20	679,40	1414,00	1245,50

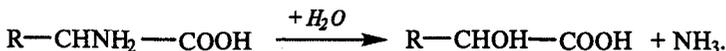
Деаминирование аминокислот может протекать окислительным, восстановительным и гидролитическим путем. При окислительном деаминировании образуются кетокислоты:



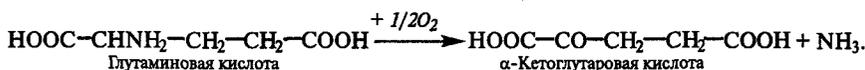
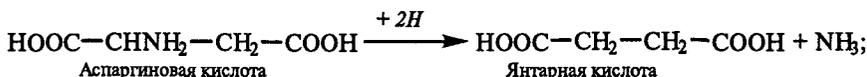
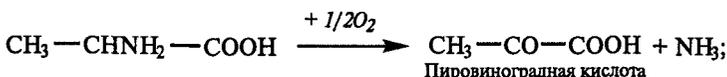
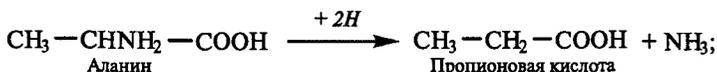
В результате восстановительного дезаминирования образуются карбоновые кислоты:



Гидролитическое дезаминирование идет с присоединением воды и образованием оксикислот:

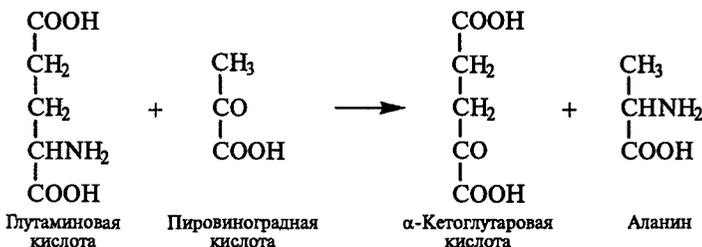


Таким образом, при дезаминировании аминокислота аланин может преобразовываться в пропионовую и пировиноградную кислоты, аспарагиновая и глутаминовая — в янтарную и α -кетоглутаровую кислоты и т. д.:

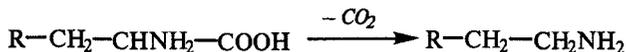


Все виды дезаминирования аминокислот в сырах осуществляют ферменты молочнокислых бактерий. В Швейцарском и Советском сырах дезаминирование аминокислот может происходить под действием пропионовокислых бактерий.

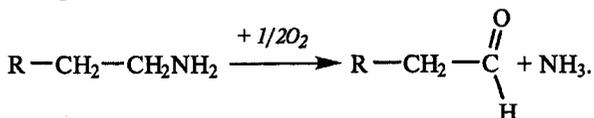
Переаминирование (трансаминирование) аминокислот осуществляется путем переноса аминогруппы с аминокислоты на кетокислоту. Реакция переаминирования между глутаминовой и пировиноградной кислотами протекает следующим образом:



В результате декарбоксилирования аминокислоты переходят в соответствующие амины:



Образующиеся амины могут подвергаться окислительному дезаминированию с образованием альдегидов:



При декарбоксилировании тирозина может образоваться тирамин, при декарбоксилировании триптофана — триптамин, лизина — кадаверин и т. д.

Следовательно, свободные аминокислоты в сырах подвергаются различным изменениям и превращаются в кислоты, альдегиды и другие соединения с выделением значительных количеств аммиака и углекислого газа.

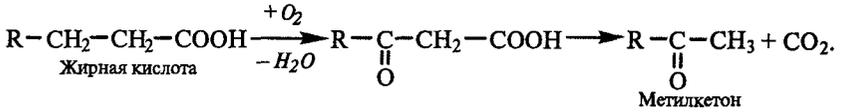
Молочный жир. Во всех сырах происходит гидролиз жира, катализируемый липолитическими ферментами. Однако степень распада жира в различных сырах неодинакова. В мягких сырах гидролиз протекает более интенсивно, в полутвердых — значительно слабее (за исключением Швейцарского и Советского сыров, в которых жир существенно изменяется).

Источником липаз в полутвердых сырах является микрофлора бактериальных заквасок и концентратов — молочнокислые палочки, стрептококки и пропионовокислые бактерии.

В мягких сырах гидролиз жира зависит от развития поверхностной микрофлоры. Плесневые грибы, некоторые дрожжи и бактерии сырной слизи активно гидролизуют жир. Вследствие этого в сырах накапливается значительное количество жирных кислот, среди которых летучие кислоты имеют важное значение для образования вкуса и аромата продукта. В зрелых мягких сырах содержание жирных кислот в корке и внутри сыра различно. Некоторые сыры (рокфор и др.) созревают при участии вносимой в них плесени, которая вырабатывает активные липазы, гидролизующие жир не только на поверхности, но и внутри сыра.

Во всех видах сыров обнаружены свободные жирные кислоты — масляная, валериановая, капроновая, каприловая, каприновая. В более твердых сырах их содержание незначительно, в мягких сырах многие из них обуславливают характерные острый вкус и запах.

В мягких сырах, особенно в сырах, созревающих с участием плесневых грибов, происходит ферментативное окисление жирных кислот, в результате которого образуются кетоны, альдегиды, оксикислоты и другие соединения. Большую роль в создании вкуса этих сыров играют метилкетоны, образующиеся при β-окислении жирных кислот:



Изменение содержания влаги и минеральных веществ

Все сыры в процессе посолки и созревания теряют то или иное количество влаги. Эти потери влаги закономерны. Большая часть влаги (5–7 % массы сыра) извлекается из сыра при посолке. Потери влаги в процессе посолки зависят от концентрации рассола: чем она выше, тем больше влаги удаляется из сыра. После посолки во время выдержки сыра в камерах сырохранилища потери влаги (усушка) продолжают. На рис. 46 приведены данные по усушке Советского сыра в процессе посолки и созревания. Наибольшие потери влаги наблюдаются в первые дни созревания сыра (во время посолки и выдержки в бродительной камере), в дальнейшем усушка снижается и составляет 1–1,5 %.

Усушка сыра во время созревания зависит от содержания влаги в сыре, его размеров, условий созревания (относительной влажности и температуры воздуха в камере созревания и т. д.), а также от сроков применения защитных покрытий.

Наибольшие потери влаги наблюдаются у мягких сыров. Повышенное по сравнению с полутвердыми сырами содержание влаги и меньшие размеры этих сыров с относительно большой удельной поверхностью способствуют усиленной их усушке. Из полутвердых сыров наименьшую скорость усушки имеет Швейцарский сыр, затем Советский, Голландский.

Распределение влаги в сыре по слоям головки неодинаково. Влажность повышается от периферии к центру, а твердость, наоборот, понижается. Так, в сыре, имеющем форму низкого цилиндра, усушка в большей степени идет в угловых частях и корковых слоях боковых и торцевых полотен головки сыра

(рис. 47). Вместе с тем наибольшая влажность и наименьшая твердость отмечаются не в самом центре головки, а в небольших участках под торцевыми полотнами сыра. На рис. 47 эти участки затемнены.

Общее количество минеральных веществ в процессе созревания сыра изменяется в результате выделения солей с сывороткой во время мойки сыра. Вследствие

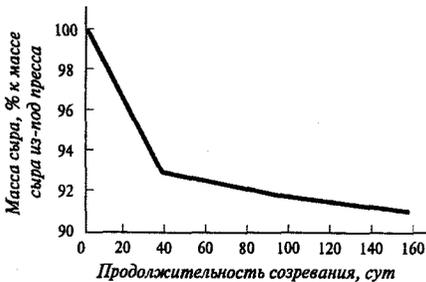


Рис. 46. Усушка Советского сыра при посолке и созревании (по Д. А. Граникову)

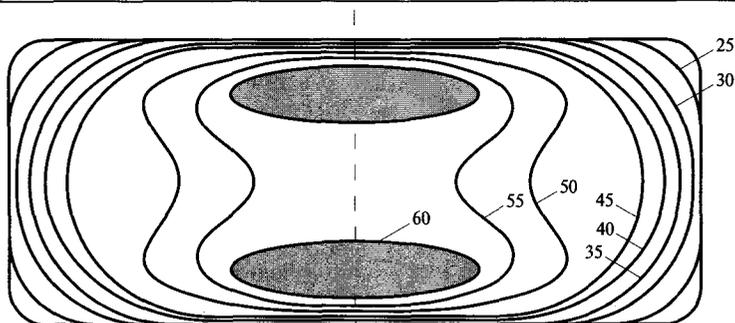


Рис. 47. Характер послойного изменения твердости (влажности) сырной массы в головке Костромского сыра (по данным ВНИИМС). Цифрами показано значение показателя пенетрации, который определяют по глубине погружения конуса пенетromетра в сыр. Чем меньше значение, тем выше твердость и меньше массовая доля влаги в сыре

образования кислот (молочной, уксусной и др.) может изменяться состав солей. Например, при накоплении молочной кислоты от казеина отщепляются фосфат кальция и органический кальций в виде лактата кальция, в результате чего к концу созревания в сыре повышается количество растворимого кальция, а фосфат кальция откладывается между сырными зёрнами и внутри них.

Формирование структуры, консистенции и рисунка сыра

Структура, консистенция и рисунок сыра характеризуют правильность прохождения биохимических и физико-химических процессов при выработке сыра и, следовательно, качество готового продукта.

Структура. Под структурой плотного продукта понимают размеры и пространственное расположение отдельных частиц или компонентов. Размеры структурных элементов и их распределение определяют различными методами. Структуру продукта (сыра), изучаемую с помощью оптического микроскопа, называют *микроструктурой*, с помощью электронного микроскопа — *ультраструктурой*, или *субмикроструктурой*.

Каждый вид сыра имеет свою, характерную для него микроструктуру, но в целом у всех сычужных сыров она состоит из одних и тех же структурных элементов. К ним относятся макрозерна, имеющие включения в виде микрозерен и отделенные друг от друга прослойками с макропустотами (рис. 48). Макрозерна представляют собой сырны́е зёрна, полученные после разрезки и обработки сгустка и соединенные между собой при формовании и прессовании сыра. Размер макрозерен определяется видом сыра — в мягких сырах он в 2–3 раза больше, чем в полутвердых. В результате прессования сырны́е зёрна деформируются, поэтому в корковом слое они сплющиваются и имеют более вытянутую форму, чем

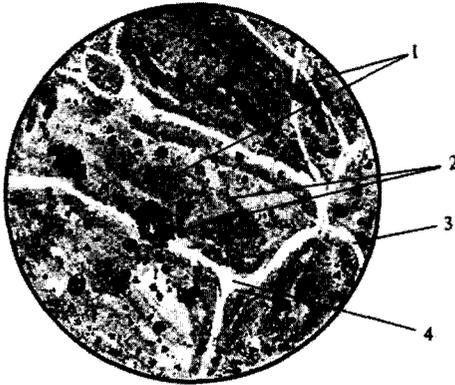


Рис. 48. Микроструктура Голландского сыра:
1 — макрозерна; 2 — микрозерна; 3 — прослойки;
4 — микропустоты

в центральной части. Сырные зерна, прилегающие к глазкам, также сильно деформированы.

Прослойки между макрозернами состоят из белково-сывороточного вещества и образуются в результате слияния оболочек сырных зерен, прилегающих друг к другу. На рис. 48 они видны в виде светлых линий, окружающих макрозерна. Толщина прослоек в более твердых сырах в среднем равна 11 мкм (в мягких — 30–35 мкм). В процессе созревания она несколько уменьшается, но прослойки обнаруживаются в сырах любого возраста.

В макрозернах содержатся различные включения — микрозерна. К ним относятся жировые микрозерна, кристаллические отложения солей кальция и колонии микроорганизмов.

Жировые микрозерна — это жировые капли диаметром около 11 мкм, представляющие собой молочный жир, деэмульгированный в процессе выработки и созревания сыра.

Кристаллические отложения солей кальция (кристаллические микрозерна) обнаружены во всех полутвердых сырах. Они представляют собой фосфат кальция, отщепленный от параказеина в процессе созревания. Отложения солей имеют округлую форму и размер около 19 мкм; в процессе хранения сыров их размер увеличивается. Основная масса солей кальция располагается по прослойкам между макрозернами, меньшая — в макрозернах (рис. 49). В мягких сырах отложений солей кальция меньше и их гранулы мельче, чем в полутвердых сырах.

В сырах часто встречаются микропустоты угловатой и овальной формы. Они располагаются обычно на стыке нескольких макрозерен (в мягких сырах они часто находятся внутри макрозерен). Их появление обусловлено образованием газов в процессе созревания сыра. Накопление газов в микропустотах приводит к формированию глазков. Средний диаметр микропустот в полутвердых сырах равен 160 мкм (53–745 мкм), в мягких они более крупные.

Таким образом, мягкие сыры характеризуются более крупными структурными элементами по сравнению с полутвердыми сырами, но в них меньше отложений солей кальция и чаще встречаются микропустоты внутри макрозерен.

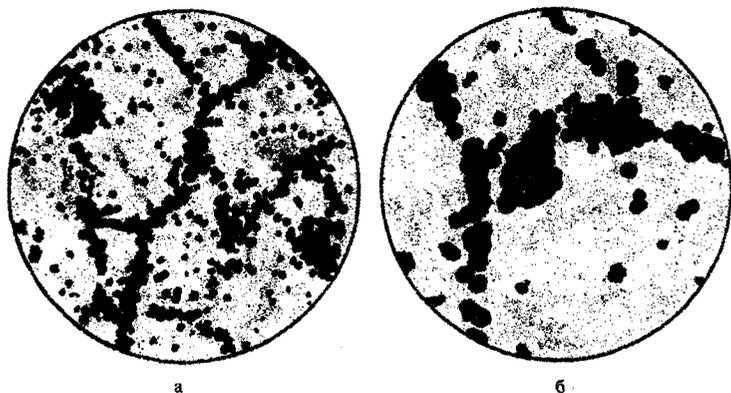


Рис. 49. Отложения солей кальция в сырах (по Г. Г. Тинякову):

а — чеддере; б — Костромском

Формирование структуры сыров начинается во время разрезки и обработки сгустка, формования, прессования и посолки, а завершается в процессе созревания сыра. От структуры сыра зависят его структурно-механические показатели (связность, твердость, эластичность и др.), которые определяют консистенцию, внешний вид, рисунок и в некоторой степени вкус.

Консистенция. Консистенция — важный элемент в общем органолептическом восприятии, получаемом при употреблении плотного пищевого продукта. Она включает такие понятия, как мягкость, жесткость, зернистость, пластичность и т. д.

Консистенция формируется в процессе созревания продукта. После прессования связность и твердость сырной массы невысоки. В первой половине созревания сырная масса уплотняется. При этом уплотнение и усушка массы по слоям головки происходят неравномерно — в периферической части они идут в большей степени, чем в центральной. Затем во второй половине созревания плотность и твердость массы несколько понижаются вследствие ферментативного распада белков. В конце созревания процессы уплотнения и разрушения структуры проходят с одинаковой интенсивностью и сыр приобретает определенные структурно-механические свойства — плотность, твердость, эластичность и т. д.

Характер консистенции того или иного сыра определяется в первую очередь его структурой — размерами и распределением макро- и микрозерен, а также прослоек. Другими факторами, влияющими на консистенцию сыра, являются скорость и степень распада белков, состав нераспавшегося параказеинового комплекса (содержание в нем кальция), количество и состояние в сырной массе влаги, жира и т. д.

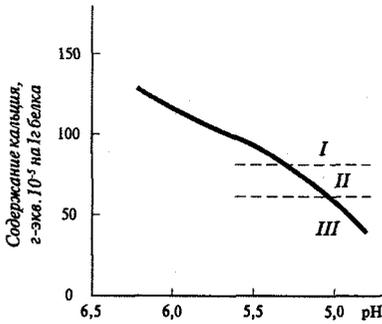


Рис. 50. Изменение содержания кальция в параказеиновом комплексе Голландского сыра (по А. П. Белоусову):

- I — сыр с нормальной консистенцией;
- II — сыр с колющейся консистенцией;
- III — сыр с крошливой консистенцией

Состав параказеинового комплекса обуславливает способность сырной массы связывать и удерживать влагу. Она тем выше, чем больше кальция в комплексе, и наоборот. Содержание кальция в комплексе зависит от количества накопившейся в сырной массе молочной кислоты. При значительном количестве кислоты процесс отщепления кальция от комплекса идет активно, масса плохо набухает и сыр приобретает колющуюся и крошливую консистенцию.

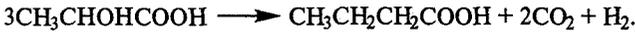
При недостаточной кислотности отмечаются избыточная связность сырной массы и резинистая, ремнистая консистенция сыра. Таким образом, для получения сыра хорошего качества нежелательны как излишек, так и недостаток молочной кислоты. Водородный показатель, например, Голландского сыра, по данным А. П. Белоусова, должен быть в пределах 5,3—5,9 (рис. 50), а влажность после прессования, по данным Р. Раманаускаса, не должна превышать 45 %.

Огромное влияние на консистенцию сыра оказывают состояние влаги в сыре, ее связь с сухим веществом. С падением pH и переходом белков из нерастворимого состояния в растворимое в сыре увеличивается количество связанной воды, а свободной уменьшается. Это способствует повышению влагоудерживающей способности сырной массы и улучшению консистенции сыра.

Рисунок. В процессе созревания сыра вследствие биохимических реакций выделяются газы: углекислый газ, водород, аммиак и др. Частично газы выделяются наружу, частично задерживаются в сырной массе, образуя глазки.

Аммиак образуется при дезаминировании аминокислот. Часть его вступает в соединение с кислотами, часть накапливается в свободном состоянии и улетучивается, о чем свидетельствует запах аммиака в сырохранилищах. Водород выделяется в процессе маслянокислого брожения молочной кислоты, а также в результате деятельности бактерий группы кишечных палочек. Он плохо растворяется в сырной массе, легко диффундирует через неплотные участки, поэтому не задерживается в сыре. Однако при энергичном маслянокислом брожении образуется большое количество водорода, что может привести к получению неправильного рисунка и вспучиванию сыра.

Маслянокислое брожение приводит к образованию в сыре крупных глазков неправильной формы или же пустот щелевидной формы. Маслянокислые бактерии сбраживают лактозу, молочную кислоту и лактаты с выделением углекислого газа, водорода и масляной кислоты:



Для подавления развития маслянокислых бактерий в состав заквасок вводят *Lbm. plantarum*, используют концентрат «Биоантибут», а также вносят в смесь препарат «Анфилакт» (хлорид лизоцима) и низин.

Образование вкусовых и ароматических веществ сыра

Биохимические процессы, протекающие во время созревания сыра, приводят к значительным изменениям его основных составных частей. Многочисленные химические соединения, являющиеся продуктами распада белков, жира и молочного сахара, влияют на вкус и аромат сыра. Все эти соединения в разной степени участвуют в формировании вкусовых особенностей сыра: одни играют более важную роль, другие — менее важную. Кроме того, вкусовые достоинства сыра во многом определяются белками, их физическим состоянием, а также жиром и его количественным содержанием. Иначе говоря, вкус и аромат сыров формируют весь комплекс веществ сырной массы и их состояние.

Важная роль в создании вкуса сыра принадлежит летучим жирным кислотам и карбонильным соединениям (альдегидам, кетонам), образующимся при распаде молочного сахара, аминокислот и жира. Из многих сыров выделены разнообразные летучие жирные кислоты. Так, уксусная, пропионовая, масляная, муравьиная кислоты обнаружены в Швейцарском, Советском, Голландском сырах и считаются основными кислотами, влияющими на вкус и аромат этих сыров. В мягких сырах в большом количестве накапливаются среднемолекулярные жирные кислоты (капроновая, каприловая, каприновая и валериановая), обладающие специфическим острым вкусом. В большинстве сыров обнаружены различные альдегиды, из которых метиональ обладает сильным сырным запахом и считается важным компонентом вкуса и аромата Российского сыра (и чеддера). В создании вкуса и аромата рокфора участвуют метилкетоны, образующиеся при окислении жирных кислот.

На вкус сыров существенно влияют продукты распада белковых веществ — пептиды и аминокислоты (единого мнения о роли аминокислот в образовании вкуса сыра пока нет). В первой половине периода созревания

сыров вследствие накопления большого количества пептидов ощущается горьковатый привкус, но затем по мере их гидролиза горечь исчезает и сыр приобретает специфический для него вкус. Все виды сыров содержат свободные аминокислоты, многие из которых имеют выраженный вкус. Сладкий вкус характерен для аланина, пролина, глицина, горький — для триптофана, лейцина, бульонный — для глутаминовой кислоты. По мнению проф. З. Х. Диланяна, большое значение для создания вкуса сыров имеет не общее содержание свободных аминокислот, а их соотношение. Поэтому он рекомендует при подборе молочнокислых бактерий для заквасок учитывать их способность накапливать отдельные аминокислоты. Так, для Швейцарского и Советского сыров рекомендуются штаммы, накапливающие в большом количестве глутаминовую кислоту, пролин, валин, изолейцин и некоторые другие аминокислоты. Для Голландского, Российского и рассольных сыров нужен другой набор аминокислот и т. д.

В состав ароматической композиции сыров входят также амины — продукты декарбоксилирования аминокислот, сернистые органические соединения (сероводород и др.), образующиеся при распаде серосодержащих аминокислот, молочная кислота, лактоны, эфиры, хлорид натрия и другие химические соединения.

Особенности созревания отдельных видов сыра

Получение сыра с типичными для данного вида вкусом, запахом, консистенцией, рисунком и другими показателями зависит от характера протекающих в нем микробиологических и биохимических процессов. Основными факторами, влияющими на эти процессы, являются качественный состав микроорганизмов бактериальной закваски, температура второго нагревания, содержание влаги в сыре после прессования, водородный показатель на всех стадиях производства, содержание соли в сыре и условия созревания.

Полутвердые сыры

Данные сыры вырабатывают согласно требованиям ГОСТ 52972-2008.

Сыры с высокой температурой второго нагревания. Направление и скорость биохимических процессов при созревании данной группы сыров (Советского, Алтайского, Швейцарского) обуславливаются в первую очередь составом микрофлоры сырной массы, температурой второго нагревания и влажностью (составляет не более 42 %). Применяемые при выработке сыров бактериальные закваски состоят из мезофильных молочнокислых лактококков, термофильных молочных стрептококков и палочек, а также пропионовокислых бактерий. Высокая температура второго нагревания (48–58 °С) подавляет развитие лактококков и способствует

росту термофильных палочек, то есть в созревании сыров преимущественно участвуют ферменты, выделяемые молочнокислыми палочками.

От температуры второго нагревания зависит не только качественный состав микрофлоры, но и ее объем. При значительном обезвоживании сырного зерна снижается общий объем микрофлоры, что обуславливает сравнительно высокий рН и медленное созревание сыров.

Протеолитические ферменты, выделяемые молочнокислыми палочками, вызывают глубокий распад белков, поэтому в сырах с высокой температурой второго нагревания аминокислот накапливается больше, чем пептидов.

В процессе созревания швейцарского сыра, по данным З. Х. Диланяна, количество свободных аминокислот изменяется следующим образом:

Возраст сыра, сут	Свежий	30	60	90	120	150	180
Содержание аминокислот, мг%	42,9	651,9	1010,9	1651,3	2011,2	2643,2	2904,6

Приведенные данные свидетельствуют о том, что уровень накопления аминокислот в Швейцарском сыре выше, чем в мягких сырах с низкой температурой второго нагревания (см. табл. 28). От количественного содержания некоторых аминокислот (пролина, глутаминовой кислоты, лизина, изолейцина и др.) во многом зависит вкус Швейцарского и Советского сыров. В сырах низкого качества, как правило, накапливается повышенное количество аминокислот, особенно горьких — лейцина, изолейцина и др. В сырах высокого качества происходят дальнейшие изменения части накопившихся аминокислот (дезаминирование, декарбоксилирование и т. д.), в результате которых образуются различные соединения, положительно влияющие на вкус сыра.

Принято считать, что в полутвердых сырах в отличие от мягких жир подвергается незначительному липолитическому расщеплению. Однако в Швейцарском и Советском сырах гидролиз жира с образованием жирных кислот могут катализировать липолитические ферменты, выделяемые молочнокислыми палочками и пропионовокислыми бактериями. Правда, летучие жирные кислоты могут накапливаться также при брожении молочного сахара и лактатов. Данные сыры содержат значительное количество летучих жирных кислот: Швейцарский — в среднем 565 мг%, Советский — 375 мг%. Среди летучих жирных кислот преобладают пропионовая и уксусная кислоты, затем следуют масляная и муравьиная. Перечисленные летучие кислоты существенно влияют на вкус и запах сыра. Для формирования типичного сырного, сладковато-пряного вкуса сыров отношение количества пропионовой кислоты к количеству уксусной должно составлять для Швейцарского — 1, для Советского — 0,7–0,8.

Рисунок в сырах с высокой температурой второго нагревания образуется при развитии пропионовокислых бактерий, сбраживающих молочный сахар и лактаты до пропионовой, уксусной кислот и углекислого газа. Глазки в сыре образуются через 2–3 недели созревания. Они имеют правильную округлую форму и большие размеры (диаметр 1–1,5 см).

Сыры с низкой температурой второго нагревания. Сыры созревают в основном под действием ферментов мезофильных молочнокислых лактококков и лейконостоков. Ферменты молочнокислых палочек участвуют только в конце созревания. В созревании самопрессующихся сыров (Латвийский и др.) дополнительно участвует микрофлора сырной слизи.

Низкая температура второго нагревания (35–43 °С) обуславливает относительно высокое содержание влаги в сыре после прессования, в результате чего повышаются объем микрофлоры, интенсивность молочнокислого брожения и скорость ферментативных процессов при созревании.

Сыры с чеддеризацией сырной массы характеризуются особенно интенсивным молочнокислым брожением. При выработке Российского сыра молочный сахар сбраживается полностью в течение первых 2–3 сут. Невысокий рН и частичная посолка в зерне существенно влияют на дальнейший ход созревания сыра, его консистенцию, вкус, рисунок.

В процессе созревания сыров с низкой температурой второго нагревания распаду подвергаются главным образом молочный сахар и белки, жир расщепляется незначительно. Распад белков, осуществляемый малоактивными протеолитическими ферментами молочнокислых лактококков, в прессуемых сырах происходит неглубоко. Сыры содержат почти половину пептидов и свободных аминокислот. В самопрессующемся латвийском сыре наблюдается более активный гидролиз белков, содержание растворимого азота в нем выше, чем в Голландском и других сырах. Однако белки распадаются в основном до растворимых пептидов.

Вкус и запах сыров этой группы зависят от продуктов распада лактозы, белков и молочного жира (органические кислоты, аминокислоты, альдегиды, кетоны и др.). Важная роль в образовании вкуса и аромата Голландского сыра принадлежит летучим жирным кислотам. В сыре обнаружены уксусная, пропионовая, масляная и капроновая кислоты. Общее количество летучих жирных кислот в этих сырах ниже, чем в группе Швейцарского сыра, и составляет 150–210 мг%. Образованию выраженного сырного, слегка острого и кисловатого вкуса сыров способствует уксусная кислота (ее содержание составляет 50–80 % общего количества кислот). Развитие на поверхности Латвийского сыра микрофлоры сырной слизи, расщепляющей белки, придает продукту специфические острые, слегка аммиачные вкус и запах.

Рисунок сыров образуется в результате развития ароматообразующих молочнокислых бактерий. Сыры типа Голландского характеризуются

наличием большого количества мелких (0,03–0,5 см) глазков круглой, слегка сплюснутой или угловатой формы. Российский сыр имеет рисунок неправильной щелевидной формы, Латвийский — пустотный, со сплюснутыми глазками (в период созревания головки оседают).

Для уменьшения потерь продукта при усушке и сокращению затрат труда по уходу, сыры с низкой температурой второго нагревания выработывают в полимерных пленках. Созревание сыров в пленке принципиально не отличается от созревания сыров с коркой. Сыры, созревающие в пленке, характеризуются повышенным содержанием влаги, более высокой активной и титруемой кислотностью, несколько большим количеством летучих жирных кислот. Повышенное содержание влаги в сыре способствует более активному распаду белков при созревании. Так, Голландский брусковый сыр, созревающий в полиэтилен-целлофановой пленке, содержит больше растворимого белкового и небелкового азота, чем сыр, созревший без упаковки (табл. 28).

Таблица 28

Показатели Голландского сыра, созревающего в пленке и без нее

Показатель	Сыр	
	в пленке	без упаковки
Содержание растворимого азота, % от общего азота	24,20	21,38
В том числе:		
белкового	11,89	10,66
небелкового	12,31	10,72

Мягкие и рассольные сыры

Мягкие сыры. Выработывают согласно ГОСТ 53379-2009; сыры характеризуются повышенным содержанием влаги (55–64 %), что способствует быстрому развитию молочнокислых бактерий и других необходимых микроорганизмов. В их созревании наряду с ферментами молочнокислых лактококков и палочек участвуют ферменты плесневых грибов и микрофлоры сырной слизи.

В производстве сыров русский камамбер и Любительский большую роль играет микрофлора слизи, находящейся на их поверхности. Их созревание протекает с поверхности внутрь. Сначала развиваются микроскопические плесневые грибы, которые потребляют молочную кислоту, образующуюся при брожении лактозы молочнокислыми бактериями. Повышая рН среды, они создают благоприятные условия для развития палочек и микрококков, которые в свою очередь способствуют развитию молочнокислых лактококков и палочек. Выделяемые этими бактериями протеолитические ферменты расщепляют белки с образованием большого количества растворимых азотистых соединений, преимущественно пептидов.

Типичный острый перечный вкус и аромат мягких сыров обуславливают продукты распада белков и молочного жира. Расщепление жира происходит под действием активных плесневых липаз. Летучие жирные кислоты (капроновая, каприловая, каприновая и др.) и метилкетоны являются важными компонентами вкуса и аромата мягких сыров, особенно сыра рокфор (раньше он входил в группу мягких сыров, теперь будет выпускаться по техническим условиям). Ускорение липолитического расщепления жира в сыре рокфор достигается гомогенизацией молока, внесением чистой культуры плесени *Penicillium roqueforti* в молоко или сырную массу и специальными приемами обработки сырной головки. В сырах, выработанных из гомогенизируемого молока, наблюдается особенно интенсивное образование летучих жирных кислот. Улучшаются вкусовые свойства сыров и сокращается продолжительность созревания.

Рисунок у мягких сыров часто отсутствует, так как газ легко диффундирует из небольших головок, а образующиеся глазки закрываются при осадке сыра. Консистенция сыров нежная, слегка мажущаяся (у рокфора иногда слегка крошливая).

Рассольные сыры. Рассольные сыры (брынза, сулугуни¹, осетинский, грузинский и др.) будут выработывать по ГОСТ Р 53421-2009. После формирования и самопрессования сыры помещают в рассол с концентрацией хлорида натрия 16–22 % для посолки и созревания. Соль, проникая в сырную массу, угнетает развитие микрофлоры, вследствие чего молочнокислый процесс протекает недостаточно активно. Молочный сахар сбраживается медленно, небольшое количество его обнаруживается в брынзе даже через 2–3 мес (в других сырах он отсутствует уже через 5–10 сут). Параказеин сырной массы набухает в растворе соли и частично переходит в растворимое состояние. Глубокого расщепления белков в сырах не происходит. Корки и рисунка у них нет, иногда имеются в небольшом количестве глазки (круглой, овальной или угловатой формы), а также пустоты неправильной формы.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ПЛАВЛЕННЫХ СЫРОВ

Плавленые сыры представляют собой концентрированные белковые продукты. Содержание растворимых белков в них выше, чем в исходных сычужных сырах, а использование при их производстве творага и сывороточных белков способствует увеличению количества важных

¹ Сыр сулугуни отличается по технологии изготовления от рассольных сыров, будет представлен в группе сыров с чеддеризацией сырной массы.

аминокислот (метионина, цистина и др.). Пищевую ценность плавленых сыров повышают жиры, минеральные соли, органические кислоты, витамины и др. (табл. 29). Их производство увеличивается и составляет более 40 % от общего объема сыров.

На наш рынок также поступают ломтевые плавленые сыры Hochland (с грибами, ветчиной и др.) из Германии, пастообразная Viola — из Финляндии и др.

Основной показатель качества плавленых сыров — консистенция, которая формируется в процессе плавления сырной массы. Она во многом зависит от правильности подбора сырья, солей-плавителей, pH смеси, а также от температуры плавления, времени выдержки расплава и давления гомогенизации (для пастообразных сыров).

Таблица 29

Содержание основных компонентов в плавленых сырах

Плавленый сыр	Массовая доля, %					Энергетическая ценность 100 г, ккал
	воды	белков	жира	органических кислот	минеральных веществ	
Сыры ломтевые:						
Российский	44,0	22,0	27,0	2,4	4,6	340
Латвийский	50,0	20,5	20,0	2,5	7,0	271
Советский	48,5	23,0	22,5	2,0	4,0	302
Костромской	50,0	20,5	20,0	2,5	7,0	271
Колбасный копченый	52,0	23,0	19,0	2,0	4,0	270
Сыры пастообразные:						
Дружба	57,2	16,4	26,4	—	—	303
Веселая буренка	60,9	12,0	22,5	—	—	269

В процессе плавления сырной массы с солями-плавителями изменяются физико-химические свойства параказеинового комплекса. Значительно увеличивается количество водорастворимых белковых веществ и повышается водосвязывающая способность сырной массы.

Действие солей-плавителей связано, по мнению С. М. Баркан, с адсорбцией их анионов на поверхности белка. Анионы фосфорной, лимонной и других многоосновных кислот при этом увеличивают отрицательный заряд белка и повышают его гидрофильные свойства. Кроме того, катионы солей-плавителей (натрий и калий) вступают с белками в обменные реакции, в результате чего малорастворимый параказеинат кальция переходит в легко растворимый казеинат натрия (калия).

Пластичная консистенция плавленых сыров и наибольшее количество растворимых белковых веществ образуются при плавлении молодых

и зрелых сыров с гидрофосфатом ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), пирофосфатом, полифосфатом и цитратом натрия ($2\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$), растворы которых имеют щелочной или нейтральный характер. В последние годы рекомендуют применение фосфатных добавок «Полифан» и «Фонакон», содержащих 50–90 % триполифосфата натрия ($\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_{10}$).

Применение кислых солей снижает pH сыра и ухудшает консистенцию готового продукта. Это обусловлено тем, что введение солей-плавителей изменяет pH сыра — одного из главных факторов, влияющих на процесс плавления и консистенцию плавленого сыра. Оптимальные значения pH плавленых сыров в зависимости от вида соли-плавителя и зрелости исходного сыря¹ представлены в табл. 30.

Таблица 30

Оптимальный pH плавленых сыров, выработанных с солями-плавителями

Сыры	pH сыра с солями	
	фосфорной кислоты	лимонной кислоты
Незрелые (pH 5,35)	5,83	5,5
Зрелые (pH 5,45)	5,90	5,5
Перезрелые (pH 5,8)	6,00	5,5

Таким образом, если pH сыра меньше оптимального значения pH плавленого сыра, то следует применять соли, растворы которых имеют щелочной характер, и наоборот, если pH сыра выше оптимального, то следует употреблять соли, растворы которых имеют кислый характер.

Микроструктура плавленых сыров отличается от микроструктуры натуральных сычужных сыров. При производстве плавленых сыров микроструктура исходного сыра под воздействием механических и тепловых факторов изменяется. Для плавленых сыров характерна более мелкопористая структура. На фоне однородной белковой массы (без макрозерен) видны жировые микрозерна, микропустоты и отложения солей кальция. Средний диаметр микрозерен жировых капель в плавленых сырах высокого качества составляет 6–8 мкм. В сырах более низкого качества наблюдаются жировые микрозерна диаметром 13 мкм и выше. Размер микропустот в плавленых сырах в 2–3 раза меньше размера микропустот исходного сыра, но они содержат вакуоли (пузырьки воздуха) размером 2–3 мкм. Количество отложений солей кальция зависит от зрелости сыра и вида применяемых солей-плавителей.

¹ Недостаточно созревшие сыры приобретают после плавления резиновую консистенцию, перезрелые — плохо плавятся и дают рыхлую консистенцию.

ПОРОКИ СЫРОВ

Пороки консистенции полутвердых сыров биохимического (и технологического) происхождения в основном вызваны нарушением процесса накопления в сырной массе молочной кислоты. Как известно, консистенция сыра тесно связана с состоянием параказеината кальция: чем больше кальция отщепляется от комплекса, тем хуже связность сырной массы. Если сыр вырабатывают из молока повышенной кислотности (25–27 °Т), то в процессе обработки сырной массы кислотность нарастает и параказеинат теряет значительную часть кальция. Поэтому белки сыра плохо связывают и удерживают влагу и продукт приобретает *крошливую консистенцию*. В сыре образуется плохой рисунок, и он имеет творожистый привкус.

Недостаточная связность сырного теста в результате повышенной кислотности может привести к *самоколу*. При газообразовании в сыре образуются мелкие и крупные трещины. Внутренний разрыв (трещину) сырной массы вызывает порок *внутренний свищ*. Если трещина дойдет до поверхности сыра, то образуется *открытый свищ*.

Недостаток молочной кислоты задерживает процесс отщепления кальция от параказеина, в результате чего параказеиновый комплекс содержит значительное количество кальция и сильно набухает. Получаемый сыр имеет *ремнистую, резиновую консистенцию*. Ремнистая консистенция особенно часто образуется при недостаточной кислотности в сырах низкой жирности.

Пороки консистенции плавленых сыров обусловлены переработкой незрелых и перезрелых сычужных сыров (или неправильно составленной смеси по степени зрелости), а также неправильным подбором солей-плавителей. К порокам консистенции плавленых сыров относятся мучнистая и несвязная, излишне твердая, грубая, колющаяся, резиновая, рыхлая консистенция и др.

Во время созревания сыров образуются глазки и формируется рисунок. Качество рисунка определяет качество сыра, его вкус, аромат и консистенцию. Пороки рисунка имеют в основном бактериальное происхождение. Так, отсутствие рисунка (*слепой сыр*) является показателем слабого молочнокислого процесса (переработка незрелого молока, внесение малого количества закваски и т. д.).

Вспучивание сыров (раннее и позднее) происходит при развитии в молоке посторонней микрофлоры — бактерий группы кишечных палочек и маслянокислых бактерий. Развитие бактерий группы кишечных палочек приводит к образованию *сетчатого* или *рваного* рисунка. Попадание в молоко маслянокислых бактерий вызывает *губчатый, щелевидный* рисунок. Иногда в Швейцарском сыре эти бактерии способствуют появлению чрезмерно больших глазков, так называемого *бычьего глаза*.

Действенными мерами предупреждения вспучивания сыров являются изменение состава бактериальных заквасок, применение специальных бакконцентратов, а также препаратов, обладающих антагонистическим действием по отношению к бактериям группы кишечных палочек и маслянокислых бактерий (например «Анфилакта», указанного ранее).

Горький вкус может быть обусловлен накоплением горьких пептидов при задержке созревания сыра, а также иметь бактериальное происхождение (развитие энтерококков и микрококков); в плавленых сырах вызывается неправильным применением солей-плавителей.

Аммиачный вкус и запах возникают в Латвийском и других сырах при излишнем развитии бактерий сырной слизи. В перезрелых сырах при накоплении аммиака может появиться *мыльный* привкус. В прессуемых сырах порок возникает при неправильном уходе за сыром или его созревании при высокой температуре и влажности воздуха.

Прогорклый вкус часто возникает в сырах Российский, чеддер и других при образовании больших количеств низкомолекулярных жирных кислот, главным образом масляной. Накоплению масляной кислоты способствуют психротрофные бактерии, активно расщепляющие жир в процессе длительного хранения сырого молока, а также развитие в сыре маслянокислых бактерий. В мягких сырах прогорклый вкус могут вызывать липолитические ферменты плесневых грибов.

Салистый привкус появляется при окислении жира сырной массы под действием света и воздуха, а также при развитии маслянокислых бактерий.

Пороки вкуса полутвердых сыров при переработке передаются плавленым сырам. Поэтому плавленые сыры могут иметь горький, излишне прогорклый, аммиачный, салистый и другие привкусы. Порок цвета плавленых сыров — побурение — вызывается образованием меланоидинов в результате длительной выдержки сырной массы при 85–90 °С.

Контрольные вопросы и задания. 1. Что понимают под сыропригодностью молока? 2. Расскажите о ферментативной стадии сычужного свертывания молока. 3. Объясните механизм второй стадии сычужного свертывания молока. 4. Перечислите основные факторы, влияющие на отделение сыворотки от сгустка при его обработке. 5. Как изменяется рН сыра в процессе созревания? 6. Чем различаются процессы распада белков при созревании полутвердых и мягких сыров? 7. Как определяют степень зрелости сыров по Шиловичу? 8. Расскажите об изменении жира в процессе созревания сыров. 9. Дайте характеристику структурных элементов микроструктуры сыров. 10. Что необходимо иметь для изучения микроструктуры сыров? 11. Каким образом формируется консистенция сыров? 12. Расскажите о механизме образования рисунка Швейцарского и Голландского сыров. 13. Какие соединения участвуют в образовании вкуса и запаха сыров? 14. От каких факторов зависит формирование консистенции плавленых сыров? 15. Назовите пороки вкуса сыров.

Глава 9

БИОХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ И ХРАНЕНИИ МАСЛА И СПРЕДОВ

Сливочное масло (масло из коровьего молока) — пищевой продукт, обладающий высокими вкусовыми показателями и усвояемостью. Пищевая ценность масла обусловлена не только большим содержанием молочного жира, но и наличием переходящих в него из сливок белков, фосфолипидов, жирорастворимых витаминов (А, D, E), β-каротина, минеральных веществ. Состав сладкосливочного масла основных видов приведен в табл. 31.

Таблица 31

Содержание основных компонентов в масле и спредах разных видов

Наименование	Разновидности масла			Разновидности спредов	
	традиционного состава	крестьянского	бутербродного	высокожирных	среднежировых
Компоненты, %:					
вода	16,0	25,0	35,0	~27,0	~43,0
жир	82,5	72,5	61,5	72,0	55,0
белок	0,57	0,96	1,33	0,5	<1,0
лактоза	0,81	1,35	1,89	0,7	<2,0
минеральные вещества	0,12	0,20	0,28	—	—
Витамины, мг%:					
А	0,59	0,40	0,40	—	0,77
D	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	—	—	$5 \cdot 10^{-3}$
E	2,20	2,35	1,50	—	—
β-Каротин, мг %	0,38	0,30	0,28	—	—
Энергетическая ценность 100 г, ккал	741	661	566	657	550

Долгие годы на потребительском рынке были представлены наряду со сливочным маслом, выработанным только из молочных сливок, «масло комбинированное» и «мягкое масло», получаемые с использованием

растительных масел, которые после разработки в 2003 г. соответствующего ГОСТа заменили многочисленные сливочно-растительные «спреды».

Спред — эмульсионный жировой продукт с массовой долей общего жира от 39 до 95 %, обладающий пластичной, легко мажущейся консистенцией, вырабатываемый из молочного жира (или сливок, или сливочного масла) и натуральных (или фракционированных, или переэтерифицированных, или гидрогенизированных) растительных масел или их композиций (жировых систем). Для производства спредов используют соевое, рапсовое и другие масла после их переэтерификации (введение гидрогенизированных жиров возможно лишь в незначительных количествах), а также заменители молочного жира — «Союз», «Эколакт» и др. Эти продукты богаты полиненасыщенными жирными кислотами (линолевой и линоленовой), принадлежащими к классам омега-6 и омега-3 при их соотношении, близком к рекомендуемому НИИ питания РАМН, и имеют низкое количество трансизомеров (менее 8 %). Следовательно, спреды можно считать продуктами «здорового питания».

Масло сливочное и спреды вырабатывают методом сбивания молочных или растительных сливок (в маслоизготовителях) и методом преобразования высокожирных сливок и растительных эмульсий (в маслообразователях). Их производство сводится к изменению агрегатного состояния жира сливок с последующим освобождением и концентрированием жировой фазы при одновременном формировании структуры продукта.

ПРОИЗВОДСТВО МАСЛА МЕТОДОМ СБИВАНИЯ СЛИВОК

Основные физико-химические изменения жировой фазы сливок происходят в период их физического созревания и в процессе сбивания.

Устойчивость жировой фазы сливок, как и молока, обусловлена наличием липопротеидных оболочек на поверхности жировых шариков. Оболочки обладают упругостью, механической прочностью, имеют электрический заряд и окружены молекулами воды.

В процессе физического созревания сливок жир отвердевает, и жировая эмульсия (дисперсия) частично дестабилизируется. При низких температурах изменяются свойства защитных оболочек жировых шариков — ослабляется их связь с молочным жиром, уменьшается толщина, снижаются эластичность и прочность. При кристаллизации глицеридов, особенно высокоплавких, может нарушаться целостность оболочек некоторых жировых шариков. На них образуются трещины, через которые выдавливается жидкая часть жира и уходят гидрофильные компоненты наружного слоя

оболочки (белки, фосфолипиды). После частичной или полной гидрофобизации поверхности жировых шариков (рис. 51) образуются их агрегаты, скопления и комки. Если жир находится в жидком состоянии, то возможно слияние жировых шариков, в результате которого образуются шарики более крупных размеров. Таким образом, наступает частичная дестабилизация жировой эмульсии. Такая эмульсия еще достаточно устойчива, хотя оболочки, поврежденные при технологической обработке, обладают слабыми защитными свойствами и в дальнейшем легко разрушаются.

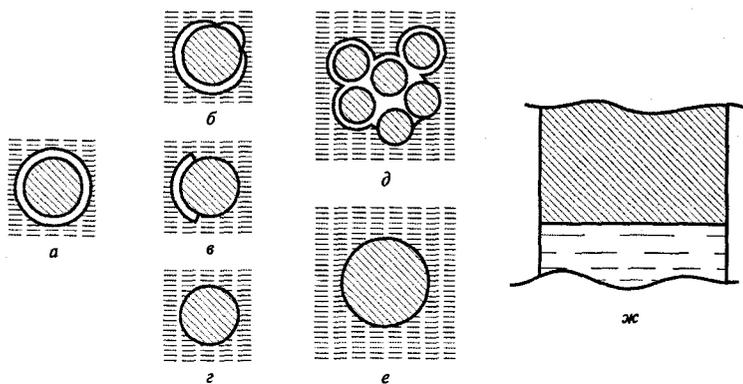


Рис. 51. Стадии дестабилизации жировой дисперсии сливок (по Кингу, с некоторыми добавлениями):

a — исходный жировой шарик; *b* — частичная гидрофобизация поверхности шарика за счет выделения жидкого жира; *в* — частичная гидрофобизация шарика путем удаления части наружного слоя оболочки; *г* — полная гидрофобизация поверхности шарика вследствие потери гидрофильных компонентов наружного слоя оболочки; *д* — комкование или образование скоплений из частично или полностью гидрофобизированных шариков; *е* — плавление комка (коалесценция) и образование вторичного шарика; *ж* — полное разрушение жировой дисперсии

В результате механической обработки сливок при их сбивании в маслоизготовителе жировая дисперсия полностью разрушается. Жировые шарики окончательно лишаются оболочек, объединяются сначала в мелкие, а затем в более крупные комочки, то есть образуют масляные зерна, которые подвергают дальнейшей обработке для получения однородного пласта масла с равномерно распределенными каплями влаги.

Следовательно, во время физического созревания и сбивания сливок изменяется структура жировой дисперсии, создается структура масла. Консистенция масла зависит от степени отвердевания жира и определяется химическим составом молочного жира, режимами пастеризации, физического созревания и сбивания сливок.

Существует несколько теорий, объясняющих образование масла из сливок. Для получения масла в маслоизготовителях периодического

действия наиболее обоснованной является флотационная¹ теория, разработанная в нашей стране А. П. Белоусовым.

Сбивание сливок в маслоизготовителе приводит к вработке в них воздуха, который разбивается на мельчайшие пузырьки с образованием пены. Пена состоит из воздуха, плазмы и жира. В начале образования пены воздушные пузырьки укрупняются, затем разбиваются на более мелкие. Постепенно устойчивость воздушных пузырьков уменьшается, и при выходе на поверхность жидкости они разрушаются. Пенообразующая способность сливок в конце сбивания снижается, и пена разрушается.

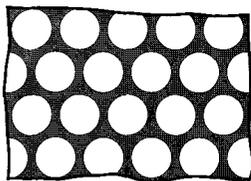
При столкновении с воздушными пузырьками жировые шарики лишаются оболочек и переходят на их поверхность (флотируются). На поверхности воздушных пузырьков жировые шарики сближаются, при их столкновении и деформации образуются первичные агрегаты и скопления (конгломераты). Агрегированию жировых шариков способствуют гидрофобные взаимодействия жировых шариков с разрушенными нативными оболочками, и частично — жидкий жир, выделившийся из неустойчивых жировых шариков. Далее воздушные пузырьки с жировыми шариками и их агрегатами всплывают на поверхность и лопаются. Первичные агрегаты жировых шариков попадают в жидкость. В ней они вновь флотируются воздушными пузырьками, объединяются при перемещении, образуя конгломераты. Процесс укрупнения конгломератов продолжается до образования масляных зерен.

Механизм образования масла в маслоизготовителях непрерывного действия объясняет гидродинамическая теория, разработанная Р. Н. Асейкиным, Г. А. Куком, А. Д. Грищенко. Согласно этой теории, главную роль в концентрации жира играют возникающие в сливках «вихревые шнуры». Они пронизывают всю толщу жидкости и действуют подобно маленьким центрифугам. Жировые шарики под действием центробежной силы лишаются оболочек. Оболочки, как более тяжелые, отбрасываются к периферии вихря, а жировые шарики, как более легкие, — к его оси. Здесь жировые шарики спрессовываются между собой, образуя агрегаты, скопления и масляные зерна.

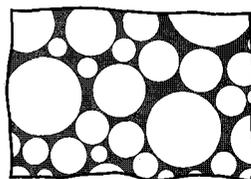
ПРОИЗВОДСТВО МАСЛА МЕТОДОМ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ВЫСОКОЖИРНЫХ СЛИВОК

Сущность способа заключается в концентрации молочного жира путем сепарирования и преобразования высокожирных сливок в масло при их термомеханической обработке. Маслообразование включает следующие

¹ Флотация — метод, применяемый в металлургии для обогащения полезных ископаемых. Заключается в избирательном прилипании измельченных частиц ценного металла к пузырькам воздуха и всплывании вместе с ними на поверхность жидкости.



а



б

Рис. 52. Упаковка капелек дисперсной фазы в концентрированных эмульсиях:
 а — монодисперсная эмульсия;
 б — полидисперсная эмульсия

стадии, или этапы: *отвердевания жира, обращения фаз и структурообразования.*

В высокожирных сливках, полученных путем вторичного сепарирования пастеризованных сливок, содержится 62–82,5 % жира. При сепарировании жировые шарики максимально сближаются без потерь оболочек, которые, однако, становятся более тонкими и менее прочными.

Плотная упаковка деформированных сферических капелек одинакового размера возможна в эмульсиях при содержании 74 % жира. Для полидисперсных эмульсий, содержащих капли разного диаметра, этот предел выше, так как в таких эмульсиях маленькие капли могут размещаться между большими (рис. 52).

Таким образом, высокожирные сливки представляют собой достаточно стабильную эмульсию, жировые шарики которой разделены тонкими водно-белковыми прослойками. Для превращения высокожирных сливок в масло необходима дестабилизация жировой эмульсии.

В маслообразователе горячие высокожирные сливки подвергаются одновременному воздействию низких положительных температур и механической обработки. При охлаждении сливок до температуры кристаллизации основной массы триглицеридов молочного жира (18–22 °С) жировая эмульсия дестабилизируется. Механическая обработка при дальнейшем снижении температуры до 11–14 °С ускоряет процесс дестабилизации.

Во время охлаждения сливок жир внутри жировых шариков отвердевает и кристаллизуется. В результате массовой кристаллизации жира устойчивость оболочек уменьшается, и при интенсивном механическом перемешивании они разрываются. Из жировых шариков выделяется жидкий жир, не успевший отвердеть. Затем наступают преимущественно отвердевание и кристаллизация глицеридов жира из расплава (жидкого) жира. Таким образом, из жидкого жира при его массовой кристаллизации образуется непрерывная жировая фаза, в которой распределяются кристаллический и отвердевший жир, мелкие капли влаги (плазмы) и отдельные жировые шарики с неразрушенными оболочками. Как известно, в высокожирных сливках, в отличие от масла, непрерывной фазой является плазма, и в ней молочный жир распределяется в виде жировых шариков.

Следовательно, при маслообразовании на второй стадии происходит процесс, который называют *обращением*, или *преобразованием*, фаз.

Явление обращения фаз характерно для концентрированных эмульсий. Оно может быть вызвано различными причинами, в том числе и длительным механическим воздействием. На рис. 53 представлена схема перехода (слева направо) прямой эмульсии типа «масло в воде» в обратную эмульсию типа «вода в масле». В процессе обращения фаз капли дисперсной фазы (масла) прямой эмульсии сначала растягиваются и превращаются в пленки, затем пленки охватывают дисперсионную среду (воду), которая в результате этого становится дисперсной фазой в обратной эмульсии.

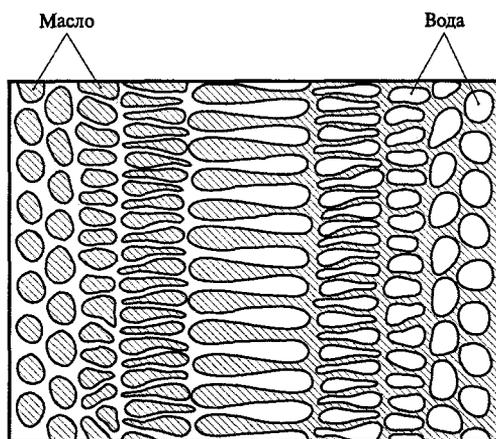


Рис. 53. Схема обращения эмульсии типа «масло в воде» в эмульсию типа «вода в масле» (по С. С. Воюцкому)

Процесс обращения фаз протекает во времени, поэтому в маслообразователе одновременно присутствуют эмульсии двух типов — прямая и обратная. К концу перемешивания, когда количество свободного жира достигает максимума, преобладает обратная эмульсия — эмульсия влаги в жире. Далее наступает третья стадия — стадия *структурообразования* продукта.

Консистенция масла зависит от скорости кристаллизации глицеридов и степени отвердевания молочного жира. Дестабилизация жира создает благоприятные условия для его кристаллизации, начавшейся в жировых шариках. Форма и размеры кристаллов зависят от условий охлаждения жира. Чем выше скорость и ниже температура охлаждения, тем больше возникает центров кристаллизации, образуются мелкие кристаллы и более интенсивно происходят фазовые превращения жира. Механическая

обработка во время дестабилизации жира способствует формированию мелких кристаллов. При медленном охлаждении жира образуется мало центров кристаллизации и формируются очень крупные кристаллы. Хранение масла при повышенных температурах также способствует образованию крупных кристаллов жира и возникновению порока мучнистости.

Образовавшиеся кристаллы жира взаимодействуют между собой и образуют пространственную сетку, или структуру, масла, от которой зависит его консистенция.

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ПОДГОТОВКИ СЛИВОК НА ПРОЦЕССЫ МАСЛООБРАЗОВАНИЯ

Процессы маслообразования (отвердевание жира, дестабилизация жировой эмульсии, структурообразование) зависят от качества исходного сырья, в первую очередь от химического состава молочного жира, режимов пастеризации, охлаждения, физического созревания, сквашивания сливок.

Жирно-кислотный состав триглицеридов молочного жира (соотношение легкоплавких и высокоплавких глицеридов) влияет на степень отвердевания жира, определяющую консистенцию и стойкость масла при хранении. Химический состав жира существенно зависит от времени года и корма. Так, летом при скармливании животным больших количеств подсолнечных, льняных жмыхов, силоса увеличивается количество ненасыщенных жирных кислот и легкоплавких глицеридов в молочном жире. Зимой при скармливании соломы, в большом количестве углеводистых кормов (картофель, свекла) повышается содержание насыщенных жирных кислот и высокоплавких глицеридов. Эти изменения глицеридного состава жира необходимо учитывать технологу при выборе режимов пастеризации, физического созревания, сбивания сливок, маслообразования.

Пастеризация сливок

Сливки пастеризуют для повышения стойкости масла при хранении и придания продукту специфического вкуса и запаха. Изменения состава и свойств сливок при тепловой обработке аналогичны изменениям, происходящим в молоке (см. гл. 6).

Вследствие большого содержания жира, обладающего низкой теплопроводностью, сливки необходимо пастеризовать при более высокой температуре, чем молоко. Повышенная температура также необходима для полного разрушения ферментов (липазы, протеазы и др.), вызывающих порчу масла. Наиболее термостабильная липаза бактериального происхождения инактивируется лишь при температуре выше 85 °С.

Специфические вкус и аромат масла обуславливают многочисленные летучие соединения, образующиеся из составных частей сливок при нагревании. К ним относятся разнообразные лактоны, серосодержащие соединения, летучие жирные кислоты, метилкетоны и др. Важным компонентом вкуса и аромата сладкосливочного масла, особенно вологодского, являются сульфгидрильные группы ($-SH$), сероводород и другие серосодержащие соединения.

Сульфгидрильную группу имеет аминокислота цистеин, содержащаяся в большом количестве в β -лактоглобулине и белках оболочек жировых шариков. При тепловой обработке, например, при $95-98^\circ C$ с выдержкой в течение $5-15$ мин белки денатурируют с разворачиванием молекул и освобождением SH -групп, в результате чего сливки и масло (особенно вологодское) приобретают специфический привкус и аромат пастеризации. Затем вследствие окисления SH -групп привкус пастеризации в масле исчезает.

Большое значение для выбора режимов тепловой обработки имеют качество сливок и время выработки масла. Сливки высокого качества и полученные в летнее время, когда в жире повышено содержание легкоплавких глицеридов, следует пастеризовать при $85-90^\circ C$. Более высокие температуры пастеризации могут привести к излишней дестабилизации жировой эмульсии и увеличению в сливках содержания вытопленного жира. Последний переходит в масло и вызывает в нем пороки консистенции (мучнистость, крошливость, слоистость, снижение термоустойчивости) и вкуса (привкус растопленного жира и др.).

В случае переработки сливок второго сорта, а также сливок, полученных зимой, когда жир содержит много высокоплавких глицеридов, рекомендуется температуру пастеризации повысить до $92-96^\circ C$. Однако повышать температуру пастеризации можно только при использовании сливок, белки которых обладают хорошей термоустойчивостью. Тепловая обработка сливок повышенной кислотности вызывает коагуляцию казеина, пригорание образовавшихся хлопьев белка, появление в масле пригорелого привкуса и снижение его стойкости.

Охлаждение сливок

После пастеризации (и вторичного сепарирования) весь молочный жир сливок находится в расплавленном состоянии. Чтобы подготовить жир к получению масла, сливки необходимо охладить до температуры ниже точки отвердевания молочного жира.

Во время охлаждения сливок не происходит полного отвердевания молочного жира. Так, по данным Ф. А. Вышемирского, количество твердого жира при температуре $9-12^\circ C$ составляет $32-33\%$.

На степень отвердевания жира влияют температура и продолжительность охлаждения, жирно-кислотный состав триацилглицеринов и другие факторы. Отвердевание жира в деэмульгированном состоянии начинается при более высоких температурах, чем в жировых шариках. Перемешивание ускоряет отвердевание и кристаллизацию жира, то есть позволяет сократить сроки низкотемпературной подготовки.

Процесс отвердевания происходит неравномерно, так как молочный жир представляет собой смесь триацилглицеринов с различной температурой застывания (отвердевания). Триацилглицерины в твердом состоянии имеют вид кристаллов. В зависимости от условий застывания они могут кристаллизоваться в нескольких формах, имеющих различную температуру плавления (явление полиморфизма). Триацилглицерины молочного жира способны образовать три главные полиморфные разновидности (модификации) кристаллов: α -, β' -, β -формы, которые различаются плотностью упаковки молекул (образуют структуры различной длины цепи, рис. 54), формой кристаллов, температурой плавления и другими свойствами. α -Форма, неустойчивая и легкоплавкая, состоит из отдельных кристаллов игольчатой формы, β' - и β -формы, более стабильные и высокоплавкие, представлены в виде кристаллов, собранных в сферолиты. Во время охлаждения жира менее устойчивые формы постепенно переходят в более стабильные: $\alpha \rightarrow \beta' \rightarrow \beta$.

При быстром охлаждении сливок образуется в основном нестабильная α -форма со структурами двойной длины цепи (ДДЦ) и тройной длины цепи (ТДЦ). В дальнейшем α -форма переходит в стабильную β' -форму (со структурой ДДЦ). Для получения масла хорошей консистенции необходимо иметь мелкие кристаллы преимущественно в стабильной β' -форме.

Наиболее интенсивно жир отвердевает в первые минуты охлаждения сливок: сначала отвердевают высоко- и среднеплавкие глицериды, затем легкоплавкие. Каждой температуре охлаждения соответствует

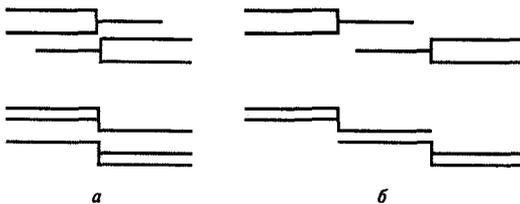


Рис. 54. Кристаллические структуры триацилглицеринов:
 а — структуры двойной длины цепи (ДДЦ);
 б — структуры тройной длины цепи (ТДЦ)

определенная степень отвердевания жира, после чего устанавливается равновесие между твердым и жидким жиром.

Степень отвердевания жира при охлаждении сливок влияет на консистенцию масла. Оптимальным считается отвердевание 30–35 % жира при соотношении между легкоплавкими и высокоплавкими группами триацилглицеринов 2 : 1. При избыточном отвердевании жира получается масло грубой консистенции, а при недостаточном — мягкой.

При производстве масла методом сбивания сливок отвердевание жира и фазовые превращения триацилглицеринов практически завершаются в процессе выработки масла. В маслообразователе отвердевание жира полностью не заканчивается (масло при выходе из него имеет жидкую консистенцию и содержит около 9–12 % отвердевшего жира). Оно продолжается в монолите масла при термостатировании и хранении.

При выработке масла способом сбивания для отвердевания оптимального (32–35 %) количества жира сливки выдерживают в течение определенного времени при температуре ниже точки отвердевания жира. Такую выдержку называют *физическим созреванием*.

В процессе физического созревания сливок, наряду с отвердеванием жира, внутри шариков происходит частичная дестабилизация жировой дисперсии с образованием агрегатов и скоплений жировых шариков (комков). Степень комкования жира в созревших сливках всегда выше, чем в сливках охлажденных, но не созревших. Во время созревания сливок увеличивается степень гидратации молочных белков. Все эти изменения жира и белков вызывают повышение вязкости сливок и способствуют лучшему образованию масляного зерна в маслоизготовителе.

Режим физического созревания сливок влияет не только на продолжительность сбивания, размер потерь жира с пахтой, но и на консистенцию масла. Для правильного формирования консистенции масла следует применять многоступенчатые режимы физического созревания, которые устанавливают с учетом сезонного изменения химического состава молочного жира. Летом, когда молочный жир содержит повышенное количество легкоплавких глицеридов, для получения масла хорошей консистенции необходимо сливки охладить до 4–6 °С и оставить для медленного повышения температуры до начала сбивания. Зимой, когда в молочном жире содержится много тугоплавких глицеридов, для снижения твердости и получения масла более мягкой консистенции рекомендуется сливки охладить до 5–7 °С и после выдержки в течение 2–3 ч медленно подогреть до 13–16 °С. Возможны другие одноступенчатые и многоступенчатые режимы физического созревания сливок.

Процесс относительно длительного созревания сливок при низких температурах можно заменить механическим воздействием на сливки.

Сквашивание сливок

При выработке кисломолочного масла сливки заквашивают чистыми культурами молочнокислых бактерий. Молочнокислые бактерии сбраживают молочный сахар с образованием молочной кислоты и ароматических веществ (диацетила, летучих жирных кислот и др.). Один из главных компонентов запаха кисломолочного масла — диацетил, содержание которого составляет 0,1–0,5 мг%. Сквашивание сливок не только придает маслу специфические кисломолочные вкус и запах, но и, вследствие понижения рН плазмы, повышает стойкость продукта при хранении.

В результате сквашивания кислотность плазмы сливок возрастает до 55–65 °Т (рН около 4,8–5). Следовательно, рН среды приближается к изоэлектрической точке казеина и белков оболочки жировых шариков. Казеин частично коагулирует, увеличивается вязкость сливок. Снижаются заряд оболочки жировых шариков и степень гидратации оболочечных белков. Оболочки становятся менее эластичными и механически непрочными, поэтому количество свободного жира при сквашивании увеличивается в несколько раз. В сливках появляются скопления жировых шариков (микрозерна) и сбиваются они быстрее, чем свежие сливки.

При выборе степени сквашивания сливок следует учитывать время года, качество сырья, вид вырабатываемого масла и условия его хранения. Например, излишнее повышение кислотности плазмы сливок способствует развитию в соленом масле пороков вкуса (рыбный, олеистый и др.).

ПРОИЗВОДСТВО СПРЕДОВ

Спреды вырабатывают как методом сбивания сливок, так и методом преобразования высокожирных сливок, однако последний метод имеет преимущество, так как безопасен с точки зрения микробиологии. Технологические схемы их производства мало отличаются от схем получения масла сливочного. Вместе с тем имеются трудности на этапе приготовления эмульсии и на этапе ее кристаллизации в маслообразователе.

При получении эмульсии растительных сливок необходимо вносить эмульгаторы (моно- и диглицериды жирных кислот, лецитин и более сложные эмульгаторы, например эмульгатор «Палсгаард»), а для повышения их стабильности — белковые компоненты, содержащиеся в сухом обезжиренном молоке.

Для формирования кристаллической структуры спреда в маслообразователе желательно получить мелкие кристаллы в β' -форме (размером 3–7 мкм), так как переход этой формы в β -форму способствует получению крупных кристаллов размером до 50 мкм и формированию крошечной и крупитчатой консистенции спреда. Для этой цели необходимо повысить степень дисперсности эмульсии за счет установки на входе

в маслообразователь роторного диспергатора, охлаждение и выдержку расплавленной эмульсии в цилиндрах маслообразователя осуществлять при определенной температуре и т. д. Кроме того, для усиления стойкости спредов к окислению следует использовать антиоксиданты (токоферолы, аскорбилпальмитат и синтетические препараты — бутилгидроксианизол, или БОА, бутилгидрокситолуол, или ионол), а также консерванты (сорбиновую кислоту и сорбат калия).

СТРУКТУРА МАСЛА СЛИВОЧНОГО И СПРЕДОВ

В создании структуры масла и спредов основная роль принадлежит жировой фазе, несколько меньшее значение имеют его водная и воздушная фазы.

Структура масла, полученного методом преобразования высокожирных сливок, близка к структуре масла, выработанного методом сбивания сливок. Под микроскопом масло выглядит следующим образом: в непрерывной фазе жидкого жира распределены кристаллический жир, капли плазмы, пузырьки воздуха и жировые шарики с частично или полностью сохранившимися оболочками.

Отличие структур масла, полученного различными методами, заключается в следующем. При получении масла сбиванием сливок в маслоизготовителях непрерывного и периодического действия кристаллизация жира практически завершается в процессе выработки масла. Оно содержит мелкие (размером менее 1 мкм), равномерно распределенные кристаллы жира, сформировавшиеся внутри неразрушенных жировых шариков. Масло, выработанное преобразованием высокожирных сливок, имеет в основном крупные (размером более 1 мкм) кристаллы жира, которые образовались в маслообразователе и монолите масла при его охлаждении. Могут встречаться и мелкие кристаллы жира, неравномерно распределенные в структуре масла.

От свойств пространственной структуры, образуемой кристаллами жира, во многом зависит консистенция масла. Согласно теории академика П. А. Ребиндера о структурах в дисперсных системах, при получении масла возможно формирование пространственных структур двух типов: кристаллизационной и коагуляционной.

Кристаллизационная структура создается при кристаллизации жира в условиях покоя и представляет собой сетку-каркас из сросшихся и переплетенных кристаллов, соединенных между собой прочными связями. Она обладает механической прочностью и одновременно хрупкостью.

Коагуляционная структура создается силами сцепления между кристаллами, которые в местах контакта разделены прослойками дисперсионной

среды, обуславливающими их подвижность относительно друг друга при механическом воздействии. Данная структура обладает пониженной прочностью, но большой пластичностью. Следовательно, коагуляционная структура придает маслу пластичность, кристаллизационная — твердость, хрупкость.

Принято считать, что сливочное масло, выработанное двумя методами, должно иметь структуру смешанного типа с преобладанием коагуляционных элементов. Так, масло, полученное сбиванием сливок, должно иметь *коагуляционно-кристаллизационную (зернистую) структуру*, то есть характеризоваться пластичностью и термоустойчивостью. Для масла, полученного преобразованием высокожирных сливок, характерны повышенные твердость и хрупкость при пониженной термоустойчивости, то есть *кристаллизационно-коагуляционная (гомогенная) структура*. Способом преобразования высокожирных сливок можно выработать масло, по характеру структуры и свойствам близкое к маслу, полученному сбиванием сливок.

Другие элементы структуры масла — размер и дисперсность распределенной плазмы и воздушной фазы — не только определяют прочность, связность и другие свойства консистенции масла, но и стойкость при хранении. Масло, выработанное методом преобразования высокожирных сливок, характеризуется более тонким распределением плазмы. В нем содержатся в основном капли диаметром от 1 до 5 мкм. В масле, полученном сбиванием сливок в маслоизготовителе периодического действия, плазма распределена менее равномерно. В нем преобладают капли среднего размера, а в масле, выработанном в маслоизготовителе непрерывного действия, — более крупные (диаметром 10–15 мкм).

Вместе с тем масло, полученное преобразованием высокожирных сливок, содержит почти в 10 раз меньше воздушной фазы по сравнению с маслом, выработанным сбиванием сливок. Однако в нем ниже степень дестабилизации жира. Оно может содержать в среднем 2,1–2,5 % жира в виде неразрушенных жировых шариков, в то время как масло, полученное сбиванием сливок, — всего лишь 0,15–0,4 %.

Структура спредов, полученных преобразованием высокожирных эмульсий, относится к типу кристаллизационно-коагуляционных (гомогенных) структур, отличающихся сбалансированным количеством кристаллизационных и коагуляционных связей между жировыми кристаллами.

ИЗМЕНЕНИЯ МАСЛА И СПРЕДОВ В ПРОЦЕССЕ ХРАНЕНИЯ

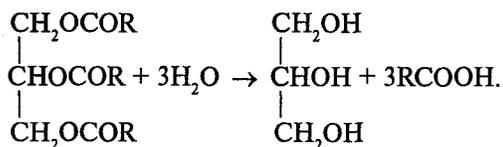
При хранении сливочного масла и спредов, особенно в неблагоприятных условиях, молочный жир изменяется, образуется ряд химических соединений, обладающих часто неприятными вкусом и запахом. Изменение

химического состава жира, а также разрушение каротина и витаминов обуславливают ухудшение органолептических показателей, снижение пищевой и биологической ценности масла. Изменение вкуса и запаха жира иногда приводит к тому, что продукт становится непригодным к употреблению. Это явление называют *пищевой порчей жира*.

Порча жира может протекать как под влиянием ферментов (выделяемых главным образом микроорганизмами), так и под действием кислорода воздуха. Действие этих факторов ускоряют повышенная влажность и температура, свет, соли металлов (меди, железа, свинца, цинка). Различают гидролитическую и окислительную порчу жира. Вид порчи зависит от состава жира и условий его хранения.

Гидролитическая порча жира

Гидролиз — это процесс расщепления жира на глицерин и жирные кислоты. Конечный результат гидролиза триглицеридов может быть представлен в следующем виде:



В действительности же гидролиз триацилглицеринов идет в три стадии: триацилглицерин → диацилглицерин + жирная кислота → моноацилглицерин + жирная кислота → глицерин + жирная кислота. Эти стадии протекают последовательно, но с разными скоростями.

Гидролиз жира вызывается, главным образом, ферментом липазой. Однако он может проходить и без ее участия — при высокой влажности и температуре хранения в результате воздействия на жир кислорода воздуха и света. Гидролиз жира характеризуется накоплением свободных жирных кислот. Появление в жире при гидролитическом распаде высокомолекулярных жирных кислот, не имеющих вкуса и запаха, не изменяет органолептических показателей продукта. Освобождение таких летучих низкомолекулярных жирных кислот, как масляная, капроновая, каприловая, обладающих неприятным запахом и специфическим вкусом, резко ухудшает органолептические свойства продукта.

Окислительная порча жира

Окислительная порча жиров протекает при низких температурах в присутствии кислорода воздуха и света. При этом происходит глубокий распад жира с образованием пероксидов, альдегидов, кетонов, оксикислот и других соединений, обладающих неприятным вкусом и запахом. Таким

образом, окисление жира сопровождается появлением посторонних нежелательных привкусов, вследствие чего продукт приобретает различные пороки вкуса (прогорклый, салостый и др.). Окислению подвергаются в первую очередь полиненасыщенные жирные кислоты, то есть наиболее биологически ценная составная часть триглицеридов жира и фосфолипидов.

Жир окисляется через цепные реакции с образованием промежуточных продуктов пероксидного типа. Теория цепных свободнорадикальных реакций разработана академиком Н. Н. Семеновым. Существенную роль в начальной стадии окисления играют свободные радикалы, появляющиеся в жире под влиянием энергии (световой, тепловой). Окисляемая молекула, поглощая энергию, переходит в активное состояние R^*H . Активированная молекула крайне непрочна и легко распадается на радикалы:



Эти радикалы очень активны и немедленно вступают в реакцию с кислородом, образуя пероксидные радикалы:

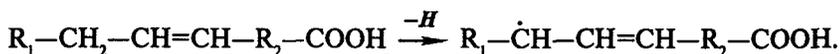


Пероксидный радикал, реагируя с неактивной молекулой, дает гидропероксид и новый свободный радикал:

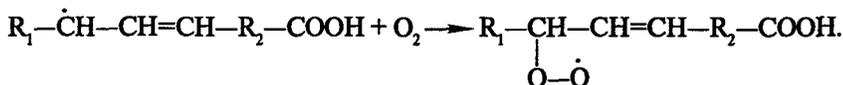


Образовавшийся свободный радикал вновь реагирует с кислородом и т. д., то есть возникает цепная реакция.

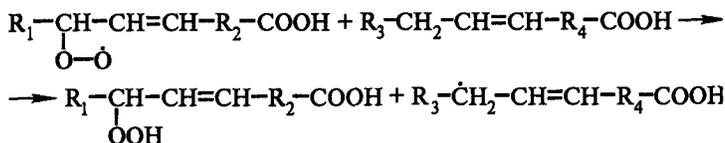
Окисление непредельной жирной кислоты можно представить следующим образом. Вначале непредельная кислота под влиянием света образует свободный радикал:



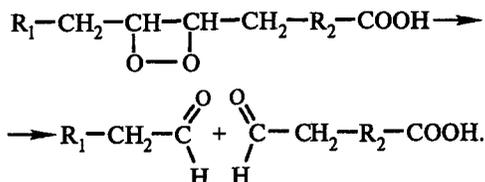
Свободный радикал соединяется с кислородом, образуя перекисный (пероксидный) радикал:



Пероксидный радикал отрывает атом водорода от другой молекулы ненасыщенной жирной кислоты, образуя гидроперекись (гидропероксид) и новый свободный радикал, который дает начало новой цепной реакции:



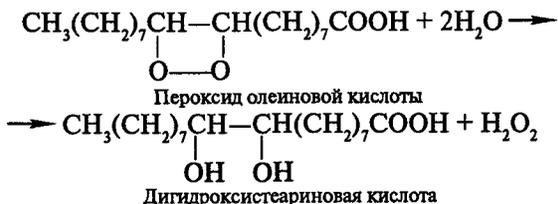
В процессе окисления, кроме гидропероксидов, могут образовываться циклические пероксиды, распадающиеся на альдегиды:



Первичные продукты окисления (гидропероксиды, пероксиды) существенно не влияют на органолептические свойства жиров. После их накопления в жире начинают протекать разнообразные реакции, в результате которых образуются вторичные продукты окисления, обладающие неприятными вкусом и запахом, — альдегиды, кетоны, оксикислоты и др. При этом различают два основных вида порчи жиров: прогоркание и осаливание.

Прогоркание наступает в результате накопления в жирах альдегидов, кетонов, низкомолекулярных кислот. При этом жир (масло) приобретает типичный прогорклый вкус и резкий, неприятный запах. Прогоркание жира может происходить не только под действием кислорода воздуха, но и биохимическим путем — под действием липаз, выделяемых плесеньями. В этом случае из освобожденных жирных кислот образуются в основном горькие кетоны (метилкетоны).

Осаливание жира характеризуется образованием альдегидов и большого количества оксисоединений. Процесс обусловлен действием кислорода воздуха и усиливается при световом воздействии на жиры. Под действием света из пероксидов ненасыщенных жирных кислот образуются оксикислоты, придающие продукту салостый привкус и специфический запах стеарина. При окислении, например, олеиновой кислоты ее пероксид при действии воды переходит в дигидроксистеариновую кислоту:



Порчу молочного жира определяют различными химическими методами. Результаты выражают в условных единицах — кислотным, перекисным и другими числами.

Кислотное число показывает содержание в жире свободных жирных кислот. Повышение кислотного числа не всегда может служить признаком пищевой порчи жира. Часто жиры с повышенным кислотным числом не бывают прогорклыми, и наоборот, кислотное число сильно прогорклых жиров может быть небольшим.

Более характерно для прогорклых жиров наличие пероксидных веществ. Их обнаруживают по способности выделять йод из подкисленного водного раствора йодида калия. По величине так называемого перекисного числа можно судить о начале окисления жира. Однако количество пероксидов не всегда характеризует глубину окисления жира, так как образующиеся пероксиды могут в дальнейшем превращаться в другие продукты. Основные продукты, обуславливающие прогоркание жиров (альдегиды и кетоны), перегоняются с водяным паром. Это свойство используют для их выделения и исследования, то есть в спецжирах, кроме перекисного числа, контролируют так называемое *анизидиновое число*.

Факторы, влияющие на стойкость масла и спредов при хранении

Под *стойкостью масла и спредов* понимается способность продуктов сохранять длительное время высокое качество. Поэтому стойкость как масла, так и спредов определяется факторами, ограничивающими их порчу химического и биохимического происхождения. Скорость протекания ферментативных и химических процессов зависит от состава жировой фазы, структуры продукта, дисперсности плазмы, содержания в нем воздуха, металлов, поваренной соли, антиокислителей, температуры хранения и т. д.

Установлено, что порча масла протекает, главным образом, на границе фаз жир — вода, жир — воздух. Следовательно, стойкость масла при всех прочих равных условиях зависит от степени диспергирования влаги (плазмы) и содержания в нем воздуха. Правильное распределение влаги — один из основных факторов повышения стойкости масла. Измельчение капелек влаги приводит к их изоляции, вследствие чего водная часть продукта, содержащая питательные вещества, становится малодоступной для микроорганизмов. Так, масло, выработанное методом преобразования высокожирных сливок, характеризуется наиболее тонким распределением влаги (средний размер капель равен 4–5 мкм) и малым содержанием воздуха. Поэтому оно имеет повышенную стойкость по сравнению с маслом, полученным сбиванием сливок, в котором содержится в 3 раза больше капель размером 9–10 мкм. Однако оно более подвержено окислительной порче в условиях длительного хранения при низких отрицательных температурах (–18 °С).

Стойкость масла и спредов при хранении зависит от химического состава жира, и в первую очередь от содержания в нем быстро окисляющихся полиненасыщенных жирных кислот (линолевой и линоленовой).

Их стойкость при хранении также во многом зависит от бактериальной обсемененности и состава микрофлоры. Особенно нежелательно наличие в масле бактерий и плесневых грибов, обладающих липолитической активностью. Для повышения стойкости кисломолочного масла раньше использовали специальные культуры дрожжей (родов *Torulopsis* и *Candida*). Дрожжи подавляли развитие плесеней и препятствовали прогорканию масла. В последние годы в качестве консерванта чаще стали применять сорбиновую кислоту и ее соли, например, сорбат калия.

Кроме того, ускорителями окислительных процессов в плазме продукта могут служить металлы и хлорид натрия.

Для задержки окислительной порчи масла и спредов сейчас широко используют *антиокислители* или *антиоксиданты*. Их действие заключается во взаимодействии со свободными радикалами, ведущими цепи окисления жиров.

К природным антиоксидантам жировых продуктов относятся токоферолы (витамин Е), β -каротин, сульфгидрильные группы (SH-группы), аскорбиновая кислота, лецитин, а также вносимый аскорбилпальмитат и др.

Известен ряд синтетических веществ, обладающих свойствами антиокислителей, — эфиры галловой кислоты, кверцетин, бутилксианизол (БОА), бутилксилолуол (БОТ, ионол) и др.

ПОРОКИ МАСЛА И СПРЕДОВ

К порокам вкуса и запаха масла биохимического происхождения относятся прогоркание, окисленный вкус, осаливание и штафф. Пороки обусловлены глубокими химическими изменениями триацилглицеринов молочного жира и фосфолипидов. Образованию пороков способствуют ферменты, свет, кислород воздуха, металлы, повышенная температура хранения продукта и т. д.

Прогоркание возникает в результате гидролиза триглицеридов под действием липаз, попадающих из сливок при недостаточной их пастеризации, а также при обсеменении масла психротрофными бактериями и плесневыми грибами. Порок характеризуется образованием неприятных по вкусу и запаху низкомолекулярных жирных кислот, в первую очередь масляной кислоты (прогорклое масло содержит более 10 мг/кг кислоты). При глубокой порче жира освободившиеся из триглицеридов жира ненасыщенные жирные кислоты могут далее окисляться до альдегидов и кислот, также обладающих прогорклым вкусом.

Окисленный вкус объединяет несколько пороков — олеистый, рыбный и металлический привкусы. Данные привкусы вызываются окислением полиненасыщенных жирных кислот, входящих в состав фосфолипидов и триглицеридов молочного жира (скорость окисления фосфолипидов выше, чем молочного жира).

Привкусы обуславливаются образованием значительных количеств насыщенных и ненасыщенных альдегидов. Определенные комбинации и концентрации различных альдегидов придают маслу соответствующие специфические привкусы — олеистый (привкус растительного масла, часто с оттенком олифы), металлический (вяжущий привкус) и др.

Пороки отмечаются одновременно или переходят один в другой. Окисление ненасыщенных жирных кислот катализируется металлами, действие которых усиливают молочная кислота и хлорид натрия.

Осаливание обуславливается окислением ненасыщенных жирных кислот с образованием альдегидов и оксикислот, например дигидроксистеариновой. Возникает под действием света и кислорода воздуха, ускоряется при повышении температуры, наличии меди, железа и диацетила. Характеризуется специфическим салыстым привкусом, изменением желтой окраски масла до белой, повышением температуры плавления. Порок начинает развиваться с поверхности и постепенно проникает внутрь масла.

Штафф — этот порок поражает поверхностные слои масла, которые становятся более прозрачными и приобретают темно-желтый оттенок. Обуславливается реакциями полимеризации глицеридов ненасыщенных жирных кислот. Часто порок вызывается действием поверхностной микрофлоры масла.

К порокам вкуса и запаха спредов относятся *пустой и нечистый вкус*. Пустой, недостаточно выраженный сливочный вкус, а также посторонний привкус спредов можно ликвидировать внесением ароматизаторов или натуральных вкусоароматических добавок. *Нечистый, гнилостный и горький* вкус спредов возникает вследствие развития споровых бактерий рода *Bacillus*, попадающих в продукт из сухого обезжиренного молока. Для его предупреждения необходима пастеризация приготовленной растительно-сливочной смеси при высоких температурах — 95–105 или 95–120 °С.

Пороки консистенции масла возникают при нарушении технологических режимов его производства — процессов пастеризации, физического созревания и сбивания сливок, обработки, посолки масла и процесса маслообразования. К этим порокам относятся *крошливая, рыхлая, мягкая, засаленная, мучнистая, слоистая консистенции, нетермоустойчивое масло* (см. Практикум).

Возникновению пороков консистенции могут способствовать изменения химического состава жира (соотношение высокоплавких и легкоплавких глицеридов) под влиянием времени года, стадии лактации и рационов кормления. Так, избыток высокоплавких глицеридов может вызвать порок — крошливую консистенцию, избыток легкоплавких — мягкую консистенцию масла и т. д. Однако в любом случае путем соответствующих изменений режимов обработки сливок можно добиться получения масла высокого качества.

К порокам консистенции спредов относятся *мучнистость, крошливость, рыхлая консистенция, слоистость, недостаточная термоустойчивость, выделение влаги*. Причинами мучнистости могут быть использование подмороженных сливок, сухого молока плохого качества, продолжительная выдержка горячей эмульсии в маслообразователе и др., причинами крошливости — повышенная твердость заменителя молочного жира, недостаточная механическая обработка продукта, неравномерное или медленное его охлаждение и др. Рыхлая консистенция спреда вызывается чрезмерной аэрацией эмульсии, слоистость — неравномерным распределением жидкой фракции жира в продукте. Низкая термоустойчивость (излишняя мягкость, выделение влаги) может быть вызвана долгим механическим воздействием на обрабатываемый продукт, использованием в растительной фракции жирных кислот с низкой (29–32 °С) температурой плавления и др. Для повышения термоустойчивости спредов необходимо вносить добавки, укрепляющие его структуру — стабилизаторы (казеинаты, сухое обезжиренное молоко) и эмульгаторы (лецитин, глицериды). Хорошо себя зарекомендовали комплексные стабилизаторы-эмульгаторы («Стабилан-Айс», «Комплит-гель» и др.).

Контрольные вопросы и задания. 1. Расскажите о физико-химических основах производства масла методом сбивания сливок. 2. Какие процессы включает маслообразование при преобразовании высокожирных сливок в масло? 3. Расскажите о явлении «обращения фаз» жировых эмульсий. 4. Какие факторы влияют на степень отвердевания жировой фазы в маслообразователе? 5. Что происходит с жиром при физическом созревании? 6. Как формируются вкус и запах сладкосливочного и кисломолочного масла? 7. Чем отличается структура масла, выработанного сбиванием сливок, от структуры масла, полученного преобразованием высокожирных сливок? 8. Как влияет структура масла на его консистенцию? 9. Каким образом определяют термоустойчивость масла? 10. Перечислите окислительные процессы, происходящие во время хранения масла и спредов. 11. Как влияет степень диспергирования плазмы и воздуха на стойкость масла при хранении? 12. Каким методом определяют дисперсность плазмы в масле? 13. Назовите естественные антиокислители жира. 14. Расскажите о причинах прогоркания масла и спредов. 15. Перечислите пороки консистенции масла и спредов.

Глава 10

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ МОЛОЧНЫХ КОНСЕРВОВ И ЗЦМ

Пищевые продукты консервируют для предохранения от порчи при хранении (от лат. *conseruare* — сохранять). Для этого создают условия, при которых подавляются химические и биохимические процессы разложения входящих в состав продуктов жиров, белков и углеводов. При консервировании стремятся максимально сохранить исходные свойства продукта, его пищевую и биологическую ценность. Принципы и методы консервирования пищевых продуктов многочисленны. Производство молочных консервов основано на подавлении химических и микробиологических процессов (анабиоз) и полном уничтожении микроорганизмов (абиоз).

Консервирование по принципу анабиоза осуществляют, в основном, физическими способами — повышением осмотического давления (осмоанабиоз) и высушиванием (ксероанабиоз). Химические способы — внесение консервантов (сорбиновая кислота, антиокислители жира) и антибиотиков (низин и др.) — применяют лишь для повышения стойкости молочных консервов при хранении и смягчения режимов стерилизации. Принцип абиоза используют в производстве сгущенного стерилизованного молока, когда в результате стерилизации полностью уничтожаются бактерии и споры в предварительно сгущенном продукте.

К молочным консервам относят сгущенное молоко с сахаром, сгущенное стерилизованное молоко, сухое молоко и др. Широкое развитие получили разнообразные заменители цельного молока (ЗЦМ)¹, применяемые при выпойке молодняка сельскохозяйственных животных: сухой ЗЦМ для телят, поросят и ягнят, «Кальвомилк», «ЗЦМ-2», «БИО-ЗЦМ», «ЗЦМ-О» (заменитель обогащенный) и др.

¹ ЗЦМ вырабатывают из обезжиренного молока, пахты, несоленой сыворотки с использованием животных и кулинарных жиров, растительных масел, казеинатов, кормовых дрожжей, витаминов, микроэлементов, эмульгаторов, антиоксидантов.

СГУЩЕННОЕ МОЛОКО С САХАРОМ

Производство сгущенного молока с сахаром основано на увеличении концентрации сухих веществ молока путем сгущения и добавления сахарозы. При этом в окружающей среде (продукте) создается осмотическое давление около 18 МПа, в то время как в протоплазме бактериальных клеток оно составляет лишь 0,6–0,8 МПа. Вследствие разницы в давлении влага из клеток поступает наружу, то есть наступает плазмолиз бактериальных клеток. Размножение бактерий прекращается, и продукт длительное время не портится (достигается так называемый бактериостатический эффект).

По ГОСТ 2903–78 сгущенное молоко с сахаром должно иметь следующий состав (в %) и свойства: содержание влаги не более 26,5, сахарозы не менее 43,5, сухих веществ молока не менее 28, в том числе жира не менее 8,5; кислотность не более 48 °Т; вязкость 3–10 Па · с, плотность 1270–1300 кг/м³, активность воды a_w — 0,83–0,85, энергетическая ценность 315 ккал.

Основным показателем, определяющим качество сгущенного молока с сахаром, является консистенция (наиболее часто встречающийся порок продукта — изменение его консистенции — загустевание). Консистенция сгущенного молока с сахаром обуславливается составом и свойствами сырья и физико-химическими изменениями составных частей молока во время технологических операций производства продукта — пастеризации, сгущения молочной смеси и охлаждения продукта (кристаллизации молочного сахара).

Состав и свойства молока

Один из важнейших факторов, влияющих на консистенцию сгущенного молока с сахаром, — химический состав молока, главным образом, его белково-солевой состав. Для производства продукта наиболее пригодно молоко с низкой величиной соотношения между жиром и СОМО (около 0,425), с мелкими жировыми шариками и казеиновыми мицеллами и оптимальным содержанием кальция (не более 125 мг%). Эти показатели зависят от времени года, стадии лактации, породы, состояния здоровья животных и других факторов.

Вязкость готового продукта зависит от кислотности молока. Повышение кислотности сырого молока (в результате сбраживания бактериями молочного сахара) нарушает солевой баланс молока, снижает тепловую устойчивость казеина и отрицательно сказывается на консистенции сгущенного молока с сахаром. По данным ВНИМИ, вязкость продукта

в зависимости от кислотности исходного молока изменяется следующим образом:

Кислотность молока, °Т	17—18	19—20	21—22
Вязкость сгущенного молока с сахаром, Па · с	2,9—3	3,5—3,6	4—4,1

Пастеризация и сгущение молочной смеси

Во время тепловой обработки — пастеризации и сгущения¹ — происходят физико-химические изменения составных частей исходного молока.

При пастеризации денатурируют сыровоточные белки, концентрация которых при сгущении увеличивается. Изменяется структура казеина: он приобретает способность к агрегации. Часть солей молока переходит в нерастворимое состояние — изменяется соотношение между катионами кальция, анионами фосфорной и лимонной кислот. Таким образом, режим пастеризации влияет на белково-солевой состав молока и, следовательно, на вязкость сгущенного молока с сахаром и его стойкость к загустеванию при хранении. Так, температура пастеризации молока 85–95 °С способствует повышению вязкости сгущенного молока с сахаром, а температура выше 100 °С — получению продукта сравнительно жидкой консистенции (рис. 55). Следовательно, для выработки продукта оптимальной вязкости (3–5 Па · с) режим пастеризации следует выбирать с учетом сезонных изменений состава и свойств молока.

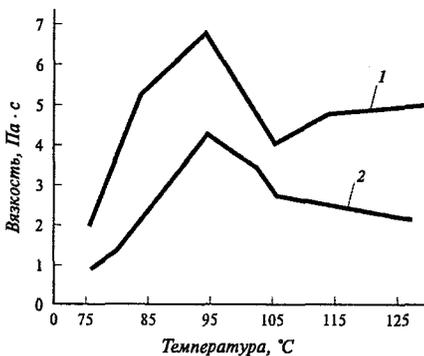


Рис. 55. Влияние температуры пастеризации на вязкость молока цельного сгущенного с сахаром (по И. А. Радаевой):

1 — летом; 2 — зимой

Например, для весенне-летнего периода, когда наблюдается увеличение кислотности, содержания в молоке сухих веществ и повышение склонности продукта к загустеванию, рекомендуется пастеризация при температуре 105–112 °С. При данной температуре не происходит резкого увеличения размеров частиц белка, и в дальнейшем получается продукт с низкой вязкостью. В осенне-зимний период при пониженном содержании в молоке сухих веществ следует применять температуру 95–96 °С.

Она способствует увеличению размера частиц казеина и некоторому повышению вязкости готового продукта. Более высокая температура

¹Цельное сгущенное молоко с сахаром вырабатывают как периодическим, так и непрерывно-поточным способами.

пастеризации в данный период приводит к получению сгущенного молока слишком низкой вязкости. При хранении такого продукта может произойти отстой жира с последующим его прогорканием и осаливанием.

Во время сгущения возрастает концентрация солей кальция, в результате чего казеиновые мицеллы укрупняются и соединяются с денатурированными сывороточными белками. Изменению подвергается жировая фаза молока. При пастеризации дробятся жировые шарики, комочки слипшихся шариков разъединяются, снижается скорость отстаивания сливок. Во время сгущения, наряду с дроблением жировых шариков (при увеличении числа мелких шариков размером менее 2 мкм), наблюдается их укрупнение и частичная дестабилизация жировой эмульсии. Кроме того, частично гидролизуются триглицериды молочного жира. При этом выделяются летучие жирные кислоты и лактоны, которые вместе с продуктами распада молочного сахара участвуют в формировании свойственных пастеризованному молоку вкуса и запаха.

В процессе пастеризации и сгущения разрушаются ферменты и витамины. В процессе сгущения уменьшается содержание витамина А на 19 %, В₂ — на 8–21, В₆ и В₁₂ — на 40, С — на 20, Е — на 3–12 %.

Технологический режим сгущения молока (температура и длительность ее воздействия) также существенно влияет на коллоидную систему молока и консистенцию готового продукта. Оптимальным считается следующий режим: температура не выше 60 °С и продолжительность не более 2–2,5 ч. По данным ВНИМИ, вязкость готового продукта при продолжительности сгущения 1–2 ч составляет 3–4 Па·с, а при 3–4 ч — 5–7 Па·с.

Большое значение для качества продукта имеют состав и время введения в молоко сахарного сиропа. Сахарный сироп целесообразно подавать в вакуум-выпарную установку одновременно с молочной смесью или за 20–25 мин до окончания сгущения (при содержании в сгущенном молоке 46–48 % сухих веществ). При более позднем введении сахарного сиропа возможно повышение вязкости продукта вследствие набухания и частичного свертывания белков, особенно при кислой реакции сахарного сиропа.

Сахарный сироп должен содержать не более 0,05 % инвертного сахара (смесь фруктозы и глюкозы), образующегося при инверсии сахарозы. При содержании в сгущенном молоке с сахаром 0,8–1 % инвертного сахара происходит его потемнение, обусловленное реакцией меланоидинообразования.

Охлаждение сгущенного молока с сахаром

Во время охлаждения происходит кристаллизация молочного сахара, от правильности проведения которой зависит консистенция готового продукта.

В неохлажденном сгущенном молоке с сахаром содержится 11–12 % лактозы, которая растворена в 25–26 % влаги, образуя при 50–60 °С насыщенный раствор. В растворе лактоза присутствует в структурно-изомерных α - и β -формах, находящихся в равновесии. При охлаждении продукта после сгущения (до 20 °С) раствор лактозы становится пересыщенным, и часть ее выпадает в виде кристаллов. В первую очередь кристаллизуется α -форма, как менее растворимая (табл. 32). Выпадение α -формы нарушает равновесие между формами, и часть β -формы переходит в α -форму. Продолжающийся процесс кристаллизации лактозы приводит к дальнейшему переходу β -формы в α -форму и т. д.

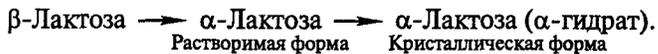


Таблица 32

Растворимость лактозы в зависимости от температуры, г на 100 см³ воды

Температура, °С	Лактоза			Константа равновесия
	Всего	α -Форма	β -Форма	
0	11,9	4,5	7,4	1,65
10	15,1	5,8	9,3	1,62
20	19,2	7,4	11,8	1,59
30	24,8	9,7	15,1	1,57
40	32,6	12,8	19,8	1,54
50	43,7	17,4	26,3	1,51
60	58,7	23,7	35,0	1,48

Переход лактозы в кристаллическое состояние происходит в две стадии: сначала зарождаются центры кристаллизации, затем растут кристаллы.

Размер кристаллов молочного сахара зависит от режима охлаждения сгущенного молока (температуры и продолжительности).

Консистенция сгущенного молока с сахаром определяется размерами и количеством образовавшихся при охлаждении и хранении продукта кристаллов молочного сахара (табл. 33).

Для обеспечения хорошей консистенции продукта необходимо стремиться к массовому образованию мелких кристаллов лактозы (размером не более 10–11 мкм) при возможно полной ее кристаллизации. Недостаточно полная кристаллизация лактозы в процессе охлаждения может привести к ее кристаллизации во время хранения продукта. При этом образуются крупные кристаллы размером 20–25 мкм. Быстрое охлаждение сгущенного молока с сахаром до температуры усиленной кристаллизации (18–20 °С) способствует образованию большого количества мелких кристаллов лактозы. Длительное охлаждение может привести не только к выпадению крупных кристаллов лактозы, но и к другим порокам продукта — загустеванию и побурению.

Таблица 33

Размер кристаллов лактозы в сгущенном молоке с сахаром различной консистенции

Величина кристаллов лактозы, мкм	Число кристаллов в 1 см ³ продукта, тыс.	Консистенция
10–11	400–300	Однородная
12–15	300–100	Слабомучнистая
16–20	100–50	Мучнистая
21–25	50–25	Сильномучнистая
Более 25	Менее 25	Песчаная

На интенсивность кристаллизации лактозы влияют также количество вносимой в сгущенное молоко затравки, продолжительность и интенсивность его перемешивания.

СГУЩЕННОЕ СТЕРИЛИЗОВАННОЕ МОЛОКО

При производстве сгущенного стерилизованного молока консервирование путем повышения концентрации сухих веществ сочетают с высокотемпературной обработкой продукта.

Сгущенное стерилизованное молоко, согласно требованиям ГОСТ 1923–78, должно содержать не менее 25,5 % сухих веществ, в том числе не менее 7,8 % жира (молоко концентрированное стерилизованное — сухих веществ не менее 27,5 %, в том числе жира не менее 8,6 %), кислотность не более 50 °Т, вязкость 6–10 Па · с, энергетическая ценность 135 ккал.

Качество сгущенного стерилизованного молока и его стойкость при хранении во многом зависят от качества исходного молока и режимов тепловой обработки (кремовый оттенок продуктам придают меланоидины).

Термоустойчивость исходного молока

Термоустойчивость является важным технологическим свойством молока, определяющим способность сохранять при высоких температурах свои первоначальные свойства. К факторам, обуславливающим термоустойчивость молока, в первую очередь относят состав казеина, солей и рН. При увеличении в молоке концентрации фосфатов и цитратов уменьшается количество ионов кальция, что приводит к нарушению структуры казеинового комплекса и снижению его устойчивости (их содержание должно составлять менее 9,5 %).

Кроме перечисленных факторов термоустойчивость молока может зависеть от размера казеиновых мицелл — чем они мельче, тем более термоустойчиво молоко, и наоборот. Мелкие мицеллы содержат, как правило, больше κ -казеина и меньше коллоидного фосфата кальция по сравнению с крупными, и поэтому они в меньшей степени склонны к агрегации. Снижению термоустойчивости молока способствует повышенное количество термолабильных сывороточных белков, содержащееся в молоке коров, больных маститом, и в молозиве.

Термоустойчивость молока имеет сезонный характер — в феврале-марте и октябре-ноябре она снижается в 2–2,5 раза по сравнению с летними месяцами.

Особенности пастеризации, сгущения и стерилизации молока

При выборе режимов тепловой обработки должна преследоваться цель — минимальное тепловое воздействие на белки и другие составные части молока, то есть сохранение или даже повышение термоустойчивости исходного молока.

Предварительная пастеризация молока перед стерилизацией является одним из путей стабилизации белковой системы молока, то есть повышения его термоустойчивости. Стабилизация достигается осаждением при пастеризации избытка фосфата кальция и термолабильных сывороточных белков. Кроме того, происходит повышение термоустойчивости казеиновых мицелл благодаря их комплексообразованию с денатурированным β -лактоглобулином. Степень влияния предварительной пастеризации молока на его составные части (и термоустойчивость) зависит от температуры и продолжительности нагревания. Хорошие результаты дает нагревание молока до 88–90 °С, затем до 130 °С с выдержкой в течение 30 с (на второй ступени).

Режим и степень сгущения молока перед стерилизацией влияют на коллоидные свойства белков. Процесс сгущения молока ведут при тех же режимах, что и в производстве сгущенного молока с сахаром (до получения продукта плотностью 1061–1068 кг/м³).

При длительном хранении, особенно при повышенных температурах, в сгущенном стерилизованном молоке нередко отстаивается жировой слой, который содержит свободный жир, склонный к окислению. Для предотвращения выделения жира перед стерилизацией сгущенное молоко гомогенизируют (оптимальные режимы гомогенизации: давление 18–19 МПа, температура 72–75 °С). В целях сохранения термоустойчивости сгущенного молока рекомендуется применять двухступенчатую гомогенизацию со снижением давления на второй ступени до 3–3,5 МПа.

Длительное воздействие высокой температуры при стерилизации может вызвать глубокие изменения белков, солей, молочного сахара, разрушение витаминов (А, В₁, В₁₂, В₆, С), повышение кислотности, изменение цвета и вкуса молока.

Для полного уничтожения микроорганизмов молоко обычно стерилизуют при 116–118 °С в течение 15–17 мин. Такой режим может выдержать только термоустойчивое молоко.

Для повышения термоустойчивости молока и получения продукта с меньшей вязкостью вносят соли-стабилизаторы (в количестве 0,05–0,40 %, исходя из результатов пробной стерилизации). Лучшие результаты дает использование двух- и четырехкомпонентных фосфатно-цитратных солей натрия. Повышение термоустойчивости молока при внесении солей происходит вследствие снижения количества ионов кальция. Для предотвращения загустевания продукта, особенно при производстве сгущенного стерилизованного молока с повышенным содержанием сухих веществ, по рекомендации ВНИМИ (И. А. Радаева), соли-стабилизаторы следует вносить в два приема — в сырое молоко перед сгущением и в сгущенную охлажденную смесь.

При производстве сгущенного стерилизованного молока применяют антибиотик низин. Он снижает терморезистентность споровых бактерий — возбудителей микробиологической порчи сгущенного стерилизованного молока (бомбаж, свертывание). Добавление низина позволяет проводить стерилизацию при более низкой температуре и с меньшей выдержкой. Применение смягченных режимов стерилизации с использованием низина и солей-стабилизаторов способствует повышению качества продукта и дает возможность вырабатывать сгущенное стерилизованное молоко в период пониженной термоустойчивости молока (в зимне-весенний период).

СУХИЕ МОЛОЧНЫЕ ПРОДУКТЫ И ЗЦМ

Сухие молочные продукты обладают высокой пищевой ценностью, хорошо сохраняются в обычных условиях. Их широко используют для питания взрослых и детей, а также в других отраслях пищевой промышленности (хлебопекарная, кондитерская и др.). Сухие ЗЦМ успешно используют для выпойки молодняка сельскохозяйственных животных, что позволяет решить проблему недостатка молока на заводах в зимний период, а также снизить риск падежа телят. Состав и некоторые физико-химические показатели сухих молочных продуктов и ЗЦМ приведены в табл. 34.

Таблица 34

Основные показатели сухих молочных продуктов и ЗЦМ

Продукт	Массовая доля, %					Индекс растворимости сырого осадка, см ³ , не более	Кислотность восстановленного продукта, °Т	Энергетическая ценность, ккал/100 г
	влаги	жира	белков	углеводов	минеральных веществ			
Молоко сухое цельное распылительной сушки:								
25 %-ной жирности	4	25	25,6	39,4	6,0	0,2	20	475
20 %-ной жирности	4	20	—	—	—	0,3	21	—
Сухое молоко «Смоленское»	4	15	32	42,8	6,0	0,2	18	424
Молоко сухое обезжиренное:								
распылительной сушки	4	1	37,9	50,3	6,8	0,2	21	349
пленочной сушки	5	—	—	—	—	1,5	22	—
Сухие молочные смеси:								
«Малютка»	4	25	15	49,6	4,0	0,2	15	—
«Мальш»	4	25	15	51	4,0	—	14	—
Сухой ЗЦМ:								
распылительной сушки	7	17	22	45	6,5	0,5–0,8	22	—
пленочной сушки	7	17	22	45	6,5	1,2–1,5	22	—

Примечание. В настоящее время выпускаются сухие молочные продукты с растительными компонентами (растительным маслом, солодовым экстрактом и др.).

Производство сухих молочных продуктов и ЗЦМ основано на удалении из молока в процессе сушки влаги (до содержания 4–7 %). При таком содержании влаги подавляется развитие микроорганизмов, так как развитие бактерий возможно только при наличии в среде не менее 25–30 % влаги, плесеней — не менее 15 %.

Качество свежеработанных сухих молочных продуктов и ЗЦМ (растворимость, консистенция, цвет, вкус) зависит от состава и свойств исходного молока (молочной смеси), а также физико-химических изменений белков, жиров, углеводов, солей во время пастеризации, сгущения, гомогенизации и сушки. В процессе хранения возможны дальнейшие

физико-химические изменения составных частей молока, в результате которых меняются растворимость, цвет, вкус, биологическая ценность продуктов. Стойкость сухих молочных продуктов и ЗЦМ при хранении определяется, в первую очередь, содержанием в них влаги, свободного жира, а также условиями хранения (герметичность упаковки, температура и влажность окружающего воздуха и т. д.).

Особенности пастеризации, сгущения и гомогенизации молока

При выработке сухих молочных продуктов пастеризация должна обеспечивать инактивацию липазы при возможно минимальном тепловом воздействии на белки и соли молока. Температуру пастеризации необходимо устанавливать в зависимости от метода сушки, так как в процессе сушки молоко подвергается дополнительному тепловому воздействию.

При пленочном способе сушки температура вальцов достигает 106–128 °С, поэтому пастеризацию молока и молочной смеси ЗЦМ следует проводить (для уменьшения теплового воздействия на белки и соли) при 75–77 °С. При распылительной сушке, проводимой в более мягких условиях (температура молока в зоне распыления 60–75 °С), рекомендуется в целях полной инактивации липазы температуру пастеризации цельного или обезжиренного молока повысить до 90–95 и 85–87 °С (при выработке ЗЦМ — до 85–90 °С). Дальнейшее повышение температуры способствует денатурации сывороточных белков и выпадению фосфата кальция, что вызывает понижение растворимости сухих молочных продуктов.

Степень сгущения цельного и обезжиренного молока и режим сгущения влияют на качество готового продукта. От степени сгущения зависит вязкость направляемого на сушку молока или молочной смеси. Ее устанавливают, исходя из состава смеси и способа сушки.

При выработке сухих продуктов распылительным способом концентрация сухих веществ в молоке (смеси) влияет на размер капель при распылении и, следовательно, на размер частиц готового продукта. При повышении концентрации сухих веществ до определенного предела увеличивается размер частиц и улучшается растворимость порошка. Низкая концентрация сухих веществ в поступающем на распыление сырье способствует получению готового продукта с мелкими частицами, повышению гигроскопичности и увеличению количества свободного жира. Высокая концентрация сухих веществ (например, выше 55 % при выработке сухого цельного молока) способствует резкому повышению вязкости молока и получению продукта с чрезмерно крупными частицами. Это приводит к слеживаемости порошка, образованию комочков и понижению его растворимости.

При выработке сухого цельного молока распылительным способом молоко сгущают до концентрации сухих веществ 46–48 % (реже до 52–54 %). При производстве ЗЦМ степень сгущения обезжиренного молока снижают до содержания сухих веществ 40–43 %, учитывая дальнейшее его увеличение в смеси после внесения в молоко жировых и других компонентов (животных и гидрогенизированных жиров, соевой муки, эмульгаторов, витаминного премикса, минеральных веществ, антибиотика цинкбацитроцина и др.).

Режим сгущения влияет на вязкость молока и дисперсность жира: с увеличением температуры и продолжительности сгущения повышается вязкость и уменьшается дисперсность жира. Наличие в сгущенном молоке значительного количества крупных жировых шариков (диаметром более 8 мкм) приводит к появлению в процессе последующей сушки свободного жира. Свободный жир ухудшает смачиваемость сухого порошка и снижает скорость его растворения. При хранении продукт слеживается и приобретает салитый привкус. Приготовленное из него восстановленное молоко имеет на поверхности жировые капли.

Для уменьшения количества свободного жира перед сушкой необходимо гомогенизировать сгущенное молоко. Гомогенизация способствует снижению содержания свободного жира в сухих молочных продуктах до 2–6 %. При производстве сухих ЗЦМ гомогенизация должна также обеспечивать эмульгирование смеси после внесения в молоко жировых компонентов.

Низкая температура гомогенизации (ниже 50 °С) способствует повышению вязкости смеси и не обеспечивает качественное ее эмульгирование. Высокие температура (выше 55–60 °С) и давление (более 15 МПа) вызывают, наряду с диспергированием, укрупнение жировых шариков и необратимые физико-химические изменения белков, что приводит к снижению стабильности жировой эмульсии и растворимости готового продукта.

Оптимальные режимы гомогенизации: при производстве сухого молока — температура 55–60 °С, давление 10–15 МПа, при получении ЗЦМ — температура 50–55 °С, давление 10–15 МПа.

Сушка молока

При сушке (особенно пленочным способом) в результате физико-химических процессов изменяются первоначальные свойства молока: денатурируют сывороточные белки, выпадает фосфат кальция, выделяется из жировых шариков свободный жир. Эти изменения приводят к частичному снижению растворимости продукта. Во время сушки наблюдается также разрушение ферментов и части витаминов. Витамин С разрушается

на 20 %, витамин В₁₂ — на 10–35 %, витамин В₆ — на 34 %, остальные витамины изменяются незначительно.

Максимальное сохранение витаминов и растворимости белков обеспечивает метод сублимационной сушки, сочетающий два процесса: замораживание и сушку. Методом сублимации особенно целесообразно сушить бактериальные закваски и кисломолочные продукты (простоквашу, йогурт, ацидофильную пасту), которые трудно консервировать с помощью тепловой сушки.

Физико-химические свойства сухих молочных продуктов, полученных распылительным способом сушки (размер частиц, растворимость и др.), зависят от способа распыления и режимов сушки.

При распылении стуженного молока в сушильной камере желательно получить однородные по размеру капли. Неравномерно распыленное молоко может содержать недосушенные комочки слипшихся частиц, что снижает растворимость порошка.

Способ распыления влияет на размер частиц, количество в продукте свободного жира и заключенного внутри него частиц воздуха. Данные показатели определяют скорость растворения порошка и окисления молочного жира при хранении сухих молочных продуктов.

В сушильной камере смесь высушивается воздухом (при температуре 165–180 °С или 140–170 °С). Нарушение оптимальных температурных режимов сушки (повышение температуры воздуха до 190 °С и выше) приводит к увеличению размера частиц сухого продукта, содержания в них воздуха и свободного жира, снижению растворимости продукта и его стойкости при хранении.

Отрицательно влияет на растворимость продукта длительное тепловое воздействие на распыленные частицы молока в процессе сушки и после нее. При воздействии высоких температур происходит значительная денатурация сывороточных белков и повышение содержания свободного жира. Важным условием повышения качества продукта (помимо уменьшения продолжительности сушки) является быстрое его охлаждение после выхода из сушильной камеры до температуры ниже точки плавления (18–23 °С) жира.

На выделение свободного жира и структуру порошка влияют также последующие транспортирование из сушилок, хранение в бункерах и фасование.

Основные физико-химические показатели сухих молочных продуктов — содержание влаги, растворимость, относительная скорость растворения, смачиваемость, объемная масса — обуславливаются технологическими режимами производства.

Растворимость продукта, а также смачиваемость и скорость растворения зависят от размеров, формы, внутренней структуры частиц,

количества свободного жира на их поверхности, содержания в порошке воздуха и т. д.

Эти показатели определяются способом сушки. Так, сухое молоко, полученное пленочной сушкой, состоит из угловатых пластинок размером 250—470 мкм (рис. 56, а); сухое молоко, изготовленное методом распылительной сушки, — из одиночных частиц средним размером 20—50 мкм (рис. 56, б). ЗЦМ, полученный способом распылительной сушки, имеет средний размер частиц 30—40 мкм. Некоторая часть частиц может быть объединена между собой в группы — небольшие агломераты размером до 250 мкм. Мелкие частицы (диаметром менее 5—10 мкм), как правило, сплошные; крупные (более 50 мкм) — полые, имеющие одну или несколько внутренних пустот (вакуолей), в которые включен воздух (рис. 57). Быстрорастворимое сухое молоко¹ содержит в основном агломераты размером от 250 до 450 мкм, которые обуславливают получение продукта с капиллярно-пористой структурой частиц.

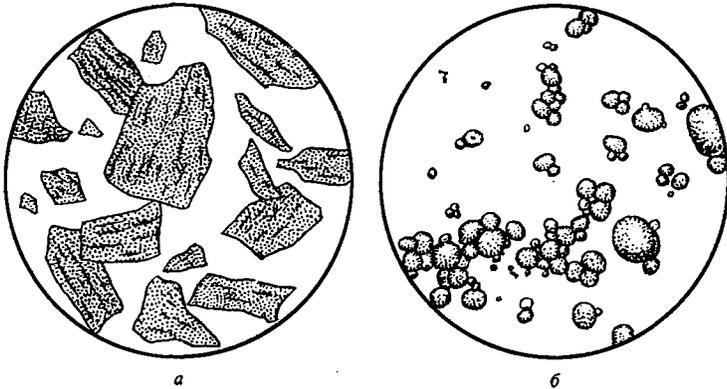


Рис. 56. Микроструктура сухого молока:
а — пленочной сушки; б — распылительной сушки

Частицы сухих молочных продуктов распылительной сушки имеют следующую структуру. Каждая отдельная частица содержит жировые шарики, равномерно распределенные в аморфной лактозе и белке, представляющих собой непрерывную фазу. Свободный жир может находиться на поверхности частицы, в поверхностном слое и во внутренних пустотах. Аморфная лактоза очень гигроскопична, поэтому сухие

¹ Быстрорастворимое сухое молоко, обладающее в несколько раз более высокой по сравнению с обычным сухим молоком способностью к смачиванию, вырабатывают укрупнением, или агломерацией, сухих частиц с последующим увлажнением, внесением эмульгаторов и досушиванием продукта.

молочные продукты способны поглощать влагу из воздуха и вызывать его налипание на поверхность обораживания. Происходящая при этом кристаллизация лактозы вызывает образование в частицах трещин и капилляров, что, с одной стороны, улучшает растворимость продукта, так как влага по ним проникает внутрь частиц, а с другой стороны, при хранении продуктов по трещинам на поверхность частиц выходит свободный жир, который ухудшает их смачиваемость. Кроме того, свободный жир на поверхности частиц легко окисляется в присутствии кислорода воздуха и вызывает пороки вкуса сухого молока. Содержание свободного жира в сухих молочных продуктах зависит от режимов гомогенизации, сгущения и сушки. Так, количество свободного жира в отдельных партиях сухого цельного молока колеблется от 1,5 % и выше, в ЗЦМ — 2—2,5 % и более.

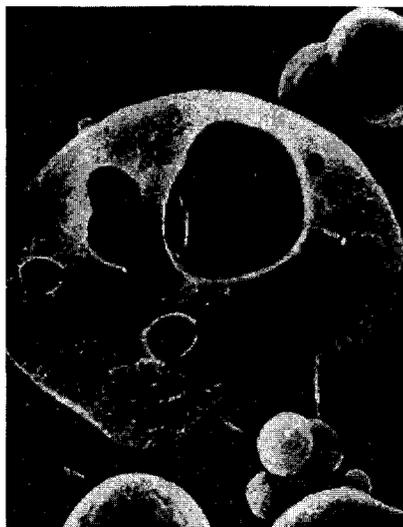


Рис. 57. Микрофотография частиц сухого молока

ПОРОКИ МОЛОЧНЫХ КОНСЕРВОВ

В зависимости от характера физико-химических изменений составных частей молока в процессе изготовления и хранения в продуктах появляются те или иные пороки.

Загустевание относится к основным порокам сгущенного молока с сахаром. Оно появляется во время хранения продукта. В результате самопроизвольного загустевания продукт приобретает излишне вязкую консистенцию и становится нестандартным (продукт, хранившийся от 2 до 12 мес, должен иметь вязкость не более 15 Па · с). Реже порок наблюдается при хранении сгущенного стерилизованного молока. Основные причины порока — изменение физико-химических свойств белков и нарушение устойчивости коллоидной системы молока. Механизм загустевания сгущенного молока заключается в следующем. Казеиновые мицеллы под воздействием высоких температур и нарушенного солевого равновесия теряют стабильность, взаимодействуют друг с другом и коагулируют (образуя структурную сетку). Процесс агрегирования казеиновых

мицелл усиливают денатурированные сывороточные белки, которые выполняют роль сшивающих мостиков между частицами. В сгущенном стерилизованном молоке роль сшивающих мостиков могут выполнять также карбонильные соединения (продукты реакции Майара). Загустевание молочных консервов, по последним данным, может вызвать термостабильная нативная протеиназа молока (плазмин), расщепляющая β -казеин молочных смесей.

Возникновение порока зависит от времени года, рационов кормления, периода лактации, болезней животных. Как правило, сгущенное молоко с сахаром загустевает весной и в начале лета. Появлению порока способствуют повышенное содержание белков, изменение солевого состава, высокая кислотность молока, нарушение технологических режимов производства молочных консервов (тепловой обработки, гомогенизации и т. п.), а также вторичное обсеменение осмофильной микрофлорой. Порок можно предупредить, применяя высокотемпературную пастеризацию (выше 100 °С), внося соли-стабилизаторы и т. д.

«Бомбаж» и плесневение (образование «пуговиц») сгущенного молока с сахаром вызываются первый порок — попаданием в продукт дрожжей, второй — развитием плесневых грибов рода *Catenularia*, например школадно-коричневой плесени.

Комковатая и хлопьевидная консистенция сгущенного молока с сахаром характеризуется наличием мелких хлопьев и комочков казеина, образующихся при частичной коагуляции белка. Появляется в продукте, выработанном из молока повышенной кислотности (например, из молока с примесью молозива и т. д.).

Мучнистая и песчанистая консистенция сгущенных молочных консервов вызывается нарушением процесса кристаллизации лактозы в сгущенном молоке с сахаром. Допускаемые размеры кристаллов лактозы в продукте составляют не более 15 мкм. Медленное нерегулируемое охлаждение продукта может привести к образованию кристаллов размером 16–20 мкм или более (см. табл. 34) и, как следствие, появлению порока. Необходимо строго соблюдать режимы охлаждения сгущенного молока с сахаром.

Пониженная растворимость сухих молочных продуктов наблюдается при сильной денатурации сывороточных белков в процессе сушки. Порок также возникает при хранении продукта с увеличенным содержанием свободного жира, который переходит на поверхность сухих частиц и снижает смачиваемость. Выделению свободного жира способствует повышенное содержание влаги в продукте (более 7 %). Влага вызывает кристаллизацию лактозы с одновременной дестабилизацией жира. Повышенная влажность сухих молочных продуктов, а также хранение в негерметической упаковке приводят к уменьшению растворимости за счет денатурации белков

и образования плохо растворимых меланоидинов. Белки денатурируют при наличии в продуктах свободной влаги (связанная влага не изменяет коллоидных свойств белка). В связи с этим содержание влаги в сухом молоке не должно превышать 4–5 %.

Потемнение молочных консервов возникает при образовании большого количества меланоидинов в результате реакции между аминогруппами белков и альдегидной группой лактозы и глюкозы. Порок образуется в результате длительного хранения сгущенного молока с сахаром при высокой температуре (35–40 °С) и сухих молочных продуктов в негерметичной таре (в условиях повышенной влажности). В сгущенном молоке с сахаром изменяется цвет, появляется сильный привкус карамели, повышается кислотность, возрастает вязкость. Образование меланоидинов в сухом молоке сопровождается потемнением продукта, появлением неприятных специфических привкуса и запаха и понижением растворимости.

Реакции меланоидинообразования в сгущенном молоке с сахаром способствует инвертный сахар. Поэтому необходимо принимать меры к устранению причин, вызывающих инверсию сахарозы. Предохранение продукта от потемнения достигается путем снижения количества сахарозы, увеличения содержания СОМО, внесения в сгущенное молоко аскорбиновой кислоты и других добавок. Для предупреждения потемнения сухого молока необходимо соблюдать требования по содержанию влаги (3–4 %) и герметичности упаковки.

Потемнение сгущенного стерилизованного молока возникает в результате длительного воздействия высоких температур при стерилизации. Пороку способствуют увеличение содержания сухих веществ, повышенная кислотность сырья, некоторые соли-стабилизаторы, наличие меди и железа.

Прогорклый вкус обусловлен гидролизом жира под действием оставшейся после пастеризации липазы. Встречается в сухих молочных продуктах распылительной сушки и в сгущенном молоке с сахаром низкой вязкости. В сгущенном молоке с сахаром фермент действует на отстаившийся слой жира. Для предупреждения порока молоко следует пастеризовать при температуре выше 95 °С и вырабатывать сгущенное молоко с сахаром вязкостью не ниже 3,0 Па · с. Вязкость продукта можно повысить, увеличивая содержание СОМО или осуществляя гомогенизацию молока при давлении 2–2,5 МПа после сгущения.

Салистый и другие (рыбный, металлический и др.) привкусы возникают при хранении сухих молочных продуктов и ЗЦМ. При порче в первую очередь окисляется свободный жир, находящийся на поверхности частиц сухих продуктов. Появлению салистого и других привкусов способствует наличие в сухом молоке 9–16 % и более дестабилизированного жира.

Порок возникает в результате окисления ненасыщенных жирных кислот под действием кислорода воздуха. Окисление ускоряют воздействие света, наличие солей меди и железа, повышение температуры хранения и влажности воздуха.

Для повышения хранимоспособности сгущенных молочных консервов рекомендуется введение в продукт консервантов — сорбиновой и лимонной кислот (0,05 %) и цитрата натрия (0,015–0,020 %). Известно, что сорбиновая кислота (и ее соли) задерживает развитие плесневых грибов рода *Catenulagia* и угнетающе действует на дрожжи и осмофильные микрококки.

Устойчивость сухих молочных продуктов к окислению увеличивается при добавлении антиокислителей жира: при производстве сухого молока — аскорбиновой кислоты, дигидрокверцетина и додецилгаллата; при производстве ЗЦМ — бутилокситолуола и сантохина.

Контрольные вопросы и задания. 1. Какие методы консервирования используют при производстве молочных консервов? 2. От каких факторов зависит устойчивость белков при сгущении молока? 3. Как влияют режимы пастеризации на вязкость сгущенного молока с сахаром? 4. Как изменяется жировая фаза при сгущении молока с сахаром? 5. Для чего необходимо быстро охлаждать сгущенное молоко с сахаром? 6. Что мы понимаем под термоустойчивостью молока и как ее определяют? 7. Какие процессы происходят при выработке сгущенного стерилизованного молока? 8. Расскажите об изменении жира в процессе сушки молока. 9. Опишите структуру частиц сухого молока, полученного методом распылительной сушки. 10. Каковы причины загустевания сгущенного молока с сахаром и меры его предупреждения? 11. Почему может меняться цвет молочных консервов? 12. Можно ли избежать салостого вкуса сухого молока?

Глава 11

БИОХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОИЗВОДСТВА ПРОДУКТОВ ДЕТСКОГО ПИТАНИЯ

Среди продуктов для питания детей раннего возраста особое место занимают продукты, приближенные (адаптированные) по составу к женскому молоку. К ним следует отнести сухие («Алеся», «Малютка», «Малыш», «Энпиты», сухое низколактозное молоко и др.), а также жидкие (стерилизованные смеси «Малютка», «Виталакт», «Молочко», НАН, кисломолочные смеси, «Бифилин» и др.) молочные продукты.

СОСТАВ И СВОЙСТВА ЖЕНСКОГО МОЛОКА

При разработке ассортимента и рецептур молочных продуктов для детского питания за эталон принимают женское молоко. По составу оно отличается от молока сельскохозяйственных животных (ближе всего к нему кобылье молоко). Основное сырье при производстве детских молочных продуктов — коровье молоко, поэтому необходимо знать отличие его состава от состава женского молока (табл. 35).

Таблица 35

Сравнительная характеристика женского и коровьего молока

Показатель	Молоко	
	женское	коровье
Массовая доля, %:		
сухих веществ	11,8–12,9	12,0
жира	3,3–5,3	3,6
белка	0,9–1,2	3,2
в том числе:		
казеина	0,3–0,4	2,6
сывороточных белков	0,5–0,7	0,6
углеводов	7,0	4,6
минеральных веществ	0,2–0,3	0,7
Кислотность, °Т	6–13	17
Плотность, кг/м ³	1032	1029

Белков в женском молоке в 3–3,5 раза меньше, чем в коровьем, углеводов почти в 1,6 раза больше, содержание жира примерно одинаково, минеральных веществ в 3 раза меньше (пониженное содержание солей и белков обуславливает низкую кислотность и буферную емкость женского молока). Имеются и качественные различия отдельных составных частей молока.

Женское молоко содержит около 1,0 % белков. В коровьем молоке преобладает казеин (около 80 %), в женском молоке, относящемся к альбуминовому типу, — сывороточные белки (около 70 %). От соотношения белковых фракций зависит характер белкового сгустка, образующегося в желудке ребенка под действием сычужного фермента. При свертывании женского молока белки выпадают в виде мелких хлопьев. Поэтому они легче перевариваются и усваиваются, чем белки коровьего молока, которые образуют плотный, труднодоступный для воздействия желудочного сока сгусток. Образованию плотного сгустка из коровьего молока способствуют также более крупный размер казеиновых частиц (100 нм по сравнению с 50 нм в женском молоке) и повышенное содержание в нем солей кальция.

При этом имеются отличия фракционного состава казеина — в коровьем молоке преобладают α_2 - и β -казеины, в женском — β -казеин (в нем нет α_2 -казеинов). Различен и состав сывороточных белков данных видов молока. Основным сывороточным белком коровьего молока является β -лактоглобулин, женского молока — α -лактальбумин, иммуноглобулины и лактоферрин (практически в нем не содержится β -лактоглобулин).

Белки женского молока содержат, по сравнению с белками коровьего молока, больше незаменимых аминокислот, которые находятся в наиболее благоприятных для грудного ребенка соотношениях.

Жир женского молока более тонко диспергирован, чем жир коровьего. Размер жировых шариков женского молока колеблется от 0,5 до 5 мкм (коровьего — несколько выше). В жире женского молока содержится меньше высокоплавких триглицеридов и больше легкоплавких, чем в жире коровьего. Все это способствует лучшему всасыванию, расщеплению и усвоению жира организмом ребенка. Различен жирно-кислотный состав молочного жира. Жир женского молока содержит в 1,5–2 раза больше ненасыщенных кислот, чем жир коровьего. В жире женского молока гораздо больше незаменимых полиненасыщенных жирных кислот. Так, линолевой кислоты в нем в 3–5 раз больше, чем в жире коровьего молока. Он содержит очень важную для детского организма арахидоновую кислоту, которой почти нет в жире коровьего молока, а также кислоты с пятью и шестью двойными связями.

Женское молоко, в отличие от коровьего, содержит больше молочного сахара (около 6 %). Но, наряду с молочным сахаром, в нем представлены

более сложные олигосахариды (0,3–1%), являющиеся пребиотиками, стимулирующими рост бифидобактерий. Бифидобактерии играют важную роль в развитии детского организма, предотвращая размножение гнилостных и патогенных бактерий в кишечнике.

Минеральных веществ в женском молоке почти в 3 раза меньше, чем в коровьем, в том числе в нем в 3–4 раза меньше кальция, магния, натрия, в 6 раз меньше фосфора и т. д. (табл. 36).

Имеются довольно значительные различия в соотношении отдельных элементов. Например, в женском молоке соотношение между кальцием и фосфором составляет 2 : 1, в то время как в коровьем молоке — 1 : 0,75. Женское молоко значительно богаче коровьего микроэлементами — железом, медью, селеном и др.

Женское молоко значительно богаче коровьего витаминами А, Е, С, РР, но беднее витаминами В₁, В₂, В₆, В₁₂ и биотином.

Для женского молока характерна высокая активность гидролитических ферментов — липазы, амилазы, протеазы (грудной ребенок имеет слабую ферментную систему, ферменты молока матери помогают ему в переваривании пищи). Оно содержит также во много раз больше лизоцима и лактоферрина (содержание которых в сывороточных белках составляет 10 и 26 %), которые вместе с иммуноглобулином А и другими бактерицидными веществами обуславливают высокие антибактериальные свойства женского молока. Также оно содержит факторы роста и соединения, защищающие новорожденного от различных стрессов.

МЕТОДЫ ПРИБЛИЖЕНИЯ МОЛОЧНЫХ СМЕСЕЙ К ЖЕНСКОМУ МОЛОКУ

В целях приближения, или адаптации (от лат. *adaptare* — приспособлять), коровьего молока к составу женского молока в смесях необходимо снизить количество белков, изменить соотношение белковых фракций, минеральных веществ, повысить содержание полиненасыщенных жирных кислот классов омега-6 и омега-3, витаминов и других компонентов.

Таблица 36

Минеральный состав женского и коровьего молока, мг%

Минеральное вещество	Молоко	
	женское	коровье
Ca	33	124
K	50	140
Na	15	50
Mg	3	12
P	13	90
Fe	0,15*	0,07
Cu	0,045	0,012

* Значительная часть железа поступает из лактоферрина.

При использовании коровьего молока для выработки продуктов детского питания необходимо в первую очередь изменить характер свертывания казеина, который зависит от концентрации белка, его дисперсности и содержания солей кальция. Для смягчения сычужного сгустка при выработке сухих молочных продуктов из смеси частично удаляют ионы кальция путем внесения цитратов натрия и калия, разбавляют их мукой и т. д.

Для детей, страдающих аллергией на молочные белки, обычно используют изоляты белка сои, для детей, больных нарушением аминокислотного обмена (фенилкетонурия, гистидинемия и др.), используют вместо белков сбалансированные белковые гидролизаты, лимитированные по содержанию данных аминокислот. Кроме того, в большинстве случаев в молочные смеси добавляют очень важную для грудных детей аминокислоту таурин, которая, соединяясь с холевой кислотой, способствует всасыванию жиров, а также развитию головного мозга, зрительного анализатора и т. д.

Для модификации белкового и минерального состава смесей в настоящее время широко используют молочную сыворотку. Так, при выработке продукта «Виталакт» и др. применяют сухие гуманизированные добавки, которые снижают в смеси общее количество белков и обеспечивают соотношение казеина и сывороточных белков, равное 60 : 40 или 50 : 50. Перспективно также использовать для производства молочных продуктов концентраты сывороточных белков, выделенных из молочной сыворотки с помощью ультрафильтрации — КСБ-УФ, КСБ-УФ/ЭД.

Для повышения биологической ценности жира к молочным смесям добавляют растительные масла, богатые полиненасыщенными жирными кислотами. В нашей стране для этой цели используют растительные масла (25 % общего количества жира) — кукурузное, подсолнечное, соевое, оливковое, кокосовое и др. Введение растительных масел способствует сбалансированности смесей по линолевой и α -линоленовой кислотам и позволяет увеличить содержание токоферолов (витамин Е) и фосфолипидов. Для транспорта длинноцепочечных полиненасыщенных жирных кислот через мембраны митохондрий необходимо вносить в молочные смеси азотистое соединение (образующееся из лизина) — L-карнитин.

Содержание углеводов в молочной смеси до его уровня в женском молоке доводят, внося лактозу, полимеры глюкозы и др. Вместе с тем углеводы молочных смесей должны обладать оптимальными свойствами для активного развития бифидофлоры в кишечнике детей. В качестве стимуляторов развития бифидобактерий в нашей стране широко используют углеводные препараты — солодовые экстракты, сироп лакто-лактоулозы (содержащий в составе сухих веществ около 32 % лактозы и 68 % лактулозы), концентраты лактулозы «Лактулак», «Лактусан» и др.

Корректировку минерального состава осуществляют внесением в смеси солей калия, магния, меди, железа, селена, йода и др.

Витаминный состав молочных смесей приближают к необходимому, вводя в них масляные эмульсии витаминов А, D и Е, а также препараты витаминов группы В (В₁, РР, В₃, В₆ и др.) и аскорбиновую кислоту, вносимых перед сушкой молочной основы. При тепловой обработке молочной основы (пастеризация, сгущение, сушка) количество некоторых витаминов в ней значительно снижается, что необходимо учитывать при производстве молочных продуктов детского питания.

Известно, что коровье молоко имеет, по сравнению с женским, значительно меньше защитных факторов. Поэтому в последние годы при производстве некоторых кисломолочных продуктов («Биолакт» и др.) стали вносить в молочную смесь фермент лизоцим, выделенный из белка куриных яиц и обладающий антимикробным действием, а также бифидобактерии. Планируется вносить такие важные для детского организма соединения, как лактоферрин, иммуноглобулин А, нуклеотиды и др. Для этой цели выпускают специальные биологически активные добавки (БАД) разных видов.

ФИЗИОЛОГИЧЕСКИЕ И БИОХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОИЗВОДСТВА СУХИХ И ЖИДКИХ ДЕТСКИХ МОЛОЧНЫХ ПРОДУКТОВ

Сухие молочные продукты («Малютка», «Малыш», «Фиталакт») производят по схеме получения сухой молочной основы из цельного или обезжиренного молока, которую смешивают с пищевыми компонентами (сахаром, растительным маслом, витаминами, солодовым экстрактом, деминерализованной молочной сывороткой, сухой гуманизирующей добавкой и др.). Другие сухие молочные продукты («Ладушка», «Солнышко», «Новолакт» и др.) вырабатывают по схеме приготовления нормализованных смесей, которые затем сгущают и сушат. Все процессы пастеризации, гомогенизации, сгущения и сушки этих продуктов выполняют согласно технологическим инструкциям.

Сухие молочные детские продукты можно хранить в течение длительного срока, однако они могут терять биологическую ценность при сгущении и сушке молочной основы вследствие денатурации белков, разрушения витаминов и т. д. Кроме того, в процессе длительного хранения продукты могут подвергаться окислительной порче, в результате которой ухудшаются их органолептические показатели. Поэтому сухие продукты рекомендуют хранить при температуре не выше 10 °С и относительной влажности воздуха не более 75 %.

Жидкие и пастообразные детские молочные продукты (стерилизованные смеси, смеси «Малютка» и «Виталакт ДМ», кисломолочные смеси с применением ацидофильной палочки и бифидобактерий, «Биолакт», «Бифилин» и др.) лишены всех перечисленных недостатков сухих молочных продуктов, так как их вырабатывают после кратковременной высокотемпературной обработки (УВТ-обработка при температуре 135–140 °С и др.) с применением асептического розлива.

Особый интерес представляет разработка сухих и жидких лечебно-диетических продуктов для детей с заболеваниями органов пищеварения и наследственными нарушениями обмена веществ. К ним можно отнести сухие молочные смеси «Энпиты» (белковый, жировой, обезжиренный, противоанемический), вырабатываемые на основе белковых казецитов и сбалансированные по минеральному составу, а также сухие низколактозные молочные смеси, предназначенные для лечения лактазной недостаточности детей, продукты, обогащенные защитными факторами («Биолакт», «Бифидокефир», «Бифилин» и др.), и т. д.

Контрольные вопросы и задания. 1. В чем состоят основные различия состава и свойств белков женского и коровьего молока? 2. Чем отличаются жир и углеводы женского молока от таковых коровьего? 3. Назовите защитные вещества женского молока. 4. Каким образом приближают белковый состав коровьего молока к составу женского? 5. Какие стимуляторы развития бифидобактерий вносят при создании заменителей женского молока? 6. Перечислите лечебно-диетические молочные продукты для питания больных детей.

Глава 12

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ПРОДУКТОВ ИЗ ВТОРИЧНОГО МОЛОЧНОГО СЫРЬЯ

Одна из главных задач, стоящих перед молочной промышленностью, — комплексное использование всех составных частей молока. В связи с этим необходимо максимально использовать обезжиренное молоко, пахту и сыворотку в пищевых целях.

В обезжиренное молоко и пахту переходит более 95 % белков, значительная часть углеводов молока, минеральных веществ, витамины (табл. 37). В сыворотке остаются почти весь молочный сахар и водорастворимые витамины молока, большая часть минеральных веществ, значительное количество азотистых соединений, в том числе сывороточные белки.

Таблица 37

Основные показатели цельного и обезжиренного молока,
молочной сыворотки и пахты

Продукт	Сухие вещества, %	Белки, %	Жир, %	Лактоза, %	Минеральные вещества, %	Плотность, кг/м ³
Молоко:						
цельное	12,0	3,2	3,60	4,6	0,7	1028,5
обезжиренное	8,6	3,1	0,05	4,6	0,7	1032–1,035
Сыворотка:						
подсырная	6,5	1,0	0,10	4,5	0,7	1020–1027
творожная	5,3	0,8	0,20	3,5	0,6	1023
Пахта	8,7	3,0	0,50	4,5	0,7	1031–1032

Эти продукты содержат почти все водорастворимые витамины, фосфолипиды, незаменимые аминокислоты, микроэлементы. Особенно ценным в биологическом отношении продуктом является пахта. В ее составе в 6 раз больше, чем в цельном молоке, важных для организма человека фосфолипидов. Так, лецитин, переходящий в пахту, нормализует жировой и холестеринный обмен. Жир пахты, по сравнению с жиром молока, содержит больше полиненасыщенных жирных кислот (арахидоновой, линолевой и линоленовой), обладающих липотропными и антисклеротическими свойствами.

Обезжиренное молоко и молочную сыворотку широко используют для получения разнообразных молочно-белковых концентратов и молочного сахара. Пахту применяют лишь частично для изготовления копреципитатов и других молочно-белковых добавок, ее также используют для получения молочных напитков, консервов и других продуктов.

МОЛОЧНО-БЕЛКОВЫЕ КОНЦЕНТРАТЫ

В последние годы во многих странах наблюдается увеличение производства молочно-белковых концентратов (МБК): казеина, казеинатов, копреципитатов и концентратов сывороточных белков (выделенных из сыворотки методом ультрафильтрации). Молочно-белковые концентраты широко используют в качестве белковых добавок или наполнителей при производстве различных пищевых продуктов. Кроме того, многие из них обладают ценными функциональными свойствами — водосвязывающей, водо- и жирудерживающей, эмульгирующей и пенообразующей способностью. Состав МБК дан в табл. 38.

Таблица 38

Содержание основных компонентов в молочно-белковых концентратах, %

Молочно-белковый концентрат	Влага, не более	Зола, не более	Лактоза, не более	Жир, не более	Белки, не более	Индекс растворимости, см ³ сырого осадка, не более
Казеин пищевой: высшего сорта I сорта	12,0 12,0	2,5 3,0	1,0 1,0	1,5 2,0	82,0 82,0	В воде нерастворим То же
Казеин технический: кислотный высшего сорта I сорта	12,0 12,0	2,5 3,0	1,0 1,0	1,5 1,5	82,0 82,0	« «
сычужный высшего сорта I сорта	12,0 12,0	8,5 8,5	1,0 1,0	1,5 1,5	78,0 78,0	« «
Казеинат натрия	6,0	5,0	1,0	2,0	85,0	0,2
Казеит пищевой	6,0	7,0	2,0	2,0	80,0	0,2
Копреципитат пищевой растворимый: низкокальциевый высококальциевый	6,0 6,0	6,5 14,5	5,0 5,0	2,5 2,5	80,0 75,0	3,0 5,0
Концентрат сывороточных белков (КСБ-УФ)	4,0	6,6	30,0	7,4	55,0	0,8
Белок сывороточный растворимый сухой (РСБ)	4,0	—	5,0	5,0	80,0	0,2

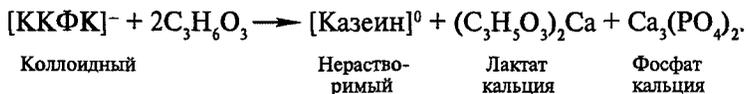
Казеин

Технический и пищевой казеин вырабатывают из обезжиренного молока. Технический казеин используют в бумажном производстве, для получения клея, красок и т. д. Пищевой казеин в виде казеинатов широко применяют в производстве молочных и других пищевых продуктов.

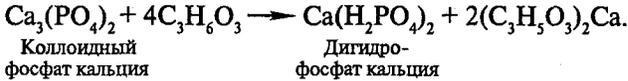
В зависимости от способа коагуляции из обезжиренного молока казеин подразделяют на кислотный и сычужный. Наиболее распространенным способом получения пищевого казеина является способ кислотной коагуляции. Коагуляция казеина может осуществляться под действием молочной кислоты, образующейся в результате молочнокислого брожения лактозы, и зерненным способом (казеин осаждается кислой сывороткой кислотностью 180 °Т). Разработана технология казеина непрерывным способом с использованием в качестве коагулянта соляной кислоты. Также выпускается пищевой казеин молочнокислый ферментированный, представляющий собой частично расщепленный белок. Ферментацию казеина осуществляют, в основном, при производстве ферментированного казеината натрия.

Важными показателями качества казеина, особенно технического, являются кислотность и содержание в нем золы, от которых зависят растворимость и влагоудерживающая способность казеина. Основной компонент золы казеина — кальций. Его источники — минеральная часть осажденного казеинового комплекса и коллоидные соли кальция, захваченные сгустком и не удаленные при промывке казеина (технологические операции, определяющие содержание кальция в казеине, — осаждение, обработка и промывка казеина).

В кислотном казеине содержание кальция (золы) ниже, чем в сычужном. Это объясняется различиями в механизме коагуляции казеина. При действии сычужного фермента казеиновый комплекс осаждается без потерь кальция. При кислотной коагуляции под действием молочной кислоты от казеинаткальцийфосфатного комплекса (ККФК) отщепляются фосфат кальция и часть органического кальция. В результате этого ККФК разрушается и освобождается казеин, содержащий незначительное количество кальция. В изоэлектрической точке он коагулирует:



Накопление молочной кислоты сопровождается превращением коллоидного фосфата кальция в более растворимые соли, которые легко переходят в сыворотку и отмываются водой:



Таким образом, чем больше кальция отщепляется от ККФК и больше коллоидного фосфата кальция переходит в ионно-молекулярное состояние, тем меньше золы содержится в казеине. Эти показатели можно регулировать изменением рН сыворотки при осаждении казеина. Основное количество кальция отщепляется от ККФК при рН ниже 5,3, близком к изоэлектрической точке (рН 4,6 и титруемая кислотность сыворотки около 60 °Т). Для получения казеина с низким содержанием золы рекомендуется повысить титруемую кислотность сыворотки до 70–75°Т (рН 4,4–4,5).

Снижению зольности казеина способствуют постановка однородного зерна размером 3–5 мм и дополнительная выдержка его в сыворотке в течение 2–3 ч. Зольность и кислотность казеина зависят от тщательности промывки — чем лучше промывает казеин, тем выше его качество. При выработке технического казеина рекомендуется промывать зерно водой, подкисленной серной кислотой до 2–2,5 °Т

Наряду с кислотностью и содержанием золы растворимость казеина обусловлена режимом сушки. Наблюдаемое иногда снижение растворимости и изменение цвета казеина могут быть результатом денатурации белка при слишком высоких температурах. Когда применяют высокие температуры (сушка казеина в кипящем слое), продолжительность теплового воздействия на казеин необходимо снизить до нескольких минут.

Казеинат натрия

Пищевой казеинат натрия получают, растворяя кислотный казеин (сухой или свежесажженный) в гидроксиде натрия с последующей сушкой полученных коллоидных растворов.

Казеинаты обладают высокими функциональными свойствами и широко используются в различных отраслях пищевой, мясной и молочной промышленности — в производстве колбас, хлебных и крупяных изделий, в качестве стабилизатора структуры мороженого, сметаны, йогурта, кремов, пудингов и т. д.

Основная операция, определяющая качество казеинатов, — распыление их перед сушкой. Растворы казеинатов имеют высокую вязкость, что затрудняет процесс распыления. Вязкость растворов казеинатов зависит от концентрации, рН и температуры. Установлено, что растворы казеината имеют оптимальную вязкость, позволяющую проводить операции перемешивания и распыления, при концентрации сухих веществ 18–20 %, рН 6,6–6,9 и температуре 75–80 °С.

Казецит и копреципитаты

Казецит (цитратный казеинат) получают путем растворения казеина-сырца в смеси цитратов и гидрокарбоната натрия. Казецит содержит много белка и мало лактозы (см. табл. 38), сбалансирован по минеральному составу (калию, натрию, при невысоком количестве кальция и фосфора). Казецит используют для получения лечебных сухих молочных смесей «Энпиты» и низколактозных смесей.

Копреципитаты получают из обезжиренного молока (или смеси обезжиренного молока и пахты) путем совместного осаждения казеина и сывороточных белков при одновременном действии высоких температур и коагулянта (хлорида кальция или кислоты). Комплексное осаждение белков позволяет увеличить степень использования белковых веществ молока и повысить биологическую ценность продукта (за счет улучшения сбалансированности незаменимых аминокислот, особенно серосодержащих).

Основной физико-химический процесс, определяющий качество копреципитатов, — процесс осаждения казеина и сывороточных белков. В зависимости от требуемого количества в копреципитате кальция, белки осаждают с помощью термокальциевой или термокислотной коагуляции.

При получении пищевых высококальциевых копреципитатов (с содержанием 2,7–3,1 % кальция) используют в качестве коагулянта хлорид кальция, а для выработки копреципитата с низким количеством кальция (0,5–1,0 %) — соляную кислоту или кислую сыворотку. В целях получения растворимых копреципитатов полученный стусток диспергируют в растворе гидроксида натрия.

Термокальциевая коагуляция белков обезжиренного молока впервые разработана и теоретически объяснена проф. П. Ф. Дьяченко. Механизм действия кальция заключается в связывании свободных ОН-групп фосфорной кислоты казеиновых мицелл, в результате чего уменьшается их отрицательный заряд и электронейтральные белковые частицы агрегируют (образование кальциевых мостиков ускоряет процесс агрегации). Хлорид кальция — сильное дегидратирующее соединение, он вызывает дополнительную дестабилизацию казеина, уменьшая его гидрофильность. Внесение в нагретое до 91–95 °С обезжиренное молоко хлорида кальция приводит к коагуляции казеина, вместе с которым осаждаются денатурированные сывороточные белки.

Растворимые высоко- и низкокальциевые копреципитаты с разной водосвязывающей и эмульгирующей способностью широко применяют в молочной, мясной, хлебопекарной и других отраслях пищевой промышленности.

Концентраты сывороточных и других белков

Концентраты сывороточных белков получают с помощью ультрафильтрации или диафильтрации (полученный концентрат разбавляют водой и повторно фильтруют, чтобы удалить лактозу и минеральные вещества). Ультрафильтрация позволяет выделить из сыворотки белки в неденатурированном нативном состоянии, что повышает их растворимость и биологическую ценность. К ним относят сывороточный белковый концентрат (КСБ-УФ) и растворимый сывороточный белок (РСБ), широко используемые как добавки при производстве детских молочных продуктов; их состав дан в табл. 39.

Методами ультрафильтрации и диафильтрации также вырабатывают молочно-белковые добавки (ДМБ) из пастеризованного обезжиренного молока и пахты. Их выпускают жидкими (с содержанием белка от 14,5 до 19,5 %) и сухими с количеством белка от 60 до 80 %.

Концентрат молочный белково-углеводный сгущенный (КМБУ) вырабатывают из молочной сыворотки и обезжиренного молока (с массовой долей белка не менее 6,7 %) для использования в качестве белковой добавки при производстве пищевых продуктов.

Сухие концентраты из подсырной сыворотки и обезжиренного молока (КВМС-ОМ 50, КВМС-ОМ 70 и др.), а также концентраты из сыворотки и пахты с добавлением немолочного жира (КВМС-П-Ж 16, КВМС-П-Ж 32 и др.) используются в различных отраслях пищевой промышленности.

МОЛОЧНЫЙ САХАР И ЕГО ПРОИЗВОДНЫЕ

Молочный сахар

Молочный сахар (рафинированный, фармакопейный, сахар-сырец, пищевой) используют в различных отраслях промышленности.

Рафинированный и фармакопейный молочный сахар используют при получении медицинских препаратов, сахар-сырец — в производстве антибиотиков и лактулозы; пищевой — при выработке сгущенного молока, производстве продуктов для детей грудного возраста, изготовления кондитерских изделий и т. д.

По физико-химическим показателям молочный сахар должен удовлетворять требованиям ТУ (утвержденного в 2003 г.) — см. табл. 39.

Молочный сахар вырабатывают из подсырной, творожной, казеиновой и ультрафильтрата молочной сыворотки. От качества используемой сыворотки (кислотность, содержание лактозы, белков, минеральных солей) зависят чистота и выход молочного сахара. Основные физико-химические процессы при выработке молочного сахара — очистка сыворотки от несахаров и кристаллизация лактозы.

Таблица 39

Содержание основных компонентов в молочном сахаре, %

Молочный сахар	Сухие вещества	Лактоза	Влага	Белки	Минеральные вещества	Энергетическая ценность, ккал
Рафинированный	99,5	98,2	1,2	0,3	0,3	394
Фармакопейный	99,5	99,1	0,7	0,05	0,1	397
Пищевой распылительной сушки	98,5	96,5	1,5	1,0	1,0	390
Сахар-сырец:						
улучшенный	97,5	95,5	2,0	1,0	1,5	386
высшего сорта	97,5	93,1	2,5	1,9	2,5	380
I сорта	97,0	90,0	3,0	3,0	3,0	372

Несахара (жир, белки, казеиновая пыль, минеральные вещества, пигменты) снижают качество молочного сахара и затрудняют ведение технологического процесса. Так, азотистые соединения, вступая в реакцию с лактозой, образуют темноокрашенные меланоидины, вызывающие порок цвета молочного сахара. Белки и соли, отлагаясь на поверхности выпарных аппаратов, уменьшают интенсивность сгущения сыворотки. Кроме того, несахара снижают степень выкристаллизации лактозы и повышают ее отход в мелассу. Жир и казеиновую пыль удаляют путем сепарирования.

Белки выделяют, используя тепловую денатурацию в сочетании с кислотным или кислотнo-щелочным способом коагуляции. Тепловая денатурация (93–97 °С) вызывает разворачивание полипептидных цепей белков с последующим их агрегированием и коагуляцией. Степень выделения белков при тепловой денатурации незначительна — около 25 % от всех белков сыворотки. Более полное выделение сывороточных белков происходит вблизи их изоэлектрической точки (рН 4,4–4,7). Поэтому тепловая обработка сыворотки с подкислением (соляной кислотой или кислой сывороткой) дает лучшие результаты (табл. 40).

Таблица 40

Степень выделения белков из подсырной сыворотки при различных методах обработки

Подсырная сыворотка	Кислотность титруемая, °Т	рН	Количество белков, %
Исходная	16	6,05	—
После нагревания до 90 °С и подкисления	34	4,60	37,2
После нагревания до 90 °С, подкисления и раскисления	15	6,20	52,9
	10	6,50	53,2

Для предупреждения пороков вкуса и цвета молочного сахара подсырную сыворотку следует подкислять до кислотности не выше 35 °Т.

По данным А. Г. Храпцова, максимальное выделение белков наблюдается при тепловой денатурации с кислотнo-щелочным способом коагуляции. Смещение реакции среды (при раскислении сыворотки гидроксидом натрия или карбонатом натрия после подкисления соляной кислотой) в сторону повышения рН (с 4,4–4,6 до 6,0–6,5) обеспечивает дополнительное выделение белков, имеющих изоэлектрическую точку при данных значениях рН.

Белки из сыворотки можно удалить также методом тепловой коагуляции с внесением раствора хлорида кальция. Наиболее совершенным методом выделения белков (с сохранением их натуральных свойств) является метод ультрафильтрации.

Исходную сыворотку можно деминерализовать (обессолить) с помощью электродиализа.

Электродиализ существенно отличается от диализа, применяемого для очистки коллоидных растворов. При обычном диализе низкомолекулярные примеси переходят из раствора в воду в результате диффузии через полупроницаемую перегородку. При электродиализе перенос ионов примесей осуществляется через соответствующие ионитовые мембраны под действием электрического поля, создаваемого электродами. Скорость диализа зависит от коэффициента диффузии и, как правило, невелика. Электродиализ характеризуется высокой скоростью очистки, которая зависит от силы тока.

На рис. 58 представлена схема простейшего трехкамерного электродиализатора для удаления солей из сыворотки.

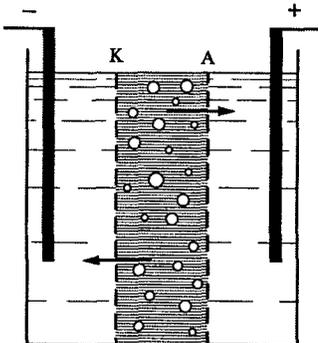


Рис. 58. Схема электродиализного процесса:
К — катионитовая мембрана;
А — анионитовая мембрана

Электродиализатор состоит из трех камер, отделенных друг от друга полупроницаемыми перегородками (катионитовыми и анионитовыми мембранами). В боковых камерах установлены электроды. При приложении к электродам напряжения катионы солей сыворотки из рабочей камеры через катионитовую мембрану будут переходить в рабочий раствор катодной камеры, так как анионитовая мембрана для них непроницаема. Анионы солей будут двигаться в анодную камеру через анионитовую мембрану, проницаемую для анионов, но препятствующую прохождению катионов. В результате электродиализа концентрация солей в сыворотке постепенно

уменьшается. Для ускорения процесса очистки в промышленности применяют многокамерные электродиализаторы, в которых имеется не одна, а несколько рабочих камер (ячеек).

Для эффективного удаления красящих веществ из сыворотки или растворов сахара-сырца следует использовать различные адсорбенты: активный уголь, отбельные глины, диатомит, синтетические смолы и др.

Сгущение очищенной сыворотки проводят в вакуум-выпарных установках (при температуре не выше 65°C) до концентрации сухих веществ в сиропе 53–62 %.

Кристаллизация лактозы из пересыщенного сывороточного сиропа проходит в кристаллизаторах-охладителях аналогично кристаллизации молочного сахара при выработке сгущенного молока с сахаром.

Величина, форма кристаллов и полнота кристаллизации лактозы зависят от чистоты и степени сгущения сиропа и режима кристаллизации лактозы (скорости охлаждения сиропа, режима перемешивания).

По мере повышения чистоты и концентрации сухих веществ в сыворотке увеличивается степень кристаллизации лактозы. Но одновременно с этим уменьшается средний размер кристаллов лактозы (вследствие образования большого количества центров кристаллизации). При производстве молочного сахара важно получить однородные крупные (100–150 мкм) кристаллы (рис. 59), так как от их размера зависит эффективность выделения лактозы. Оптимальная степень сгущения сыворотки составляет 55 % сухих веществ.

Сыворотку следует сгущать при $55\text{--}60^{\circ}\text{C}$, дальнейшее повышение температуры может вызвать инверсию лактозы. Для получения крупных кристаллов кристаллизацию рекомендуется проводить при медленном охлаждении сиропа до $10\text{--}15^{\circ}\text{C}$ с периодическим его перемешиванием.

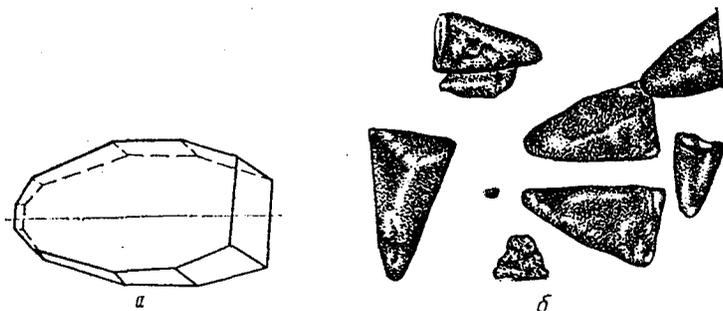


Рис. 59. Схема кристалла α -формы лактозы (а) и внешний вид кристаллов молочного сахара (б)

Промытые кристаллы лактозы необходимо сушить при 60–65 °С (до содержания влаги 1,5 %). Температура выше 70 °С может вызвать потемнение молочного сахара вследствие реакции лактозы с оставшимися белками (образование меланоидинов).

К порокам молочного сахара относятся пороки запаха (кислый и затхлый), цвета (коричневый, недостаточно белый, неоднородный), химического состава (низкое содержание лактозы, высокое количество белка, повышенная зольность и др.), а также пороки внешнего вида.

Лактулоза и лактитол

Лактулоза является продуктом изомеризации лактозы, лактитол — продукт ее восстановления (формулы см. в гл. 1).

Лактулоза обладает высокой биологической ценностью, являясь сильнейшим пребиотиком бифидобактерий, необходимых для работы кишечника детей и взрослых. На ее основе создан ряд пищевых продуктов нового поколения, способствующих сохранению здоровья человека.

К продуктам на ее основе относятся сироп лакто-лактюлозы, пищевая лактулоза и ее концентраты, содержащие от 30 до 48 % лактулозы в составе сухих веществ (табл. 42).

Таблица 42

Характеристика продуктов на основе лактулозы

Продукт	Массовая доля сухих веществ, %		
	Всего	В том числе	
		лактюлозы	золы
Сироп лакто-лактюлозы	50,0	32,0	2,8
Лактулоза пищевая	50,0	35,0	0,8
Концентрат лактулозы	55,0	35,0	0,5
«Лактулак» трех видов	45,0–50,0	30,0–48,0	0,1–2,0
Концентрат «Лактусан»	55,0	35,0	1,0

Лактулозу и продукты на ее основе вырабатывают из молочного сахара-сырца высшего сорта (или из лактозы пищевой). Процесс их производства сводится к приготовлению раствора сахара-сырца, изомеризации лактозы в лактулозу (с помощью подщелачивания 20 %-ным раствором щелочи до рН 10–11 и выдержке при температуре 68–72 °С в течение 15–20 мин), затем нейтрализации раствором лимонной кислоты, сгущения, кристаллизации лактозы и ее удаления.

Лактитол — сахарный спирт, получаемый из лактозы путем восстановления глюкозного остатка дисахарида. Лактитол хорошо растворяется в воде, по сладости приближается к глюкозе, имеет чистый, освежающий

вкус, хорошие адсорбционные и эмульгирующие свойства. Используется в качестве подсластителя при производстве шоколада, мармеладов, мороженого для диабетиков (спирт не повышает уровень глюкозы в крови), обладает свойствами пребиотика. Его вырабатывают в виде сиропа или кристаллического порошка, используя растворы молочного сахара или молочную сыворотку.

Контрольные вопросы и задания. 1. Почему важно комплексно использовать обезжиренное молоко, молочную сыворотку и пахту на пищевые цели? 2. Как влияют способы коагуляции белков на содержание минеральных веществ в казеине? 3. Где присутствуют казеинат натрия и казеины? 4. Расскажите о механизме термокальциевой и термокислотной коагуляции белков обезжиренного молока. 5. Почему ультрафильтрация имеет больше преимуществ по сравнению с другими методами выделения белков молока? 6. Назовите основные методы очистки сыворотки от белков при получении молочного сахара. 7. Каким образом осуществляют кристаллизацию лактозы из сывороточного сиропа? 8. Какими ценными свойствами обладает лактулоза?

РАЗДЕЛ II. ПРАКТИКУМ

ПРАВИЛА БЕЗОПАСНОЙ РАБОТЫ В ЛАБОРАТОРИИ

Учащиеся могут быть допущены к работе в лаборатории только после ознакомления с правилами техники безопасности, знание которых проверяет преподаватель. При работе в лаборатории биохимии особое внимание обращается на соблюдение следующих правил.

1. Рабочее место (во время работы и после ее окончания) необходимо содержать в чистоте и порядке, на нем не следует держать посторонние предметы.

2. При выполнении работ необходимо соблюдать осторожность, быть внимательным, все операции проводить в рабочем халате.

3. Все реактивы должны стоять на определенных местах (и быть снабжены этикетками).

4. Учащиеся должны знать основные свойства реактивов, особенно степень их вредности и способность к образованию взрывоопасных и огнеопасных смесей с другими реактивами.

5. Категорически запрещается пробовать химические вещества и реактивы на вкус.

6. Недопустимо набирать концентрированные кислоты, щелочи, формалин и другие ядовитые жидкости в пипетку ртом, для этого следует пользоваться резиновыми грушами или использовать мерные цилиндры и специальные дозаторы (автоматические пипетки и др.).

7. Все работы с ядовитыми и газообразными веществами необходимо проводить под тягой.

8. При работе с концентрированными кислотами и щелочами следует помнить, что, попадая на кожу человека, они вызывают тяжелые ожоги. Поэтому работать с этими веществами необходимо только в защитных очках, резиновых фартуках и перчатках.

9. Запрещается нагревать опасные вещества на открытом огне. Для их нагревания надо пользоваться предварительно нагретой водяной баней при погашенной горелке.

10. При нагревании жидкостей с осадком надо быть осторожным, так как жидкость может выплеснуться из сосуда на руки и лицо. Пробирки с жидкостью при нагревании следует держать наклонно, отверстием в сторону от себя и рядом сидящих.

11. Необходимо строго соблюдать правила работы с газом и электроприборами. Запрещается включать и выключать без разрешения преподавателя рубильники и электроприборы, а также оставлять без присмотра зажженные газовые горелки и включенные в сеть приборы.

12. В случае воспламенения горючих жидкостей следует быстро погасить горелки, выключить электронагревательные приборы и принять меры к тушению пожара.

13. При несчастных случаях, вызванных термическими ожогами (огнем, паром, горячими предметами), для оказания первой помощи необходимо кожу смочить 96 %-ным этиловым спиртом или 1–5 %-ным раствором перманганата калия.

14. При химических ожогах кожи концентрированными кислотами пораженные места следует обильно промыть водой, затем приложить примочки из 2–3 %-ного раствора питьевой соды.

15. В случае химических ожогов концентрированными щелочами обожженное место надо промыть водой, затем обработать 2–5 %-ным раствором борной или уксусной кислоты.

16. При попадании кислоты или щелочи в глаза необходимо их промыть большим количеством воды в течение 10–30 мин, затем, в случае ожога кислотой — 2–3 %-ным раствором питьевой соды, а при ожоге щелочью — 2 %-ным раствором борной кислоты.

17. В случае химических ожогов полости рта кислотами (или щелочами) следует прополоскать рот слабым раствором питьевой соды (или борной кислоты).

Лабораторные работы практикума посвящены контролю состава натурального коровьего молока-сырья, его органолептических, физико-химических свойств и натуральности (лабораторные работы к гл. 1–3 и 4–5), контролю эффективности пастеризации и гомогенизации молока (работы к гл. 6), а также контролю состава и свойств молочных продуктов (работы к гл. 7, 8, 9, 10).

Контроль состава и свойств сырья и готовых молочных продуктов даны по существующим ГОСТам с учетом их изменений и согласно требованиям «Технологического регламента на молоко и молочную продукцию», принятого 12.06.2008 (ФЗ № 88). Периодичность контроля состава и свойств молока-сырья при приемке по данным ГОСТа Р 52054-2003 даны в табл. 43.

Таблица 43

Периодичность контроля показателей качества молока

Контролируемый показатель	Периодичность контроля	Методы испытаний при повторном контроле	
		по просьбе поставщика	в спорных случаях
Органолептические показатели	Ежедневно в каждой партии	ГОСТ 28283	ГОСТ 28283
Температура, °С	Ежедневно в каждой партии	ГОСТ 26754	ГОСТ 26754
Титруемая кислотность, °Т	Ежедневно в каждой партии	ГОСТ 3624	ГОСТ 3624
Массовая доля жира, %*	Ежедневно в каждой партии	ГОСТ 5867	ГОСТ 22760
Массовая доля белка, %**	Не реже двух раз в месяц	ГОСТ 25179	ГОСТ 23327
Плотность, кг/м ³	Ежедневно в каждой партии	ГОСТ 3625	ГОСТ 3625, раздел 3
Группа чистоты	Ежедневно в каждой партии	ГОСТ 8218	ГОСТ 8218
Бактериальная обсемененность, КОЕ/г	Не реже одного раза в 10 дней	ГОСТ 9225	ГОСТ 9225
Температура заморозки, °С	Ежедневно в каждой партии	ГОСТ 25101	ГОСТ 30562
Наличие фосфатазы	При подозрении тепловой обработки	ГОСТ 3623	ГОСТ 3623
Группа термоустойчивости	Ежедневно в каждой партии	ГОСТ 25228	ГОСТ 25228
Содержание соматических клеток, тыс./см ³	Не реже одного раза в 10 дней	ГОСТ 23453	ГОСТ 23453, раздел 3
Наличие ингибирующих веществ	Не реже одного раза в 10 дней	ГОСТ 23454	ГОСТ Р 51600

*Базисная общероссийская норма массовой доли жира — 3,4 %.

**Базисная норма массовой доли белка — 3,0 %.

ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ К ГЛАВАМ 1–3

В этот подраздел включены лабораторные работы, посвященные контролю составных частей молока¹ (определение в пробах заготавливаемого молока массовых долей жира, белков, лактозы, кальция, аскорбиновой кислоты), а также расчетная работа по определению энергетической ценности молока.

ПРАВИЛА ОТБОРА ПРОБ ЗАГОТОВЛЯЕМОГО МОЛОКА И ПОДГОТОВКА ИХ К АНАЛИЗУ

Для изучения состава молока, доставляемого на предприятия молочной промышленности, после внешнего осмотра тары осуществляют отбор средних проб в соответствии с ГОСТ 13928. Перед отбором проб молоко должно быть тщательно перемешано во избежание нарушения его однородности. Молоко, поступающее во флягах и цистернах, перемешивают вручную металлической мутовкой (возможен и механизированный способ перемешивания молока, доставленного в автомобильных и железнодорожных цистернах). Если молоко подморожено, то пробы отбирают только после его полного оттаивания.

Из фляг пробы молока отбирают металлической трубкой диаметром 9 мм и длиной около 1 м. Трубку медленно погружают в молоко, касаясь дна фляги. Скорость погружения должна быть такой, чтобы трубка успела наполниться молоком пропорционально его количеству во фляге. Верхнее отверстие трубки плотно зажимают большим пальцем и молоко переносят в приготовленную посуду (рис. 60). Из цистерны пробы молока отбирают кружкой вместимостью 0,5 дм³. При доставке молока от одного поставщика в нескольких флягах (цистернах) пробы берут из каждой фляги (секции цистерны), сливают их в одну емкость и после перемешивания отбирают среднюю пробу в количестве 500 см³.

¹ На молочных заводах контроль сырья начинается с определения органолептических и физико-химических свойств молока.

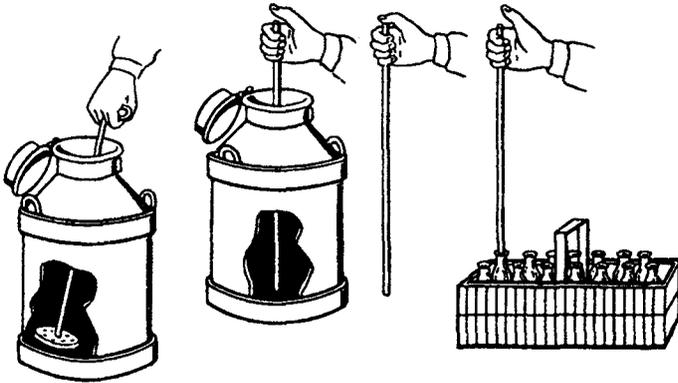


Рис. 60. Последовательность отбора проб молока из фляг на малых предприятиях

Поступившие на исследование средние пробы молока тщательно перемешивают, многократно (4–5 раз) переливая молоко из одной емкости в другую. При образовании значительного слоя сливок или наличии видимых комочков жира пробы быстро нагревают на водяной бане до температуры 30–40 °С, тщательно перемешивают и охлаждают до (20 ± 2) °С.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ В МОЛОКЕ МАССОВОЙ ДОЛИ ЖИРА

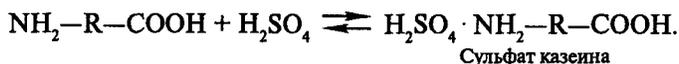
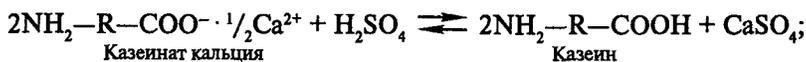
Массовую долю жира в молоке определяют после разрушения защитных оболочек жировых шариков (кислотный метод Гербера и гравиметрический метод Розе-Готлиба по ГОСТ 22760) или без него (методы с использованием полуавтоматических и автоматических приборов).

Кислотный метод Гербера

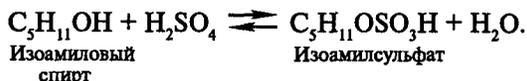
Кислотный метод считается стандартным методом (ГОСТ 5867) и до сих пор имеет широкое распространение в нашей стране и ряде других стран благодаря точности, относительной простоте и доступности.

Принцип метода. Метод основан на освобождении и выделении жира из жировых шариков пробы молока под действием концентрированной серной кислоты и изоамилового спирта с последующим его центрифугированием.

Внесенная в жиросмер серная кислота не только разрушает белковые оболочки жировых шариков, но и действует на основной белок молока — казеинат кальция. Последний вначале теряет кальций с образованием нерастворимого казеина и сульфата кальция, затем выпавшие хлопья казеина растворяются в избытке кислоты:



Изоамиловый спирт, а также образующийся в присутствии кислоты его серный эфир понижают поверхностное натяжение на границе раздела жира и плазмы молока и способствуют выделению жира:



Подогревание и последующее центрифугирование содержимого жиroma приводят к полному выделению и соединению жира в сплошной слой, количество которого измеряют по шкале жиroma.

Приборы. Жиromер для молока с пределами измерения от 0 до 6 % или от 0 до 7 % с ценой деления 0,1 % (ГОСТ 23094) (рис. 61); пробки резиновые для жиromеров; пипетки вместимостью 10,77 см³ (ГОСТ 20292); приборы для автоматического отмеривания серной кислоты и изоамилового спирта вместимостью соответственно 10 и 1 см³ (рис. 62); штатив для жиromеров (рис. 63); центрифуга (рис. 64); водяная баня (рис. 65); термометр; песочные часы на 5 мин.

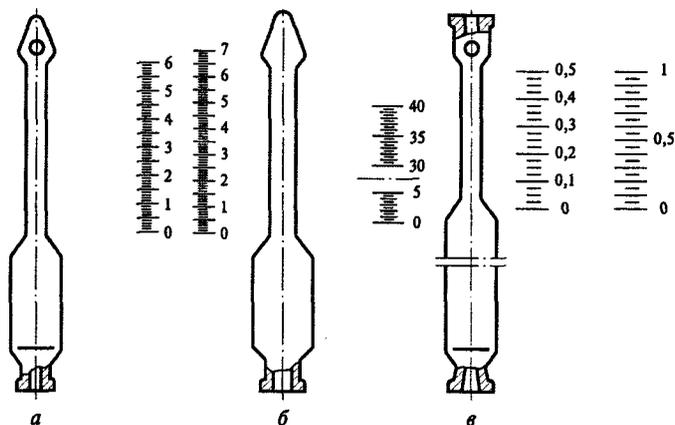


Рис. 61. Жиromеры:

а — для молока; б — для сливок; в — для обезжиренного молока, сыворотки и пахты

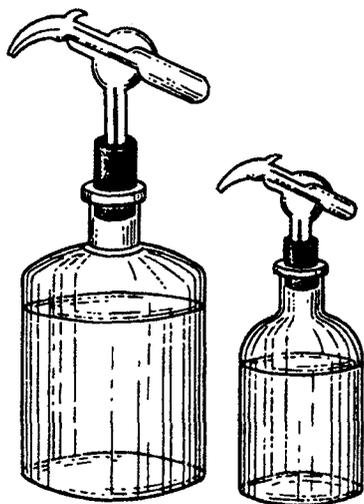


Рис. 62. Приборы (автоматы) для автоматического отмеривания доз серной кислоты и изоамилового спирта

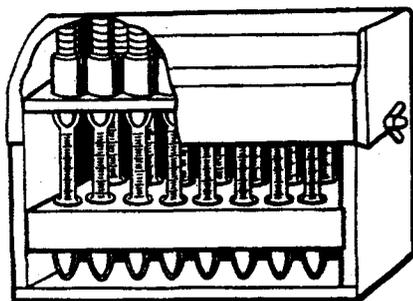


Рис. 63. Штатив для жирометров с крышкой

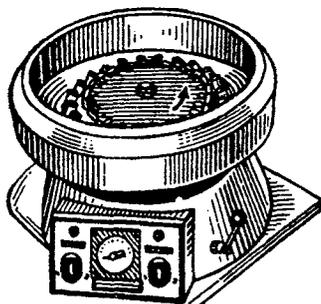


Рис. 64. Центрифуга

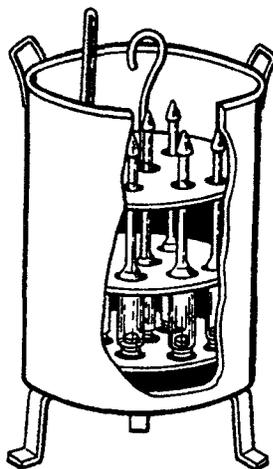


Рис. 65. Водяная баня для жирометров

Материал для исследования и реактивы. Молоко сырое, кислота серная плотностью 1810–1820 кг/м³ (приложение 1), спирт изоамиловый (приложение 2).

Последовательность определения. Чистые проверенные¹ жирометры ставят в штатив, в один из них вливают с помощью автомата 10 см³ серной

¹ Жирометры проверяют (поверяют) путем сравнения показаний содержания жира в одной и той же пробе молока проверяемых жирометров с контрольным, снабженным свидетельством. Жирометры считают правильными, если отклонения от показаний контрольного не превышают $\pm 0,5\%$.

кислоты, стараясь не смочить горлышко жиромера (рис. 66). Затем мерной пипеткой отмеривают $10,77 \text{ см}^3$ исследуемого молока и, приложив кончик пипетки к внутренней стенке горлышка жиромера под углом, дают молоку медленно стечь по стенке жиромера так, чтобы оно не смешивалось с серной кислотой (после опорожнения пипетки выжидают еще 5 с). Оставшуюся в кончике пипетки часть молока выдувать не следует, так как объем пипетки рассчитан на свободное вытекание жидкости. После этого в жиромер вливают с помощью автомата 1 см^3 изоамилового спирта, не допуская смачивания горлышка жиромера. Указанного на рис. 66 порядка заполнения жиромеров следует строго придерживаться.

После внесения изоамилового спирта жиромер закрывают специальной резиновой пробкой и встряхивают до полного растворения белков,

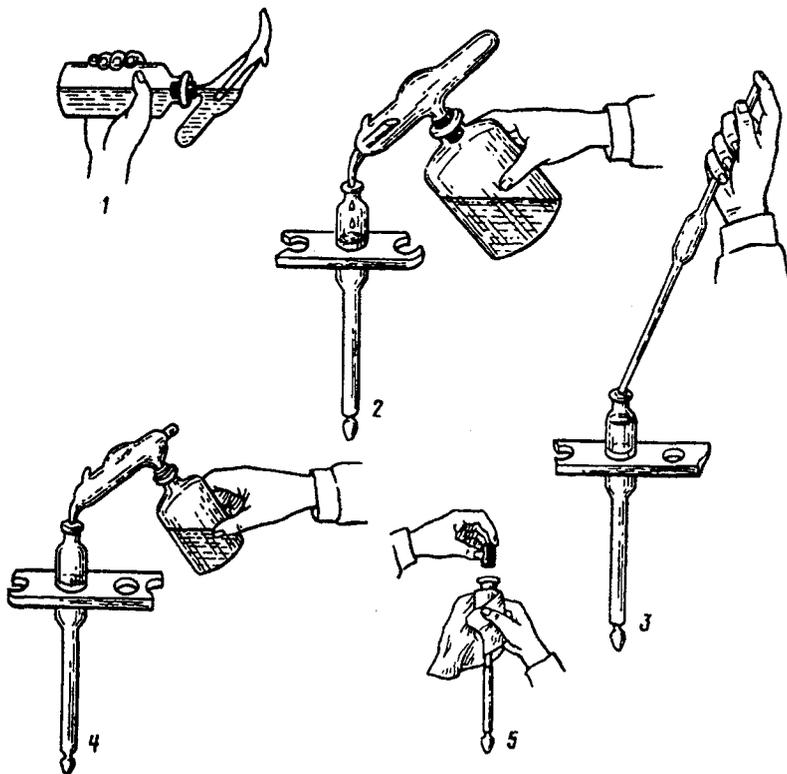


Рис. 66. Последовательность заполнения жиромеров:

- 1 — наполнение автомата серной кислотой; 2 — внесение кислоты в жиромер; 3 — внесение молока; 4 — добавление изоамилового спирта; 5 — закрывание жиромера резиновой пробкой

переворачивая его 4–5 раз. При смешивании молока с серной кислотой жиромер сильно нагревается, поэтому, во избежание ожога рук, рекомендуется завернуть жиромер в полотенце. В заводских лабораториях для встряхивания жиромеров применяют штативы с металлической крышкой (см. рис. 63).

Жиромер ставят (пробкой вниз) в водяную баню с температурой $(65 \pm 2)^\circ\text{C}$ и выдерживают 5 мин. Затем его вынимают, вытирают полотенцем и вставляют в патрон центрифуги узкой частью к центру. Один жиромер или нечетное их число вставлять в центрифугу нельзя, обычно в нее ставят не менее двух жиромеров, располагая их симметрично один против другого. Если число жиромеров нечетное, то в центрифугу для уравнивания помещают жиромер с водой.

Центрифугу закрывают крышкой, и жиромеры центрифугуют в течение 5 мин с частотой 1000–1200 об/мин. После центрифугирования жиромер вынимают из патрона и, держа пробкой вниз, ставят в водяную баню с температурой $(65 \pm 2)^\circ\text{C}$ на 5 мин

(предварительно движением резиновой пробки столбик жира переводят в участок жиромера со шкалой). Уровень воды в бане должен быть несколько выше слоя жира в жиромере.

Жиромер вынимают из водяной бани, вытирают его и быстро отсчитывают объем жира. Для этого, держа жиромер вертикально на уровне глаз, движением пробки вверх и вниз устанавливают нижнюю границу столбика жира на любом целом делении и отсчитывают число делений до нижней точки вогнутого мениска столбика жидкости (рис. 67).

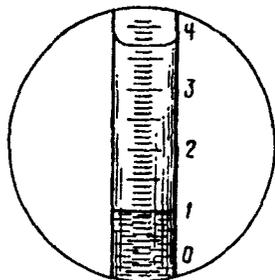


Рис. 67. Отсчет показаний жиромера

Если столбик жира не отделяется резко от остальной жидкости, жиромер необходимо встряхнуть, поставить в водяную баню на 5 мин, провести центрифугирование, снова его поставить в водяную баню и затем выполнить отсчет жира.

Ошибки анализа и их предупреждение. При определении массовой доли жира в молоке могут возникнуть заниженные или завышенные результаты по следующим причинам.

1. Жиромеры имеют погрешности градуировки. *Следует периодически производить их поверку.*

2. Используется серная кислота нестандартной плотности или кислота, имеющая примеси, переходящие в столбик жира. Более концентрированная (плотностью выше $1810\text{--}1820\text{ кг/м}^3$) кислота дает темноокрашенный жир и нечеткую границу между слоем жира и раствором. Менее

концентрированная кислота плохо растворяет белки и не полностью освобождает молочный жир из жировых шариков. *Необходимо проверять плотность серной кислоты, а также наличие в ней примесей* (см. приложение 1).

3. Изоамиловый спирт содержит примеси, переходящие в слой жира, или нарушаются нормы его внесения. *Следует проверять спирт* (см. приложение 2) *и не допускать неточного его отмеривания.*

4. Пипетка вместимостью 10,77 см³ имеет погрешность градуировки или отбитый кончик. *Необходимо своевременно заменять непригодные пипетки.*

5. Внесена вода для заполнения увеличенного объема жиросмера. *Воду использовать не следует во избежание снижения концентрации серной кислоты, в этом случае можно добавить небольшое количество кислоты.*

6. Жиросмеры недостаточно нагреты в водяной бане до и после центрифугирования или нарушаются продолжительность и скорость их центрифугирования. *Следует строго соблюдать правила нагревания и центрифугирования жиросмеров.*

7. Отсчету жира мешает буро-черный слой (пробка) под столбиком жира, или жир имеет коричневый цвет. Это может наблюдаться при контроле консервированных проб молока с чрезмерным количеством формалина, затрудняющего растворение белков, при использовании серной кислоты высокой концентрации или в результате смешивания молока с кислотой во время небрежного заполнения жиросмера. *Необходимо правильно консервировать пробы молока, использовать стандартную серную кислоту и не нарушать правила (скорость) вливания молока в жиросмер.*

Методы с использованием полуавтоматических и автоматических приборов

Кислотный метод определения содержания жира имеет существенные недостатки: длительность определения, использование дорогостоящих реактивов, повышенная опасность для обслуживающего персонала, невозможность контроля жирности продукта в потоке и т. д.¹

Разработанные в последние годы полуавтоматические и автоматические жиросмеры лишены этих недостатков. Их действие основано на измерении степени рассеяния света жировыми шариками или интенсивности их флуоресценции (турбидиметрические приборы и приборы люминесцентного анализа), а также на измерении скорости распространения в молоке ультразвука, степени поглощения компонентами молока инфракрасного излучения (ультразвуковые и ИК-анализаторы) и др.

¹Для данного метода выпущена Гербер-центрифуга (рис. 68) с обогревом Astor 8/16 (на 8 и 16 жиросмеров).

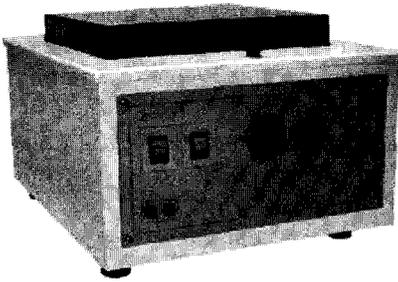


Рис. 68. Гербер-центрифуга с обогревом
Astor 8/16

К турбидиметрическим приборам относят отечественный цифровой жиромер ЦЖМ-1, датские жиромеры типа «Милко-Тестер» («Милко-Тестер МК-II», «Милко-Тестер Автоматик» и др.) и японский жиромер «Милко-Чекер».

Определение массовой доли жира в молоке на приборах этого типа основано на фотометрическом измерении светорассеяния слоем диспергированных с помощью гомогенизации жировых шариков.

Рассеяние света белковыми частицами устраняют, добавляя растворитель белков — датский препарат «Версен» или его отечественный аналог.

Приборы люминесцентного анализа основаны на способности веществ излучать свет под действием возбуждающего фактора, например светового потока. При этом вещества могут иметь собственное свечение, либо они флуоресцируют после обработки специальными красителями. Так, флуоресцентный жиромер молока ФЖМ-8 основан на измерении интенсивности флуоресценции жировой фазы молока после окрашивания пробы специальным красителем (флуорохромом). Гомогенизации молока для данного метода не требуется, кроме того, с его помощью можно контролировать массовую долю жира в кисломолочных продуктах (сметане, твороге и др.).

Ультразвуковые и ИК-анализаторы — многокомпонентные (комплексные) анализаторы, так как позволяют контролировать в одной пробе молока одновременно содержание нескольких компонентов. Так, с помощью отечественных ультразвуковых анализаторов «Лактан 1-4» (рис. 69) и «Клевер-1М» можно измерять в молоке массовые доли жира, СОМО и

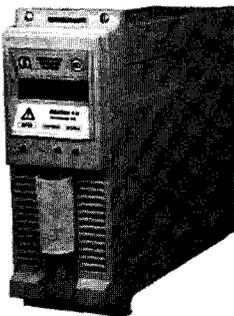


Рис. 69. «Лактан 1-4»

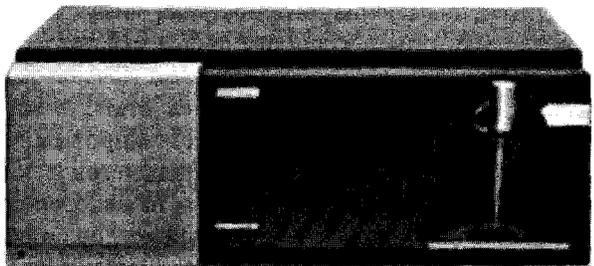


Рис. 70. «Милко-Скан FT 120»

плотность. Принцип работы анализаторов основан на измерении скорости распространения ультразвука в одной и той же пробе молока при двух разных температурах. Сейчас созданы новые модели анализатора «Лактан», а также прибор «Лактоскан», которые позволяют измерять массовую долю жира, белка, СОМО, а также плотность, точку замерзания.

Анализаторы инфракрасного излучения (ИК-анализаторы), основанные на измерении поглощения инфракрасного излучения компонентами молока, предназначены для комплексного контроля состава молока. Например, датские инфракрасные анализаторы «Милко-Скан», его усовершенствованная модель — «Милко-Скан FT 120» (рис. 70) и английские анализаторы типа «Мультиспек» позволяют контролировать в молоке массовую долю жира, белка, казеина, лактозы, сухих веществ (или СОМО), плотность, кислотность, точку замерзания и другие показатели.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ В МОЛОКЕ МАССОВОЙ ДОЛИ БЕЛКОВ

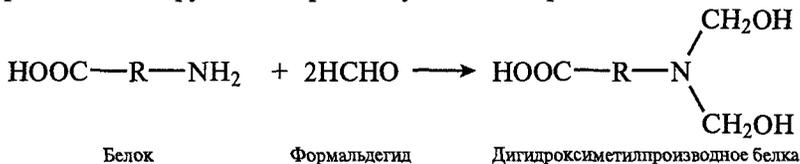
Обычно в молоке контролируют массовую долю белков (общий белок), представляющих собой сумму казеина и сывороточных белков. Реже определяют в молоке содержание казеина.

Для контроля массовой доли белков в молоке имеется несколько методов. Арбитражным считается довольно сложный химический метод Кьельдаля (ГОСТ 23327). На молочных заводах, как правило, используют метод формольного титрования и рефрактометрический метод, в научных исследованиях — колориметрический метод. Все шире стали применять инструментальные физические методы контроля содержания белков в молоке.

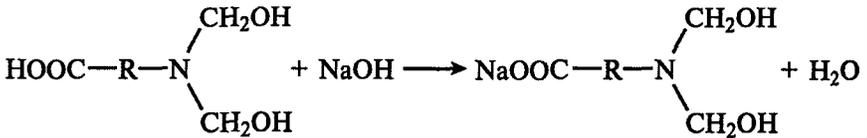
Метод формольного титрования¹

Метод можно применять только для анализа свежего сырого молока кислотностью не выше 22 °Т, нельзя контролировать данным методом консервированные пробы.

Принцип метода. Метод заключается в блокировке NH_2 -групп белков молока внесенным формалином с образованием метилпроизводных белков, карбоксильные группы которых могут быть нейтрализованы щелочью.



¹Мы приводим метод, выполняемый индикаторным способом, по ГОСТу его необходимо проводить с использованием потенциометрического анализатора (при достижении рН молока 8,9).



Количество щелочи, пошедшее на титрование кислых карбоксильных групп, пересчитывают на массовую долю белков.

Приборы. Коническая колба вместимостью 100 см³; пипетка вместимостью 20 см³; бюретка вместимостью 25 см³; прибор для автоматического отмеривания формалина вместимостью 1 см³.

Материал для исследования и реактивы. Молоко сырое кислотностью менее 22 °Т; 0,1 N раствор гидроксида натрия; 1 %-ный спиртовой раствор фенолфталеина (приложение 3); 40 %-ный раствор нейтрализованного формалина (приложение 4); эталон окраски молока (приложение 5).

Последовательность определения. В колбу вместимостью 100 см³ отмеривают 20 см³ молока, 0,25 см³ (10–12 капель) 1 %-ного раствора фенолфталеина и титруют 0,1 N раствором гидроксида натрия до появления розовой окраски, соответствующей цвету эталона. Затем вносят прибором для автоматического отмеривания 4 см³ (4 объема) нейтрализованного 40 %-ного формалина и вновь титруют 0,1 N раствором гидроксида натрия до окраски эталона. Количество щелочи, пошедшее на второе титрование (при первом титровании она расходуется на нейтрализацию веществ, обуславливающих кислотность молока), умножают на коэффициент 0,959 и получают массовую долю белков в молоке в процентах.

Для перевода количества раствора гидроксида натрия в проценты белка можно пользоваться табл. 44, приведенной в Инструкции по технико-химическому контролю на предприятиях молочной промышленности.

Таблица 44

Зависимость массовой доли белков от объема раствора щелочи, затраченного на титрование проб молока в присутствии формалина

Расход 0,1 N раствора NaOH, см ³	Массовая доля белков в молоке, %	Расход 0,1 N раствора NaOH, см ³	Массовая доля белков в молоке, %
2,45	2,35	2,90	2,78
2,50	2,40	2,95	2,83
2,55	2,44	3,00	2,88
2,60	2,49	3,05	2,93
2,65	2,54	3,10	2,98
2,70	2,59	3,15	3,03
2,75	2,64	3,20	3,07
2,80	2,69	3,25	3,12
2,85	2,73	3,30	3,16

Окончание табл. 44

Расход 0,1 N раствора NaOH, см ³	Массовая доля белков в молоке, %	Расход 0,1 N раствора NaOH, см ³	Массовая доля белков в молоке, %
3,35	3,21	3,60	3,45
3,40	3,25	3,65	3,50
3,45	3,31	3,70	3,55
3,50	3,35	3,75	3,60
3,55	3,40	3,80	3,65

В том случае, когда требуется определить в молоке массовую долю казеина, пользуются измененной методикой. Так, для контроля берут не 20, а 10 см³ молока, добавляют 10–12 капель фенолфталеина и титруют 0,1 N раствором гидроксида натрия до слабо-розовой окраски, но без применения эталона окраски. Затем вносят 2 см³ формалина и титруют раствором щелочи до слабо-розовой окраски, аналогичной окраске пробы после первого титрования. Содержание казеина устанавливают, умножая количество щелочи, пошедшее на титрование пробы после добавления формалина, на коэффициент 1,51 (при подсчете общего количества белков в этом случае используют коэффициент 1,94).

Ошибки анализа и их предупреждение. Неточные результаты анализа могут быть получены по следующим причинам.

1. Анализу подвергают кислую пробу молока. *Точные результаты будут только при анализе свежего (кислотностью не выше 22 °T) молока.*

2. Титрование пробы молока раствором щелочи до добавления формалина и после него ведут до розовой окраски разной интенсивности. *Необходимо точно определять конец титрования путем сопоставления окраски раствора с окраской эталона.*

3. Используют формалин без предварительной нейтрализации или с низкой концентрацией формальдегида. *Требования к качеству формалина см. в приложении 4.*

4. Для титрования применяют раствор гидроксида натрия нестандартной концентрации. *Приготовление, контроль и правила хранения 0,1 N раствора щелочи даны в приложении 10.*

Более точно можно определить массовую долю белка данным способом, используя потенциометрический анализатор, позволяющий вести титрование до pH 9.

Рефрактометрический метод

Метод основан на установлении разности показателей преломления луча света после прохождения через молоко и полученной из него безбелковой сыворотки (для осаждения белков используют раствор хлорида кальция и нагревание пробы).

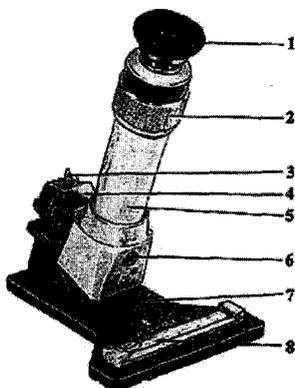


Рис. 71. Общий вид рефрактометра ИРФ-464:

1 — окуляр; 2 — дисперсионный компенсатор; 3 — рукоятка; 4 — блок рефрактометрический; 5 — труба; 6 — винт; 7 — стойка; 8 — термометр в оправе

Массовую долю белков в молоке данным методом определяют на рефрактометрах АМ-2 и ИРФ-464 (рис. 71), используя формулу: $B = (B_M - B_C)$. На приборах можно также определить массовую долю СОМО, измеряя разность между показателями преломления молока и дистиллированной воды.

Колориметрический метод

Метод стандартизован (ГОСТ 25179), на его основе созданы отечественные и импортные белкомеры молока.

Колориметрический метод основан на способности белков молока связывать кислые красители (например, «Амидо-черный 10Б») с образованием нерастворимых комплексов. Количество связанного красителя пропорционально массовой доле белков в молоке. Концентрацию не связанного белком красителя определяют фотометрически, контролируя оптическую

плотность фильтрата после удаления нерастворимых комплексов.

Методика определения массовой доли белков в молоке сводится к следующему. В пробирку отмеривают 1 см^3 молока, приливают 20 см^3 рабочего раствора сине-черного красителя (готовится путем смешивания водного раствора красителя и кислого буферного раствора с добавлением поверхностно-активного вещества) и смесь интенсивно перемешивают. Выпавший осадок центрифугируют. Полученный фильтрат разводят в 50 раз и колориметрируют на фотоколориметре или спектрофотометре, при длине волны 590 нм в кювете с рабочей длиной 10 мм . Массовую долю белков в молоке в процентах вычисляют по разработанной формуле.

Метод Кьельдаля

Лабораторный метод Кьельдаля (ГОСТ 23327) наряду с другими химическими методами (колориметрический, формольное титрование) в настоящее время стали более широко применять для контроля содержания белка (раньше его использовали в спорных случаях, так как он довольно сложен и трудоемок, хотя дает очень точные результаты).

Метод основан на сжигании (озолении) органических компонентов пробы молока в колбе Кьельдаля в присутствии серной кислоты; освобождающийся при этом азот в виде аммиака определяют титрованием и по его количеству вычисляют содержание белка.

В настоящее время ускорен процесс минерализации проб молока (использованы сильные катализаторы — сульфаты калия и меди, повышающие температуру кипения серной кислоты до 370 °С, ускорен процесс нагрева кислоты присутствием пероксида водорода или перманганата калия), введены автоматические дистилляторы и титраторы, а также созданы автоматические анализаторы, например «Кьельтек», представленный на рис. 73 (см. ниже).

Автоматические методы определения массовой доли белка

Полуавтоматические и автоматические приборы, созданные на основе методов рефрактометрического, фотоколориметрического, Кьельдаля, а также ультразвуковых, инфракрасной спектроскопии, позволяют значительно сократить продолжительность анализа и повысить производительность труда лаборантов.

Полуавтоматические и автоматические приборы — отечественный белкомер «Углич», датские белкомеры «Про-Милк МК2», «Про-Милк-Автоматик» — разработаны на основе колориметрического метода. На рис. 72 показан датский прибор «Про-Милк МК2».

Прибор состоит из дозатора и емкости для красителя, распределительной трубки, держателя со смесительной трубкой, фотоколориметрической

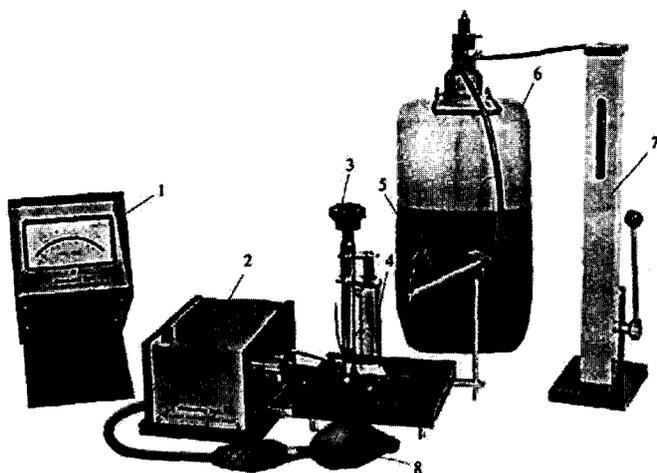


Рис. 72. Прибор «Про-Милк МК2»:

- 1 — измерительный прибор; 2 — фотоколориметрическая ячейка; 3 — держатель;
4 — смесительная трубка; 5 — распределительная трубка; 6 — емкость для красителя;
7 — дозатор красителя; 8 — резиновая груша

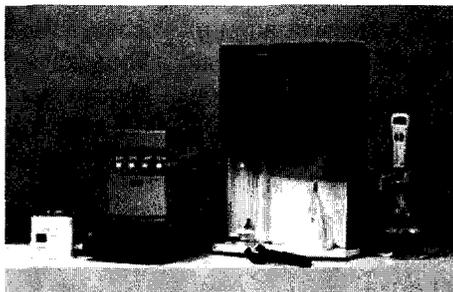


Рис. 73. Автоматический анализатор «Кьельтек»

ячейки и измерительного прибора. Массовую долю белков в молоке измеряют следующим образом. С помощью шприца отбирают пробу молока (1 см^3) и выдавливают в смешательную трубку, в которую поступает краситель (20 см^3). Смесь перемешивают и фильтруют под давлением подаваемого в смешательную трубку воздуха. Далее фильтрат поступает в кю-

вету фотоколориметрической ячейки. Световой поток, прошедший через кювету с фильтратом, преобразуется в ток и фиксируется индикаторным цифровым устройством.

Прибор «Про-Милк МК2» компактен, надежен в работе, легко обслуживается, на измерение одной пробы расходуется не более 1 мин (производительность прибора составляет до 600 образцов молока в час).

Кроме сложных и громоздких фотоколориметрических приборов для контроля массовой доли белков в молоке используют ультразвуковой анализатор «Лактан» (см. рис. 69), многокомпонентные инфракрасные анализаторы «Милко-Скан» (см. рис. 70) и анализатор «Кьельтек» (рис. 73).

Анализатор «Кьельтек» фирмы «ФОСС» разработан для автоматизации классического метода Кьельдаля. Определение содержания массовой доли белка в молоке и молочных продуктах можно вести с озолоением пробы и отгонкой, а также прямой отгонкой без озолоения (в течение 5 мин на один образец).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ В МОЛОКЕ МАССОВОЙ ДОЛИ ЛАКТОЗЫ

Массовую долю лактозы в молоке (а также сахарозы, внесенной в некоторые молочные продукты) определяют физическими (рефрактометрический, спектрофотометрический, поляриметрический) и химическими (йодометрический, метод Бертрана и др.) методами.

Рефрактометрический метод доступен, относительно прост и достаточно точен. Им определяют массовую долю лактозы в свежем молоке кислотностью не выше $20 \text{ }^\circ\text{T}$.

Принцип метода. Метод основан на способности сыворотки (полученной из молока осаждением белков) преломлять проходящий через нее свет в зависимости от концентрации лактозы. Показатель преломления молочной сыворотки устанавливают по углу отклонения светового

луча слоем сыворотки, заключенной между призмами рефрактометра.

Приборы. Толстостенная пробирка с пробкой; пипетка вместимостью 5 см³; водяная баня; термометр; стеклянная трубка; вата; рефрактометр типа РЛ-2 (рис. 74).

Материал для исследования и реактив. Молоко свежее; 4 %-ный раствор хлорида кальция.

Последовательность определения.

В толстостенную пробирку отмеривают 5 см³ исследуемого молока и добавляют 5 капель 4 %-ного раствора хлорида кальция. Пробирку плотно закрывают корковой или резиновой пробкой и для полного осаждения белков ставят ее в кипящую водяную баню. Через 10 мин пробирку вынимают из бани и охлаждают до 18–20 °С, опуская в холодную воду. Затем берут стеклянную трубку или пипетку с ватным тампоном в нижней части и набирают сыворотку (жидкость слегка мутноватая), фильтруя ее через вату.

Содержание лактозы в сыворотке определяют при помощи рефрактометра. В течение 10–15 мин через призмы рефрактометра пропускают воду с температурой 17,5 °С. Далее откидывают верхнюю призму, на поверхность нижней призмы быстро наносят несколько капель молочной сыворотки и верхнюю призму опускают. Наблюдая в окуляр, движением специальной рукоятки вверх и вниз совмещают границу между темной и светлой частями поля зрения с пунктирной линией (указателем). Если граница между темным и светлым полем неотчетливая (радужная), вращением винта компенсатора достигают резкости (монохроматичности). Показатель преломления молочной сыворотки отсчитывают по левой шкале (деление шкалы должно совпадать с пунктирной линией, совмещенной с границей темного и светлого полей) с точностью до 0,0001. Массовую долю лактозы в молоке находят, пользуясь табл. 45.

Ошибки анализа и их предупреждение. Недостаточно точные результаты анализа могут быть вызваны следующими причинами.

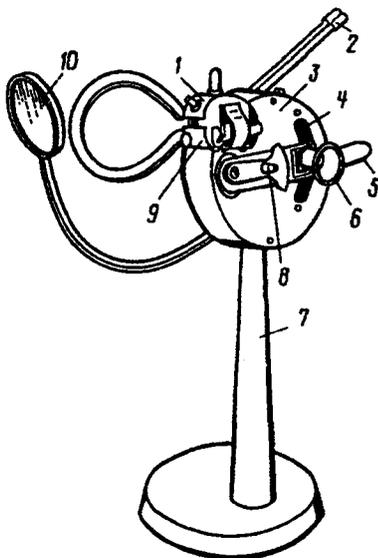


Рис. 74. Рефрактометр РЛ-2:

- 1 — верхняя призма; 2 — термометр;
- 3 — корпус; 4 — шкала прибора;
- 5 — рукоятка для установки четкости при отсчете; 6 — окуляр; 7 — стойка;
- 8 — компенсатор; 9 — нижняя призма;
- 10 — зеркало

Таблица 45

Зависимость массовой доли лактозы от показателя преломления молочной сыворотки

Показатель преломления при 17,5 °С	Массовая доля лактозы, %	Показатель преломления при 17,5 °С	Массовая доля лактозы, %
1,3390	3,01	1,3411	4,03
1,3391	3,06	1,3412	4,08
1,3392	3,11	1,3413	4,13
1,3393	3,16	1,3414	4,18
1,3394	3,21	1,3415	4,23
1,3395	3,26	1,3416	4,28
1,3396	3,31	1,3417	4,33
1,3397	3,36	1,3418	4,38
1,3398	3,42	1,3419	4,44
1,3399	3,47	1,3420	4,49
1,3400	3,52	1,3421	4,54
1,3401	3,57	1,3422	4,59
1,3402	3,62	1,3423	4,64
1,3403	3,67	1,3424	4,69
1,3404	3,70	1,3425	4,74
1,3405	3,72	1,3426	4,79
1,3406	3,77	1,3427	4,84
1,3407	3,82	1,3428	4,89
1,3408	3,87	1,3429	4,96
1,3409	3,93	1,3430	5,00
1,3410	3,98	1,3431	5,05

1. Неточные показания рефрактометра. *Его следует проверить по дистиллированной воде.*

2. Для исследования берут пробу молока кислотностью выше 20 °Т. При данном методе анализа повышение кислотности молока способствует завышению результатов. *Необходимо исследовать только свежее молоко.*

3. Не полностью осаждены белки при получении сыворотки. *Следует повторно их осадить на водяной бане.*

4. Не выполняется правило отсчета показателя преломления молочной сыворотки при температуре 17,5 °С и четком установлении границы между темным и светлым полями. *Тщательно контролировать температуру воды, пропускаемой через призмы рефрактометра, и добиваться четкой границы.*

5. Завышение результатов вследствие испарения влаги. *Показания рефрактометра рекомендуется снимать быстро.*

Наиболее точным (арбитражным) считается йодометрический метод контроля содержания лактозы и других сахаров в молоке и молочных продуктах. Мы с ним познакомимся в разделе анализа молочных консервов. Наряду с ним при определении сахаров в молочных продуктах широко применяют поляриметрический метод.

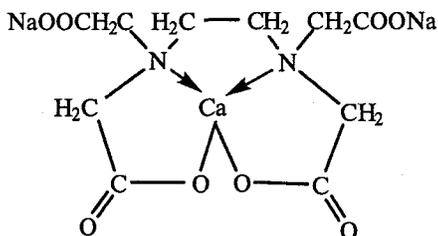
Метод контроля массовой доли лактозы в молоке с использованием автоматических приборов мы уже рассматривали, разбирая принцип работы ИК-анализаторов («Милко-Скан» и др.).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ В МОЛОКЕ МАССОВОЙ ДОЛИ КАЛЬЦИЯ

Концентрацию металлов (кальция) в растворах можно установить химическими и физическими методами. Наиболее быстрым и простым является комплексонометрический, или трилонометрический, метод (по А. Я. Дуденкову).

Данным методом можно контролировать не только массовую долю общего кальция в молоке, но и содержание в нем условно растворимого кальция, который остается в сыворотке после осаждения белков молока трихлоруксусной кислотой или сычужным ферментом.

Принцип метода. Определение массовой доли кальция основано на образовании устойчивого комплекса трилона Б (динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты) с двухвалентным кальцием.



Комплексное соединение трилона Б настолько прочно связывает катионы кальция, что при его добавлении к молоку растворяются плохо растворимые соединения кальция с фосфором и белками.

Если в молоко внести индикатор, образующий с ионами кальция окрашенные соединения, то при добавлении трилона Б в точке эквивалентности окраска индикатора изменится. В качестве металлоиндикатора в методе А. Я. Дуденкова применяют мурексид, который в щелочной среде при отсутствии ионов кальция окрашивается в сине-фиолетовый цвет, а при их наличии — в розовый. В методике используется способ обратного титрования: в молоко вносят избыток трилона Б, связываемый затем раствором хлорида кальция.

Приборы. Коническая колба вместимостью 250–300 см³; пипетки вместимостью 5 см³; мерный цилиндр на 100 см³; бюретки на 20 см³.

Материал для исследования и реактивы. Молоко; 2 N (или 8 %-ный) раствор гидроксида натрия; 0,1 N раствор трилона Б (приложение 6); смесь индикатора мурексида с хлоридом натрия (соотношение 1 : 50); 0,1 N раствор хлорида кальция (приложение 7); вода дистиллированная.

Последовательность определения. В коническую колбу вместимостью 250–300 см³ отмеривают 5 см³ молока, приливают 90–95 см³ дистиллированной воды, 5 см³ 2 N раствора гидроксида натрия, 4 см³ 0,1 N раствора трилона Б, перемешивают и оставляют на 2 мин. Вносят на кончике шпателя 0,04–0,05 г мурексида, раствор тщательно перемешивают (он окрашивается в сиреневый цвет) и титруют 0,1 N раствором хлорида кальция до устойчивого розового окрашивания. Далее вновь добавляют по каплям 0,1 N раствор трилона Б до появления сиреневой окраски (заметного синеватого оттенка). Массовую долю кальция x (мг%) рассчитывают по формуле

$$x = \frac{(V_1 - V_2) \cdot 2 \cdot 0,97 \cdot 100}{V},$$

где V_1 — общий объем 0,1 N раствора трилона Б, добавленного к молоку (4 см³ плюс количество, израсходованное на второе титрование), см³; V_2 — объем 0,1 N раствора хлорида кальция (CaCl₂), израсходованного на обратное титрование трилона Б, см³; V — объем исследуемого молока, см³; 2 — количество кальция, соответствующее 1 см³ 0,1 N раствора трилона Б, мг; 0,97 — поправка на объем белков и жира.

При исследовании 5 см³ молока формула приобретает следующий вид:

$$x = (V_1 - V_2) \cdot 38,83.$$

Следовательно, для подсчета массовой доли кальция в молоке необходимо объем трилона Б, связавшегося с кальцием, умножить на 38,83 или воспользоваться данными табл. 46.

При титровании в присутствии мурексида наблюдается недостаточно четкий переход окраски индикатора. Для достижения более резкого перехода окраски рекомендуют смешивать мурексид с другим индикатором или применять более чувствительный индикатор флуорексон, образующий с кальцием соединение, флуоресцирующее зеленым светом, а при его отсутствии имеющий красную или желтую окраску.

Зависимость массовой доли кальция от количества израсходованного раствора трилона Б

Расход 0,1 моль/дм ³ раствора трилона Б, см ³	Массовая доля кальция, мг%	Расход 0,1 моль/дм ³ раствора трилона Б, см ³	Массовая доля кальция, мг%
2,90	113	3,30	128
2,95	115	3,35	130
3,00	116	3,40	132
3,05	118	3,45	134
3,10	120	3,50	136
3,15	122	3,55	138
3,20	124	3,60	140
3,25	126	3,65	142

Из других методов следует отметить химический метод (принятый Международной молочной федерацией в качестве стандартного) — осаждение кальция оксалатом аммония — и физический метод пламенной фотометрии — измерение яркости излучения кальция в пламени фотометра. Оба метода весьма трудоемки: первый предусматривает анализ получаемой из молока сыворотки, второй — предварительное озоление пробы молока.

Содержание ионов кальция в молоке можно определить ионометрическим методом с использованием кальцийселективного электрода.

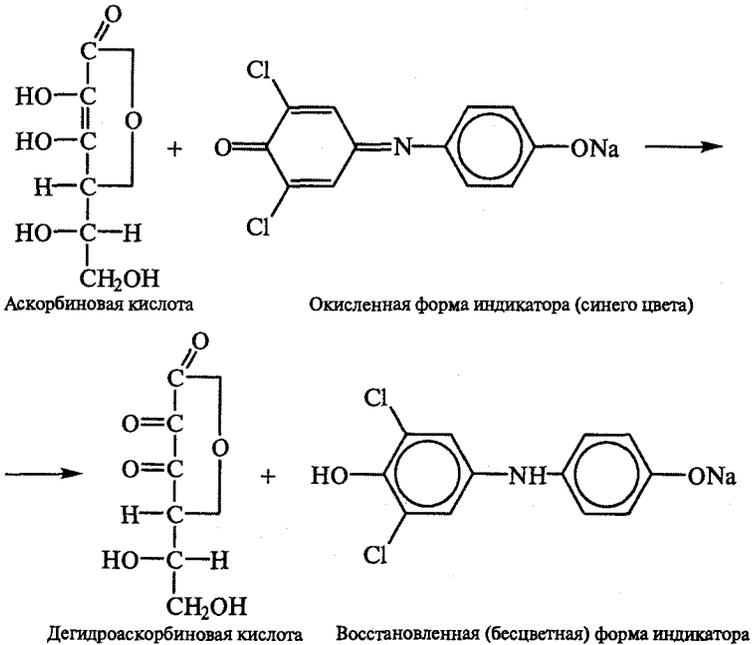
ОПРЕДЕЛЕНИЕ В МОЛОКЕ МАССОВОЙ ДОЛИ АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Как мы уже отмечали, витамин С в молоке содержится главным образом в виде аскорбиновой кислоты, и лишь его небольшая часть — в виде дегидроаскорбиновой кислоты.

Аскорбиновая кислота способна легко окисляться, восстанавливая многие соединения, в том числе специальные окислительно-восстановительные индикаторы, меняющие при этом свою окраску, — метиленовый голубой, 2,6-дихлорфенолиндофенол и др. На данном свойстве витамина и основаны методы количественного определения аскорбиновой кислоты в пищевых продуктах (молоке).

Для определения дегидроаскорбиновой кислоты необходимо предварительно ее восстановить в аскорбиновую кислоту с помощью сероводорода, глутатиона и др.

Принцип метода. В основе метода лежит способность аскорбиновой кислоты обесцвечивать окрашенный раствор индикатора 2,6-дихлорфенолиндофенола (его натриевой соли) восстановлением его в кислой среде:



В результате реакции аскорбиновая кислота переходит в дегидроаскорбиновую, а окрашенный в синий цвет индикатор (краска) восстанавливается до бесцветной формы. В эквивалентной точке избыток краски в кислой среде дает розовое окрашивание. По количеству индикатора 2,6-дихлорфенолиндофенола, израсходованного на окисление аскорбиновой кислоты, рассчитывают содержание последней в молоке.

Обычно титрование аскорбиновой кислоты индикатором ведут в прозрачном растворе (фильтрате), поэтому для анализа молока необходимо удалить из него белки. В рассматриваемом ниже ускоренном методе вместо осаждения белков предусматривается разбавление молока водой.

Приборы. Колбы конической формы вместимостью 50 см³; пипетки вместимостью 1,5 и 10 см³; микробюретка (или градуированная пипетка вместимостью 1 или 2 см³).

Материал для исследования и реактивы. Молоко; 2 %-ный раствор соляной кислоты; 0,001 N раствор 2,6-дихлорфенолиндофенола (приложение 8); вода дистиллированная.

Последовательность определения. В коническую колбу вместимостью 50 см³ отмеривают пипеткой 5 см³ молока, приливают 10 см³ дистиллированной воды и перемешивают смесь. В другую колбу вносят 5 см³ разведенного в три раза молока, 1 см³ 2 %-ного раствора соляной кислоты и

10 см³ дистиллированной воды. Содержимое колбы тщательно перемешивают и титруют из микробюретки 0,001 N раствором 2,6-дихлорфенолиндофенола, прибавляя его по каплям до слабо-розового окрашивания, сохраняющегося в течение 30–60 с.

Массовую долю аскорбиновой кислоты в молоке (мг%) вычисляют по формуле

$$x = \frac{V_1 \cdot K \cdot 3 \cdot 0,088 \cdot 0,97 \cdot 100}{V},$$

где V_1 — объем раствора 2,6-дихлорфенолиндофенола, пошедшего на титрование, см³; K — поправочный коэффициент к титру краски; 3 — разведение молока; 0,088 — количество аскорбиновой кислоты, соответствующее 1 см³ 0,001 N раствора 2,6-дихлорфенолиндофенола, мг; V — объем исследуемого раствора (разведенного молока), взятого для титрования, см³.

При исследовании 5 см³ разведенного в три раза молока формула примет следующий вид:

$$x = V_1 K \cdot 5,12^1.$$

ОПРЕДЕЛЕНИЕ В МОЛОКЕ СУХОГО ВЕЩЕСТВА

Содержание сухого вещества, а также влаги и сухого обезжиренного остатка (СОМО) в молоке определяют методом высушивания и расчетным путем (по формулам). Содержание СОМО дополнительно можно установить рефрактометрическим методом — на рефрактометре ИРФ-464, а также с помощью «Лактана 1-4», «Клевера-1М», «Милко-Скана», «Лактоскана».

Содержание сухого вещества в молоке определяют методом высушивания в соответствии с требованиями ГОСТ 3626.

Принцип метода. Метод заключается в высушивании навески молока в сушильном шкафу при температуре (102 ± 2) °С до постоянной массы.

Приборы. Шкаф сушильный; эксикатор; бюксы стеклянные; палочки стеклянные; пипетка вместимостью 10 см³; баня водяная.

Материал для исследования и реактивы. Молоко; песок (просеянный через сито, промытый соляной кислотой и водой, высушенный и прокаленный); вода дистиллированная.

Последовательность определения. Стеклянную бюксу с 20–30 г песка и стеклянной палочкой, не выступающей за края бюксы, помещают

¹ Коэффициент будет равен 5,28, если не переводить см³ молока в г.

в сушильный шкаф и выдерживают при $(102 \pm 2)^\circ\text{C}$ в течение 30–40 мин. После этого бюксу вынимают из сушильного шкафа, закрывают крышкой, охлаждают в эксикаторе 40 мин и взвешивают. В эту же бюксу пипеткой вносят 10 см^3 молока, закрывают крышкой и взвешивают.

Молоко с песком тщательно перемешивают стеклянной палочкой и открытую бюксу нагревают на водяной бане при частом перемешивании содержимого до получения рассыпающейся массы. Затем открытую бюксу и крышку помещают в сушильный шкаф с температурой $(102 \pm 2)^\circ\text{C}$. По истечении 2 ч бюксу вынимают из сушильного шкафа, закрывают крышкой, охлаждают в эксикаторе 40 мин и взвешивают. Последующие взвешивания выполняют после высушивания в течение 1 ч до тех пор, пока разность между двумя последовательными взвешиваниями будет равна или менее $0,001\text{ г}$.

Массовые доли (%) сухого вещества C и влаги B вычисляют по формулам:

$$C = \frac{(m_1 - m_0) \cdot 100}{m - m_0}; \quad B = \frac{(m - m_1) \cdot 100}{m - m_0},$$

где m_1 — масса бюксы с песком, стеклянной палочкой и навеской молока после высушивания, г; m_0 — масса бюксы с песком и стеклянной палочкой, г; m — масса бюксы с песком, стеклянной палочкой и навеской молока до высушивания, г.

Расхождение между параллельными определениями должно быть не более $0,1\%$.

Массовую долю влаги можно также вычислить по формуле:

$$B = 100 - C.$$

Основной недостаток метода — длительность проведения анализа. Для ее сокращения можно уменьшить объем пробы молока до 3 см^3 , нанести его на кружки марли, уложенные на дно бюксы, и высушивать при более высокой температуре (105°C). Тогда первое высушивание сокращается с 2 ч до 60 мин, а второе — с 1 ч до 20–30 мин. Продолжительность сушки молока и молочных продуктов уменьшается до нескольких минут при использовании инфракрасного излучения, а также метода контактной сушки (ИК-, СВЧ- влагомеры; ЭВЛАС-1, прибор Чижовой, аппарат сушильный АПС-1 и др.).

Аналитический метод определения массовой доли сухого и сухого обезжиренного остатка молока в практике часто заменяют более простым расчетным методом.

Формулы для расчетов составлены, исходя из зависимости содержания сухого вещества молока от плотности и массовой доли жира.

Для вычисления массовой доли сухого вещества молока используют следующую общую формулу:

$$C = \frac{4,9Ж + D}{4} + 0,5,$$

где Ж — массовая доля жира, %; D — плотность молока при 20 °С, градусы ареометра.

Массовую долю сухого обезжиренного остатка (СОМО) вычисляют по формулам:

$$СОМО = C - Ж; \quad СОМО = \frac{D + 2}{4} + 0,225Ж.$$

РАСЧЕТ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ЦЕННОСТИ МОЛОКА

Для расчета энергетической ценности молока необходимо знать его химический состав и энергетическую ценность отдельных пищевых веществ. Основными поставщиками энергии в молоке являются жиры, белки и лактоза.

Уточненные данные энергетической ценности (в ккал/г) некоторых пищевых веществ приведены ниже:

Жиры.....	9,0
Белки.....	4,0
Моно- и дисахариды.....	3,8
Органические кислоты:	
молочная.....	3,6
лимонная.....	2,5
Спирт.....	7,0

Таким образом, для расчета энергетической ценности молока надо массовые доли основных пищевых веществ¹ умножить на соответствующие энергетические коэффициенты и полученные результаты суммировать.

Например, энергетическая ценность 100 г молока, содержащего 3,5 % жира, 3,0 % белков и 4,6 % лактозы, составит

$$3,5 \cdot 9 + 3 \cdot 4 + 4,6 \cdot 3,8 = 60,98 \approx 61 \text{ ккал.}$$

Следовательно, в нашем примере энергетическая ценность 100 г молока будет равна 61 ккал, а 1 кг — 610 ккал.

При необходимости пересчета в международные единицы пользуются переводным коэффициентом: 1 ккал = 4,184 кДж.

¹ См.: Химический состав пищевых продуктов / Под ред. И. М. Скурихина и М. И. Волгарева. 2-е изд. — М.: Агропромиздат, 1987. — Кн. I. — 224 с.

ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ К ГЛАВАМ 4 И 5

Практические занятия включают лабораторные работы по контролю органолептических, физико-химических (кислотность, плотность, температура замерзания) показателей молока, а также его натуральности (присутствие в молоке воды, соды, аммиака, пероксида водорода, формальдегида) и санитарно-гигиенических показателей (контроль примеси маститного молока).

Требования к органолептическим и физико-химическим показателям молока-сырья натурального коровьего (по ГОСТ Р 52054) даны в табл. 47 и 48.

Таблица 47

Требования к органолептическим показателям молока

Наименование показателей	Норма для молока сорта			
	высшего	первого	второго	несортového
Консистенция	Однородная жидкость без осадков и хлопьев			Наличие хлопьев белка, механических примесей
Вкус и запах	Чистый, без посторонних запахов и привкусов, не свойственных свежему натуральному молоку*			Слабовыраженный кормовой привкус и запах
Цвет	От белого до светло-кремового			Кремовый, от светло-серого до серого

* Для молока второго сорта допускается в зимне-весенний период слабовыраженный кормовой привкус и запах.

Требования к физико-химическим показателям молока

Наименование показателей	Норма для молока сорта		
	высшего	первого	второго
Кислотность, °Т*	От 16,0 до 18,0	От 16,0 до 18,0	От 16,0 до 20,99
Группа чистоты не ниже	I	I	II
Плотность, кг/м ³ , не менее*	1028,0	1027,0	1027,0
Температура замерзания, °С	Не выше -0,520		

* Молоко кислотностью 15 °Т или 21 °Т, плотностью 1026 кг/м³ принимается на основании контрольной (стойловой) пробы вторым сортом, если оно по органолептическим, физико-химическим и микробиологическим показателям соответствует требованиям настоящего стандарта. Срок действия результатов контрольной пробы не должен превышать 14 суток.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОРГАНОЛЕПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МОЛОКА

Оценка запаха и вкуса заготавливаемого молока — основных органолептических (сенсорных) свойств молока — определяет качество молочных продуктов.

Принцип метода. Метод заключается в органолептической оценке запаха и вкуса молока (пастеризованного в лабораторных условиях) по 5-балльной шкале. В спорных случаях дефекты вкуса и запаха молока сопоставляют со специально приготовленными эталонами (приложение 9).

Приборы. Баня водяная; термометр спиртовой; колбы или банки вместимостью 100 см³ с пришлифованными пробками; цилиндр мерный вместимостью 50–100 см³; стаканы химические вместимостью 50 см³; фольга алюминиевая.

Материалы для исследования и реактивы. Зашифрованные пробы исследуемого молока в количестве 20–30 см³ на каждого студента; пробы предварительно пастеризуют в кипящей водяной бане при температуре (73 ± 1) °С с выдержкой 30 с в колбах с пришлифованными пробками (между пробкой и горлом колбы прокладывают алюминиевую фольгу) и охлаждают до (37 ± 2) °С; контрольная проба молока высокого качества

без пороков запаха и вкуса; эталоны воспроизведения основных пороков запаха и вкуса молока (см. приложение 9).

Последовательность определения. Открывают колбы с пробами исследуемого молока и оценивают запах. Запах отдельных проб определяют многократным коротким вдыханием. Вкус оценивается после отмеривания цилиндром по 20 см³ каждой пробы молока в сухие стеклянные стаканы. Для этого берут глоток молока температурой около 20 °С, стараясь распределить его по всей поверхности ротовой полости, и держат его некоторое время. После каждой пробы молока следует прополоскать рот водой и между отдельными определениями делать небольшие перерывы.

Для повышения точности оценки исследуемые пробы сравнивают с контрольной пробой молока высокого качества без пороков запаха и вкуса (при необходимости также пользуются эталонами пороков). Запаху и вкусу молока присваивают соответствующий балл.

- 5..... Чистый, приятный, слегка сладковатый.
- 4..... Недостаточно выраженный, пустой.
- 3..... Слабые дефекты: кормовой, жлеwnый, окисленный, липолизный, нечистый.
- 2..... Сильные дефекты: кормовой, в том числе лука, чеснока, полыни и других трав, придающих молоку горький вкус; жлеwnый, липолизный, явный затхлый.
- 1..... Очень сильные дефекты: прогорклый, липолизный, плесневелый, гнилостный, запах и вкус нефтепродуктов, лекарственных, моющих, дезинфицирующих средств и других химикатов.

Результаты оценки запаха и вкуса отдельных проб молока каждый студент записывает в экспертный лист, где должен указать фамилию, номер пробы молока, его запах и вкус и оценку в баллах. Преподаватель сравнивает и проанализирует все полученные результаты.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОТНОСТИ МОЛОКА

Молоко по фенолфталеину показывает кислую реакцию и титруется щелочью. По количеству затраченной щелочи можно судить о величине титруемой кислотности молока. Титруемая кислотность не всегда может дать правильное представление о качестве заготавливаемого молока. Для этой цели определяют водородный показатель (рН) — концентрацию в молоке активных ионов водорода.

Определение титруемой кислотности

Титруемую кислотность молока в нашей стране выражают в градусах Тернера (°Т). Градусы Тернера показывают количество кубических сан-

тиметров 0,1 N раствора гидроксида натрия, необходимое для нейтрализации 100 см³ разбавленного в два раза водой молока.

Принцип метода. Определение кислотности заключается в нейтрализации (титровании) кислых солей, белков, свободных кислот и других кислых соединений молока раствором щелочи в присутствии индикатора фенолфталеина.

Приборы. Колбы конические вместимостью 150–200 см³; пипетки вместимостью 10 и 20 см³ (или автоматическая пипетка на 10 см³); бюретка на 20–50 см³; капельница для раствора фенолфталеина.

Материал для исследования и реактивы. Молоко сырое; 0,1 N раствор гидроксида натрия (приготовление и контроль раствора см. приложение 10); 1 %-ный спиртовой раствор фенолфталеина, эталон окраски (приложение 11).

Последовательность определения. В коническую колбу вместимостью 150–200 см³ отмеривают пипеткой 10 см³ молока, прибавляют 20 см³ дистиллированной воды и 3 капли фенолфталеина (рис. 75). Смесь тщательно перемешивают и титруют 0,1 N раствором гидроксида натрия (NaOH) до слабо-розового окрашивания, не исчезающего в течение 1 мин. Конец титрования устанавливают с помощью эталона окраски молока.

Титруемую кислотность молока в градусах Тернера подсчитывают, умножая на 10 объем щелочи, пошедший на нейтрализацию 10 см³ молока. Расхождение между параллельными определениями не должно быть выше 1 °Т.

В отдельных случаях допускается определять кислотность молока без добавления воды, при этом величину кислотности уменьшают на 2 °Т.

Титруемую кислотность можно определить с помощью потенциометрического анализатора, используя автоматическое титрование пробы щелочью до точки эквивалентности (рН 8,9).

Определение предельной кислотности

Предельная кислотность — это максимально допустимая кислотность, при которой молоко принимают от поставщиков или направляют на производство того или иного продукта.

Для определения предельной кислотности готовят рабочие растворы щелочи, соответствующие определенному градусу кислотности. В мерную колбу вместимостью 1 дм³ отмеривают требуемое количество 0,1 N раствора гидроксида натрия, прибавляют 5–10 см³ 1 %-ного спиртового раствора фенолфталеина и доводят объем дистиллированной водой до метки. Данные для приготовления рабочего раствора щелочи для определения предельной кислотности молока приведены ниже.

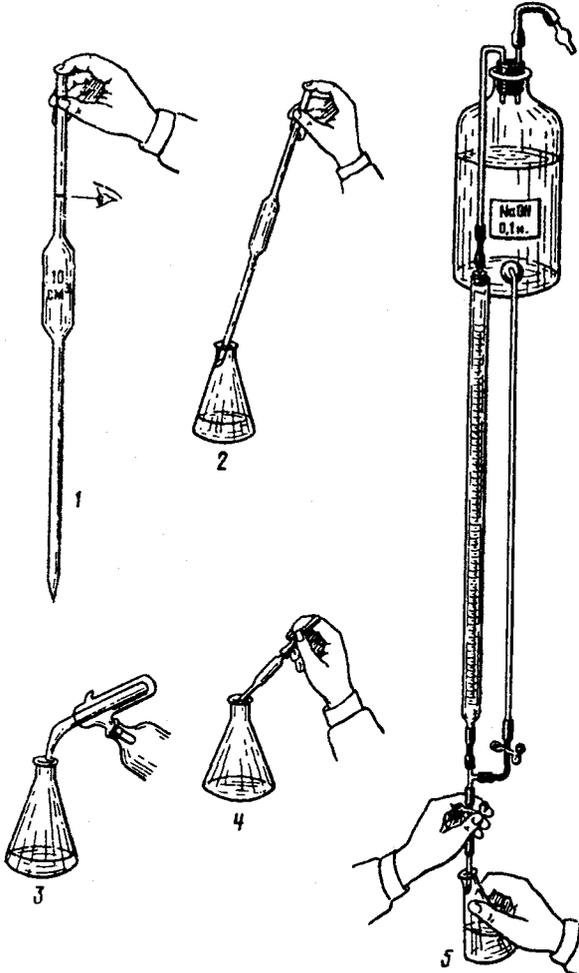


Рис. 75. Последовательность операций при определении кислотности молока:

1, 2 — отмеривание и внесение в колбу молока; 3 — добавление воды;
4 — внесение фенолфталеина; 5 — титрование 0,1 N раствором щелочи

Предельный градус кислотности, °Т	16	17	18	19	20	21	22
Необходимое количество 0,1 N раствора гидроксида натрия, см ³	80	85	90	95	100	105	110

В пробирки наливают по 10 см³ рабочего раствора гидроксида натрия, приготовленного для контроля определенного градуса кислотности. В каждую пробирку приливают по 5 см³ исследуемого молока, содержимое перемешивают, закрыв пробирку большим пальцем и перевертывая

ее несколько раз, затем наблюдают за окраской жидкости. Если содержимое пробирки обесцвечивается, кислотность исследуемого образца молока будет выше соответствующего данному рабочему раствору градуса. Если жидкость окрасится в ярко-розовый или слабо-розовый цвет — кислотность молока ниже или соответствует установленному градусу кислотности.

Определение водородного показателя (рН)

Для измерения водородного показателя применяют различные методы: приближенный метод — с помощью индикаторов — и более точный — потенциометрический метод с использованием специальных приборов (рН-метров, иономеров и др.). Для определения рН молока и молочных продуктов применяют рН-метры типов рН-222 и рН-202. Приборы первого типа предназначены для лабораторного контроля проб молока, второго — для измерения рН в резервуарах и трубопроводах. Для лабораторных работ можно использовать также рН-метры типов рН-121, рН-232, рН-340 и др.

Принцип метода. Определение рН молока заключается в измерении разности потенциалов между измерительным электродом и электродом сравнения, погруженными в пробу молока. В качестве измерительного или индикаторного электрода служит стеклянный электрод, в качестве электрода сравнения — хлорсеребряный.

При погружении стеклянного электрода в молоко между поверхностью его чувствительной части и исследуемым раствором происходит обмен ионами натрия и водорода. В результате обмена возникает электродный потенциал, пропорциональный рН раствора (молока). Этот потенциал измеряют с помощью электрода сравнения, потенциал которого постоянен и не зависит от рН раствора.

Приборы. рН-метр типа рН-222 (рис. 76); мерный цилиндр вместимостью 50 см³.

Материал для исследования и реактивы. Молоко; буферные растворы для проверки прибора с рН 6,88 и 4 (готовят из стандарт-титров).

Последовательность определения. рН-метр включают в сеть (индикаторная лампочка должна загореться),

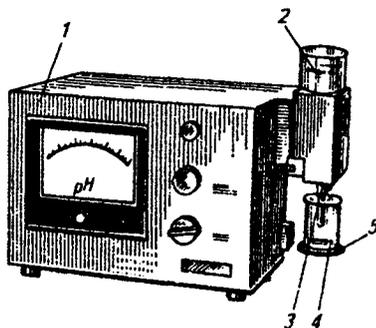


Рис. 76. Прибор типа рН-222:

- 1 — высоковольтный преобразователь;
- 2 — сосуд для раствора;
- 3 — погружной датчик (стеклянный и хлорсеребряный электроды);
- 4 — стаканчик для пробы;
- 5 — подвижной столик

Таблица 49

Соотношения между рН и титруемой кислотностью сырого молока

Титруемая кислотность, Т	Колебания рН	Среднее значение рН
16	6,75–6,72	6,73
17	6,71–6,67	6,69
18	6,66–6,61	6,64
19	6,60–6,55	6,58
20	6,54–6,49	6,52
21	6,48–6,44	6,46
22	6,43–6,39	6,41

стаканчик и электроды промывают дистиллированной водой. В стаканчик наливают 40 см³ молока и погружают в него электроды прибора. Температурный компенсатор устанавливают на температуру молока. После того как стрелка остановится, считывают показания по шкале прибора.

Для перевода величины рН в градусы титруемой кислотности пользуются табл. 49.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ МОЛОКА

Плотность жидкостей определяют, пользуясь ареометрами, пикнометрами, специальными весами или другими методами. Плотность молока по ГОСТ 3625–84 проверяют с помощью молочного ареометра. Применяют два типа ареометров: АМТ с термометром и ценой деления 1,0 кг/м³ и АМ без термометра с ценой деления 0,5 кг/м³ (рис. 77). Более точное определение плотности молока обеспечивают ультразвуковые анализаторы — «Лактан» и «Клевер-1М», а также ИК-анализаторы.

Принцип метода. Определение плотности жидкостей (молока) с помощью ареометра основано на законе Архимеда. При этом степень погружения

прогревают в течение 10–15 мин и проверяют показания по стандартным буферным растворам: для шкалы рН от 6 до 7 — по буферному раствору с рН 6,88, а в диапазоне рН от 4 до 6 — по раствору с рН 4. Если рН исследуемых растворов меняется в небольших пределах, то достаточно проверки прибора по одному стандартному буферному раствору. В случае если ошибка измерения превышает 0,05 рН, прибор настраивают регулятором.

После проверки показаний прибора по буферному раствору

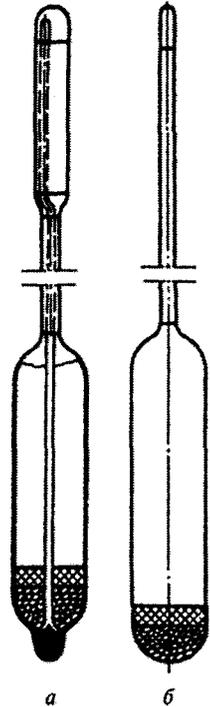


Рис. 77. Ареометры для молока типов АМТ (а) и АМ (б)

ареометра зависит от плотности жидкости: чем она ниже, тем глубже в жидкость погружается ареометр.

Приборы. Ареометр типа АМТ (или типа АМ); цилиндр, соответствующий размеру ареометра.

Материалы для исследования и реактивы. Пробы сырого молока, отобранные не ранее чем через 2 ч после доения. Молоко с отстоявшимся слоем сливок, а также консервированное следует предварительно нагреть до температуры $(30-40)^\circ\text{C}$, перемешать и охладить до $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$. В арбитражных случаях пробу молока нагревают до 40°C , выдерживают при этой температуре в течение 5 мин, затем охлаждают до температуры $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$.

Последовательность определения. Пробу молока с температурой $15-25^\circ\text{C}$ тщательно перемешивают и осторожно наливают в цилиндр, заполняя $\frac{3}{4}$ его объема. Во избежание образования пены цилиндр слегка наклоняют и молоко приливают по стенке (рис. 78). Чистый и сухой ареометр осторожно погружают в молоко и оставляют свободно плавать в нем (расстояние между стенками цилиндра и корпусом ареометра должно быть не менее 0,5 см).

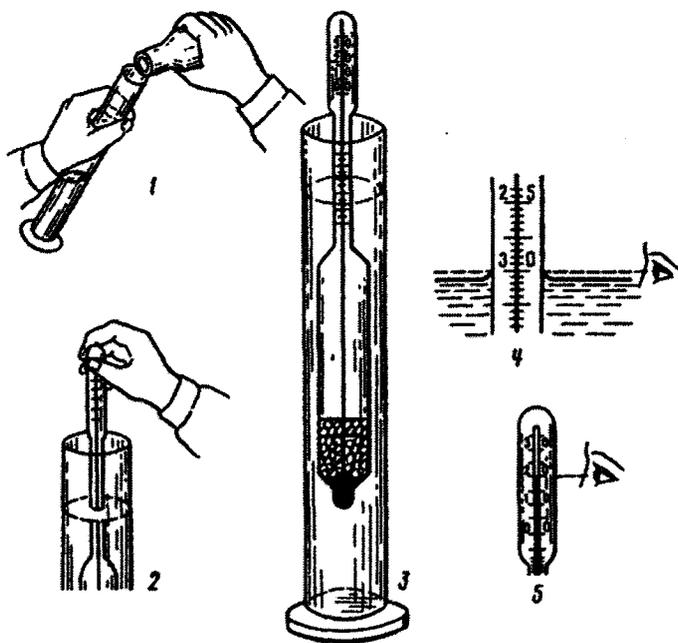


Рис. 78. Последовательность операций при определении плотности молока:

1 — наполнение цилиндра молоком; 2 — погружение ареометра в молоко; 3 — цилиндр с погруженным в молоко ареометром; 4 — отсчет показаний плотности молока; 5 — отсчет температуры молока

Показания плотности снимают с точностью до половины деления через 1 мин после остановки ареометра по верхнему краю мениска (край поверхности молока должен располагаться на уровне глаз). После этого определяют температуру молока. Если температура отклоняется от 20 °С, в показания плотности вводят поправку: на каждый градус выше 20 °С прибавляют 0,2 кг/м³, а на каждый градус ниже 20 °С вычитают аналогичную поправку. Можно пользоваться табл. 50, в которой плотность молока выражена в градусах ареометра (°А). Градусы ареометра находят путем вычитания 1000 из показаний, выраженных в единицах плотности. Например, плотность молока, равная 1029 кг/м³, в градусах ареометра составит 1029 – 1000 = 29 °А.

Таблица 50

Таблица пересчета плотности молока

Показание ареометра, °А	Плотность, приведенная к температуре 20 °С (в °А), при температуре молока, °С										
	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
25,0	24,0	24,2	24,4	24,6	24,8	25,0	25,2	25,4	25,6	25,8	26,0
25,5	24,5	24,7	24,9	25,1	25,3	25,5	25,7	25,9	26,1	26,3	26,5
26,0	25,0	25,2	25,4	25,6	25,8	26,0	26,2	26,4	26,6	26,8	27,0
26,5	25,4	25,6	25,8	26,0	26,3	26,5	26,7	26,9	27,1	27,3	27,5
27,0	25,9	26,1	26,3	26,5	26,8	27,0	27,2	27,5	27,7	27,9	28,1
27,5	26,3	26,6	26,8	27,0	27,3	27,5	27,7	28,0	28,2	28,4	28,6
28,0	26,5	27,0	27,3	27,5	27,8	28,0	28,2	28,5	28,7	29,0	29,2
28,5	27,3	27,5	27,8	28,0	28,3	28,5	28,7	29,0	29,2	29,5	29,7
29,0	27,8	28,0	28,3	28,5	28,8	29,0	29,2	29,5	29,7	30,0	30,2
29,5	28,5	28,5	28,8	29,0	29,3	29,5	29,7	30,0	30,2	30,5	30,7
30,0	28,8	29,0	29,3	29,5	29,8	30,0	30,2	30,5	30,7	31,0	31,2
30,5	29,3	29,5	29,8	30,0	30,3	30,5	30,7	31,0	31,2	31,5	31,7
31,0	29,8	30,1	30,3	30,5	30,8	31,0	31,2	31,5	31,7	32,0	32,2
31,5	30,2	30,5	30,7	31,0	31,3	31,5	31,7	32,0	32,3	32,5	32,7
32,0	30,7	31,0	31,2	31,5	31,8	32,0	32,3	32,5	32,8	33,0	33,3
32,5	31,2	31,5	31,7	32,0	32,3	32,5	32,8	33,0	33,3	33,5	33,7
33,0	31,7	32,0	32,2	32,5	32,8	33,0	33,3	33,5	33,8	34,1	34,3
33,5	32,2	32,5	32,7	33,0	33,3	33,5	33,8	33,9	34,3	34,6	34,7

КОНТРОЛЬ НАТУРАЛЬНОСТИ МОЛОКА

При контроле натуральности молока или при установлении характера и степени его фальсификации определяют количество добавленной

к молоку воды, а также наличие в нем нейтрализующих (соды, аммиака) и консервирующих (пероксида водорода, формальдегида) веществ.

Определение в молоке воды

При добавлении в молоко воды понижаются плотность, содержание сухого вещества, СОМО и повышается его температура замерзания.

Для приблизительного определения количества воды, добавленной к молоку, применяют расчетный метод с использованием показателей плотности молока или массовой доли СОМО. Например, фальсификацию молока водой по изменению плотности можно рассчитать, пользуясь формулой

$$B = \frac{(D - D_1)}{D} \cdot 100,$$

где B — количество добавленной в молоко воды, %; D — плотность натурального молока при 20 °С, °А; D_1 — плотность исследуемого молока при 20 °С, °А.

Более точно установить в молоке наличие воды можно с помощью определения его точки замерзания с применением термисторного метода (ГОСТ 30562-97).

Термисторный метод состоит в том, что пробу молока в пробирке (рис. 79), в которую введен термистор (стеклянный зонд с шариком) охлаждают в специальной ванне до заданной температуры, затем механической вибрацией вызывают кристаллизацию воды, входящей в состав молока, после чего его температуру быстро повышают до первого «плато» на кривой температуры замерзания т. е. температуры, которая остается постоянной не менее 20 с и которая соответствует точке замерзания данной пробы молока.

Для определения температуры замерзания выпущены приборы — криоскопы — например, криоскоп, данный на рис. 80 и другие.

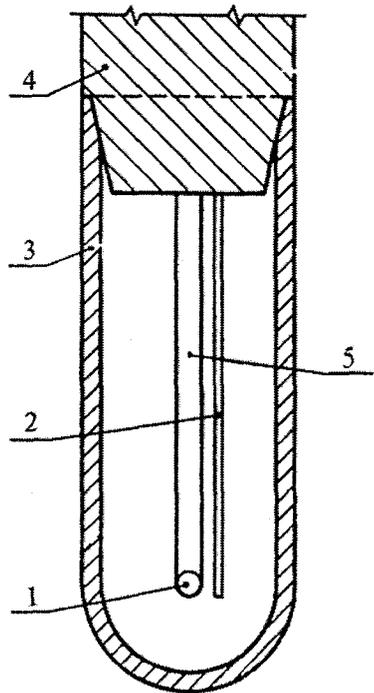


Рис. 79. Термисторный криоскоп:
1 — шарик термистора; 2 — проволока для помешивания; 3 — пробирка для пробы; 4 — оправка; 5 — стеклянный зонд

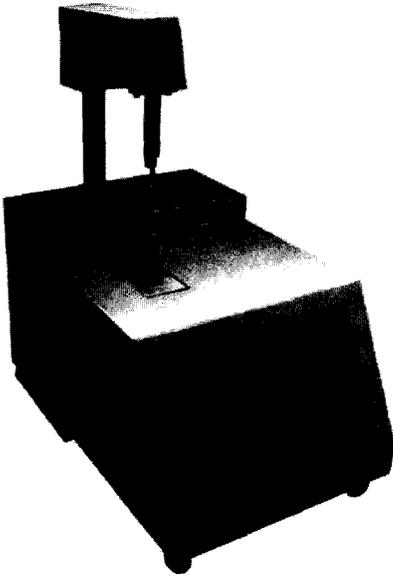


Рис. 80. Криоскоп
CryoSmart 1

Определение в молоке нейтрализующих и консервирующих веществ

Для обнаружения нейтрализующих и консервирующих веществ (сода, аммиака, пероксида водорода и формальдегида) применяются соответствующие разработанные методы, утвержденные стандартами.

Принцип метода. В основе методов определения лежат специфические реакции, позволяющие обнаружить присутствие нейтрализующих и консервирующих веществ по изменению цвета соответствующих реактивов, добавленных к молоку или молочной сыворотке.

Наличие соды и аммиака в молоке можно контролировать с помощью ионометрического метода по концентрации ионов натрия и аммония.

Приборы. Водяная баня; цилиндр вместимостью 25 см³; пипетки вместимостью 1, 2 и 5 см³; стаканы или колбы вместимостью 50 см³.

Материалы для исследования и реактивы. Контрольная проба с натуральным сырым молоком, опытные пробы, содержащие нейтрализующие и консервирующие вещества; 0,04 %-ный спиртовой раствор индикатора бромтимолового синего (см. приложение 3), реактив Несслера (раствор ртути-йодида калия); 10 %-ный раствор уксусной кислоты; раствор серной кислоты (одну объемную часть серной кислоты плотностью 1830–1835 кг/м³ смешивают с тремя частями дистиллированной воды); крахмальный раствор йодида калия (приложение 12); раствор кислот (к 100 см³ серной кислоты плотностью 1820–1825 кг/м³ прибавляют одну каплю концентрированной азотной кислоты плотностью 1300 кг/м³).

Последовательность определения. *Наличие соды.* Присутствие в молоке соды по ГОСТ 24065 определяют по изменению окраски индикатора бромтимолового синего, добавленного к молоку. Чувствительность метода составляет 0,05 % соды. Для определения соды в молоке также используют розоловую кислоту.

В сухую или ополоснутую дистиллированной водой пробирку наливают 5 см³ исследуемого молока (опытная проба) и осторожно по стенке добавляют 7–8 капель раствора бромтимолового синего. Через 10 мин наблюдают за окраской кольца на границе слоев. Желтая окраска кольца свидетельствует об отсутствии в молоке соды, зеленая окраска различных оттенков (желто-зеленая, светло-зеленая, темно-зеленая или сине-зеленая) — о наличии ее следов или значительного количества.

Наличие аммиака. Определяют по изменению цвета выделенной молочной сыворотки при ее взаимодействии с реактивом Несслера (ГОСТ 24066). Метод качественный, имеет порог обнаружения 6–9 мг % аммиака. Для количественного измерения ионов аммиака компанией «Луч» (совместно с ВНИМИ) разработан переносной иономер-анализатор. Содержание NH₄OH более 9 мг % свидетельствует о сильной фальсификации сырого молока (или его высокой бактериальной обсемененности).

В стакан или колбу на 50 см³ отмеривают цилиндром около 20 см³ исследуемого молока (одновременно ставят контрольный опыт) и нагревают на водяной бане до 35–45 °С. В подогретое молоко для осаждения казеина вносят 1 см³ 10 %-ного раствора уксусной кислоты и выдерживают пробу при этой температуре в течение 10 мин. Из отстоявшегося слоя сыворотки пипеткой с ватой на конце отбирают 2 см³ и переносят в пробирку, куда добавляют 1 см³ реактива Несслера. Содержимое пробирки тщательно перемешивают и наблюдают за окраской. В случае отсутствия аммиака смесь окрашивается в лимонно-желтый цвет, а при его наличии — в желто-оранжевый или интенсивно-оранжевый.

Наличие пероксида водорода. Определение основано на взаимодействии пероксида водорода с йодидом калия, в результате которого выделяется йод, дающий с крахмалом синее окрашивание (ГОСТ 24067).

В пробирку отмеривают 1 см³ исследуемого молока, добавляют две капли приготовленного раствора серной кислоты и 0,2 см³ (около 10 капель) крахмального раствора йодида калия. Через 10 мин наблюдают за окраской раствора. Появление синего окрашивания свидетельствует о присутствии в молоке пероксида водорода.

Наличие формальдегида. Присутствие в молоке формальдегида устанавливают по окраске кольца, образующегося после добавления молока к смеси серной и азотной кислот.

В пробирку наливают 2–3 см³ смеси кислот и осторожно по стенке наклоненной пробирки приливают такое же количество исследуемого молока. При наличии в молоке формальдегида на границе соприкосновения двух жидкостей появляется кольцо фиолетового или темно-синего цвета, при его отсутствии кольцо имеет желтую или желто-бурую окраску.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ В МОЛОКЕ НАЛИЧИЯ АНТИБИОТИКОВ

Наличие в молоке левомицетина, пенициллина, тетрациклина и других антибиотиков определяют с помощью приборов «СНАП», «Бета-Стар» и др.

Прибор «СНАП» (рис. 81) позволяет обнаружить в молоке наличие пенициллина за 7–10 мин, прибор «Бета-Стар» (рис. 82) — в течение 5 мин.



Рис. 81. Прибор «СНАП»



Рис. 82. Прибор «Бета-Стар»

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСИ МАСТИТНОГО МОЛОКА ПО ЧИСЛУ СОМАТИЧЕСКИХ КЛЕТОК

Для контроля примеси маститного молока в сборном применяют различные методы, основанные на определении количества в молоке соматических клеток (лейкоцитов и др.), его физико-химических свойств и др. Чаще используют методы определения в молоке числа соматических клеток¹ — косвенным путем или методом их прямого подсчета.

При косвенном методе подсчета соматических клеток применяют специальные препараты — «Мастоприм», «Мастидин» и др.

Принцип метода. Метод основан на взаимодействии препарата «Мастоприм» с соматическими клетками исследуемого молока, в результате которого меняется его консистенция (вязкость).

Приборы. Молочно-контрольные пластинки ПМК-1 (рис. 83); пипетки вместимостью 1 см³; секундомер; деревянная или пластмассовая палочка.

¹ По ГОСТ 52054 содержание соматических клеток в молоко-сырье должно составлять 500–1000 тыс./см³, молоке для производства сыров — не более 200 тыс./см³.

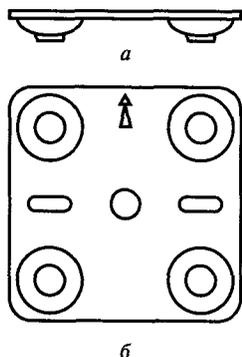


Рис. 83. Молочно-контрольная
пластинка ПМК-1:
а — вид сбоку; б — вид сверху



Рис. 84. Внешний вид
автоматического анализатора
соматических клеток «Соматос»

К недостаткам метода можно отнести субъективное определение характера консистенции смеси молока с препаратом «Мастоприм», особенно при наличии в молоке небольшого количества соматических клеток.

Более совершенный автоматический (вискозиметрический) анализатор соматических клеток «Соматос», представленный на рис. 84, состоит из узла подготовки и автоматического перемешивания пробы, капилляра с электромагнитным клапаном, электронного блока управления. Цифровой индикатор прибора фиксирует условную вязкость и число соматических клеток. Диапазон измерения количества соматических клеток составляет 90–1500 тыс./см³.

В Дании для подсчета соматических клеток используется анализатор SCC-100, основанный на работе флуоресцентного микроскопа. Анализ не требует подготовки образца и длится около минуты.

К физико-химическим методам контроля количества соматических клеток можно отнести измерение электропроводности молока, а также концентрации ионов хлора (ионометрическим методом). Авторами разработана шкала пересчета электропроводности и содержания хлора на количество соматических клеток

ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ К ГЛАВЕ 6

В данном подразделе предусмотрены работы по контролю эффективности пастеризации и гомогенизации молока.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПАСТЕРИЗАЦИИ МОЛОКА

Для контроля эффективности пастеризации¹ молока (и сливок) главным образом применяют методы, основанные на определении в молоке щелочной фосфатазы и пероксидазы.

Щелочная фосфатаза теряет свою активность (инактивируется) при температуре молока не ниже 63 °С с выдержкой 30 мин. Эффективность пастеризации молока устанавливают по реакции фосфатазы с 4-аминоантипирином (ГОСТ 3623).

Принцип метода. Метод основан на гидролизе динатриевой соли фенолфосфорной кислоты фосфатазой, содержащейся в сыром молоке. Выделившийся при гидролизе фенол образует с индикатором 4-аминоантипирином окрашенный в розовый цвет комплекс. Для прекращения действия фосфатазы и осаждения белков применяют цинк-медный осадитель.

Приборы. Штатив с пробирками; пипетка вместимостью 2 см³; пипетки градуированные вместимостью 5 см³; водяная баня или термостат с температурой 40–45 °С.

Материалы для исследования и реактивы. Молоко сырое, пастеризованное и кипяченое; смесь динатрийфенолфосфата с 4-аминоантипирином (раствор субстрата) (приложение 14); осадитель системы цинк-медь (приложение 15).

¹Эффективность пастеризации считают достаточной, если объем остаточной микрофлоры составляет не более 0,01 % от объема первоначальной.

Последовательность определения. В пробирки вносят по 3 см³ исследуемого (сырого и пастеризованного) молока, добавляют по 2 см³ раствора субстрата, содержимое пробирок перемешивают и ставят в водяную баню (или термостат) с температурой 40–45 °С на 30 мин. После этого пробирки вынимают из водяной бани, добавляют по 5 см³ осадителя системы цинк–медь, содержимое тщательно перемешивают и снова ставят в водяную баню (в термостат) на 10 мин. Вынув пробирки из бани, определяют окраску раствора над осадком белка, используя в качестве контроля пробу с кипяченым молоком. При наличии фосфатазы (сырое молоко) раствор окрасится в темно-красный или розовый цвет, при его отсутствии (кипяченое и пастеризованное молоко) раствор будет бесцветным.

Контроль эффективности пастеризации сливок и кисломолочных напитков ведут аналогично контролю пастеризации молока.

При контроле эффективности пастеризации молока по определению фосфатазы можно использовать вместо динатриевой соли фенолфосфата и 4-аминоантипирина фенолфталеинфосфат натрия. Метод основан на гидролизе фенолфталеинфосфата натрия фосфатазой с освобождением фенолфталеина, который в щелочной среде дает розовое окрашивание.

Для контроля высокотемпературной пастеризации молока используют метод определения фермента пероксидазы, который инактивируется при температуре выше 80 °С. Метод основан на разложении пероксида водорода ферментом с выделением кислорода. Освобождающийся активный кислород окисляет йодид калия до йода, окрашивающего крахмальный раствор в синий цвет (или парафенилендиамин до соединений синего цвета).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ГОМОГЕНИЗАЦИИ МОЛОКА (УПРОЩЕННЫЙ МЕТОД)¹

Эффективность гомогенизации молока контролируют методами отстаивания жира и центрифугирования.

Метод отстаивания жира

Это относительно простой, но менее точный метод по сравнению с методом центрифугирования.

Принцип метода. Эффективность гомогенизации определяют по разнице между содержанием жира в верхнем и нижнем слоях молока после его соответствующего отстаивания (выдерживания) в сосуде.

¹ Более сложный метод, который сводится к контролю стабильности жировой эмульсии и эффективности диспергирования жира, см. в книге Г. Н. Крусь и др. «Методы исследования молока и молочных продуктов».

Приборы. Сосуд для отстаивания молока; другие приборы те же, что и для определения в молоке массовой доли жира по ГОСТ 5867.

Материал для исследования и реактивы. Молоко гомогенизированное; реактивы те же, что и для определения массовой доли жира.

Последовательность определения. Пробу гомогенизированного молока в количестве 250 см³ наливают в бутылку, мерный цилиндр или другой сосуд и выдерживают при 10 °С в течение 48 ч. Затем отбирают верхний слой молока (около 100 см³) и определяют в нем кислотным методом массовую долю жира. В нижнем слое молока также контролируют содержание жира.

Разницу в содержании жира в двух слоях молока, показывающую степень отстаивания жира (%), рассчитывают по формуле

$$x = \frac{Ж_1 - Ж_2}{Ж_1} \cdot 100,$$

где $Ж_1$ — массовая доля жира в верхнем слое молока, %; $Ж_2$ — массовая доля жира в нижнем слое молока, %.

Чем больше степень отстаивания жира, тем ниже эффективность гомогенизации молока. Ее величина не должна превышать 10 %.

Метод центрифугирования

Для проведения метода необходима специальная пипетка (рис. 85).

Принцип метода. Метод основан на определении в гомогенизированном молоке содержания мелких (размером менее 2 мкм) жировых шариков после его центрифугирования в специальной пипетке.

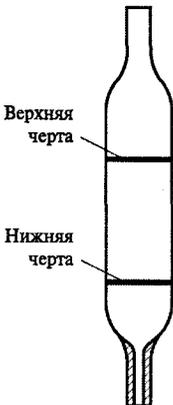


Рис. 85. Пипетка для определения степени гомогенизации молока

Приборы. Специальная пипетка для контроля эффективности (степени) гомогенизации молока (ТУ 493-05-73); пробки резиновые № 20 с углублением для закрывания нижнего конца пипетки; другие приборы те же, что и для определения в молоке массовой доли жира.

Материал для исследования и реактивы. Молоко гомогенизированное; реактивы те же, что и для определения массовой доли жира.

Последовательность определения. Специальную пипетку через нижний капиллярный конец заполняют исследуемым гомогенизированным молоком до верхней черты. Верхний конец пипетки закрывают пальцем, а на нижний конец надевают резиновую пробку с углублением. Заполненные молоком пипетки вставляют

симметрично в патроны центрифуги для определения массовой доли жира (пробками к периферии) и центрифугируют в течение 30 мин. После центрифугирования пипетки вынимают из центрифуги и ставят в штатив (пробками вниз). В верхней части пипетки собирается молоко с жировыми шариками размером 2 мкм и более, а в нижней — с мелкими шариками размером менее 2 мкм. Для определения степени гомогенизации необходимо отобрать молоко из нижней части пипетки. Для этого пальцем закрывают верхнее отверстие пипетки, снимают резиновую пробку с нижнего конца и осторожно сливают молоко в стакан от верхней до нижней черты на пипетке. Затем контролируют массовую долю жира в этой части молока.

Содержание в молоке мелких жировых шариков, характеризующее степень гомогенизации (%), рассчитывают по формуле

$$x = \frac{Ж_1}{Ж} \cdot 100,$$

где $Ж_1$ — массовая доля жира в молоке, слитом из нижней части пипетки, %; $Ж$ — массовая доля жира в гомогенизированном молоке до центрифугирования, %.

Данные табл. 51 показывают, что чем больше в гомогенизированном молоке мелких жировых шариков (чем выше массовая доля жира в молоке из нижней части пипетки), тем выше степень (эффективность) гомогенизации молока.

Таблица 51

Зависимость степени гомогенизации молока от массовой доли жира в молоке в нижней части пипетки

Степень гомогенизации, %	Массовая доля жира в молоке (%) в нижней части пипетки при массовой доле жира в исходном молоке, %			
	3,1–3,2	3,3–3,4	3,5–3,6	3,70–3,85
39–47	1,43	1,58	1,57	1,62
58–67	2,11	2,15	2,17	2,17
70–77	2,43	2,47	2,60	2,65
77–80	2,61	2,53	2,72	2,83
80–85	2,70	2,74	2,90	2,96
86–88	2,76	2,96	3,02	3,21

ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ К ГЛАВЕ 7

В раздел включены лабораторные работы, посвященные контролю кисломолочных напитков, сметаны, творога и мороженого — определению в них массовой доли жира (в твороге дополнительно — массовой доли влаги), кислотности, а также вязкости и эффективности пастеризации сырья при производстве творога и сметаны.

ОТБОР ПРОБ КИСЛОМОЛОЧНЫХ ПРОДУКТОВ И МОРОЖЕНОГО И ПОДГОТОВКА ИХ К АНАЛИЗУ

Средние пробы отдельных продуктов отбирают в соответствии с действующим ГОСТ. Для определения физико-химических показателей из средней пробы выделяют средний образец, который нагревают до температуры $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ и тщательно перемешивают.

Кисломолочные напитки взбалтывают, многократно перевертывая бутылку, простоквашу и сметану перемешивают шпателем или ложкой. Творог растирают до однородной консистенции в ступке. Мороженое расплавляют при комнатной температуре до сметанообразной консистенции.

При наличии в продукте отстоявшегося слоя жира или густой консистенции (сметана) пробу нагревают на водяной бане до $30\text{--}40^\circ\text{C}$, перемешивают и охлаждают до температуры $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$. Брикет замороженного творога целиком помещают в банку, оставляют при комнатной температуре до полного оттаивания, затем из разных мест брикета отбирают среднюю пробу, которую растирают в ступке.

Кроме того, кефир перед анализом выливают в химический стакан, ставят на водяную баню с температурой $(30\text{--}35)^\circ\text{C}$, выдерживают в течение 10 мин при осторожном перемешивании для удаления углекислого газа, затем охлаждают до температуры $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ В КИСЛОМОЛОЧНЫХ ПРОДУКТАХ И МОРОЖЕНОМ МАССОВОЙ ДОЛИ ЖИРА

Массовую долю жира в исследуемых продуктах определяют так же, как и в молоке, в соответствии с требованиями ГОСТ 5867.

Приборы. Кроме приборов, применяемых для определения массовой доли жира в молоке, необходимы весы лабораторные рычажные 4-го класса точности или специальные весы с подвесками для жирометров; жирометр для сливок с пределом измерения от 0 до 40 % и ценой деления 0,5 %; пипетка вместимостью 5 см³; мерный цилиндр на 25 см³.

Материалы для исследования и реактивы. Кефир или простокваша, сметана, творог, мороженое молочное и сливочное; реактивы те же, что и для контроля массовой доли жира в молоке, кроме того, требуется серная кислота плотностью 1800–1810 кг/м³ и 1500–1550 кг/м³ (разведение серной кислоты см. приложение 1) и дистиллированная вода.

Последовательность определения. При исследовании перечисленных продуктов процедура аналогична исследованию молока, за исключением следующего. Для некоторых продуктов вместо жирометра для молока необходим жирометр для сливок, вместо серной кислоты плотностью 1810–1820 кг/м³ — кислота меньшей плотности и трех- или четырехкратное центрифугирование вместо однократного.

Кроме того, все продукты, в отличие от молока, отмериваемого пипеткой, отвешивают на теххимических весах.

Кисломолочные напитки. В чистый жирометр для молока отвешивают 11 г продукта, приливают 10 см³ серной кислоты (плотностью 1810–1820 кг/м³) и 1 см³ изоамилового спирта. Далее определение проводят так же, как при контроле массовой доли жира в молоке.

При определении массовой доли жира в продуктах, приготовленных из гомогенизированного молока, применяют трехкратное центрифугирование и нагревание жирометра между каждым центрифугированием на водяной бане при температуре $(65 \pm 2)^\circ\text{C}$ в течение 5 мин.

Сметана. В чистый жирометр для сливок отвешивают 5 г сметаны, к ней добавляют сначала пипеткой 5 см³ дистиллированной воды, затем по стенке слегка наклоненного жирометра — 10 см³ серной кислоты плотностью 1810–1820 кг/м³ и 1 см³ изоамилового спирта. Далее определение ведут так же, как и при анализе молока.

Сметану в жирометр вносят осторожно, стараясь не смочить горлышко. Для этого используют пипетку с отбитым концом или небольшой лист пергамента, свернутый в виде конуса. В конус шпателем помещают около 15 г сметаны, затем обрезают конец конуса и через него выдавливают необходимое количество сметаны в жирометр.

Перед центрифугированием жиромер нагревают на водяной бане, часто встряхивая содержимое до полного растворения белков.

При контроле сметаны, приготовленной из гомогенизированных сливок, проводят трехкратное центрифугирование с нагреванием жиромера на водяной бане.

Показание жиромера соответствует массовой доле жира в сметане в процентах. Отсчет показаний жиромера для сливок выполняют с точностью до одного деления.

Творог. Массовую долю жира в продуктах определяют так же, как и в сметане. При контроле сладких творожных изделий применяют серную кислоту плотностью 1800–1810 кг/м³.

Мороженое. Для определения массовой доли жира в молочном мороженом в жиромер для молока отвешивают 5 г расплавленного мороженого, приливают (с помощью цилиндра) около 16 см³ серной кислоты плотностью 1500–1550 кг/м³ так, чтобы уровень жидкости был на 4–6 мм ниже основания горлышка жиромера, и 1 см³ изоамилового спирта. Жиромер закрывают пробкой, встряхивают и перемешивают смесь, перевертывая жиромер 3–5 раз. Затем его ставят пробкой вверх в водяную баню с температурой $(65 \pm 2)^\circ\text{C}$. Через 15 мин после полного растворения белков содержание жиромера четырехкратно центрифугируют в течение 5 мин с подогреванием на водяной бане при $(65 \pm 2)^\circ\text{C}$ по 5 мин после каждого центрифугирования и перед отсчетом показаний.

Показание жиромера, умноженное на 2,2, соответствует массовой доле жира в мороженом в процентах.

Для определения массовой доли жира в сливочном мороженом в жиромер для сливок отвешивают 5 г мороженого, приливают около 16 см³ серной кислоты (плотностью 1500–1550 кг/м³) и 1 см³ изоамилового спирта. Далее определение ведут так же, как и при анализе молочного мороженого. Показание жиромера соответствует массовой доле жира в мороженом в процентах.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОТНОСТИ КИСЛОМОЛОЧНЫХ ПРОДУКТОВ И МОРОЖЕНОГО

Методы определения кислотности исследуемых продуктов аналогичны методам контроля кислотности молока и соответствуют требованиям ГОСТ 3624.

Приборы. Те же, что и при определении кислотности молока, кроме того, весы лабораторные рычажные 4-го класса точности, химические

стаканы вместимостью 100–150 см³, фарфоровая ступка вместимостью 150–200 см³, мерные цилиндры на 50 и 100 см³, стеклянная палочка.

Материалы для исследования и реактивы. Кефир или простокваша, сметана, творог, мороженое (неокрашенное и окрашенное); реактивы те же, что и при анализе молока.

Последовательность определения. Ход анализа при определении кислотности продуктов в основном аналогичен анализу молока. Отличие заключается в отборе проб большинства продуктов (за исключением кисломолочных напитков) путем отвешивания на весах и в проведении соответствующей подготовки к исследованию. Так, кефир предварительно выдерживают на водяной бане для удаления углекислого газа, а творог растирают с водой в ступке, в которой титруют полученную смесь раствором гидроксида натрия.

Кисломолочные напитки. При контроле титруемой кислотности в коническую колбу вместимостью 150–200 см³ вносят 20 см³ воды, прибавляют пипеткой 10 см³ продукта. Пипетку промывают этой смесью, вымывая остатки продукта. Далее определение проводят так же, как и в молоке.

Водородный показатель (рН) продуктов определяют на тех же приборах и в том же порядке, что и кислотность молока. Для перевода рН продуктов (кефира, простокваши) в градусы титруемой кислотности можно пользоваться табл. 52.

Сметана. В стакан вместимостью 100–150 см³ отвешивают 5 г сметаны. Продукт тщательно перемешивают стеклянной палочкой, постепенно прибавляя 30–40 см³ воды. Затем вносят три капли 1%-ного раствора фенолфталеина и титруют 0,1 N раствором гидроксида натрия до слабо-розового окрашивания, не исчезающего в течение 1 мин.

Титруемая кислотность сметаны (°Т) равна объему щелочи, пошедшему на нейтрализацию 5 г продукта, умноженному на 20.

Таблица 52

Усредненные соотношения между рН и титруемой кислотностью кисломолочных напитков

Титруемая кислотность, °Т	Значение рН	
	кефира	простокваши
50	5,35	5,30
55	5,25	5,15
60	5,14	5,00
65	5,04	4,86
70	4,94	4,73
75	4,85	4,60
80	4,76	4,47
85	4,68	4,37
85	4,60	4,28
90	4,54	4,21
95	4,48	4,14
100	4,42	4,08
110	4,36	4,02
115	4,31	3,98
120	4,26	3,94
125	—	3,91
130	—	3,88

Творог. В фарфоровую ступку вместимостью 150–200 см³ вносят навеску творога в 5 г, тщательно растирают и перемешивают продукт пестиком, прибавляя небольшими порциями 50 см³ воды, нагретой до 35–40 °С. Далее вносят три капли раствора фенолфталеина и титруют раствором гидроксида натрия так же, как и при контроле кислотности сметаны. Аналогичным образом подсчитывают и титруемую кислотность творога, умножая объем израсходованной щелочи на 20.

Мороженое. В коническую колбу вместимостью 150–200 см³ отвешивают 5 г мороженого и добавляют при анализе неокрашенного мороженого 30 см³ воды, а при контроле окрашенного — 80 см³. Затем смесь тщательно перемешивают, добавляют три капли раствора фенолфталеина и титруют 0,1 N раствором гидроксида натрия до появления слабо-розового окрашивания, не исчезающего в течение 1 мин.

Для определения конца титрования окрашенного мороженого колбу с титруемой смесью помещают на белый лист бумаги и для сравнения ставят рядом колбу с 5 г исследуемого мороженого и 80 см³ воды.

Титруемую кислотность мороженого подсчитывают, умножая на 20 объем раствора гидроксида натрия, пошедший на нейтрализацию 5 г продукта.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЯЗКОСТИ КЕФИРА

Вязкость жидкости (кефира) можно определить различными методами — по измерению времени истечения определенного объема жидкости через капилляр, скорости свободного падения в продукте шарика известной массы и т. д. Для определения вязкости жидкостей имеются специальные приборы — вискозиметры (капиллярные, с падающим шариком, ротационные, ультразвуковые и др.). В молочной промышленности получили распространение капиллярные вискозиметры. Простейшим аналогом капиллярного вискозиметра может служить пипетка, имеющая определенную объем и размер выходного отверстия.

Определение с помощью пипетки просто и доступно. Этот метод применяют для контроля вязкости сгустка при производстве кефира резервуарным способом.

Принцип метода. Вязкость сгустка (продукта) определяют по времени его истечения при 20 °С из специальной пипетки вместимостью 100 см³. Обычно продолжительность истечения кефира в конце сквашивания молока перед перемешиванием сгустка составляет не менее 20 с.

Приборы. Пипетка вместимостью 100 см³ с диаметром выходного отверстия 5 мм; колба или стакан вместимостью 150–200 см³; секундомер.

Материалы для исследования и реактивы. Кефир различной консистенции.

Последовательность определения. Пипеткой отмеривают 100 см³ кефира, вводят ее в колбу или стакан, снимают с верхнего отверстия указательный палец, включают секундомер и дают продукту вытечь. Отмечают продолжительность истечения продукта из пипетки.

Кефир хорошей консистенции вытекает из пипетки не менее чем за 30 с, удовлетворительной консистенции — 20 с.

Для более точного определения вязкости кефира и других кисломолочных напитков рекомендован вискозиметр ВЗ-246, прибор ВКН.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ В ТВОРОГЕ МАССОВОЙ ДОЛИ ВЛАГИ

Арбитражный метод определения массовой доли влаги в твороге — высушивание навески продукта (3–5 г) в сушильном шкафу при температуре $(102 \pm 2) ^\circ\text{C}$. Определение ведут так же, как и при анализе молока.

В заводских лабораториях чаще применяют ускоренные методы определения влаги — высушивание в сушильном шкафу при 160–165 °С, с помощью прибора (влагомера) Чижовой, выпаривание влаги в парафине и др. В настоящее время все шире используют специальные влагомеры различных конструкций и принципов работы (аппарат сушильный АПС-1, «Элекс-7» и др.).

Определение на приборе Чижовой широко применяют на молочных заводах вследствие его простоты и сравнительно быстрого исполнения.

Принцип метода. Определение основано на быстром высушивании тонкого слоя творога, помещенного в бумажный пакет между нагретыми плитами прибора Чижовой.

Приборы. Весы лабораторные рычажные 4-го класса точности; прибор Чижовой с плитами круглой (рис. 86) или прямоугольной формы с смонтированными в них электронагревательными элементами и термометром (прибор можно переключить на сильный или слабый обогрев); бумага газетная, пергамент или подпергамент; эксикатор.

Материалы для исследования и реактивы. Творог или творожные изделия разной влажности.

Последовательность определения. Перед анализом заготавливают двухслойные пакеты из листов газетной бумаги размером 150 × 150 мм, которые накладывают друг на друга, сгибают по диагонали, загибают по

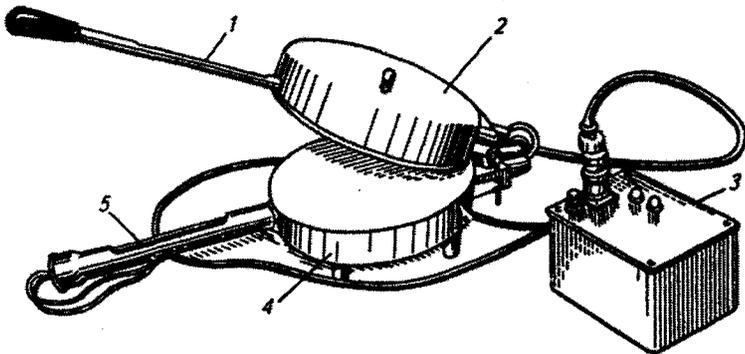


Рис. 86. Прибор Чижовой:

1 — рукоятка; 2 — верхняя плита; 3 — блок управления; 4 — нижняя плита;
5 — электроконтактный термометр

углам и краям примерно на 15 мм (рис. 87) и приглаживают в приборе для запрессовки краев. Для предохранения от потерь жира каждый пакет вкладывают в пергамент, который складывают по диагонали, не загибая краев. Перед употреблением пакеты высушивают в приборе при температуре высушивания продукта в течение 3 мин, после чего охлаждают и хранят в эксикаторе.

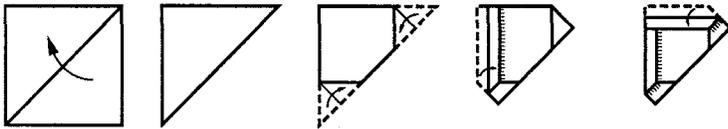


Рис. 87. Схема изготовления бумажного пакета для прибора Чижовой

Высушенный пакет взвешивают и в него отвешивают навеску творога 5 г, распределив продукт по возможности равномерно по всей площади пакета. Пакет с навеской творога закрывают и помещают между плитами нагретого до 150–152 °С прибора (одновременно можно высушивать два пакета). В начале сушки во избежание разрыва пакетов верхнюю плиту прибора приподнимают и выдерживают в таком положении до прекращения обильного выделения паров (около 30–50 с). Затем плиту опускают и продолжают высушивание в течение 5 мин. Пакеты с высушенными пробами охлаждают в эксикаторе в течение 3–5 мин и взвешивают с точностью до 0,01 г.

Массовую долю в твороге (в %) вычисляют по формуле

$$B = \frac{(m - m_1)}{5} \cdot 100,$$

где m — масса пакета с навеской до высушивания, г; m_1 — масса пакета с навеской после высушивания, г; 5 — навеска творога, г.

При отсутствии прибора Чижовой можно применить технику определения с помощью маслопробных весов СМП-84 при выпаривании влаги из навески творога в парафине. Для этого в сухой алюминиевый стакан кладут кружок пергамента, закрывающий дно стакана и на 0,5 см нижнюю часть его стенок. После уравнивания весов в стакан отвешивают 5 г парафина (или обезжиренного топленого масла) и 5 г творога. Далее анализ ведут так же, как при определении массовой доли влаги в сливочном масле (см. лабораторные работы к гл. 9).

Оба рассмотренных метода имеют недостатки — длительность анализа, отсутствие гарантии полного удаления влаги из навески творога и др. Более совершенными следует считать методы с использованием специальных приборов — влагомеров. К ним относятся ИК-влагомеры и СВЧ-влагомеры, в которых продукт нагревают в лучах инфракрасного света или электромагнитными волнами сверхвысокой частоты (СВЧ).

КОНТРОЛЬ ТВОРОГА И СМЕТАНЫ НА ПАСТЕРИЗАЦИЮ ИСХОДНОГО СЫРЬЯ

Эффективность пастеризации исходного сырья (молока и сливок) при производстве творога и сметаны контролируют по реакции на фосфатазу с 4-аминоантипирином (ГОСТ 3623). Для проведения анализа требуется дополнительная подготовка продуктов — их разведение дистиллированной водой. Для этого отвешивают 1 г творога или сметаны, помещают в пробирку и тщательно перемешивают с 2 см³ дистиллированной воды. Далее контроль ведут так же, как при определении эффективности пастеризации молока (см. «Лабораторные работы к главе 6»).

Следует отметить, что контроль творога на осуществление пастеризации исходного сырья реакцией на фосфатазу проводят не позднее 7 сут с момента выработки, сметаны — не позднее 5 сут. Данное требование вызвано возможностью реактивации фосфатазы при хранении продуктов.

ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ К ГЛАВЕ 8

В данном разделе рассмотрены методы контроля технологических свойств (сыропригодности) молока, применяемого для выработки сыров, определение в готовом продукте массовых долей жира и влаги, а также рН, степени зрелости и микроструктуры.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЫРОПРИГОДНОСТИ МОЛОКА

Для выработки сыров пригодно молоко, имеющее определенный химический состав и обладающее определенными технологическими свойствами, то есть так называемое *сыропригодное* молоко (см. ТУ 9811-153). Сыропригодность молока определяют двумя пробами — сычужной и сычужно-бродильной.

Сычужная проба

Проба характеризует способность молока к свертыванию под действием сычужного фермента. По ее результатам молоко делят на типы (классы).

Принцип метода. О способности молока к сычужной свертываемости судят по скорости (продолжительности) образования сгустка после добавления к нему раствора сычужного фермента определенной концентрации.

Приборы. Водяная баня или термостат; пробирки; пипетки вместимостью 2 и 10 см³; секундомер.

Материалы для исследования и реактивы. Несколько проб молока; рабочий раствор сычужного фермента (приложение 16, а).

Последовательность определения. В пробирки пипеткой отмеривают по 10 см³ исследуемого молока, нагретого до 35 °С. Затем вносят по 2 см³ рабочего раствора сычужного фермента. Содержимое тщательно перемешивают и ставят в водяную баню или в термостат при 35 °С для свертывания. Секундомер включают при внесении в молоко сычужного фермента.

Окончание свертывания устанавливают по образованию плотного сгустка, не выпадающего из пробирки при ее осторожном перевертывании.

По продолжительности свертывания молоко делят на три типа (класса):

<i>Тип</i>	<i>Продолжительность свертывания, мин:</i>
I	15 и менее
II	25—35
III	40 и более или совсем не свертывается

Оптимальным для сыроделия считается молоко II типа, характеризующееся нормальной свертываемостью.

Сычужно-бродильная проба

Проба одновременно характеризует способность молока к сычужному свертыванию и наличие в нем бактерий группы кишечных палочек, то есть дает представление о качестве используемого молока и отчасти о качестве будущего продукта. Определение ведут в соответствии с ГОСТ 9225.

Принцип метода. Проба основана на контроле качества сгустка, получаемого после внесения в молоко раствора сычужного фермента и определенной выдержки при 37—40 °С.

Приборы. Водяная баня или термостат; пробирки широкие вместимостью 30 см³; пипетки вместимостью 1 см³.

Материалы для исследования и реактивы. Пробы молока; раствор сычужного фермента (приложение 16, б).

Последовательность определения. В стерильные пробирки наливают около 30 см³ исследуемого молока (на 1 см ниже края пробирок) и вносят по 1 см³ раствора сычужного фермента. Затем содержимое пробирок хорошо перемешивают и ставят на водяную баню или в термостат при температуре 37—40 °С. Сыропригодное молоко свертывается в течение 20 мин, молоко, обладающее слабой способностью к сычужному свертыванию, может не свернуться и через 12 ч.

По истечении 12 ч оценивают пробы. Для этого осматривают внешний вид пробы, определяют вкус и запах сыворотки, получившиеся сгустки вынимают из пробирок, укладывают на фильтровальную бумагу, слегка обсушивают и разрезают ножом на две части. По результатам оценки сгустка молоко относят к одному из трех классов в соответствии с табл. 53.

Таблица 53

Оценка качества молока в зависимости от результатов сычужно-бродильной пробы

Класс	Качество	Характеристика сгустка
I	Хорошее	Сгусток нормальный, с гладкой поверхностью, упругий на ощупь, без глазков на продольном разрезе, плавает в прозрачной нетягучей и негорькой сыворотке
II	Удовлетворительное	Сгусток мягкий на ощупь, с единичными глазками (1–10). Сгусток разорван, но не поднялся наверх
III	Плохое	Сгусток с многочисленными глазками, губчатый, мягкий на ощупь, вспучен, всплыл вверх, или вместо сгустка наблюдается хлопьевидная масса, сыворотка часто мутная

Для сыроделия пригодно молоко I и II классов, молоко III класса непригодно.

Недостаток сычужно-бродильной пробы заключается в ее длительности: результаты становятся известными после того, как молоко уже направлено в производство.

КОНТРОЛЬ СОСТАВА И СВОЙСТВ СЫРА

Отбор проб готовых сыров осуществляют в соответствии с требованиями действующего ГОСТа.

Отобранные пробы твердых сычужных, рассольных сыров протирают через мелкую сетку или терку, тщательно перемешивают и выделяют для исследования образцы массой около 50 г.

Пробы мягких и пастообразных сыров растирают в фарфоровой ступке до однородного состояния; пробы плавленых сыров тщательно измельчают ножом, перемешивают и также отбирают образцы массой около 50 г. Все отобранные образцы сыров помещают в сухие стеклянные банки с плотно закрывающимися пробками или крышками.

В образцах сыра контролируют содержание влаги, жира (соли) и кислотность.

Массовая доля влаги. Определяют ускоренным методом (с использованием прибора Чижовой, сушильного аппарата АПС-1) или методом выпаривания влаги с использованием весов СПМ-84.

Определение на приборе Чижовой осуществляют аналогично определению массовой доли влаги в твороге (см. лабораторные работы к гл. 7) с использованием тех же приборов и реактивов.

В двухслойный бумажный пакет, вложенный в пергамент, отвешивают 5 г зрелого сыра и высушивают в приборе при температуре 150–155 °С в течение 7 мин. При исследовании сыра после прессования и плавленого сыра температуру высушивания повышают до 160–162 °С при выдержке 6 и 8 мин соответственно.

Массовая доля жира. Определяют кислотным методом так же, как и в молоке (см. также анализ молочного мороженого). Приборы и реактивы те же, что и при анализе молока, кроме того, весы лабораторные, мерный цилиндр на 50 см³, стеклянная палочка, серная кислота плотностью 1500–1550 кг/м³.

В жиrometer для молока наливают 10 см³ серной кислоты, вносят без потерь (с помощью стеклянной палочки) 2 г натертого сыра, взвешенного на листке пергамента, и доливают около 9 см³ серной кислоты. Уровень жидкости в жиroomере должен быть ниже основания горлышка жиroomера на 4–6 мм. Затем в жиroomер добавляют 1 см³ изоамилового спирта и закрывают резиновой пробкой.

Жиroomер помещают на водяную баню с температурой 70–75 °С и выдерживают до полного растворения белков при частом встряхивании (в течение 50–70 мин). При анализе плавленых сыров жиroomеры выдерживают в водяной бане при температуре (65 ± 2) °С также до полного растворения белков.

После растворения белков жиroomер вынимают из водяной бани и далее определение проводят так же, как и при анализе молока.

Массовую долю жира в сыре (%) вычисляют по формуле

$$Ж = \frac{P \cdot 11}{m},$$

где P — показание шкалы жиroomера; m — навеска сыра, г; 11 — коэффициент пересчета показаний жиroomера в проценты.

При навеске сыра в 2 г формула имеет следующий вид:

$$Ж = 5,5P.$$

Массовую долю жира в пересчете на сухое вещество сыра (%) вычисляют по формуле

$$Ж_1 = \frac{Ж \cdot 100}{100 - B},$$

где $Ж$ — массовая доля жира в сыре, %; B — массовая доля влаги в сыре, %.

Кислотность сыра. Водородный показатель измеряют с помощью рН-метра. Пробу сыра к анализу подготавливают следующим образом. 20 г

измельченного на мелкой металлической терке сыра тщательно перемешивают с 20 см³ дистиллированной воды в фарфоровой ступке, полученную однородную массу переносят в химический стакан вместимостью 50 см³ (диаметром 40–50 мм) и погружают в смесь электроды датчика. После каждого измерения электроды датчика промывают дистиллированной водой.

Титруемую кислотность сыра определяют титрованием подготовленной пробы раствором гидроксида натрия аналогично определению кислотности творога. Титруемую кислотность сыворотки, получаемой при производстве сыра, контролируют так же, как и при анализе молока, но без добавления к ней воды.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ ЗРЕЛОСТИ СЫРА ПО М. И. ШИЛОВИЧУ

Степень зрелости сыров выражают в градусах буферности, или градусах Шиловича. Для этого определяют буферные свойства части продукта, растворимой в воде. По мере созревания сыра повышается ее буферность, что объясняется увеличением количества продуктов распада белков, обладающих большей буферностью по сравнению с исходными белками.

Принцип метода. Определение буферности водной вытяжки сыра основано на ее титровании раствором гидроксида натрия с использованием двух индикаторов, отличающихся интервалом перехода окраски: тимолфталеина, меняющего цвет в интервале рН 9,4–10,6, и фенолфталеина при рН 8–9,8.

Буферные свойства водной вытяжки сыра в зоне около рН 8 обуславливаются в основном кислотами и их солями, а при рН 9–10 к ним добавляются продукты распада белков. Следовательно, на титрование вытяжки с индикатором тимолфталеином должно расходоваться больше щелочи по сравнению с фенолфталеином. Разница в титровании зависит от степени накопления в сыре продуктов распада белков.

Приборы. Лабораторные весы; фарфоровая ступка; воронка; колбы конические вместимостью 100 см³; пипетка вместимостью 10 см³; бюретка для титрования; мерный цилиндр на 50 см³; термометр; бумажный фильтр.

Материалы для исследования и реактивы. Сыры разной степени зрелости; 0,1 N раствор гидроксида натрия; 1 %-ный раствор фенолфталеина; 0,1 %-ный раствор тимолфталеина (см. приложение 3); вода дистиллированная.

Последовательность определения. Навеску сыра в 5 г тщательно растирают в ступке, прибавляя небольшими порциями 45 см³ воды, нагретой до 40–45 °С. После отстаивания в течение нескольких минут полученную

однородную эмульсию фильтруют через бумажный фильтр, тщательно отделяя жир и осадок.

В две колбы отмеривают пипеткой по 10 см³ фильтрата. В одну колбу прибавляют 3 капли раствора фенолфталеина и титруют 0,1 N раствором гидроксида натрия до слабо-розового окрашивания, не исчезающего при взбалтывании. В другую колбу вносят 10–15 капель раствора тимолфталеина и титруют до синего окрашивания.

Степень зрелости сыра в градусах Шиловича вычисляют, умножая на 100 разность между количеством щелочи, израсходованной на титрование 10 см³ фильтрата с индикатором тимолфталеином, и количеством щелочи, пошедшей на титрование 10 см³ фильтрата с фенолфталеином.

Например, на титрование фильтрата с тимолфталеином пошло 3,2 см³ раствора щелочи, с фенолфталеином — 1,85 см³. Степень зрелости сыра будет равна $(3,2 - 1,85) \cdot 100 = 135$ град.

ИЗУЧЕНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ СЫРА

Микроструктуру молока и молочных продуктов изучают с помощью микроскопа. Для выявления структурных элементов размером свыше 0,2 мкм необходим оптический микроскоп, для более мелких — электронный микроскоп.

Метод основан на рассматривании под микроскопом (и при необходимости в зарисовке или микрофотографировании) специально приготовленных препаратов сыра.

Для подготовки микроскопических препаратов образцы сыра фиксируют, готовят из них очень тонкие срезы и окрашивают специальными красителями — суданом III, гематоксилином Караца и др.

ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ К ГЛАВЕ 9

Лабораторные работы посвящены контролю сливок — сырья, используемого в маслоделии, и готового продукта — масла. К ним относятся методы определения массовой доли жира в сливках, а также методы определения кислотности сливок и масла. Кроме того, даются методы контроля в масле влаги, хлорида натрия (поваренной соли), его консистенции, структуры и фальсификации. Данные методы можно использовать также для контроля сырья и готовых спредов.

КОНТРОЛЬ СЛИВОК

Пробы сливок из ванн и емкостей для хранения отбирают в соответствии с ГОСТом. Отобранные пробы подготавливают к анализу так же, как и пробы молока. В пробах контролируют массовую долю жира и кислотность.

Массовая доля жира в сливках. Для определения массовой доли жира в сливках применяют следующие приборы: весы лабораторные или специальные весы с подвесками для жиросмеров; жиросмер для сливок; пипетку вместимостью 5 см³. Остальные приборы и реактивы те же, что и при контроле молока.

В жиросмер отвешивают 5 г сливок, добавляют 5 см³ дистиллированной воды и по стенке наклонного жиросмера вливают 10 см³ серной кислоты плотностью 1810–1820 кг/м³ и 1 см³ изоамилового спирта. Далее определение ведут так же, как и при контроле массовой доли жира в молоке. Показание жиросмера соответствует массовой доле жира в процентах.

Кислотность сливок. Для характеристики свежести и термоустойчивости сливок определяют их титруемую кислотность и дополнительно — кислотность плазмы сливок.

Титруемую кислотность сливок определяют так же, как и при исследовании молока, с применением аналогичных приборов и реактивов.

Дополнительная операция при определении кислотности сливок — трех-, четырехкратное промывание пипетки после внесения 10 см³ сливок

в колбу с 20 см³ дистиллированной воды. При приготовлении эталона окраски (см. приложение 11) промывают пипетку смесью.

Кислотность плазмы сливок (°Т) рассчитывают по формуле

$$X = \frac{100 \cdot K}{100 - Ж},$$

где K — кислотность сливок, °Т; $Ж$ — массовая доля жира в сливках, %.

Кислотность плазмы свежих термоустойчивых сливок должна быть ниже 30 °Т. Термоустойчивость сливок можно проверить также по алкогольной и другим пробам, которые проводят аналогично контролю термоустойчивости молока.

КОНТРОЛЬ СОСТАВА И СВОЙСТВ МАСЛА

Отобранные образцы масла одной партии помещают в широкогорлую банку для составления средней пробы. Для этого банку ставят на водяную баню с температурой 30–35 °С, после размягчения масло осторожно перемешивают до получения однородной консистенции, затем охлаждают до температуры (20 ± 2) °С и выделяют среднюю пробу массой 50–100 г. В пробе определяют массовые доли влаги и хлорида натрия, а при полном анализе — дополнительно массовую долю СОМО, кислотность плазмы и другие показатели.

Для определения консистенции и структуры масла образцы массой 100–300 г вырезают из монолита масла.

Массовая доля влаги. Содержание влаги в масле в спорных случаях определяют методом высушивания навески масла при температуре (102 ± 2) °С, а в обычной практике — методом выпаривания влаги с применением весов СМП-84 (рис. 88).

Для анализа необходимы: весы маслопробные неравноплечие СМП-84 (или лабораторные технокимические); алюминиевый стакан; нагревательный прибор (спиртовка или электроплитка); металлический держатель; зеркало или часовое стекло.

Перед началом работы устанавливают весы СМП-84. Для этого колонку весов вставляют в отверстие крышки ящика, а призму коромысла вкладывают в углубление правого плеча весов. На подвеску-серьгу помещают чашку весов, на которую ставят алюминиевый стакан и гирию массой 10 г. На нарезку шкалы с цифрой 0 подвешивают два рейтера — один за крючок другого. Затем уравнивают весы с помощью груза регулятора на коромысле.

В алюминиевый стакан отвешивают 10 или 5 г масла, сняв соответственно с чашки весов гирию массой 10 или 5 г. Специальным металлическим держателем берут стакан и осторожно нагревают в пламени спиртовки или

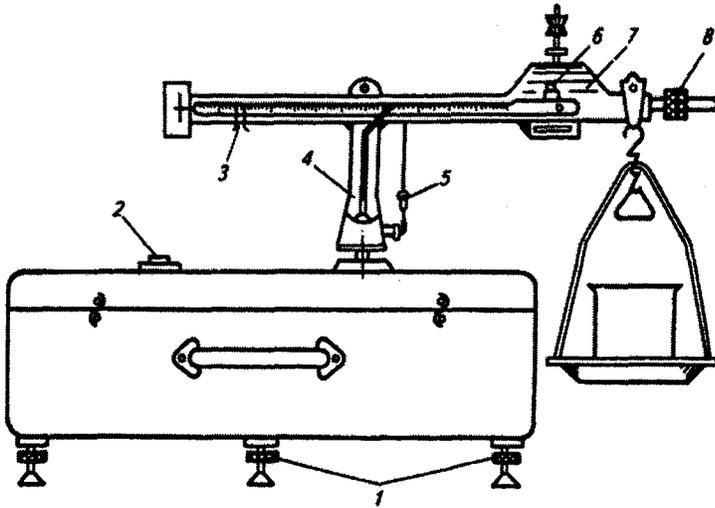


Рис. 88. Весы СМП-84:

1 — винтовые ножки; 2 — водяной уровень; 3 — рейтеры; 4 — колонка; 5 — отвес;
6 — призма; 7 — коромысло; 8 — груз-регулятор

на электроплитке, непрерывно его покачивая и не допуская разбрызгивания и сильного вспенивания масла. Окончание испарения влаги узнают по прекращению треска и с помощью холодного зеркала или часового стекла, помещенного над стаканом (оно не должно отпотевать).

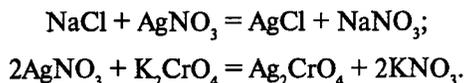
Стакан с маслом охлаждают на металлическом листе и взвешивают. Для приведения весов в равновесие передвигают один или оба рейтера по шкале вправо. При навеске масла 10 г в первом случае цифра у нарезки, на которой висит рейтер, показывает массовую долю влаги в процентах, во втором — цифру у нарезок складывают. При навеске масла 5 г показания шкалы в обоих случаях умножают на 2.

Данный ускоренный лабораторный метод все-таки длителен и недостаточно точен. Причинами неточности могут быть разбрызгивание масла, неточное определение конца выпаривания влаги, образование на дне стакана трудноудаляемой копти, недостаточное охлаждение стакана и т. д. Сейчас для процесса выпаривания влаги используют специальное устройство ВВМ-1, позволяющее выпаривать влагу одновременно из двух проб.

Более точные результаты можно получить при использовании специальных влагомеров.

Массовая доля хлорида натрия. Определяют методом титрования раствором нитрата серебра или методом с катионитом. Чаще используют первый метод, который мы и рассмотрим.

В основе метода лежит реакция осаждения ионов хлора нитратом серебра, избыток которого в присутствии хромата калия дает кирпично-красное окрашивание:



Применяют: весы лабораторные; колбы конические вместимостью 250 см³; пипетки вместимостью 2 и 5 см³; бюретку; шпатель; термометр, масло солёное; 0,1 N раствор нитрата серебра (приложение 19); 10%-ный раствор хромата калия; дистиллированную воду.

В коническую колбу вместимостью 250 см³ отвешивают 5 г масла, осторожно добавляют 100 см³ кипящей дистиллированной воды и оставляют на 5–10 мин. Содержимое колбы перемешивают круговыми движениями, охлаждают до 50–55 °С, добавляют 2 см³ раствора хромата калия и вновь тщательно перемешивают. Смесь титруют 0,1 N раствором нитрата серебра при постоянном перемешивании до появления оранжево-коричневого окрашивания, не исчезающего при взбалтывании.

Параллельно проводят контрольное определение при использовании вместо 5 г масла 5 см³ дистиллированной воды.

Массовую долю хлорида натрия в масле (%) рассчитывают по формуле

$$x = \frac{0,00585(V - V_0) \cdot 100}{m},$$

при навеске масла в 5 г:

$$x = \frac{0,585(V - V_0)}{5},$$

где V — объем 0,1 N раствора нитрата серебра, пошедшего на опытное титрование, см³; V_0 — объем 0,1 N раствора нитрата серебра, пошедшего на контрольное титрование, см³; 0,00585 — количество хлорида натрия, эквивалентное 1 см³ 0,1 N раствора нитрата серебра; m — навеска масла, г (в данном случае $m = 5$).

Кислотность масла. Ее выражают в градусах Кеттсторфера (°К). Под градусами кислотности понимают количество кубических сантиметров нормального раствора гидроксида натрия, пошедшего на нейтрализацию 100 г масла.

Используют: весы лабораторные; водяную баню; стакан или колбу коническую вместимостью 100–150 см³; пипетку вместимостью 20 см³;

масло сливочное; нейтрализованную смесь этилового спирта и эфира в соотношении 1 : 1; 1 %-ный спиртовой раствор фенолфталеина; 0,1 N раствор гидроксида натрия.

В стакан или коническую колбу отвешивают 5 г масла, слегка расплавляют на водяной бане и растворяют в 20 см³ смеси этилового спирта и эфира. Жидкость хорошо перемешивают, прибавляют 3 капли фенолфталеина и титруют при тщательном помешивании 0,1 N раствором щелочи до устойчивого слабо-розового окрашивания.

Кислотность масла (°K) рассчитывают по формуле

$$x = V \cdot 20 \cdot 0,1 = V \cdot 2,$$

где V — объем 0,1 N раствора гидроксида натрия, пошедшего на нейтрализацию 5 г масла, см³.

Кислотность плазмы масла. Для ее контроля необходимо выделить плазму из навески масла. Кислотность плазмы масла выражают, как и кислотность плазмы сливок, в градусах Тернера.

Применяют: химические стаканы вместимостью 100 и 200–300 см³; водяную баню; пипетки вместимостью 5 и 10 см³; жиросмер для молока; центрифугу; масло сливочное; 1 %-ный раствор фенолфталеина; 0,1 N раствор гидроксида натрия.

В химический стакан отвешивают около 150 г масла, которое затем расплавляют на водяной бане при температуре 45–60 °C до получения эмульсии. Эмульсии дают отстояться, верхний слой жира осторожно сливают, а плазму пипеткой переносят в жиросмер. Жиросмер закрывают пробкой и центрифугируют в течение 5 мин, далее опускают пробкой вниз в стакан с холодной водой.

Обезжиренную плазму осторожно выливают в стакан, перемешивают; 5 см³ плазмы пипеткой отмеривают в другой стакан, прибавляют 10 см³ дистиллированной воды и пипетку промывают несколько раз полученной смесью. Затем добавляют 3 капли раствора фенолфталеина и титруют 0,1 N раствором гидроксида натрия (NaOH) до слабо-розового окрашивания. Количество щелочи, пошедшее на титрование 5 см³ плазмы, умножают на 20 и получают искомую кислотность плазмы в градусах Тернера.

Массовая доля сухого обезжиренного остатка (СОМО). Содержание СОМО в масле определяют, как правило, после контроля массовой доли влаги в одной и той же навеске масла. При исследовании соленого масла в одной навеске продукта контролируют три показателя — содержание влаги, хлорида натрия и СОМО.

Приборы и реактивы те же, что и при контроле массовой доли влаги ускоренным методом. Кроме того, используют: весы лабораторные;

стеклянную палочку, мерный цилиндр на 50 см³; сушильный шкаф; бензин или этиловый эфир.

Если требуется определить в масле содержание СОМО и влаги, тогда вначале на лабораторных весах взвешивают алюминиевый стакан с вложенной в него стеклянной палочкой. Затем в стакан отвешивают с помощью весов СМП-84 10 г исследуемого масла и определяют в нем массовую долю влаги методом выпаривания.

Остаток в алюминиевом стакане слегка нагревают до расплавления жира и для экстракции последнего приливают 50 см³ бензина (или этилового эфира). При операциях с данными растворителями следует соблюдать осторожность из-за их летучести и способности легко воспламеняться.

Смесь перемешивают стеклянной палочкой и на 3–5 мин оставляют в покое для осаждения осадка. Затем раствор осторожно сливают, не взмучивая осадка. Операцию экстракции жира бензином повторяют 2–3 раза.

Остатки бензина полностью удаляют, нагревая стакан в сушильном шкафу. Осадок после удаления бензина легко рассыпается при перемешивании стеклянной палочкой. В конце анализа стакан с осадком сухо-обезжиренного остатка масла охлаждают до комнатной температуры и взвешивают.

Массовую долю сухого обезжиренного остатка масла (%) рассчитывают по формуле

$$x = \frac{(m_1 - m_0) \cdot 100}{m - m_0},$$

где m_1 — масса стакана со стеклянной палочкой и остатком после удаления жира, г; m_0 — масса пустого стакана со стеклянной палочкой, г; m — масса стакана со стеклянной палочкой и навеской масла, г.

При навеске масла ($m - m_0$), равной 10 г,

$$x = (m_1 - m_0)10.$$

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСИСТЕНЦИИ, СТРУКТУРЫ И ФАЛЬСИФИКАЦИИ МАСЛА

Структуру и зависящую от нее консистенцию масла определяют различными методами, многие из которых применяют лишь в научных исследованиях. Например, характер консистенции масла контролируют по показателю твердости (измеряя глубину погружения конуса пластометров, пенетрометров в пробу масла или сопротивление масла разрезанию), по скорости отвердевания (определяя продолжительность деформации

масла под действием груза), пробой на срез (изучая характер деформации пластинки масла при ее изгибе) (рис. 89) и т. д.

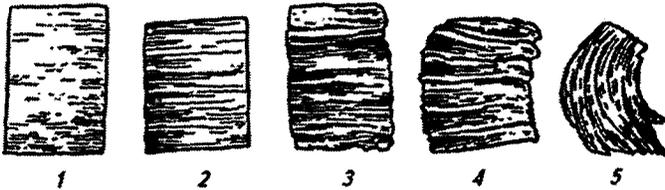


Рис. 89. Оценка консистенции масла пробой на срез:

- 1 — хорошая консистенция; 2 — удовлетворительная; 3 — слабокрошлиявая;
4 — крошлиявая; 5 — слоистая

Наиболее доступны для заводских и учебных лабораторий два метода косвенной оценки структуры и консистенции готового масла — индикаторный метод определения размера и характера распределения в масле капель плазмы (рис. 90) и ниже рассматриваемый метод контроля термостойчивости масла.

Показатель термостойчивости (рис. 91) рассчитывают по формуле

$$K = D_0 / D_1,$$

где D_0 — начальный диаметр основания цилиндрика, мм; D_1 — диаметр основания цилиндрика после термостатирования при 30°C , мм.

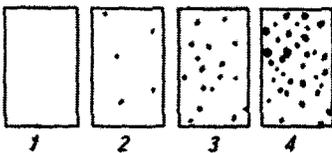


Рис. 90. Шкала оценки степени дисперсности плазмы масла:

- 1 — хорошее распределение влаги;
2 — удовлетворительное;
3 — неудовлетворительное; 4 — плохое

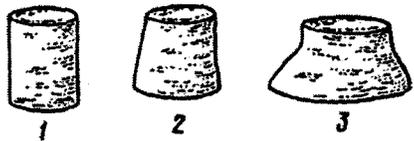


Рис. 91. Шкала оценки термостойчивости масла:

- 1 — хорошая термостойчивость ($K = 0,86-1$);
2 — удовлетворительная ($K = 0,7-0,85$);
3 — неудовлетворительная (менее 0,7)

Фальсификацию масла (и спредов) определяют по наличию растительных жиров в жировой фазе масла (или его повышенному количеству в некоторых видах спредов) — с помощью газожидкостной хроматографии стеринов или более доступным методом — по определению числа

Рейхерта-Мейссля. Последний метод основан на экстрагировании жира из продукта петролейным эфиром с последующим определением числа Р-М, которое при использовании растительных жиров резко падает. Для контроля в жирах количества трансизомеров жирных кислот (которое должно быть не более 8 %) используют сложный метод газофазной хроматографии. В настоящее время для безопасности масложировой продукции осуществляют более жесткий контроль используемых жиров — кроме контроля перекисного числа определяют анизидиновое число, которое показывает наличие вторичного окисления альдегидов (оно равно увеличенной в 100 раз оптической плотности испытуемого раствора масла в изооктане после реакции с пара-анизидином).

ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ К ГЛАВЕ 10

В разделе приведены методы контроля термоустойчивости молока, состава и свойств сгущенных и сухих молочных консервов (определение содержания в продуктах жира, влаги, сахарозы, а также контроль кислотности, растворимости и фальсификации).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОУСТОЙЧИВОСТИ МОЛОКА

Термоустойчивость молока устанавливают алкогольной, кальциевой, тепловой и другими пробами.

Алкогольная проба — основной метод, применяемый в настоящее время на молочных заводах для контроля термоустойчивости молока и сливок (ГОСТ 25228).

Принцип метода. Метод основан на денатурации и коагуляции белков молока под действием этилового спирта определенной концентрации. По результатам пробы можно судить об изменении молока при тепловой обработке.

Приборы. Чашки Петри; пипетки вместимостью 2 см³.

Материал для исследования и реактивы. Молоко сырое; 68, 70, 72, 75 и 80 %-ный этиловый спирт (приложение 21).

Последовательность определения. В сухие чашки Петри наливают по 2 см³ исследуемого молока и такие же объемы этилового спирта разной концентрации. Содержимое чашек перемешивают круговыми движениями и через 2 мин проверяют состояние молока. Если на дне чашки Петри не появились хлопья белков, считается, что молоко выдержало алкогольную пробу, если появились мелкие или крупные хлопья — молоко имеет пониженную стойкость к нагреванию.

В зависимости от того, какую концентрацию спирта выдержало молоко (без осаждения хлопьев белка), его подразделяют на следующие группы:

Водный раствор этилового спирта, %	80.....75..... 72..... 70.....68
Группа	I.....II..... IIIIVV

Молоко I и II групп наиболее термоустойчиво.

Определение термоустойчивости субъективно, поэтому не совсем точно. Практика работы заводских лабораторий показывает, что чаще применяют спирт 70 или 75 %-ной концентрации. Выбор концентрации спирта зависит от вида вырабатываемых молочных продуктов. Так, при производстве молочных консервов она выше по сравнению с контролем сырья для выработки цельномолочной продукции.

Другие пробы — кальциевая, фосфатная, кислотнo-кипятильная, как и алкогольная, не позволяют получить объективных данных о тепловой устойчивости молока. Это объясняется отличием механизмов осаждения белков молока под действием хлорида кальция и других реактивов от механизма тепловой коагуляции. Более точные результаты дает метод определения термоустойчивости молока по тепловой пробе. Показателем термоустойчивости, согласно данному методу, является продолжительность выдержки, необходимой для коагуляции белков пробы молока, помещенной на баню (ультратермостат) с глицерином при температуре 120–135 °С.

В настоящее время ВНИМИ создан специальный измеритель термоустойчивости молока «Термол-1» (температура нагревания молока от 80 до 140 °С). Перспективен ионометрический метод определения содержания ионов кальция в заготавливаемом молоке.

КОНТРОЛЬ СОСТАВА И СВОЙСТВ МОЛОЧНЫХ КОНСЕРВОВ И ЗЦМ

Отбор проб сгущенных и сухих молочных консервов проводят в соответствии с действующим ГОСТом.

Отобранные банки со сгущенным молоком с сахаром вскрывают и продукт тщательно перемешивают. Если на дне банки обнаружен осадок, ее погружают в воду при температуре 50–60 °С, затем продукт перемешивают и охлаждают до 20 °С. При наличии крупных кристаллов молочного сахара (на стенках и крышке банки) содержимое банки переносят в фарфоровую ступку, растирают пестиком до однородной консистенции, переливают обратно в банку, подогревают до 30 °С, перемешивают и охлаждают до 20 °С.

Перед контролем сгущенного стерилизованного молока невскрытую банку консервов сильно встряхивают, затем вскрывают и содержимое перемешивают. При наличии белковых комочков продукт переливают через волосяное сито в стакан, комочки на сите растирают и после этого смешивают с остальной массой.

Для контроля массовой доли жира и кислотности сгущенного молока с сахаром и сгущенного стерилизованного молока готовят разведения

продукта. Для этого на лабораторных весах отвешивают в химический стакан (емкостью 200 см³) 100 г продукта и тщательно его размешивают, добавляя горячую воду температурой 60–70 °С. Раствор переносят через воронку в мерную колбу на 250 см³, ополаскивая 2–3 раза стакан водой, охлаждают до 20 °С и доливают дистиллированную воду до метки.

Пробы сухих консервов (сухое цельное молоко, сухое обезжиренное молоко, ЗЦМ и др.) перед исследованием тщательно перемешивают. При наличии слежавшихся комочков продукта их растирают стеклянной палочкой. Для лучшего смешивания отобранную пробу пересыпают в большую фарфоровую ступку и тщательно перемешивают, растирая пестиком, после чего снова пересыпают в банку. Перед контролем кислотности сухих консервов их восстанавливают. Для этого в стакан или фарфоровую чашку отвешивают 1,25 г сухого цельного молока, 0,9 г сухого обезжиренного молока или ЗЦМ, небольшими порциями приливают 10 см³ горячей воды температурой 65–70 °С и тщательно размешивают, растирая комочки стеклянной палочкой. Полученные растворы соответствуют 10 см³ восстановленного продукта.

Определение в молочных консервах массовой доли жира

Содержание жира в молочных консервах определяют после предварительного разведения продукта или в отдельных его навесках.

Приборы и реактивы те же, что и при определении содержания жира в молоке и сливках, кроме того, химический стакан емкостью 25–50 см³ или листок пергаменты.

Сгущенные молочные консервы. В жиросмер для молока отмеривают 10 см³ серной кислоты (плотностью 1780–1800 кг/м³ для сгущенного молока с сахаром и 1810–1820 кг/м³ для сгущенного стерилизованного молока), затем осторожно вносят 10,77 см³ разведенного сгущенного молока и 1 см³ изоамилового спирта. Далее определение ведут так же, как и в сыром молоке.

Массовую долю жира в сгущенных консервах находят умножением показаний жиросмера на коэффициент 2,57.

Сухие молочные консервы. В химическом стакане отвешивают 1,5 г продукта (можно его взвесить на листке пергаменты), приливают 4 см³ горячей воды температурой 70–75 °С и тщательно перемешивают стеклянной палочкой. В жиросмер наливают 10 см³ серной кислоты плотностью 1810–1820 кг/м³, из стакана (или с листка пергаменты) навеску продукта через воронку переносят в жиросмер, смывая его остатки водой. Уровень жидкости в жиросмере после добавления 1 см³ изоамилового спирта должен быть на 4–6 мм ниже шейки жиросмера. Далее анализ ведут так же, как в гомогенизированном молоке, применяя трехкратное центрифугирование

с нагреванием на водяной бане перед каждым центрифугированием при температуре $(65 \pm 2)^\circ\text{C}$.

Массовую долю жира в продукте (%) вычисляют по формуле

$$Ж = \frac{P \cdot 11}{m},$$

где P — показание жиромера, %; m — навеска продукта, г.

При навеске продукта в 1,5 г $Ж = 7,33P$.

Определение кислотности молочных консервов

Определяют путем титрования раствором гидроксида натрия сгущенных молочных консервов после разведения продукта, сухих молочных консервов — после восстановления навески продукта.

Приборы и реактивы те же, что и при определении кислотности молока.

Сгущенные молочные консервы. В коническую колбу отмеривают 10 см^3 разведенных консервов, прибавляют 20 см^3 дистиллированной воды. Далее определение ведут так же, как и в молоке.

Кислотность сгущенных молочных консервов ($^\circ\text{T}$) находят, умножая на 25 количество $0,1\text{ N}$ раствора гидроксида натрия, пошедшего на титрование разведенной пробы продукта.

Сухие молочные консервы. К 10 см^3 восстановленного продукта в стакане или фарфоровой чашке после охлаждения приливают 20 см^3 дистиллированной воды и 3 капли раствора фенолфталеина. Смесь титруют раствором гидроксида натрия так же, как и при анализе молока.

Кислотность восстановленных сухих молочных продуктов ($^\circ\text{T}$) соответствует количеству затраченного при титровании раствора щелочи, умноженному на 10.

Определение в молочных консервах и ЗЦМ массовой доли влаги

Арбитражный метод определения содержания влаги в молочных консервах — высушивание навески продукта при температуре $(102 \pm 2)^\circ\text{C}$. Для анализа сухих молочных консервов применяют также ускоренный метод высушивания навески при 125°C . Определение ведут так же, как и при контроле сухих веществ (влаги) в молоке. На молочных заводах в основном используют ускоренные методы определения с применением рефрактометров и прибора Чижовой. Кроме того, применяют прибор контактной сушки АПС-1 и влагомер инфракрасной сушки ЭВЛАС-1.

Сгущенные молочные консервы. Массовую долю влаги в сгущенных молочных консервах определяют с помощью рефрактометра типа РЛ (см. рис. 74), правила работы с которым даны в методике рефрактометрического

определения в молоке массовой доли лактозы (см. лабораторные работы к гл. 1). Отличие заключается в том, что определение ведут при температуре 20 °С и показания снимают по правой шкале рефрактометра, соответствующей процентному содержанию сухих веществ в сгущенном молоке. Для подсчета массовой доли влаги показания рефрактометра вычитают из 100.

Если контролируют содержание влаги в сгущенном молоке с сахаром до охлаждения (из вакуум-аппарата), то каплю отобранного продукта сразу же наносят на призму рефрактометра и снимают показания. Если определяют содержание влаги в готовом продукте после охлаждения, тогда необходимо в нем растворить кристаллы молочного сахара. Для этого широкую пробирку заполняют продуктом, закрывают резиновой пробкой и ставят на кипящую водяную воду, через 5 мин медленно охлаждают в проточной воде до 20 °С.

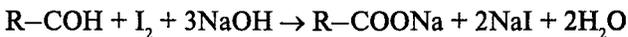
Сухое молоко и ЗЦМ. Массовую долю влаги в сухом молоке и ЗЦМ определяют на приборе Чижовой. Определение ведут так же, как и в твороге (см. лабораторные работы к гл. 7). Специфика методики заключается в следующем: используют однослойный бумажный пакет, который необязательно вкладывать в пергамент; берут навеску продукта, равную 4 г; температура нагрева нижней плиты составляет 140–142 °С; продолжительность нагревания — 2 мин для сухого цельного молока и 3 мин для сухого обезжиренного молока и ЗЦМ.

Содержание влаги в продукте рассчитывают по той же формуле, что и для творога, но ставят в знаменателе величину массы навески продукта 4 г вместо 5 г.

Определение в молочных консервах массовой доли сахарозы

Для определения содержания сахарозы применяют йодометрический, поляриметрический и другие химические и физические методы. Арбитражным является йодометрический метод, который мы и рассмотрим.

Принцип метода. Метод основан на окислении альдегидной группы редуцирующих сахаров йодом в щелочной среде. Альдосахара под действием выделившегося атомарного кислорода окисляются при этом в соответствующие кислоты: лактоза — в лактобионовую кислоту, глюкоза, образующаяся при инверсии сахарозы, — в глюконовую.



Массовую долю сахарозы определяют по разности между количеством взятого (в избытке) и неизрасходованного йода, определяемого титрованием тиосульфатом натрия ($Na_2S_2O_3$).

Приборы. Колба мерная на 500 см³; колбы конические вместимостью 250 см³ с притертыми пробками; пипетки вместимостью 5, 10 и 25 см³; бюретки; баня водяная; термометр; фильтр.

Материал для исследования и реактивы. Сгущенное молоко с сахаром; раствор сульфата меди (см. приложение 21); 1 N и 0,1 N растворы гидроксида натрия; 0,1 N раствор иода; 0,5 N раствор соляной кислоты; 0,1 N раствор тиосульфата натрия; 1 %-ный раствор крахмала; 7,3 N раствор соляной кислоты (см. приложение 22); 0,1 %-ный раствор метилового оранжевого (индикатора).

Последовательность определения. В мерную колбу вместимостью 500 см³ отмеривают пипеткой 25 см³ разведенного сгущенного молока с сахаром (разведение см. раньше), прибавляют до половины объема колбы дистиллированной воды и содержимое перемешивают. Затем для осаждения белков вносят 10 см³ раствора сульфата меди (раствора Фелинга I), 4 см³ 0,1 N раствора гидроксида натрия, жидкость перемешивают и оставляют в покое на 5 мин. После появления над осадком прозрачного слоя жидкости колбу доливают водой до метки, содержимое тщательно перемешивают и оставляют в покое на 20–30 мин. После этого жидкость фильтруют через сухой складчатый фильтр в сухую колбу (первые 25–30 см³ фильтрата отбрасывают).

Далее необходимо определить редуцирующую, или восстанавливающую, способность полученного фильтрата до проведения инверсии сахарозы и после. В первом случае ее обуславливает лактоза, во втором — к ней присоединяется глюкоза, образующаяся в результате инверсии сахарозы.

Для определения редуцирующей способности фильтрата до инверсии сахарозы в коническую колбу с притертой пробкой пипеткой вносят 25 см³ 0,1 N раствора йода. Смесь перемешивают и из бюретки при непрерывном помешивании приливают 37,5 см³ 0,1 N раствора гидроксида натрия (NaOH). Колбу закрывают пробкой и оставляют в темном месте на 20 мин. После этого для выделения не прореагировавшего иода (в щелочной среде I₂ переходит в NaIO и NaI) в колбу вливают 8 см³ 0,5 N раствора соляной кислоты. Выделившейся йод титруют 0,1 N раствором тиосульфата натрия.

Сначала титруют быстро до получения светло-желтого окрашивания, затем прибавляют 1 см³ 1 %-го раствора крахмала и продолжают титровать медленно по каплям до исчезновения синей окраски. Записывают количество затраченного раствора тиосульфата натрия.

Затем в другой части фильтрата проводят инверсию, или кислотный гидролиз, сахарозы. Для этого 25 см³ фильтрата вносят в коническую колбу, которую неплотно закрывают пробкой с пропущенным через нее термометром и нагревают на водяной бане до температуры (65 ± 3) °C.

Приоткрыв пробку, в колбу вливают 25 см³ 7,3 N раствора соляной кислоты и осуществляют в течение 10 мин инверсию сахарозы, помешивая колбу вращательными движениями в первые три минуты. Во время инверсии температура раствора не должна быть выше 68 °С (для предотвращения инверсии лактозы).

Через 10 мин колбу вынимают из водяной бани и быстро охлаждают до 20 °С. Затем вынимают пробку с термометром и содержимое колбы нейтрализуют 1 N раствором гидроксида натрия в присутствии индикатора метилового оранжевого, прибавляя щелочь по каплям до перехода окраски раствора от розовой к желтой.

Редуцирующую способность фильтрата после инверсии определяют так же, как и до инверсии сахарозы. После нейтрализации кислоты в колбу приливают 25 см³ 0,1 N раствора йода, затем при помешивании 37,5 см³ раствора щелочи. Колбу закрывают пробкой, оставляют в темноте на 20 мин, затем вливают 8 см³ 0,5 N раствора соляной кислоты и избыток йода титруют 0,1 N раствором тиосульфата натрия до перехода синей окраски в бледно-розовую, обусловленную присутствием метилового оранжевого.

Массовую долю сахарозы в продукте (в %) вычисляют по формуле

$$X = \frac{(V_1 - V_2) \cdot 0,0171 \cdot 0,99 \cdot 100}{m},$$

где V_1 — количество 0,1 N раствора тиосульфата натрия, пошедшего на титрование йода в фильтрате до инверсии, см³; V_2 — количество 0,1 N раствора тиосульфата натрия, пошедшего на титрование йода в фильтрате после инверсии, см³; 0,171 — количество сахарозы, соответствующее 1 см³ 0,1 N раствора тиосульфата натрия; 0,99 — коэффициент, найденный эмпирическим путем; m — навеска продукта, соответствующая 25 см³ фильтрата, г (в данном случае $m = 0,5$ г).

К недостаткам метода можно отнести трудоемкость и требования высокой квалификации лаборанта. В этом смысле более прост широко применяемый поляриметрический метод. Для определения содержания сахарозы необходим поляриметр-сахариметр универсального типа СУ-4. По данному методу исключается трудоемкий процесс инверсии сахарозы, а лактоза устраняется путем разрушения оксидом кальция. Возможно также использование прибора Милко-Скан FT-120.

Определение индекса растворимости сухих молочных консервов

Метод основан на определении объема нерастворившегося осадка в пробе восстановленного продукта.

Центрифужную пробирку с делениями на $0,1 \text{ см}^3$ заполняют восстановленным продуктом до верхней метки 10 см^3 и добавляют несколько капель красной или зеленой краски. Пробирки два раза центрифугируют по 5 мин и отсчитывают объем осадка.

Индекс растворимости выражают в кубических сантиметрах сырого осадка: $0,1 \text{ см}^3$ сырого осадка соответствует 1 % сухого нерастворимого осадка сухих продуктов.

Определение фальсификации сухого молока

Фальсификацию сухого молока чаще всего осуществляют добавлением сухой подсырной сыворотки. Наличие сыворотки в продукте можно обнаружить по количеству сывороточных белков (а также лактатов). Другой вид фальсификации — замена молочного жира на растительный (пальмовый, пальмоядровый) — определяют, контролируя жирнокислый состав продукта и делая подсчет соотношения некоторых жирных кислот. Определение в продукте соевого и горохового белков осуществляют с помощью капиллярного электрофореза.

ПРИЛОЖЕНИЯ

1. Серная кислота. Применяемая серная кислота должна соответствовать ГОСТу 4204—77, иметь плотность 1810—1820 кг/м³; при контроле сладких творожных изделий плотность кислоты должна быть 1800—1810 кг/м³, мороженого — 1500—1550 кг/м³.

Плотность покупаемой кислоты составляет 1825—1835 кг/м³, что соответствует концентрации кислоты 92,3—95,7 %. На молочные заводы поступает, как правило, уже разведенная стандартная серная кислота, но контролировать ее плотность и чистоту необходимо.

Плотность кислоты определяют ареометрами со шкалой 1500—1850 кг/м³. При температуре выше 20 °С к показанию ареометра прибавляют на каждый градус поправку в 1 кг/м³, при температуре ниже 20 °С поправку вычитают.

Если плотность поступившей серной кислоты выше 1820 кг/м³ (или для анализа требуется кислота плотностью ниже 1810 кг/м³), кислоту разводят водой. Количество воды (л), необходимой для разведения кислоты, определяют по формуле

$$V = \frac{K \cdot \rho (c - c_1)}{c_1},$$

где K — количество кислоты, подлежащее разведению, л; ρ — плотность кислоты до разведения при температуре 20 °С, кг/м³; c — концентрация кислоты до разведения, %; c_1 — концентрация кислоты после разведения, %; c и c_1 находят по плотностям кислоты, пользуясь таблицей.

Серную кислоту разводят в тонкостенной термоустойчивой колбе или в фарфоровом стакане с соблюдением правил безопасности. Для этого колбу с отмеренным количеством воды помещают в таз с водой и кислоту вливают в воду осторожно, небольшими порциями, помешивая содержимое колбы. Следует приливать кислоту в воду, а не наоборот!

Чистоту, или пригодность серной кислоты для определения массовой доли жира, устанавливают следующим образом: в жиромер для молока

отмеривают 10 см³ исследуемой кислоты, 12 см³ воды (или 11 см³ кислоты и 10,77 см³ воды), закрывают жиромер пробкой, перемешивают его содержимое и дважды или трижды центрифугируют по 5 мин с промежуточным подогреванием на водяной бане при (65 ± 2) °С. Если в шкале жиромера остаются следы жира, кислоту считают непригодной для определения жира.

Зависимость концентрации серной кислоты от ее плотности

Плотность при 20 °С, кг/м ³	Концентрация, %	Плотность при 20 °С, кг/м ³	Концентрация, %
1495	59,70	1675	75,49
1505	60,62	1685	76,34
1515	61,54	1695	77,20
1525	62,45	1705	78,06
1535	63,36	1715	78,93
1545	64,26	1725	79,81
1555	65,15	1735	80,70
1565	66,03	1745	81,62
1575	66,91	1755	82,57
1585	67,79	1765	83,57
1595	68,66	1775	84,61
1605	69,58	1785	85,74
1615	70,39	1795	86,99
1625	71,25	1805	88,43
1635	72,09	1815	90,12
1645	72,95	1820	91,11
1655	73,80	1825	92,25
1665	74,64	1835	95,72

2. Изоамиловый спирт. Применяемый при определении жира в молоке и других продуктах изоамиловый спирт по ГОСТу 5830–79 должен иметь плотность 810–812 кг/м³ и не должен содержать примесей, переходящих в жир.

Плотность изоамилового спирта проверяют с помощью ареометра со шкалой ниже 1000 кг/м³, а его пригодность для контроля — путем сравнительных определений количества жира в молоке с проверенным изоамиловым спиртом (допускается расхождение показаний жиромеров ±0,05 %). Чистоту изоамилового спирта можно также проверить следующим образом: в жиромер вносят 10 см³ проверенной серной кислоты, 10,77 см³ воды, 2 см³ испытуемого спирта и после перемешивания содержимого

жиромер помещают в центрифугу. После центрифугирования в шкале жиροмера не должно быть следов жира.

3. Растворы индикаторов. а) 1 %-ный раствор фенолфталеина: 1 г фенолфталеина растворяют в 70 см³ 95 %-ного этилового спирта и добавляют 30 см³ воды; б) 0,04 %-ный раствор бромтимолового синего: 0,04 г индикатора растворяют в 20 см³ 95 %-ного этилового спирта и добавляют 80 см³ воды; в) 0,1 %-ный раствор тимолфталеина: 0,1 г индикатора растворяют в 100 см³ 50 %-ного этилового спирта; г) 0,1 %-ный раствор метилового оранжевого: 0,1 г индикатора растворяют в 80 см³ горячей воды, после охлаждения доводят объем раствора водой до 100 см³.

4. Формалин. Формалин представляет собой 37—40 %-ный водный раствор формальдегида. Для определения массовой доли белков в молоке применяют формалин с содержанием не менее 36 % формальдегида (концентрацию формальдегида проверяют по специальной прописи с использованием сульфита натрия или пероксида водорода). Покупаемый формалин содержит примесь муравьиной кислоты, поэтому перед употреблением его нейтрализуют: к 50—100 см³ формалина добавляют 0,5 см³ 1 %-ного раствора фенолфталеина и титруют сначала 40 %-ным или 1—2 N раствором гидроксида натрия, затем 0,1 N раствором щелочи до появления слабо-розового окрашивания. Через 1—2 сут раствор формалина становится кислым вследствие окисления формальдегида и его снова следует нейтрализовать щелочью. При хранении раствора формальдегид может полимеризоваться с образованием мути или белого осадка, которые удаляют фильтрованием. Нейтрализованный формалин нужно хранить в хорошо закрывающихся бутылках с корковыми или резиновыми пробками, но лучше пользоваться свежеприготовленным раствором.

5. Эталон окраски. Смешивают 20 см³ молока и 0,5 см³ 2,5 %-ного раствора сульфата кобальта. Эталон пригоден для работы в течение одной смены, раствор сульфата кобальта — в течение 6 мес.

6. 0,1 N раствор трилона Б. 18,6 г трилона Б растворяют в дистиллированной воде и объем раствора доводят до 1 л.

7. 0,1 N раствор хлорида кальция. Карбонат кальция высушивают при 110 °С в течение 1,5—2 ч и охлаждают в эксикаторе. 5,005 г карбоната кальция помещают в химический стакан, добавляют осторожно по каплям 10 см³ концентрированной соляной кислоты, затем приливают 100—150 см³ дистиллированной воды и нагревают до кипения. Охлажденный раствор переносят в мерную колбу на 1 л и доводят водой до метки.

8. 0,001 N раствор 2,6-дихлорфенолиндофенола. Отвешивают в бюксе 115—130 мг натриевой соли краски и с помощью воронки переносят в мерную колбу на 500 см³, смывая остатки с воронки и из бюксы дистиллированной водой. Добавив 10 капель 0,01 N раствора гидроксида

натрия и воду до половины колбы, раствор перемешивают до растворения краски. Объем раствора в колбе доводят до метки водой. Перемешав еще несколько раз, раствор фильтруют в сухую склянку из темного стекла. Реактив годен в течение трех суток.

9. **Эталоны для воспроизведения пороков запаха и вкуса молока.** а) Кормовой запах и вкус — перемешивают смесь равных объемов подозреваемого корма и воды, фильтруют и к 50 см^3 молока добавляют фильтрат до четкого воспроизведения порока; б) «липолизный» — к 100 см^3 молока добавляют микропипеткой $0,02 \text{ см}^3$ 1 %-ного раствора масляной кислоты и перемешивают; в) окисленный — к 50 см^3 молока добавляют при перемешивании 1 см^3 0,3 %-ного раствора сульфата железа(II). Остальные эталоны см. в справочнике «Состав и свойства молока как сырья для молочной промышленности».

10. **Раствор гидроксида натрия концентрацией 0,1 N.** В 1 л 0,1 N раствора должно содержаться 0,1 эквивалента вещества, то есть 4,005 г гидроксида натрия. Раствор можно приготовить из стандарт-титра или из химически чистого гидроксида натрия.

Приготовление из стандарт-титра. Стандарт-титр (фиксанал) — это точно отвешенное количество реактива (в сухом или жидком виде), запаянное в стеклянную ампулу и предназначенное для приготовления 1 л 0,1 N раствора. Большинство фиксаналов хорошо сохраняется, но растворы щелочей довольно быстро становятся мутными за счет образования продуктов выщелачивания стекла, поэтому они пригодны только в течение определенного срока.

Методика приготовления раствора из стандарт-титра состоит в следующем. Поверхность ампулы обмывают дистиллированной водой. В мерную колбу (1 л) вставляют воронку с вложенным в нее стеклянным бойком (бойки обычно прилагаются к каждой коробке стандарт-титра), острый конец которого должен быть обращен вверх. Ампулу разбивают ударом по бойку, затем пробивают боковое или верхнее углубление ампулы вторым бойком, дают содержимому вытечь и тщательно ополаскивают ее внутри дистиллированной водой с помощью промывалки. Раствор доливают дистиллированной водой до метки, закрывают колбу пробкой и тщательно перемешивают. Раствор, приготовленный из стандарт-титра, проверять не надо.

Приготовление из химически чистого гидроксида натрия. Гидроксид натрия активно поглощает из воздуха углекислый газ и всегда содержит в виде примеси карбонат натрия. Поэтому для приготовления 0,1 N раствора в фарфоровой чашке отвешивают гидроксид натрия в количестве приблизительно на 25 % больше рассчитанного (куски гидроксида натрия можно брать только руками в резиновых перчатках или специальным

пинцетом). Часто готовят насыщенный раствор из расчета 500 г гидроксида натрия на 500 см³ воды, затем берут 7 см³ этого раствора на каждый литр 0,1 N раствора гидроксида натрия.

Отвешенное количество гидроксида натрия растворяют в фарфоровой чашке при перемешивании стеклянной палочкой и переливают в бутылку с отмеренным количеством дистиллированной воды, предварительно прокипяченной в течение 30 мин для удаления углекислого газа. Бутылку, в которой будет храниться рабочий раствор, следует хотя бы приблизительно проградировать. Для этого на стенку наклеивают узкую полоску бумаги, вливают в бутылку последовательно 1 л воды и отмечают уровень соответствующего количества литров жидкости (можно использовать ватковой карандаш без наклеивания бумаги).

Концентрацию готового раствора обязательно проверяют и, если необходимо, поправляют ее, то есть добавляют в раствор недостающее количество воды (или щелочи).

Проверить раствор приблизительно можно по 0,1 N раствору соляной или серной кислоты (которые готовят из стандарт-титров) с использованием в качестве индикатора метилового красного, метилового оранжевого или фенолфталеина. Для более точной проверки применяют 0,1 N раствор янтарной кислоты (взвешивают 1,4761 г кислоты, растворяют в мерной колбе вместимостью 250 см³ и доливают воду до метки) и индикатор фенолфталеин.

20 или 25 см³ раствора кислоты с помощью пипетки переносят в коническую колбу, прибавляют 2–3 капли индикатора и титруют из бюретки рабочим раствором гидроксида натрия до появления бледно-розовой окраски.

Для приведения раствора щелочи к требуемой концентрации сначала вычисляют поправочный коэффициент по формуле

$$K = \frac{V_1}{V},$$

где V_1 — объем 0,1 N раствора кислоты, взятого для проверки раствора щелочи, см³; V — объем щелочи, израсходованной на титрование, см³.

Затем рассчитывают количество воды (щелочи), необходимое для внесения в раствор. Для этого количество литров приготовленного раствора гидроксида натрия умножают на поправочный коэффициент и из полученного числа вычитают количество имеющегося раствора.

Например, из 25 г химически чистого гидроксида натрия приготовлено 5 л раствора щелочи. При проверке раствора на 20 см³ 0,1 N раствора кислоты израсходовано 18,5 см³ приготовленного раствора гидроксида натрия. Поправочный коэффициент раствора будет $20/18,5 = 1,081$.

Количество воды, которое необходимо добавить к 5 л раствора гидроксида натрия, составит $5 \cdot 1,081 = 5,405$ л; $5,405 - 5,00 = 0,405$ л, или 405 см^3 .

После внесения воды раствор вновь проверяют. Приготовленный 0,1 N раствор гидроксида натрия хранят в бутылки, закрытой резиновой пробкой (стеклянные пробки «заедает») с трубкой, наполненной для поглощения диоксида углерода натронной известью.

11. **Эталон окраски.** В колбу вместимостью 150–200 см³ отмеривают пипеткой 10 см³ молока, 20 см³ воды и 1 см³ 2,5 %-ного раствора сульфата кобальта. Эталон пригоден для работы в течение одной смены. Длительность хранения эталона можно увеличить, добавив каплю формалина.

12. **Крахмальный раствор йодида калия.** 3 г крахмала растворяют в 20 см³ воды и приливают к 80 см³ кипящей воды. После охлаждения к крахмальному раствору добавляют 3 г йодида калия, растворенного в 5–10 см³ воды. Раствор хранят в холодильнике не более 5 сут.

13. **Препарат «Мастоприм».** 2,5 г препарата вносят в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доливают до метки дистиллированной водой, нагретой до 30–35 °С. Раствор перед применением взбалтывают. Срок годности раствора 3 мес при хранении при температуре 10–22 °С.

14. **Раствор субстрата.** Рабочий раствор субстрата готовят перед определением, смешивая растворы А и Б в соотношении 1 : 9.

Раствор А: 1,25 г динатриевой соли фенилфосфата растворяют в 100 см³ буферного раствора (40 г хлорида аммония растворяют в 200 см³ дистиллированной воды, добавляют 348 см³ 25 %-ного водного раствора аммиака и доводят водой до 1 л).

Раствор Б: 0,8 г 4-аминоантипирина растворяют в 900 см³ дистиллированной воды.

15. **Осадитель системы цинк-медь.** 30 г сульфата цинка и 6 г сульфата меди растворяют в 1 л дистиллированной воды.

16. **Растворы сычужного фермента.** а) *0,03 %-ный раствор.* Сначала готовят стандартный (основной) раствор. Для этого 3 г сычужного порошка активностью 100 тыс. единиц растворяют в 50 см³ дистиллированной воды и добавляют 50 см³ глицерина. Раствор тщательно перемешивают и хранят в темной посуде в холодном месте (в течение 15–30 дней). Из стандартного раствора готовят рабочий раствор, разбавляя первый водой в 100 раз: 1 см³ стандартного раствора вносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки водой и перемешивают (раствор готовят перед использованием); б) *0,5 %-ный раствор.* 0,5 г сычужного порошка растворяют в 100 см³ дистиллированной воды.

17. **Судан III.** Готовят насыщенный раствор красителя: в сосуд с 70 %-ным раствором этилового спирта насыпают краситель, его избыток

должен оставаться на дне. Можно приготовить 1–2 %-ный спиртовой раствор (1–2 г красителя на 100 г 95 %-ного спирта).

18. **Гематоксилин Карацци.** 0,5 г гематоксилина растворяют в 100 см³ глицерина и 400 см³ дистиллированной воды, прибавляют 0,01 г йодата калия (KIO₃) и 25 г калийных квасцов. Обе соли растворяют при многократном перемешивании. Краска готова к употреблению через 5–6 ч.

19. **0,1 N раствор нитрата серебра.** 16,989 г нитрата серебра растворяют в дистиллированной воде и объем раствора доводят до 1 л.

20. **Водный раствор этилового спирта.** Раствор спирта разной концентрации готовят из спирта-ректификата, пользуясь таблицей, приведенной ниже.

Объемная доля этилового спирта в полученном растворе, %	Объемы этилового спирта и воды при объемной доле спирта (%) в исходном растворе, см ³							
	97		96		95		94	
	Спирт	Вода	Спирт	Вода	Спирт	Вода	Спирт	Вода
68	701	328	708	319	716	310	723	302
70	722	306	729	297	737	288	745	279
72	742	285	750	275	758	266	766	257
75	773	252	781	242	789	233	798	223
80	823	197	833	187	842	176	851	166

21. **Раствор сульфата меди (раствор Фелинга I).** 69,26 г перекристаллизованного сульфата меди (CuSO₄ · 5H₂O) растворяют в 1 л дистиллированной воды.

22. **7,3 N раствор соляной кислоты.** К 120 см³ соляной кислоты плотностью 1190 кг/м³ добавляют 80 см³ воды.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Брусиловский Л. П. Инструментальные методы и экспресс-анализаторы для контроля состава и качества молока и молочных продуктов. — М.: Молочная промышленность, 1997. — 48 с.
2. Крूस Г. Н., Шалыгина А. М., Волокитина З. В. Методы исследования молока и молочных продуктов. — М.: Колос, 2000. — 368 с.
3. Охрименко О. В., Горбатова К. К., Охрименко А. В. Лабораторный практикум по химии и физике молока. — СПб.: ГИОРД, 2005. — 256 с.
4. Перспектива рынка специализированных жиров // Переработка молока. — 2010. — № 3. — С. 38–40.
5. Технический регламент на молоко и молочную продукцию (ТР № 88-ФЗ — 2008).
6. Шалыгина А. М., Калинина Л. В. Общая технология молока и молочных продуктов. — М.: КолосС, 2004. — 199 с.
7. Энциклопедический словарь-справочник «Молочная терминология» / Сост. К. К. Горбатова. — СПб.: ГИОРД, 2008. — 216 с.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

А

- Адипофилин 86
- Активность воды (a_w) 19, 211
- Альбумин сыворотки крови 80, 126
- Альдегиды 33, 41, 52, 111, 180, 203–206
- Амилаза 63, 65, 130
- Аминокислоты 20–30, 39, 170–172
 - вкус 131, 180
 - дезаминирование 170–172, 178, 182
 - декарбоксилирование 66, 182
 - незаменимые 14, 36
- Аммиак 258, 270, 280
- Анизидин 309
- Аномальное молоко 62, 130
- Антибиотики 74, 130, 139, 217, 238
- Антиоксиданты (антиоксиданты) 206, 207
- Арахидоновая кислота 72, 228, 233
- Аскорбиновая кислота 71, 247, 265
- Афлатоксины 77
- Ацетальдегид 128, 142, 144, 148

Б

- Бактериальные токсины 76, 116
- Бактофурирование 119, 156
- Белки молока (см. также по названиям) 20, 163, 168
 - аминокислотный состав 21, 22
 - биосинтез 37
 - классификация 26
 - структура 24
- Бенз(а)пирен 78
- Биотин 71
- Брожение углеводов
 - маслянокислое 52, 178–179
 - молочнокислое 52, 53
 - пропионовокислое 52
 - спиртовое 52, 53
- Буйволиное молоко 91
- Бутирофилин 39, 86
- Буферная емкость 96

В

- Вакценовая кислота 44
- Витамины 66, 129
- Вода (влага)
 - свободная 18, 118, 151
 - связанная 18, 19, 118
- Вязкость 99, 156, 212

Г

- β -Галактозидаза 52, 65
- Гелеобразование 133, 136
- Гидратная оболочка 19, 24
- Гидрогенизированные жиры 44, 191
- Гликомакропептиды 29, 154–155
- Гомогенизация молока 118, 122–124, 141
- Гормоны 72

Д

- Денатурация 25
- Диацетил 93, 142
- Диоксины 78
- Дихлордифенилтрихлорэтан (ДДТ) 74

Ж

- Железо 38, 57, 88
- Женское молоко 38, 227–230
- Жир молока 85–88
 - гидролиз (см. также липолиз) 131, 203
 - окисление 99, 128
 - физико-химические свойства 45
- Жирные кислоты 173
 - насыщенные 39, 44, 111, 196
 - ненасыщенные 40, 46, 196
 - полиненасыщенные 40, 44, 204, 228, 229
 - семейства
 - омега-3 15, 40, 191, 229
 - омега-6 15, 40, 72, 191, 229
 - транзизомеры 44

- З**
Заменители молочного жира 44, 150
Защитные вещества молока 82
- И**
Иммуноглобулины 80
- Й**
Йогурт 144
Йод 57
«Йодказеин» 57
- К**
Казеин 27, 83, 92, 104, 157, 228, 235
 коагуляция
 кислотная 85,
 сычужная 35
 термокальциевая 35
 физико-химические свойства 33
 фракционный состав 28
 α_{s1} -Казеин 26–29
 β -Казеин 26–29, 84, 156, 224
 κ -Казеин 26–29, 85, 154–155
 γ -Казеин 29, 85, 157
Казеинаткальцийфосфатный комплекс (ККФК) 35, 89, 136
Казеинаты 236
Кальций 88, 136, 157
Кальциферол (витамин D) 67, 68
Каталаза 62
Кверцетин 207
Кефалин 39, 46, 82
Кефир 134, 144, 292
Кисломолочные продукты 143, 148,
Кислотность молока 94, 119, 159, 163
 активная 96
 титруемая 94–96, 159, 236
Кобылье молоко 92, 227
Козье молоко 91
Копреципитаты 237
Коровье бешенство 110
Ксантинооксидаза 39, 61, 86
Кумыс 92, 144
- Л**
Лактаза (см. β -галактозидаза) 65
 α -Лактальбумин 26, 37
Лактатдегидрогеназа 61, 134
Лактитол 50, 242
 β -Лактоглобулин 26, 36, 80, 125
Лактоза (молочный сахар) 15, 49, 166
 биосинтез 50
 физико-химические свойства
Лактоны 132, 213
Лактопероксидаза 62, 116
Лактопероксидазная система 62
Лактоферрин 26, 82, 107, 116
Лактулоза 51, 242
Левомецитин 74
Лейкоз 82, 109, 158
Лейкоциты 66, 82, 107
Лецитин (см. Фосфатидилхолин) 41, 200
Лизоцим 26, 38, 59, 66
Линолевая кислота 43, 44, 191
Линоленовая кислота 43, 44, 191
Липазы 60, 63, 219
 нативные 63, 64, 131
 микробные 63
Липиды 39–46, 81
Липолиз (молока) 63, 116, 117
- М**
«Максилакт» (препарат) 65
«Максирен» (препарат) 161
Масло сливочное 190, 201, 302–305
Мастит 158, 281
Меланоидины 65, 128
Мембранные методы обработки 121
Микотоксины 76–77
Микрофилтрация 121
Мицеллы казеина 81, 83, 84, 157
Молозиво 107, 158
Молочная кислота 53, 179
Молочный жир 42, 86, 128
Мороженое 149–152, 290
Моющие и дезинфицирующие вещества 73, 74
- Н**
Ниацин (никотиновая кислота, витамин PP) 70, 91, 139
Нитраты 77
Нитриты 77
Нитрозамины 77
- О**
Оболочка жирового шарика (ОЖШ) 87, 88
Овечьё молоко 91

Окислительно-восстановительный потенциал 97
 Оксидазы 61
 Оксидоредуктазы 60
 Окситоцин 72
 Олигосахариды 49
 Органолептические свойства молока 93, 107
 Осмотическое давление 101

П

Пара-κ-казеин 154–156
 Пенициллин 50, 74
 Переэтерификация жиров 44, 191
 Пестициды 74
 Плавленные сыры 185
 Плазмин 59, 64, 87
 Плотность 99
 Пороки вкуса и запаха молока и молочных продуктов 131, 148, 187, 207, 223
 Пребиотики 51, 144, 229, 242
 Привкусы молока
 окисленный 57, 131
 прогорклый 204, 225
 солнечный 131
 Пробиотики 144
 Пролактин 80
 Простагландины 80
 Простокваша 134, 138
 Протеазы 64

Р

Радионуклиды 73, 75
 Редуктазная проба 98
 Ренатурация белка 37
 Ретинол (витамин А) 67, 68
 Рибофлавин (витамин В₂) 70

С

Свободный жир
 в молоке 58, 115
 в молочных продуктах 220
 Сгущенное молоко 210–215
 Селен 57
 Синергизм 141, 143
 Синерезис 117, 138, 145–147
 Сметана 144–146, 295
 Солевое равновесие молока 57

Соматические клетки 111, 157, 282, 283
 Соматотропин 80
 СОМО 17, 20, 149, 157, 308
 Спреды 200, 206
 Стабилизаторы 14, 149–152, 209
 Стародойное молоко 108, 130
 Стеролы (стерины) 39, 41, 88
 «Супарен» (препарат) 161
 Сухое молоко 210, 218, 222, 314
 Сухой остаток (молока) 20, 267
 Сывороточные белки 36, 140, 145, 238
 Сыры 135–189, 298–301
 Сычужная свертываемость молока 105, 154–156
 Сычужно-вялое молоко 105
 Сычужный фермент 65, 85, 136, 158, 161

Т

Таурин 14, 230
 Творог 146–148, 293
 Термизация молока 117, 144
 Термоустойчивость (молока) 104, 310
 Технологические свойства (молока) 104, 158
 Тиамин (витамин В₁) 69
 Тироксин 80
 Токоферол (витамин Е) 69
 Токсичные элементы 73, 75
 Триацилглицерины (триглицериды) 39–43, 45, 63, 81, 198, 203

У

Ультрафильтрация (молока) 36, 121, 122, 230

Ф

Ферменты 58–60, 129, 160, 166
 Физико-химические свойства жиров 128
 казеина 125–127
 лактозы 128
 Фолатин (фолиевая кислота) 71
 Фосфатазы 59, 64, 130, 247, 284, 296
 Фосфатидилхолин (лецитин) 41, 46
 Фосфатидилэтаноламин (кефалин) 46
 Фосфаты кальция 175, 216
 Фосфолипиды 46, 47
 Фосфопептиды 64
 «Фромаза» (препарат) 161
 Фуруфурол 128

Х

Химозин 65, 154–155, 160–161
Холестерин (холестерол) 39, 87

Ц

Цереброзиды 39
Цианкобаламин (витамин В₁₂) 70
Цистеин 98
Цистин 98, 185

Ч

Число жира
 анизидиновое 206, 309

йодное 45

кислотное 206

омыления 46

Поленске 45

Рейхерта—Мейссля 45

Щ

Щелочная фосфатаза 64, 130

Э

Элаидиновая кислота 44

Эмульгаторы 200

Рассмотрены химический состав, свойства молока, синтез его составных частей в клетках молочной железы, биохимические и физико-химические изменения молока при хранении и обработке. Описаны процессы, происходящие при производстве кисломолочных продуктов, сыра, масла, спредов, молочных консервов, детских продуктов и продуктов из вторичного молочного сырья.

Учебник, состоящий из теоретической части и практикума, предназначен для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлению 260200.62 «Продукты питания животного происхождения» (профиль подготовки — «Технология молока и молочных продуктов»).

ISBN 978-5-98879-144-7



9 785988 791447