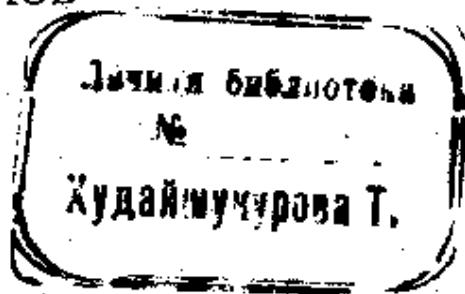


Г. С. ИНИХОВ



# БИОХИМИЯ МОЛОКА И МОЛОЧНЫХ ПРОДУКТОВ

Г. С. ИНИХОВ



# БИОХИМИЯ МОЛОКА И МОЛОЧНЫХ ПРОДУКТОВ

Третье издание,  
переработанное и дополненное

*Допущено Министерством мясной и молочной промышленности СССР  
в качестве учебника для техникумов  
молочной промышленности*

Издательство  
**«ПИЩЕВАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ»**  
Москва · 1970

**Г. С. Инихов. Биохимия молока и молочных продуктов. 1970.**

Книга включает теоретический курс и методики лабораторных работ.

Подробно приведены и рассмотрены состав и физические свойства молока. Даются понятия об образовании молока, изменениях состава и свойств его под влиянием различных факторов — породы животных, кормления, времени лактации, заболевания и т. д. Основное внимание уделяется биохимическим и физико-химическим процессам, протекающим при обработке молока, выработке кисломолочных продуктов, масла, сыра и молочных консервов. Объяснены причины появления у молочных продуктов различных пороков. Отдельная глава посвящена изменению молочных продуктов при хранении.

В лабораторных работах приводится описание методов определения составных частей молока и молочных продуктов, применяемых при технохимическом контроле их качества.

Таблиц 36, Иллюстраций 50.

Рецензенты: М. С. Бакарева

М. И. Найдерова

## ВВЕДЕНИЕ

В работе «Развитие капитализма в России» В. И. Ленин писал, что возникновение молочного хозяйства «относится к самому концу 18-го века (1795 г.); помещичье сыроварение, начавшее развиваться в 19-м веке, потерпело сильный кризис в 1860-х годах, открывших эпоху крестьянского и купеческого сыроварения»<sup>1</sup>. Несколько тысяч молочных заводов тогдашней России представляли мелкие производства. «Рост капитализма и здесь сопровождался преобразованием рутинной техники, — указывает В. И. Ленин. Главное преобразование состояло в том, что «исконное» отстаивание сливок заменено отделением сливок посредством центробежных машин (сепараторов)»<sup>2</sup>. «До 1882 г. сепараторов почти не было в России. С 1886 г. они распространились так быстро, что вытеснили окончательно старый способ». Только с внедрением сепараторов и появлением артельных заводов по переработке молока началось развитие технологии и подготовка специалистов.

В Тверской губернии (ныне Калининская область) в селе Едимонове была открыта первая школа молочного хозяйства, а в 1883 г. при школе создана молочная лаборатория. Организатором этой лаборатории был А. Калянтар (1858—1937 гг.).

В связи с начавшимся в конце прошлого века экспортом сливочного масла, выработанного в Сибири, в 1902—1904 гг. было открыто 6 испытательных лабораторий по молочному хозяйству, которые явились центрами химического, физического и микробиологического изучения молока, масла и других молочных продуктов. Испытательные молочные лаборатории оказали большую помощь

<sup>1</sup> В. И. Ленин. Сочинения. Т. 3. Изд. 4-е, с. 224.

<sup>2</sup> В. И. Ленин. Сочинения. Т. 3. Изд. 4-е, с. 226.

в повышении качества масла (исследованием молочного жира, внедрением в маслоделие чистых культур молочнокислых бактерий, проведением научно-исследовательских работ по удлинению сроков хранения масла, усовершенствованием контроля качества молока и молочных продуктов и т. п.).

Среди первых организаторов молочных лабораторий, положивших начало изучению молока и молочных продуктов, были С. Паращук, С. Кочергин и др. С. Паращуком была проведена большая работа по исследованию влияния кормов на состав и свойства молока, масла, а также влияния на качество масла и молочных продуктов различных факторов при хранении. С. Кочергин начал работу по внедрению чистых культур в производство масла (в Сибири). Он обобщил аналитический материал всех молочных лабораторий по константам молочного жира и составил широко распространенное в то время руководство по приготовлению экспортного масла.

В связи с дальнейшим развитием маслоделия и сыроделия потребовалось создание специального учебного и научно-исследовательского института по молочному хозяйству для подготовки квалифицированных специалистов и проведения исследовательских работ.

В 1911 г. такой институт был основан около Вологды с молочнохозяйственной опытной станцией и станцией испытания машин и молочной школой. В ноябре 1917 г. в Вологодском молочнохозяйственном институте (ВМХИ) началась подготовка специалистов как для промышленности, так и для лабораторий. К этому времени в ВМХИ уже работали опытные станции по биохимии, бактериологии, технологии молока.

В связи с начавшейся в 30-х годах реконструкцией молочного хозяйства развернулось строительство новых заводов, началась механизация производства и усовершенствование технологий.

Потребовалось расширение научно-исследовательских работ. В Москве был создан Всесоюзный научно-исследовательский институт молочной промышленности (ВНИМИ), а в Угличе Всесоюзный научно-исследовательский институт маслодельной и сыродельной промышленности (ВНИИМС).

В настоящее время молочная промышленность располагает значительной сетью лабораторий, которые про-

водят большую работу в области физико-химии, микробиологии и биохимии.

Биохимия служит научной основой для последующего изучения технологии; помогает лучше познать сущность технологических процессов производства молочных продуктов, методов технохимического контроля; обосновывает правильность режимов, принятых в производстве молочных продуктов. Выбор машин и механизация производства должны быть тесным образом увязаны с физико-химическими и биологическими процессами получения тех или иных молочных продуктов. Для предварительного учета готовой продукции и уменьшения расхода сырья необходимо знание химического состава молока и молочных продуктов и изменений их в процессе производства.

Молоко — это сложная коллоидная система, в которой составные части взаимно связаны между собой. Все они находятся в различном физическом состоянии. Составные части молока: вода, молочный жир, азотистые вещества (главным образом белки), молочный сахар, фосфатиды, соли органических и неорганических кислот, ферменты, витамины, газы и другие вещества.

Молочный сахар и часть неорганических солей растворены в воде и образуют раствор с молекулами величиной 1,0—1,5 нм, которые невидимы в ультрамикроскоп.

Белки содержатся в молоке в коллоидном состоянии, величина их частиц 15—200 нм, причем частицы альбумина мельче (15—50 нм), а казеина крупнее (100—200 нм). Частицы белка можно видеть в электронный микроскоп. Вода, наибольшая в количественном отношении составная часть молока, обусловливает коллоидное состояние белков.

Молочный жир содержится в молоке в виде шариков, которые видны при небольшом увеличении микроскопа (в 200—300 раз). Величина жировых шариков от 0,5 до 10 мк.

Вода и молочный сахар, находясь в связанном состоянии, почти не обнаруживаются при оценке вкуса молока. Если приготовить 4,7%-ный раствор молочного сахара в чистой воде (содержание его в молоке), то сладость чувствуется гораздо в большей степени, чем в молоке. В случае нарушения коллоидной системы молока вода и

сахар ощущаются отчетливо (например, после оттаивания замерзшего молока).

Молочный сахар и растворимые соли молока нельзя отделить ни фильтрованием, ни отстаиванием, ни центрифугированием. Коллоидные частицы белка, которые благодаря своей относительно малой величине равномерно распределены в жидкости, можно выделить только на ультрацентрифугах, делающих более 20 000 об/мин.

Жировые шарики, находясь в молоке во взвешенном состоянии, легко отстаиваются, отделяются фильтрованием (а также при прохождении через животные и растительные перепонки) и центрифугированием:

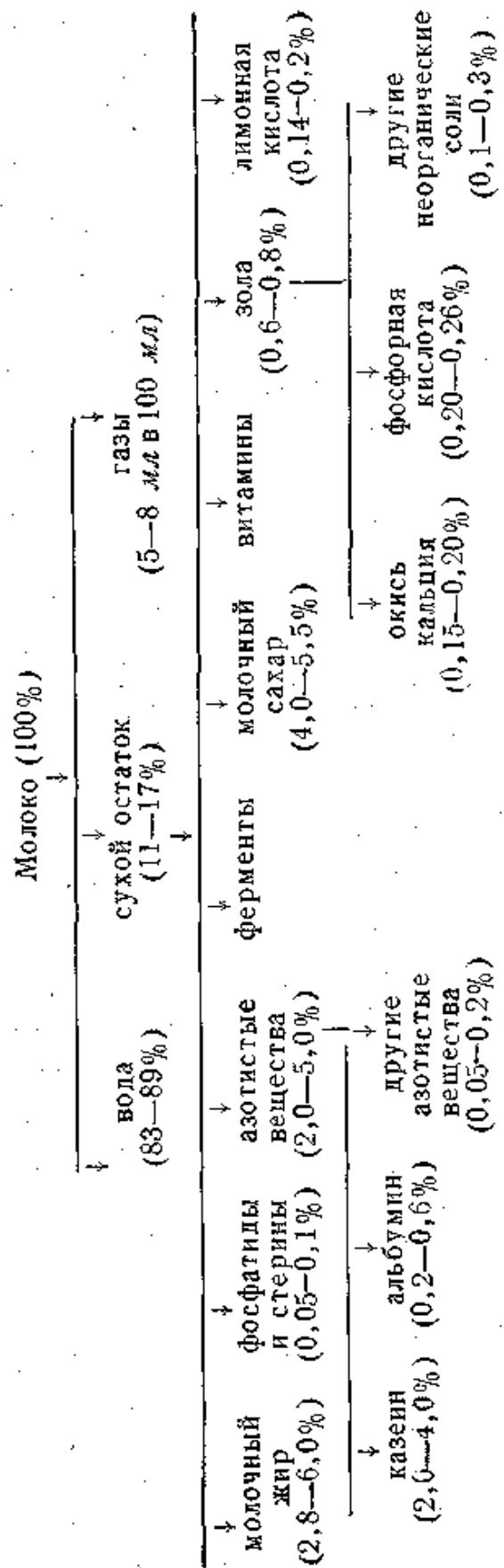
Молоко является благоприятной средой для развития микроорганизмов, попадающих в него в момент дойки. Размножаясь в молоке, они выделяют ферменты, вызывающие ряд биохимических реакций, изменяющих свойства молока. При работе с молоком нужно всегда помнить, что физико-химические свойства его непостоянны.

Количество составных частей молока изменяется в зависимости от кормления, породы животного, стадии лактации, содержания и ухода за животными, возраста и пр., поэтому состав молока даже в отдельных районах страны различен. Примерный состав коровьего молока представлен на следующей схеме.

Все составные части молока находятся в нем в легкоусвояемой форме, пригодной как для здорового, так и больного организма. По выражению академика И. Павлова эти «чудесные свойства молока» выдвигают молоко и молочные продукты на первое место среди продуктов питания.

Задача молочной промышленности Советского Союза — полностью удовлетворить потребность населения в молоке и молочных продуктах высокого качества. Для успешного решения этой задачи изучение биохимии молока имеет большое значение. Без знания физико-химических и биохимических процессов невозможно получать высококачественные молочные продукты.

Цель настоящей книги — помочь студентам техникумов освоить основы биохимии молока и молочных продуктов, чтобы знать биохимические и физико-химические процессы, протекающие в молоке после его получения и при хранении, а также при производстве молочных продуктов.



## Глава I. СОСТАВНЫЕ ЧАСТИ МОЛОКА

### ВОДА

Вода — обязательная составная часть молока и молочных продуктов. Она обусловливает физическое состояние продукта, без нее не могут протекать физико-химические процессы, так как почти все реакции совершаются в водных растворах.

Взаимодействие воды с различными веществами объясняется полярностью ее молекул, т. е. отрицательные и положительные заряды в них расположены на некотором расстоянии один от другого, поэтому молекулы воды могут связываться как с положительно, так и с отрицательно заряженными веществами. Этим объясняется сильная гидратация белков и других соединений, образующих коллоидные растворы. В зависимости от связи воды с другими веществами различают воду свободную, гигроскопическую, воду набухания, связанную и химически связанную.

Вода в свободном состоянии — это вода, не связанная с составными частями вещества; в ней обычно растворены другие вещества (сахар, кислоты, минеральные вещества и пр.). Она легко испаряется или выделяется при оттаивании замороженных продуктов.

Гигроскопическая вода — вода, которая поглощается через поры вещества и удерживается капиллярами. Количество ее зависит от природы вещества, величины его поверхности, влажности воздуха, продолжительности хранения и других внешних факторов. Повышение влажности при хранении сухого молока в негерметической таре обусловлено гигроскопичностью его. Излишек влаги можно удалить высушиванием.

Вода набухания — основная масса воды в пищевых продуктах, связанная с коллоидами. Связь эта может

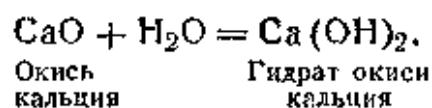
быть различной прочности. Некоторые коллоиды сильно удерживают воду, другие слабо.

Связанная вода — это вода, соединенная молекулярными силами с некоторыми химическими группами (аминными, гидроксильными, карбоксильными и др.). Она окружает частички белков и других коллоидов, образуя на их поверхности как бы водянную пленку. Часть воды, поглощенной коллоидами, может настолько прочно соединяться с ними, что становится связанной. Она замерзает при температуре ниже 0° С, с большим трудом выделяется при высушивании (температура до 105° С) и не растворяет солей и сахара. В молоке содержится около 3% связанной воды.

Под химически связанной водой понимают воду кристаллизационную и воду конституционную, входящую в молекулу вещества.

Кристаллизационная вода связана с кристаллами вещества, например с кристаллами молочного сахара. Молочный сахар, кристаллизующийся из раствора при температуре 93°C, имеет одну молекулу кристаллизационной воды ( $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot H_2O$ ). Такая вода настолько прочно удерживается кристаллами молочного сахара, что выделить ее можно только при нагревании до температуры выше 120°C.

Конституционная вода, входя в молекулу вещества, теряет свойства воды, что видно, например, из следующего уравнения:



Выделить ее можно только при сильном накаливании с изменением состава вещества, т. е. протекает обратная реакция.

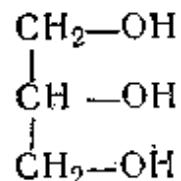
В коровьем молоке содержится в среднем 87% воды (от 83 до 89%). В молоке других сельскохозяйственных животных количество ее колеблется в больших пределах — от 65% в молоке оленя до 86% в молоке козы.

## МОЛОЧНЫЙ ЖИР

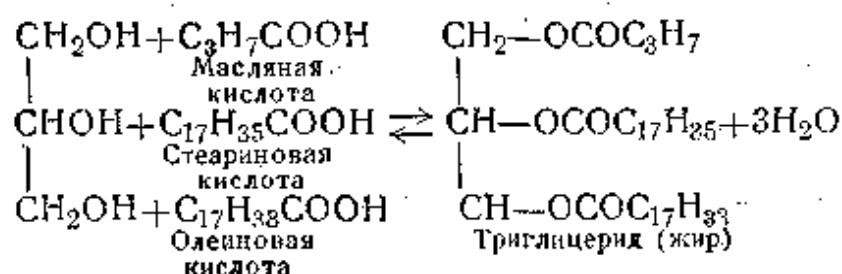
**Характеристика молочного жира.** Содержание молочного жира в молоке колеблется в широких пределах — от 2,8 до 6,0 %. Молочный жир представляет собой слож-

ный эфир трехатомного спирта глицерина и жирных кислот.

Формула глицерина  $C_3H_5(OH)_3$ , или



Глицерин, имея гидроксильные спиртовые группы ( $\text{OH}$ ), образует с жирными кислотами сложные эфиры — глицириды (жиры).



В образовании жиров могут участвовать одна, две и три молекулы жирных кислот, и в зависимости от этого различают моноглицериды, диглицериды и триглицериды. Животные и растительные жиры в большинстве случаев представляют собой триглицериды — сложные эфиры глицерина с тремя различными жирными кислотами. Свойства жира зависят от входящих в его состав жирных кислот.

Состав жирных кислот молочного жира в зависимости от корма, возраста стадии лактации и разных условий содержания неодинаков, следовательно, различные и физико-химические свойства его.

Молочный жир, как и большинство жиров, химически неоднородное вещество. Из него можно выделить до 41 жирной кислоты, а в одной молекуле жира содержится не более трех жирных кислот (на три гидроксильные группы глицерина). Жирные кислоты, выделенные из молочного жира, могут распределиться только в разных молекулах. Вследствие неоднородности глициридов температуры застывания и плавления молочного жира колеблются в широких пределах.

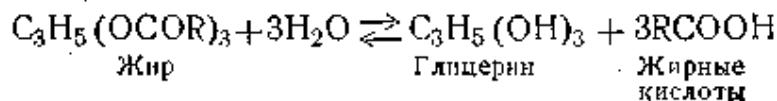
Жирные кислоты разделяют на две группы: насыщенного и ненасыщенного рядов.

К кислотам насыщенного ряда с четным числом углеродных атомов относится 13 кислот (56—68%) — масляная, капроновая, каприловая, каприновая, лауриновая, миристиновая, пальмитиновая, стеариновая, арахиновая, диоксистеариновая, бегеновая, лигнцериновая, цератиновая и с нечетным 9 кислот (3—7%).

Ненасыщенные кислоты — жидкые; в зависимости от их количества (всех кислот до девятнадцати и содержание их в молочном жире 26—44%) молочный жир имеет твердую, мягкую или жидкую консистенцию.

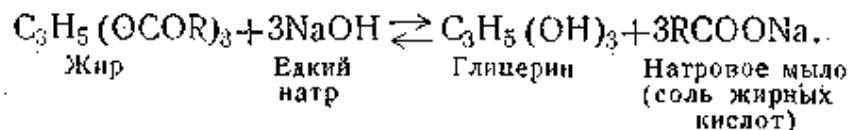
Для молочного жира наиболее характерны низкомолекулярные летучие с водяными парами жирные кислоты — масляная, капроновая, каприловая и каприновая, отсутствующие в других жирах. Масляная кислота полностью растворяется в воде, капроновая и каприловая — в меньшей степени, а каприновая кислота почти не растворяется. Количество этих кислот в жире составляет приблизительно 8%.

Молочный жир, являясь сложным эфиром, относительно легко омыляется



При выделении жирных кислот омыляемый жир приобретает специфические вкус и запах, свойственные этим кислотам. Особенно резкий запах и вкус прогорклого жира придает масляная кислота, которая выделяется при омылении жира обычно одной из первых. Пальмитиновая и стеариновая кислоты (около 30% всех кислот) обладают запахом стеариновой свечи. Диоксистеариновая кислота придает маслу салистый вкус и запах.

Жир омыляется при воздействии на него ферментов, паров воды, щелочей и пр. При щелочном омылении жира получаются глицерин и соли жирных кислот — мыла



Важно знать не только кислотный, но и глицеридный состав молочного жира, так как он характеризует сочетание кислот в молекуле жира и, следовательно, его свойства.

В молочном жире при наличии в нем до 40 жирных кислот число возможных глицеридов (комбинацией по три) теоретически составляет очень большую цифру (несколько тысяч), практически же из молочного жира пока выделено 19 глицеридов. Все полученные глицериды — разнокислотные, т. е. в состав их молекул входят разные жирные кислоты. Количество глицеридов в молочном жире, содержащих одну или две ненасыщенные кислоты, до 80%.

Разделение глицеридов по фракциям основано на растворимости их в ацетоне при различной температуре.

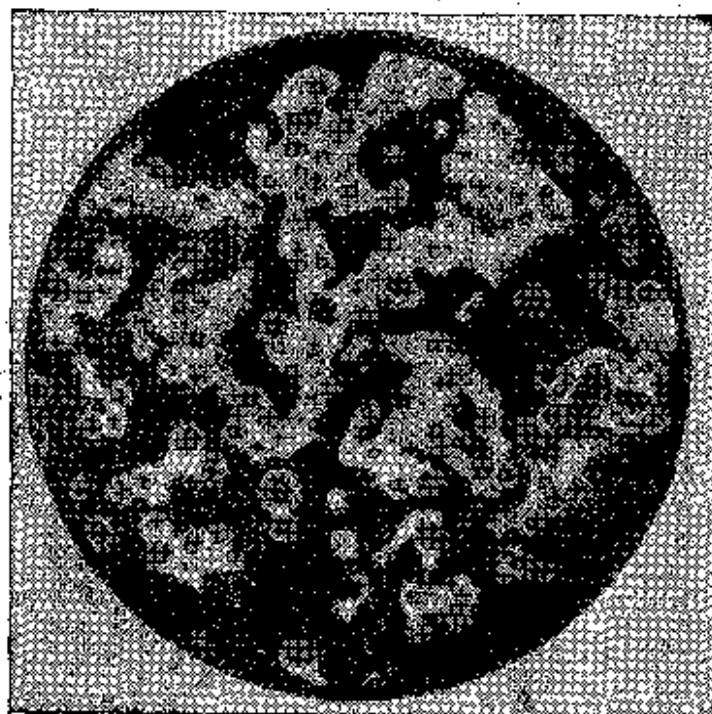


Рис. 1. Шарики жира в молоке.

В молочном жире твердые глицериды (около 15%) выпадают из ацетонового раствора при охлаждении до 6°C, полутвердые (около 20%) — при охлаждении от 0 до 5°C, жидкые (65%) — при температуре ниже 0°C.

Физическое состояние молочного жира, следовательно, зависит от глицеридного состава кислот. При хранении масла в первую очередь окисляются жидкие глицериды, количество которых зависит от комбинации жирных кислот в молекуле глицеридов.

**Молочный жир в молоке.** Жир (рис. 1) в молоке находится в состоянии эмульсии или суспензии. В молочной железе он находится в жидким состоянии, что обусловлено высокой температурой тела животного. Так как жир не растворяется в водной части молока, то частицы его, стремясь занять наименьший объем, принимают шарообразную форму под влиянием сил поверхностного натяжения уже в эпителиальных клетках молочной железы при образовании молока.

Если температура молока понижается, например, после выдавивания, молочный жир из жидкого состояния переходит в твердое (состояние суспензии), шаровидная форма его нарушается и жировой шарик принимает угловатую форму. Жидкий молочный жир застывает при температуре 18—25°C, а жир в жировых шариках — при более низкой температуре, так как затвердеванию мешает поверхностное натяжение их. Чтобы перевести молочный жир жировых шариков в твердое состояние, молоко охлаждают до 1—2°C или выдерживают продолжительное время (до суток) при температуре 12—14°C. Кристаллизации жира способствует перемешивание.

Диаметр жировых шариков молока колеблется обычно от 0,5 до 10 мкм (в среднем 2—3 мкм). Жировые шарики большего диаметра попадаются редко. Величина их зависит от породы скота, кормления и условий содержания животных.

Средний диаметр жировых шариков еще не определяет свойств молока, большое значение имеет распределение их в молоке по величине (табл. 1).

Из данных табл. 1 видна закономерность в распределении жировых шариков по величине — больше всего в молоке содержится жировых шариков диаметром 2—4 мкм.

Размеры жировых шариков молока влияют на количество жира, переходящего в сыр, сыворотку (производство творога), пахту (выработка масла) и обезжиренное молоко (при сепарировании).

Количество жировых шариков в молоке непостоянно. В среднем можно считать, что в 1 мл молока содержится около 2 млрд. шариков, причем число это изменяется обратно пропорционально величине шариков. В 1 мл молока некоторых животных количество жировых шариков достигает 12 млрд. Факторы, влияющие на величину жи-

Таблица 1

Диаметр жировых шариков, мкм	Количество жировых шариков в различных пробах (на 1000 шариков)			
	1	2	3	4
0—2	153	223	163	317
2—3	370	300	387	327
3—4	320	240	290	180
4—5	103	160	97	110
5—6	50	60	50	56
6—7	4	13	3	7
7—8	—	4	4	2
8—9	—	—	4	1
9—10	—	—	2	—

ровых шариков, влияют также на их количество. Например, в течение периода лактации количество жировых шариков в молоке увеличивается.

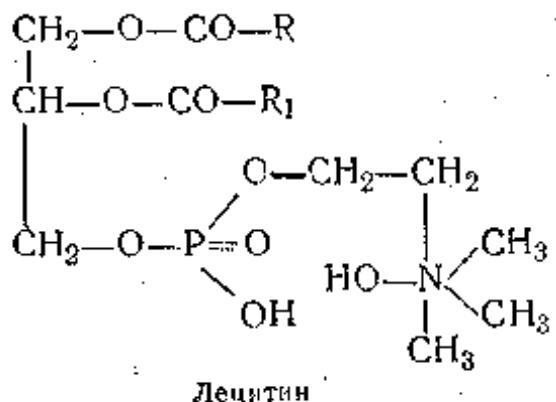
Жировые шарики в молоке при отстаивании не соединяются друг с другом, как при сбивании сливок в масло. Это объясняется наличием оболочки вокруг жировых шариков, которая состоит из лецитино-белкового вещества. Оболочка у шариков образуется в эпителиальных клетках молочной железы.

Наличие оболочки вокруг жирового шарика доказывается тем, что серный эфир, хорошо растворяющий жир, не извлекает его из молока. Только после разрушения оболочки щелочью, кислотами, спиртом, сычужным ферментом серный эфир извлекает жир из молока. Оболочка жировых шариков может быть частично разрушена физическим воздействием — охлаждением перед сбиванием сливок, сильным нагреванием при вытапливании жира, ферментативным перевариванием при питании, воздействием микроорганизмов и пр.

### ФОСФАТИДЫ И СТЕРИНЫ

По химическому составу фосфатиды относятся к группе фосфолипидов, близких к жирам. В молоке содержится два фосфатида: лецитин (около 0,1 %) и кефалин (0,02—0,05 %).

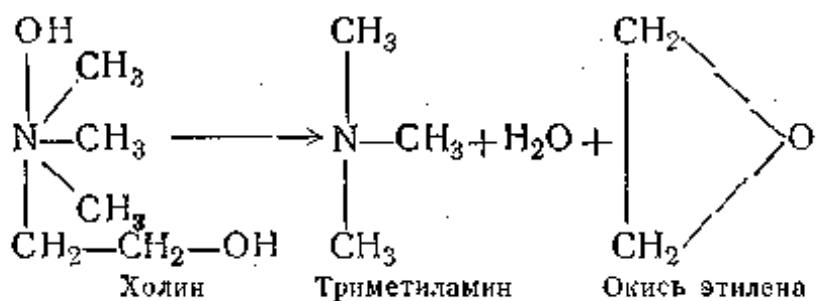
Молекула лецитина имеет следующее строение:



Лецитин растворяется в тех же растворителях, что и жиры. Не растворяется он в ацетоне.

Кефалин по строению молекулы отличается от лецитина тем, что содержит вместо холина аминоэтиловый спирт ( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ).

При гидролизе лецитина образуются две жирные кислоты (пальмитиновая, олеиновая или другие кислоты), а также глицерин, фосфорная кислота и холин. Таким образом, лецитин можно рассматривать как смешанный глицерид двух жирных кислот и фосфорной кислоты, причем последняя образует сложный эфир с холином. Выделяющийся при расщеплении лецитина холин может образовать триметиламин, обладающий рыбным вкусом и запахом:



Рыбный привкус и запах может появиться при хранении соленого кислосливочного масла, выработанного из кислых сливок (кислотностью до  $60-70^\circ\text{T}$ ), при сильной посолке масла (количество соли около 2%). Изучение порока рыбного вкуса и запаха показало, что соль при хранении масла способствует переходу лецитина в растворимое состояние, а повышение количества молочной кислоты вызывает его гидролиз. Выделившийся холин при наличии некоторых видов бактерий распадается с образованием триметиламина, воды и окиси этилена.

Когда была выяснена причина появления в масле рыбного привкуса, промышленность изменила технологию производства сливочного масла — кислотность сливок была резко снижена (до 35°Т), поваренной соли добавляют не более 1%. В результате этого удалось избавиться от рыбного привкуса и запаха в сливочном соленом масле.

Фосфатиды являются передатчиками различных веществ клеткам организма. Кроме того, входя в состав оболочек жировых шариков, они придают стойкость эмульсии жира в молоке.

В молоке в небольшом количестве находятся жирообразные вещества — стерины (холестерин, эргостерин). Холестерин не растворяется в воде, трудно растворим в петролейном эфире, легко — в горячем алкоголе, эфире, хлороформе. Под воздействием ультрафиолетовых лучей из холестерина и подобных ему стеринов образуется витамин D.

### **АЗОТИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА МОЛОКА**

В молоке содержится в среднем около 3,5% азотистых веществ со значительным колебанием в отдельных пробах молока (от 2,5 до 5%). Около 3,3% общего количества азотистых соединений приходится на белковые вещества и 0,2% — на небелковые.

#### **Белковые вещества молока**

Белковые вещества молока можно разделить на 4 фракции: казеиновая (2,80%), лактоальбуминовая (0,43%), лактоглобулиновая (0,06%), протеозо-пептонная (0,01%). Основными белковыми веществами молока являются казеин и альбумин.

**Казеин.** Содержание казеина составляет около 85% от общего количества белковых веществ в молоке.

Казеин в молочной железе вымени соединяется с кальцием и фосфорной кислотой и в молоко поступает в виде казеинкальцийфосфатного комплекса, который образует мицеллы. Диаметр этих мицелл колеблется от 30 до 800 нм.

В молоке (по данным П. Дьяченко и др.) частиц казеинкальцийфосфатного комплекса размером до 40 нм

встречается 30%, от 40 до 80 нм — 30%, от 80 до 120 нм — около 30% и до 240 нм — около 10%. Величина частиц казеина в молоке поддерживается существующим в нем солевым равновесием. Добавление в молоко воды (не содержащей кальция) снижает размеры его частиц.

Казеинкальцийфосфатные мицеллы дают в молоке устойчивую колloidную систему, которая поддерживается в первую очередь связыванием казеинкальцийфосфатными частицами значительного количества воды. Это обусловливается тем, что на поверхности казеина имеются гидрофильные функциональные группы ( $\text{NH}_2$ ,  $\text{COOH}$ ,  $\text{SH}$  и др.), которые связывают до 69% воды от веса казеина (П. Дьяченко).

Стойкость белкового казеинового раствора может быть нарушена кислотами (молочный при скисании молока) и ферментами, разрушающими комплекс. В результате этого казеин отделяется. Так как он нерастворим в воде, то выпадает в осадок, а при спокойном состоянии жидкости может образовать сгусток — желеобразную массу той или иной плотности.

Выделенный из молока после разрушения комплекса казеин может быть очищен и получен химически чистый препарат, который обладает всеми свойствами казеинабелка. В таком виде казеин характеризуется следующими показателями. Это белое аморфное вещество без запаха и вкуса, практически не растворяется в воде.

Высушенный казеин гигроскопичен. Хранить его нужно в закрытой таре в сухом помещении. В молекулу казеина входит углерод, азот, водород, кислород, сера и фосфор. Фосфор находится частично в виде фосфорной кислоты, образующей эфирную связь с оксиаминокислотами (серином и треонином) казеиновой молекулы. Молекулярный вес казеина около 30 000.

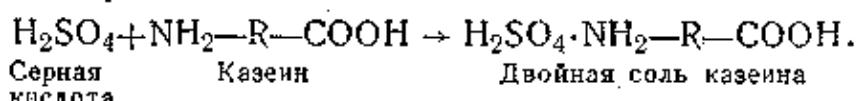
Казеин является смесью не менее, чем одиннадцати фракций казеина, из которых три фракции — альфа ( $\alpha$ ), бета ( $\beta$ ) и гамма ( $\gamma$ ) наиболее изучены. Они отличаются одна от другой содержанием фосфора, серы и отношением к сырому ферменту — на  $\gamma$ -казеин он не действует. В  $\alpha$ -казеине находится около 1% фосфора, в  $\beta$ -казеине — около 0,6%, в  $\gamma$ -казеине — около 0,1%. Распределение казеина по фракциям, очевидно, зависит от кормления, породы, стадии лактации животных. Приблизи-

тельно фракции казеина в молоке распределяются так:  $\alpha = 50-60\%$ ,  $\beta = 25-35\%$ ,  $\gamma = 10-15\%$ .

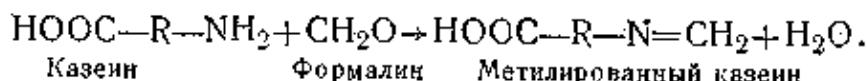
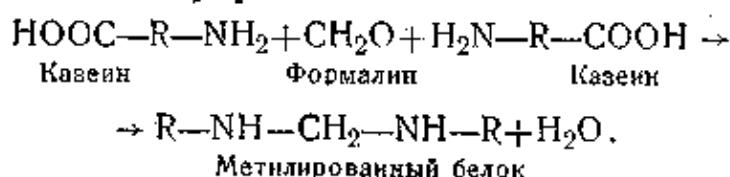
Казеин, как и все белки, — сложное соединение аминокислот, в которых имеются свободные аминные (основные) и кислотные группы. Таким образом, казеин — амфотерный электролит, способный диссоциировать как кислота и как основание в зависимости от реакции среды, а также образовывать соли с кислотами и основаниями. Реакция казеина кислая: для нейтрализации его в растворе нейтральной соли при индикаторе фенолфталеине требуется около 8,1 мл 0,1 н. раствора щелочи на 1 г казеина.

Из соединений казеина наибольший интерес представляют соли щелочных и щелочноземельных металлов — казеинаты. Казеинаты, образованные со щелочными металлами, растворяясь в воде, образуют прозрачные или слегка опалесцирующие (рассеивающие свет) жидкости. Известно несколько соединений казеина со щелочными металлами, обладающими клеющими свойствами.

Казеин растворяется в минеральных и органических кислотах с образованием вязких коллоидных труднофильтрующихся жидкостей. Свободные аминогруппы казеина обуславливают образование с кислотами двойных растворимых солей:



Свободные аминогруппы в молекуле белка вызывают реакцию казеина с формалином



Такая реакция наблюдается при консервировании молока формалином. Образование метилированного казеина вследствие разрушения в нем аминных групп, обладающих щелочной реакцией, вызывает увеличение кислотности казеина. Это же свойство казеина используются при определении белков в молоке формольным методом.

При добавлении в молоко кислоты из казеинового комплекса выделяется кальций. Когда реакция достигает изоэлектрической точки (равенства положительных и отрицательных зарядов), частицы белка укрупняются и коагулируют, так как нейтральные в электрическом отношении частицы казеина перестают отталкиваться при ударах. По обе стороны от изоэлектрической точки осажденный казеин вновь переходит в коллоидный раствор.

Казеин молока осаждают уксусной, молочной, серной и другими кислотами. Серная кислота хорошо осаждает казеин из молока, но вследствие нерастворимости образующегося сернокислого кальция казеин обогащается золой. Казеин в лабораторных условиях чаще осаждают уксусной кислотой, однако получающийся сгусток трудно фильтруется и легко растворяется в избытке кислоты. Более целесообразно для осаждения его использовать молочную кислоту, так как получается плотный сгусток и разведенная кислота не растворяет казеин. Только при большом избытке ее образуются растворимые соли казеина с молочной кислотой — лактаты казеина.

Прибавление в молоко раствора хлористого кальция (особенно при повышении температуры) вызывает укрупнение частиц казеинатов и коагуляцию их. Это связано со снижением электрического заряда у казеината под влиянием положительно заряженных ионов двухвалентного кальция, а также, вероятно, с дополнительным насыщением казеинового комплекса кальцием.

**Альбумин** (лактоальбуминовая фракция). В молоке содержится около 0,43% альбумина. Количество его повышается в молозиве, где оно достигает в первый день после отела иногда 2%, а затем 0,5—0,8%. Значительно больше, чем в коровьем молоке, содержится альбумина в молоке ослиц и кобылиц. По существующей классификации лактоальбуминовая фракция подразделяется на 5:  $\beta$ -лактоглобулин кристаллический А и В;  $\alpha$ -лактоальбумин,  $\alpha$ -лактоглобулин и альбумин сыворотки крови.  $\beta$ -фракция альбумина одинакова с кристаллическим глобулином, поэтому она получила название  $\beta$ -лактоглобулина.

Альбумин растворим в воде, но выпадает из раствора при нагревании до 70—80°C. Выпавший в осадок альбумин вновь в воде не растворяется, так как при нагревании изменяется строение белковой молекулы альбуми-

на — происходит денатурация его. При пастеризации и нагревании молока на стенках аппарата и посуды, в которых проводят нагревание, образуется осадок — молочный камень, который состоит в основном из выпавшего альбумина.

В кислых растворах при нагревании альбумин выделяется хлопьями. В нейтральных жидкостях (например, в некислой молочной сыворотке) альбумин может быть высален насыщенным раствором сернокислого аммония, сернокислым натрием, танином и пр.

Молекулярный вес альбумина близок к молекулярному весу казеина. При действии сычужного фермента альбумин не свертывается. В молекуле альбумина фосфора нет, поэтому он относится к простым белкам. Реакция альбумина кислая, по величине близкая к казеину. В химическом отношении он также аналогичен казеину, образует соединения как со щелочами, так и с кислотами.

Молекулы и частички альбумина сильно гидратированы (как бы окружены слоем воды). Этим объясняется растворимость альбумина в молоке и то, что он не коагулирует в изоэлектрической точке. Молекулы и частички белка при большой гидратированности могут находиться в растворе, несмотря на уменьшение их электрического заряда или даже при полном отсутствии его.

Гидратация понижает поверхностную энергию колloidной частицы. Вокруг коллоидной частицы белка группируются молекулы воды. Первый слой их более плотно соединен с коллоидной частицей, а связь последующих слоев ослабевает. Там, где частицы альбумина имеют значительные водные слои, поверхностная энергия очень мала и вероятность сцепления частиц белка между собой сведена до минимума, поэтому растворимое состояние молекул альбумина остается устойчивым.

При недостаточной гидратации частиц белка водный слой становится слабым и частицы их при потере электрического заряда стремятся соединиться, укрупняясь и коагулируя.

Частицы альбумина гидратированы в большей степени, чем казеина, поэтому в изоэлектрической точке они не коагулируют, хотя устойчивость их вследствие нейтрализации электрических зарядов уменьшается. Спирт, отнимая от альбумина воду, нарушает его устойчивость в растворе, и альбумин выпадает в осадок.

Сыр, выработанный из молока с большим содержанием альбумина, — пониженного качества, так как денатурированные при нагревании частицы альбумина не подвергаются такому же процессу созревания, как остальная масса сыра.

Подробное изучение альбумина молока показало, что  $\beta$ -лактоглобин существует в двух фракциях — альфа и бета. Альфа-фракция молочного альбумина получена в кристаллическом виде, она совпадает с альбумином сыворотки крови.

**Молочный глобулин** (лактоглобулиновая фракция). Он подразделяется на 2 фракции — эвглобулин и псевдоглобулин. В молозиве первых удоев после отела содержание глобулина повышается от 0,06 до 5 %. В этот период лактоглобулин передает иммунные свойства молозива телятам и другому молодняку. В первые дни жизни в организме молодняка еще не образовались вещества, защищающие его от ряда заболеваний. Молозиво первых удоев богато этими защитными иммунными веществами, поэтому скармливание его молодняку необходимо для нормального развития организма. В дальнейшем количество глобулина в обычном молоке снижается до 0,06 %.

В молоке глобулин находится в растворенном состоянии. При нагревании раствора, имеющего слабокислую реакцию, до 75°C глобулин выпадает в осадок. Обычно при пастеризации он осаждается вместе с альбумином молока.

Выделить глобулины можно при полном насыщении молочной сыворотки сернокислым магнием, осадок глобулина надо отфильтровать и диализом освободить от минеральных солей.

**Протеозо-пептонная фракция и другие белки.** К протеозо-пептонной фракции белков относятся термоустойчивые сывороточные белки, не коагулирующие под действием кислот за исключением трихлоруксусной и фосфорновольфрамовой. Эти вещества являются поверхностно-активными.

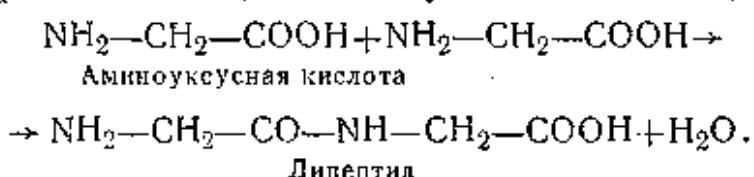
Незначительное количество белков попадает в молоко из клеток молочной железы в момент образования молока, а также из содержащихся в оболочках жировых шариков лецитино-белковых соединений. Кроме того, в молоке находятся белки бактериальных клеток, ферментов.

## Гидролиз белков молока

По молекулярному весу молочных белков можно заключить, что белковая молекула является сложным соединением. Молекулы белков молока под действием кислот, щелочей, а особенно ферментов протеаз, выделяемых молочнокислыми и другими бактериями, гидролизуются с образованием веществ меньшего молекулярного веса, вплоть до аминокислот. При гидролизе белка не сразу получаются конечные продукты распада, а образуются промежуточные соединения.

Конечными продуктами гидролиза белков являются  $\alpha$ -аминокислоты, у которых при первом углеродном атоме после кислотной группы вместо одного атома водорода Н находится аминная группа. Количество различных аминокислот в молекуле белка достигает до 30.

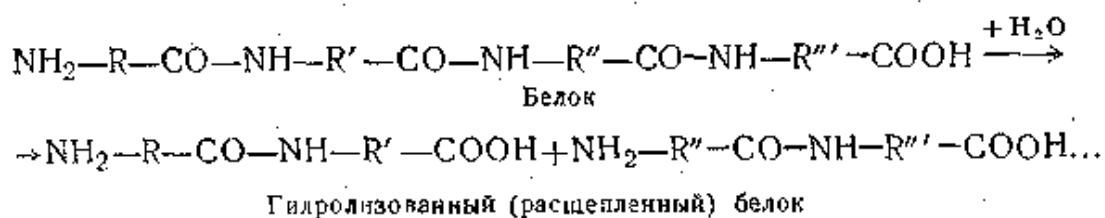
Русский биохимик А. Данилевский около 80 лет назад впервые высказал предположение, что аминокислоты в белках могут быть связаны пептидной связью, получаемой при взаимодействии двух аминокислот,



Из двух аминокислот получается дипептид, который, имея также свободные аминогруппу и карбоксильную (кислотную) группу, вступает в реакцию с новой аминокислотой, давая трипептид и т. д. В результате из большого числа аминокислот могут образоваться полипептиды.

Белки пищи в пищеварительном тракте человека подвергаются воздействию ферментов — вначале пепсина в желудке, затем трипсина и полипептидаз в кишечнике. Если бы в белках имелись только пептидные связи, то не требовалось бы нескольких ферментов. Акад. Н. Зелинским и др. установили, что в молекуле белка существуют также дисульфидные ( $-\text{S}-\text{S}-$ ), сложноэфирные, водородные и другие связи.

Все формы связи в белках получаются в результате выделения молекул воды из аминокислот, поэтому обратное присоединение молекул воды по тем же связям вызовет гидролиз (распад) белковой молекулы.



Молочные белки, как и другие белки, при гидролизе дают соединения с постепенно уменьшающимся молекулярным весом: белок → альбумозы → пептоны → полипептиды → дипептиды → аминокислоты.

Альбумозы — крупные осколки белков, сравнительно мало отличающиеся от них, растворимы в воде, образуют коллоидные растворы. Пептоны — продукты гидролиза альбумоз, значительно отличающиеся от белков, легко растворяются в воде. Полипептиды — продукты дальнейшего гидролиза. Они представляют собой несколько аминокислот, соединенных пептидными связями.

В молочных продуктах находятся различные соединения, полученные в процессе гидролиза белков. В большинстве случаев они повышают питательную ценность продуктов. В табл. 2 приведен средний аминокислотный состав белков молока.

Таблица 2

Аминокислоты	Содержание аминокислот в белках, %		
	казеине	молочном альбумине	молочном глобулине
Глицин . . . . .	2,1	3,2	1,4
Аланин . . . . .	3,2	2,1	7,4
Валин . . . . .	7,2	4,7	5,8
Лейцин . . . . .	9,2	11,5	15,6
Изолейцин . . . . .	6,1	6,8	8,4
Серин . . . . .	6,8	4,8	5,0
Глютаминовая кислота . .	22,4	12,9	19,5
Аспарагиновая кислота . .	7,1	18,7	11,4
Аргинин . . . . .	4,1	1,2	2,9
Лизин . . . . .	8,2	11,5	11,4
Цистин . . . . .	0,4	6,4	2,9
Фенилаланин . . . . .	5,0	4,5	3,5
Гирозин . . . . .	6,3	5,4	3,8
Триптофан . . . . .	1,7	7,0	1,9
Гистидин . . . . .	3,1	2,9	1,6
Метионин . . . . .	2,8	1,0	3,2
Треонин . . . . .	4,9	5,5	5,8
Пролин . . . . .	10,6	1,5	4,1

Из табл. 2 видно, что молочные белки содержат в основном одни и те же аминокислоты, различно только количество их. В молочных белках содержится больше всего (до 30%) дикарбоновых аминокислот (глютаминовой и аспарагиновой). Присутствием этих аминокислот, имеющих в молекуле две кислотные группы, объясняется кислая реакция белков молока.

Большое значение для образования молока в молочной железе имеют диаминокислоты, приносимые кровью, особенно лизин, при недостатке которого снижаются удои молока. Количественный состав аминокислот белков молока непостоянен, он изменяется в зависимости от коров, удойного периода, породы животных и других факторов.

### Небелковые азотистые соединения

В молоке содержится около 0,05—0,2% небелковых азотистых соединений: мочевина, креатин, креатинин, мочевая кислота, пуриновые основания, аммиак, гиппуровая кислота, свободные аминокислоты и пептоны.

### МОЛОЧНЫЙ САХАР (ЛАКТОЗА)

Молочный сахар — углевод дисахарид ( $C_{12}H_{22}O_{11}$ ). Он в 5 раз менее сладок, чем свекловичный. В воде растворяется значительно хуже свекловичного. В 100 г воды при 0°C растворяется 11,9 г молочного сахара; при 20°C — 19,2 г; при 50°C — 43,7 г; при 100°C — 157,7 г.

В молоке лактоза содержится в двух формах:  $\alpha$  и  $\beta$ . Они отличаются только пространственным расположением атомов водорода у глюкозидного атома углерода (альдегидного атома в цепи углеродных атомов). Обе формы могут переходить одна в другую, причем  $\alpha$ -форма обладает меньшей растворимостью, чем  $\beta$ -форма. В растворе молочный сахар находится в обеих формах в определенном соотношении, которое изменяется только в зависимости от температуры раствора. При 20°C в молоке содержится лактозы в форме  $\alpha$  около 40%, в форме  $\beta$  — 60%.

Наличие  $\alpha$ - и  $\beta$ -форм молочного сахара имеет большое значение при его кристаллизации (например, в сгущенном молоке с сахаром). При температуре ниже 93,5°C

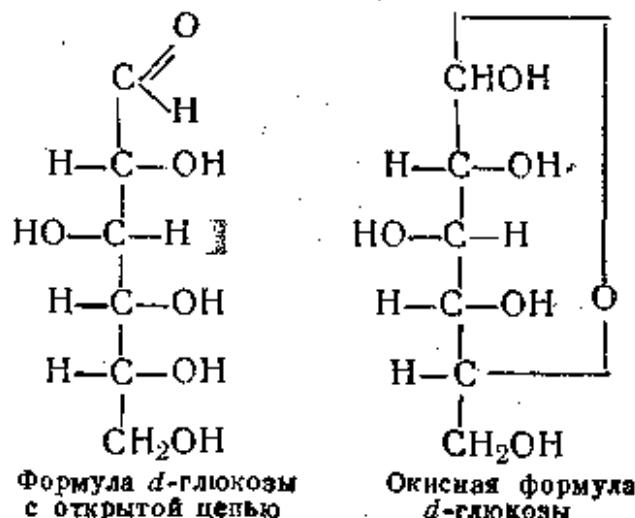
молочный сахар выкристаллизовывается из раствора в  $\alpha$ -форме с одной молекулой кристаллизационной воды ( $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot H_2O$ ). В такой форме находится обычно поступающий в продажу молочный сахар. Температура плавления его  $202^{\circ}C$ . Нагревая  $\alpha$ -гидратную форму до  $120—130^{\circ}C$ , получают безводную  $\alpha$ -форму. В случае кристаллизации молочного сахара при температуре выше  $93,5^{\circ}C$  выпадает безводный молочный сахар  $\beta$ -формы.

Молочный сахар имеет асимметрические атомы углерода, поэтому вращает плоскость поляризации вправо. Удельное вращение при  $20^{\circ}C$  составляет  $+52,5^{\circ}$ .

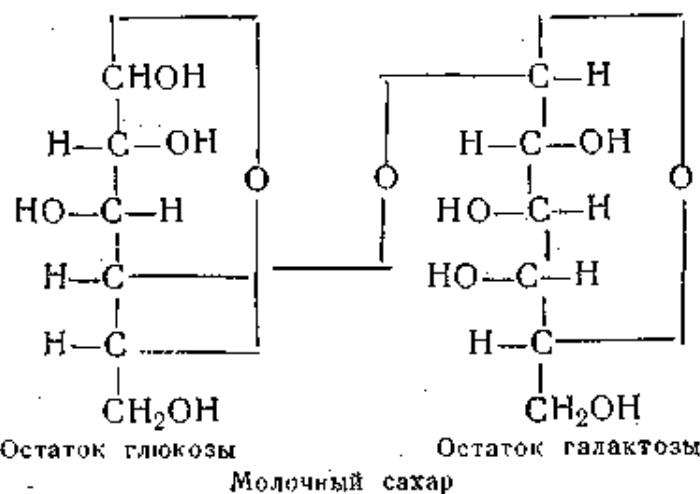
Молочный сахар не растворяется в спирте и серном эфире. При гидролизе молочного сахара (с присоединением частицы воды) получаются два моносахарида, вращающие плоскость поляризации вправо, — глюкоза и галактоза ( $C_6H_{12}O_6$ ).

Галактоза и глюкоза принадлежат к альдегидоспиртам и различаются между собой пространственным расположением атомных групп около углерода С. При образовании молочного сахара обе эти молекулы соединяются эфирной связью с выделением частицы воды.

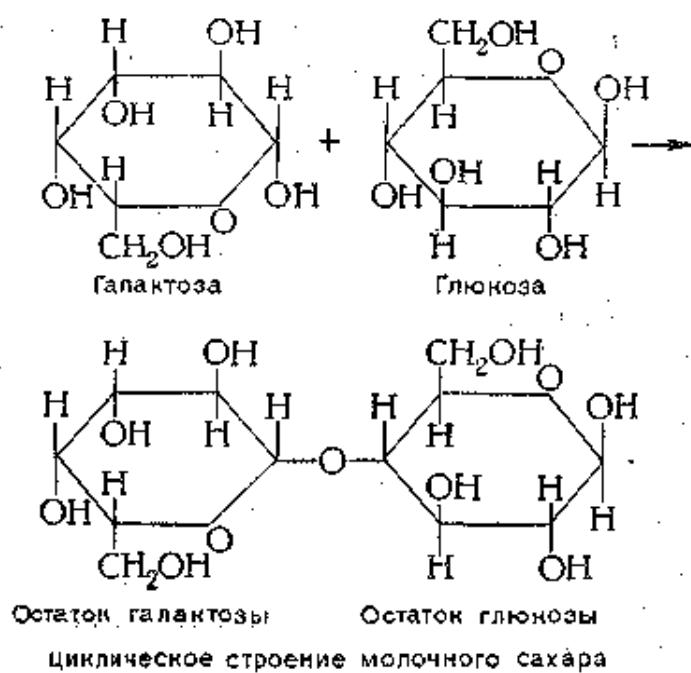
Глюкоза и галактоза, имея альдегидную группу, могут образовать окисную (таутомерную) форму путем перехода водорода гидроксильной группы у пятого атома углерода к кислороду первого углеродного атома и у кислорода пятого углеродного атома, благодаря чему между первым и пятым углеродными атомами через кислород создается мостик. В результате такой перестройки альдегидная группа исчезает и образуется гидроксильная. Окисная (таутомерная) форма может вновь переходить в альдегидную.



При образовании молекулы молочного сахара возникает эфирная связь между гидроксильной группой у первого атома углерода окисной формы галактозы и гидроксильной группой у четвертого углеродного атома глюкозы и выделяется вода. Таким образом, строение молекулы молочного сахара следующее:



Окисная форма глюкозы может легко перейти вновь в альдегидную, чем и объясняется реакция молочного сахара с феллинговой жидкостью. При этой реакции в щелочном растворе окись меди восстанавливается до закиси (нерасторимое соединение), а молочный сахар окисляется до лактобионовой кислоты. Ее используют при количественном определении молочного сахара.



Окисные формы моносахаридов и дисахаридов, в частности молочного сахара, можно изобразить циклическими формулами (в углах шестиугольников подразумеваются углеродные атомы, за исключением угла, в котором стоит кислород).

Молочный сахар гидролизуется (расщепляется на глюкозу и галактозу) кислотами труднее, чем свекловичный.

Длительное кипячение молока или нагревание его выше 100°C вызывает появление бурой окраски. Причина этого явления — образование меланоидинов, химическая формула которых точно не установлена. Образуются они при повышенной температуре в результате реакции между аминокислотами белков молока и карбонильной группой молочного сахара. При температуре 170—180°C происходит карамелизация молочного сахара.

Под влиянием ферментов бактерий молочный сахар сбраживается, образуя (в зависимости от вида бактерий) молочную кислоту, спирт, углекислоту, масляную кислоту и другие соединения.

## СОЛИ И ЗОЛА МОЛОКА

В молоке содержатся соли неорганических и органических кислот (в основном, фосфорнокислые, казеинокислые и лимоннокислые соли). Солевой состав молока необходимо знать для установления его свойства, доброкачественности.

Точных методов количественного определения солей в молоке и молочных продуктах пока еще не существует, поэтому о содержании их судят по минеральной части — золе, остающейся после полного сжигания вещества. Количество золы в молоке составляет около 0,7%. При сжигании остаются только минеральные части солей, поэтому нельзя точно определить состав органических и неорганических солей молока. О нем можно судить только на основании косвенных соображений и по общим свойствам металлов. К тому же нужно иметь в виду, что в золу переходит лишь часть серы и фосфора, связанных с органическими веществами. Лимоннокислые соли при сжигании дают соли угольной кислоты.

При сжигании часть неорганических соединений улетучивается (хлористые соли натрия и калия), часть пе-

переходит в другие соединения (например, углекислые соли переходят в окиси).

Соли в молоке находятся в виде молекулярных и коллоидных растворов. Молекулярные и частично ионизированные растворы образуют хлористые, фосфорнокислые и лимоннокислые соли натрия и калия. Кальций и магний дают главным образом коллоидные растворы фосфорнокислых и лимоннокислых солей, а также казеинаты.

Лимонная и фосфорная кислоты (содержание их в молоке соответственно 0,14—0,2% и 0,2—0,26%) поддерживают солевое равновесие, сохраняя коллоидное состояние составных частей молока при выпаривании, высушивании и нагревании.

На основании количественного содержания анионов и катионов в золе в соответствии со свойствами молока делается теоретический расчет предполагаемого солевого состава молока.

Соли	Содержание солей в молоке, %
Хлористый натрий ( $\text{NaCl}$ ) . . . . .	0,0962
Хлористый калий ( $\text{KCl}$ ) . . . . .	0,0830
Однокалиевый фосфат ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) . . . . .	0,1155
Двукалиевый фосфат ( $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ) . . . . .	0,0835
Лимоннокислый калий ( $\text{K}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ) . . . . .	0,0495
Двумагниевый фосфат ( $\text{MgHPO}_4$ ) . . . . .	0,0336
Лимоннокислый магний ( $\text{Mg}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$ ) . . . . .	0,0367
Двукальциевый фосфат ( $\text{Ca}_2\text{HPO}_4$ ) . . . . .	0,0671
Трикальциевый фосфат ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ) . . . . .	0,0806
Лимоннокислый кальций ( $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$ ) . . . . .	0,2133
Кальций, связанный с казеином . . . . .	0,0465

В молоке содержится некоторое количество железа, меди, цинка, марганца, йода, кобальта и других элементов (микроэлементы). Эти элементы имеют большое значение для физиологических процессов и питания организма. Например, железо необходимо для образования гемоглобина крови, медь — как катализатор в окислительно-восстановительных процессах в организме. Марганец играет существенную роль в процессе роста, йод выполняет важную функцию в щитовидной железе. Кобальт влияет на состояние здоровья животных, при отсутствии его в кормах наблюдается падеж скота.

Количество этих составных частей молока — микроэлементов — исчисляется тысячными долями. Например, содержание йода составляет 0,05—0,08 мг/л, железа несколько больше — 0,7—1,3, марганца — 0,15, цинка — 0,5—2, кобальта — 0,25 и меди — 0,5—0,8 мг/л.

### ГАЗЫ МОЛОКА

В молоке, как и во всякой жидкости, соприкасающейся с воздухом, находятся газы. В 1 л свежего молока содержится 50—80 мл газов (количество углекислого газа составляет 50—70, кислорода — 5—10 и азота — 20—30%).

Непосредственно после дойки содержание газов повышено, затем количество их постепенно уменьшается и устанавливается на определенном уровне в зависимости от температуры, давления воздуха и прочих условий. При центрифугировании и кипячении молока содержание растворимых в нем газов значительно снижается. В сыворотке количество газов составляет 170 мл в 1 л.

Содержание газов в молоке больше нормального количества свидетельствует о загрязнении его газообразующими бактериями.

### СУХОЕ ВЕЩЕСТВО МОЛОКА

При высушивании молока до постоянного веса в сушильном шкафу при температуре 102—105°C остается сухое вещество. Содержание его в молоке составляет 11—17%. В сухое вещество входят все составные части молока, за исключением воды и веществ, улетучивающихся при высушивании.

В основном в сухом веществе молока содержатся жир, белковые вещества, молочный сахар и соли. Количество сахара и соли в разных пробах молока колеблется незначительно, до известной степени то же самое можно сказать и о белках молока. Содержание жира изменяется довольно заметно. Таким образом, колебания в содержании сухого вещества молока происходят в основном за счет жира. Следовательно, количество сухого обезжиренного вещества — более постоянная величина, поэтому ею и пользуются при суждении о натуральности молока.

В. Флейшман, учитывая постоянство удельных весов молочного жира и обезжиренных сухих веществ молока, вывел формулу определения сухого вещества по содержанию жира в процентах и удельному весу молока. Поскольку в Советском Союзе вместо удельного веса принято пользоваться плотностью молока при 20°/4°C, формула Флейшмана была уточнена:

$$C = \frac{4,9Ж + a}{4} + 0,5,$$

где  $C$  — сухое вещество молока, %;

4,9 — постоянная величина (с поправкой на пипетку 10,77 мл);

$Ж$  — содержание жира в молоке, %;

$a$  — плотность молока при 20°/4°C, град/ареометра.

Величины, определяемые по этой формуле, отличаются от получаемых по весовому методу, приблизительно на 0,3%, что практически не имеет существенного значения.

Вычитая из величины содержания сухого вещества процент жира в молоке, получают содержание обезжиренного сухого вещества. Содержание обезжиренного сухого вещества в нормальном молоке находится в пределах 8—10%.

## ФЕРМЕНТЫ

### Общие свойства ферментов

Ферменты — белковые вещества, вырабатываемые в тканях животных, растений и микроорганизмов, ускоряющие химические реакции в организме. По существу они управляют всеми химическими реакциями в живых организмах (обмен веществ). Обычно химические реакции с органическими веществами протекают очень медленно, ферменты же ускоряют реакции в сотни и тысячи раз, являясь сильнейшими катализаторами.

Ферменты, действующие на органические вещества, связанные с жизненными процессами, называются биокатализаторами. Действие ферментов связано с энергией происходящих реакций. Когда осуществляется химическая реакция между двумя веществами, требуется, чтобы молекулы этих веществ столкнулись. Если моле-

кулы имеют избыточную энергию, то происходит реакция, в противном случае реакция не протекает.

При ферментативном катализе реагирующее вещество соединяется с ферментом, в результате чего молекулы вещества становятся активнее, энергетический уровень молекул вещества значительно возрастает, происходит реакция. После окончания реакции комплекс вещества — фермент распадается, фермент освобождается и вновь может соединиться с новыми молекулами вещества.

Активность ферментов бывает различной и чаще измеряется количеством весовых единиц вещества, в котором вызывается реакция одной весовой частью фермента.

Фермент, являясь растворимым белком, обладает теми же свойствами, из которых наиболее важное — денатурация при нагревании водного раствора фермента до 70—80°C. При денатурации фермент теряет ферментативную активность, которая больше к нему не возвращается. Это свойство фермента используют в промышленности, разрушая ферменты пастеризацией, чтобы прекратить биохимические реакции. Если после пастеризации в веществе останутся бактерии (что бывает в молоке), они могут после охлаждения выделить новые ферменты. Молоко тогда подвергается ферментативному брожению, поэтому пастеризованное молоко даже в бутылках не сохраняется обычно в домашних условиях больше двух дней.

Ферменты в сухом виде выдерживают краткое нагревание до 90—95°C. Часть ферментов получена в кристаллическом виде (пепсин, трипсин, амилаза, сычужный фермент и пр.). В основном это простые белки, которые при расщеплении дают только аминокислоты. Наряду с этим было установлено, что некоторые ферменты являются сложными белками, в состав которых входят также небелковые соединения — витамины, нуклеотиды и даже минеральные элементы (cobальт, железо, медь и пр.).

Большинство ферментов находится в клетках организмов и обуславливает соответствующие превращения органических веществ, их называют внутриклеточными. Другие ферменты переходят из клеток бактерий в кровь, различные жидкости и здесь выявляют свое действие — это внеклеточные ферменты. К ним относятся пищеварительные ферменты (пепсин, трипсин), ферменты различ-

ных вытяжек из животных и растительных тканей, ферменты молока и молочных продуктов.

В настоящее время выделяют ферменты из различных веществ. Применяя специальные методы очистки, можно приготовить чистые препараты, например сычужного фермента активностью до 20 млн. ед., тогда как активность обычных технических препаратов не превышает 100—400 тыс. ед.

На скорость ферментативной реакции сильно влияет температура. Всякий фермент действует только в пределах определенной температуры. Максимальная активность растворов ферментов наблюдается при температуре 40—50°C. Дальнейшее повышение температуры снижает ферментативную активность (при 70°C она фактически прекращается и ферменты полностью денатурируются). Некоторые ферменты менее стойки, амилаза, например, не выдерживает нагревания даже до 55°C.

При низкой температуре ферменты не разрушаются, но становятся малоактивными. Практическая активность большинства ферментов лежит между 10 и 60°C, но некоторые ферменты действуют (сравнительно слабо) при более низкой температуре. При 0°C ферменты почти полностью теряют активность. Лишь некоторые ферменты сохраняют ее при отрицательных температурах.

Температурные пределы активности ферментов непостоянны, они зависят не только от природы фермента, но и от реакции среды, в которой проявляется их действие (обычно pH < 7). Для каждого фермента существует определенный оптимум реакции среды. Так, максимальная активность для пепсина, катализирующего расщепление белка, наблюдается при pH 1,5—2,0; для сычужного фермента — при pH 6,0; для трипсина, расщепляющего пептоны, — при pH 8,0. При сильно щелочной или кислой реакциях ферменты разрушаются.

Кроме температуры и реакции среды на действие ферментов влияют некоторые химические вещества, которые присутствуют в растворах. Одни из них усиливают действие ферментов, другие угнетают. Первые вещества называются активаторами — к ним чаще относятся ионы Mg, Ca, Mn, Fe и др. Вещества, подавляющие деятельность ферментов, называются ингибиторами (соли тяжелых металлов, денатурирующих белки, а также цианды и др.).

Специфичность действия ферментов на определенные вещества при том большом количестве реакций, которые проходят в животных организмах, обусловливают наличие большого количества разнообразных ферментов. В настоящее время изучено свыше 800 разных ферментов, общее количество их значительно выше. В зависимости от производимого действия все ферменты по решению международной биохимической комиссии (1962 г.) подразделяются на 6 классов: оксидоредуктазы (окислительно-восстановительные ферменты); трансферазы (ферменты переноса); гидrolазы (гидролитические ферменты); лиазы (ферменты отщепления или присоединения к двойным связям); изомеразы (ферменты изомеризации), лигазы (ферментативные синтезы).

Ферменты называют по тому веществу, на которое он действует, прибавляя окончание «аза». Например, фермент, действующий на молочный сахар (лактозу), называется лактазой, на белки (протеины) — протеазой и т. д. Только некоторые ферменты, название которым было дано до изучения химизма реакций, сохранили свое старое название — пепсин (в желудке), сычужный фермент и др.

Рассмотрим подробно ферменты, которые имеют непосредственное отношение к молочному производству.

### Ферменты молока

**I класс ферментов.** К группе окислительно-восстановительных ферментов относится большое количество ферментов, носящих общее название дегидраз, которые подразделяются на аэробные и анаэробные. Окисление в организмах рассматривается как процесс отнятия водорода, благодаря чему вещество окисляется. Отнятый водород передается другому веществу, таким образом одновременно происходит окисление одного вещества и восстановление другого. Отсюда название — окислительно-восстановительные ферменты.

Анаэробные дегидразы передают отнятый водород любому веществу, кроме кислорода воздуха, а аэробные дегидразы могут передавать водород непосредственно кислороду воздуха. Анаэробные дегидразы называют редуктазами.

Редуктаза в очень небольшом количестве попадает в молоко из молочной железы, больше ее накапливается в нем при размножении микрофлоры. Различные бактерии выделяют неодинаковое количество редуктазы. Наибольшей способностью образовывать редуктазу обладают бактерии, пептонизирующие белки молока, затем маслянокислые, гнилостные, различные кокки, бактерии коли и молочнокислые бактерии. С увеличением количества бактерий в молоке возрастает его восстанавливающая способность. В связи с этим по восстановлению в молоке метиленовой сини определяют количество микроорганизмов в нем и, следовательно, степень свежести его.

Раствор метиленовой сини прибавляют в молоко, нагретое до 38—40°C, отчего оно окрашивается в синий цвет, и помещают в редуктазник или термостат. Редуктаза, восстанавливая метиленовую синь, переводит ее в бесцветную лейкоформу. Таким образом, в присутствии фермента редуктазы молоко, окрашенное метиленовой синью, обесцвечивается. Стромой зависимости между количеством бактерий и временем обесцвечивания метиленовой сини не существует, так как скорость обесцвечивания зависит от видов микроорганизмов, которые находятся в молоке.

В зависимости от продолжительности обесцвечивания раствора метиленовой сини молоко подразделяют на 4 класса:

- I — хорошее (не обесцвечивается в течение 5,5 ч);
- II — удовлетворительное (обесцвечивается в течение 5,5 — 2 ч);
- III — плохое (обесцвечивается от 2 ч до 20 мин);
- IV — очень плохое (обесцвечивается меньше чем за 20 мин).

Лучшая температура для редуктазной пробы — около 40°C, так как она благоприятна для размножения большей части микроорганизмов. При нагревании молока до 60°C действие редуктазы ослабевает, а при пятиминутном нагревании при температуре 75°C фермент разрушается и молоко не обесцвечивает метиленовую синь.

Числа редуктазы молока, полученного от больных коров (особенно при болезни вымени), повышенные.

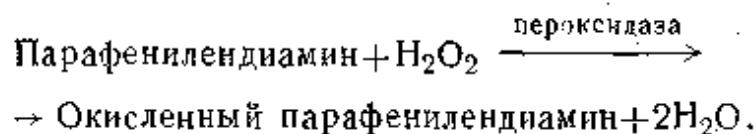
Вместо метиленовой сини редуктазную пробу проводят также с резазурином. Водный раствор резазурина (синяя жидкость) прибавляют в молоко, нагретое до

45°С. Изменение окраски наблюдают через 5 мин. Если к этому времени молоко остается окрашенным в голубой цвет, оно считается удовлетворительным, соответствующим I и II классу; при окраске в фиолетово-розовый, розовый цвет или при обесцвечивании — плохим и относится к III и IV классу (М. Михайлусь).

Пероксидаза — фермент, играющий важную роль в окислительных процессах. Пероксидаза окисляет с помощью перекиси водорода различные полифенолы и ароматические амины. В молоке и молочных продуктах пероксидаза фактически не имеет большого значения. Присутствие ее определяют при контроле степени пастеризации молока, так как температура инактивирования пероксидазы около 80°С при кратковременном нагревании (менее 1 сек) или около 75°С при двухминутном нагревании.

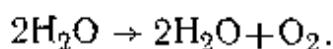
В молоко пероксидаза попадает из вымени коровы. Бактериями она не выделяется, поэтому в пастеризованных продуктах пероксидаза отсутствует даже после хранения. Центрифужный осадок в сепараторах содержит пероксидазу, находящуюся в клеточных элементах молока (лейкоцитах).

Присутствие пероксидазы устанавливают по реакции с парафенилендиамином после прибавления в молоко 1—2 капель перекиси водорода. Пероксидаза разлагает перекись водорода и окисляет парафенилендиамин. Реакция протекает по уравнению:



Вместо парафенилендиамина можно использовать раствор крахмала и йодистого калия. Пероксидаза чувствительна к кислоте, поэтому в кислом молоке реакция замедляется. При испытании кислого молока желательно предварительно нейтрализовать его известью.

Каталаза — фермент, способствующий разложению перекиси водорода на воду и молекулярный кислород,



Оптимум действия каталазы 37°С и нейтральная реакция (рН 7). Кислота и щелочи ослабляют ее действие.

Подавляющее влияние на каталазу оказывают также многие соли (меди, марганца, железа, ртути и пр.). При больших концентрациях и высокой температуре перекись водорода разрушает каталазу. Действие каталазы наблюдается при 0°C, так как она устойчива к пониженным температурам, но нагревание до 75—80°C разрушает ее.

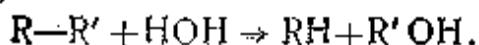
Каталаза в молоке бывает двух видов: оригинальная каталаза, выделяемая железистыми клетками вымени, и каталаза бактериального происхождения. По присутствию каталазы бактериального происхождения оценивают гигиеническое состояние молока, особенно пастеризованного. В момент пастеризации молока оригинальная каталаза разрушается, в дальнейшем образуется только бактериальная каталаза.

Молочнокислые бактерии и стрептококки мастита не образуют каталазы, а другие микроорганизмы выделяют ее, поэтому числа каталазы не могут служить показателем общей бактериальной загрязненности молока.

Наличие каталазы можно установить по выделению кислорода при добавлении в молоко перекиси водорода. При количественных исследованиях выделяющийся газ собирают под водой в мерные трубки (каталазники) и отсчитывают количество кислорода в миллилитрах. Из 15 мл нормального коровьего молока выделяется 1,5—3 мл газа. В молозиве и молоке от новодойных коров содержание каталазы повышенено — объем выделяющихся газов достигает 8—15 мл; в молоке от стародойных коров — 6 мл. В молоке, полученном от больных животных (при мастите и других заболеваниях вымени), содержание каталазы высокое, что объясняется попаданием в молоко большого количества лейкоцитов.

**II класс ферментов.** Трансферазы — это ферменты переноса. Они играют большую роль в биохимических реакциях синтеза, способствуют переносу отдельных радикалов, частей молекул от одних соединений на другие. Такие реакции в молочной промышленности протекают в процессе созревания сыров, при образовании пороков молочных продуктов.

**III класс ферментов.** К гидролазам относятся ферменты, которые разрывают внутримолекулярные связи, за исключением углеродных ( $-\text{C}-\text{C}-$ ), присоединяя элементы воды,



Различают несколько групп гидrolаз.

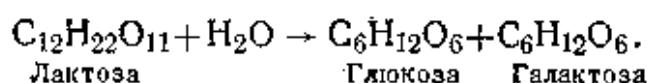
Протеолитические ферменты — протеазы, способствующие гидролитическому распаду белков молока до аминокислот, и пептидазы, осуществляющие гидролиз пептонов до аминокислот.

Пептонизирующая активность молочнокислых бактерий играет значительную роль в производстве молочных продуктов, особенно это относится к сырам. Ферменты, выделяющиеся после автолиза (гибели) молочнокислых бактерий, не однородны, а зависят от вида бактерий. Так, молочнокислые стрептококки дают одни протеолитические ферменты, термофильные стрептококки — другие, болгарская палочка — третьи, сырная палочка — четвертые и т. д.

Для каждой группы ферментов характерна определенная оптимальная температура активности и, следовательно, различное течение гидролиза белковой массы, что используют при созревании разных типов сыров. Свойства ферментов, выделяемых отдельными видами молочнокислых бактерий, пока еще хорошо не изучены.

Протеолитической способностью обладают ферменты не только молочнокислых, но и других бактерий, встречающихся в молоке. Протеолитические ферменты бактерий разрушаются при температуре выше 75—80°C, но они довольно устойчивы к длительному нагреванию до 70°C.

Лактаза — фермент, расщепляющий молочный сахар на глюкозу и галактозу.



В свежевыдоенном молоке лактозы нет, она появляется при размножении в нем молочнокислых бактерий. Оптимальные условия ее действия: температура 35—45°C, рН около 6,5.

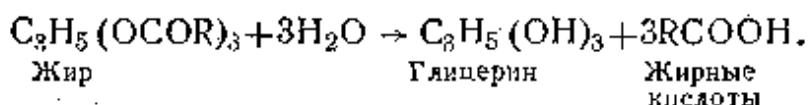
Обычно при молочнокислом брожении молочный сахар не гидролизуется на глюкозу и галактозу, а переходит в молочную кислоту и часто дает летучие и ароматические кислоты.

Ферментативное действие лактозы — это лишь первая стадия распада молочного сахара. Затем следуют ферментативные процессы, в которых лактаза не участвует, а действуют другие ферменты, выделяемые теми

же молочнокислыми бактериями. Отделить лактазу в процессе молочнокислого брожения от других ферментов пока не удалось.

Амилаза — фермент, расщепляющий полисахариды на декстрины и далее до мальтозы (дисахарид). В молоко она попадает из молочной железы. Оптимальная температура действия амилазы около 45°C. Она очень чувствительна к повышению температуры: нагревание молока до 58°C в течение 5 мин или до 55°C в течение 30 мин разрушает ее. Таким образом, исчезновение амилазы в молоке свидетельствует о пастеризации его.

Липаза — фермент, расщепляющий жиры на глицерин и жирные кислоты.



Липаза попадает в молоко из молочной железы в очень незначительном количестве. Источником ее могут быть некоторые бактерии, например гнилостные. Особен-но много липазы образуется в мицелиях плесеней, по-этому в заплесневевших продуктах обычно наблюдается разложение жира. Этим же обстоятельством объясняет-ся острый вкус сыров, созревающих при участии плесе-ней. Липаза выдерживает повышенную температуру и разрушается только при 75—85°C, поэтому для получе-ния масла сливки пастеризуют при 80°C и выше.

Фосфатаза — фермент, омыляющий эфиры фосфорной кислоты, образующиеся при обмене веществ в организме. В молоко она попадает из молочной железы. Различают фосфатазу двух видов: щелочную (действует в щелочной среде при рН около 9,0) и кислую (действует в кислой среде при рН около 4,5).

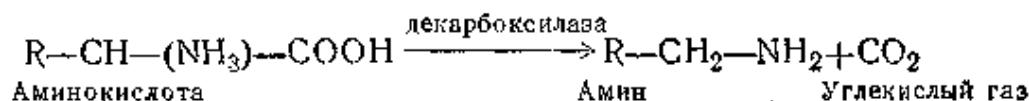
Щелочная фосфатаза связана с жировыми шариками и липоидным комплексом. При сепарировании молока 60% ее переходит в обезжиренное молоко. Концентрация кислой фосфатазы в молоке в 40 раз ниже концентрации щелочной. Кислая фосфатаза в количестве до 87% переходит в обезжиренную часть. При свертывании молока кислая фосфатаза находится только в сыворотке. По всей вероятности, кислая фосфатаза связана с альбуминной фракцией белков. Активность ее несколько (на 20%) ниже активности щелочной фосфатазы. Вооб-

щее активность фосфатаз в молоке зимою выше, чем летом.

Фосфатазы молока, особенно щелочная, обладают способностью реактивации. В пастеризованном молоке и сливках, пастеризованных при температуре выше 85° С, через несколько часов хранения вновь обнаруживалась фосфатаза, что затрудняет контроль на пастеризацию (особенно после хранения продуктов).

Фосфатаза — показатель сравнительно низкой температуры пастеризации молока, так как разрушается она от нагревания в течение 5 мин при 73°C и 15 мин при 60°C. Фосфатазная проба считается наиболее чувствительной реакцией на степень пастеризации молока.

**IV класс ферментов.** К IV классу ферментов относятся лиазы, способствующие отщеплению от каких-либо соединений тех или иных групп атомов без участия воды или фосфорной кислоты. В результате действия лиаз получаются соединения с двойными связями. Например, отщепление углекислого газа от аминокислот с помощью фермента декарбоксилазы (при созревании сыров)



**V класс ферментов.** Ферменты изомеразы перемещают внутри молекулы атомы, атомные группировки, различные радикалы и таким образом переводят органические соединения в их изомеры. Такая изомеризация наблюдается при переходе углеводов с альдегидной группой в углеводы с кетонной группой (при углеводном брожении).

**VI класс ферментов.** Лигазы ускоряют синтез сложных органических соединений из более простых. Эти реакции главным образом встречаются при изучении обмена веществ в растительных и животных организмах.

Для работников молочной специальности последние 3 класса ферментов не имеют большого значения, поэтому в данном курсе фактически не разобраны.

## ВИТАМИНЫ

Витамины — незаменимые вещества пищи, регулирующие обмен веществ в организме. Это сложные органи-

ческие соединения, действующие в весьма небольших количествах. Недостаток какого-либо витамина в питании вызывает нарушение действия соответствующего, связанного с ним фермента, что ведет к появлению тех или иных заболеваний.

Изучение витаминов началось только с 1912 г., когда польский врач К. Функ дал название «витамин» препарату, выделенному из рисовых отрубей и обладающему свойством предохранять от тяжелого заболевания бери-бери, возникающего при недостатке «добавочного фактора» питания.

Химический состав и строение большинства витаминов известны. Это позволяет получать их путем синтеза. Витамины относятся к разнородным классам химических соединений, поэтому они характеризуются различной способностью к окислению, воздействию на них температур, химических веществ.

В настоящее время известно большое количество витаминов. Некоторые из них имеют название того химического вещества, которое они представляют, некоторые обозначаются буквами латинского алфавита. Буквенные обозначения были введены в начале изучения витаминов, когда еще не знали их химическую природу, а был известен лишь эффект действия. Теперь раскрыта химическая сущность многих витаминов, но от старых буквенных названий пока еще полностью не отказались.

Витамины классифицируют по признаку растворимости. Их делят на растворимые в жирах и в воде, что важно для определения наличия витаминов в тех или иных тканях и органах. К жирорастворимым витаминам относятся витамины группы А, D, Е, к водорастворимым — витамины группы В, а также витамин С.

Действие витаминов в организме человека чрезвычайно разнообразно.

Суточная потребность взрослого человека в витаминах выражается в следующих количествах (примерные нормы, рекомендуемые Министерством здравоохранения СССР):

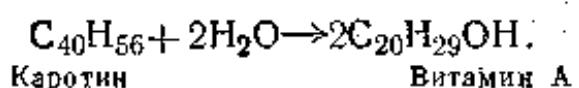
Витамины . . . . .	A	D	C	B <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>	РР
Норма суточной потребности, мг . . . . .	1—2	0,002	50—100	2—3	2—5	15—20

## Витамины молока

В молоке содержатся все наиболее ценные витамины.

**Витамин А.** Недостаток в организме витамина А вызывает заболевание глаз (сухость роговицы), появление так называемой куриной слепоты (расстройство зрения в сумерки), понижает сопротивляемость организма к инфекционным заболеваниям, замедляет рост организма.

Витамин А поступает в молоко из организма животных, где образуется из желтого пигмента каротина (прогорктина А), содержащегося в кормах. Каротин ( $C_{40}H_{56}$ ) образуется в растениях. В организме животного в печени каротин под влиянием фермента каротиназы присоединяет две молекулы воды



Каротин в организме коровы может переходить в витамин А полностью или частично, поэтому в животных продуктах (молочном жире, мясе и пр.) обычно одновременно содержатся витамин А и каротин. При определении витаминной ценности молока и молочных продуктов учитывают содержание каротина и витамина А. Организм человека способен переводить каротин в витамин А.

Витамин А и каротин в отсутствие воздуха сравнительно хорошо переносят нагревание до высокой температуры (до 100°C и выше). На воздухе каротин и витамин А менее стойки и, окисляясь кислородом воздуха, теряют желтую окраску и витаминные свойства.

Из животных продуктов (за исключением рыбьего жира) летнее молоко наиболее богато витамином А — 0,2—0,6 мг/кг. Содержание каротина в корме колеблется в зависимости от его вида, времени года и т. д., поэтому количество витамина А в молоке также сильно меняется.

В зеленом летнем корме каротина больше, чем в зимнем, поэтому в летнем молоке витамина А содержится в 3—8 раз больше, чем в зимнем. При солнечной сушке травы потеря каротина может достигнуть 75%, а при хранении сена в течение 3—7 месяцев — 50—70%. В си-лосованном корме, куда воздух не попадает, каротин сохраняется гораздо лучше, поэтому при скармливании коровам силоса молоко обогащается витамином А.

О содержании витамина А в молоке можно судить по желтой окраске его: чем интенсивнее окраска, тем больше в нем каротина и витамина А, и наоборот. В условиях зимнего кормления, особенно при скармливании старого сена и соломы, молочный жир беден каротином и витамином А, поэтому цвет сливочного масла более бледный, чем летом, а иногда и совсем белый.

**Витамин D.** Недостаток витамина D в пище детей приводит к заболеванию рахитом, при котором нарушается процесс костеобразования вследствие уменьшения содержания в костях кальция и фосфора. Кости становятся мягкими, суставы расширяются, появляются искривления. Этот витамин называется антирахитическим.

Печеночный жир некоторых морских рыб очень богат витамином D (треска, палтус), и поэтому потребление его предотвращает появление рахита, а в случае заболевания излечивает его. Такое же действие оказывают некоторые масла, подвергнутые ультрафиолетовому облучению, а также непосредственное воздействие на организм ультрафиолетовых лучей (кварцевых ламп) или даже солнечных лучей на горах, которые богаты ультрафиолетовыми лучами.

В химическом отношении витамин D имеет формулу эргостерола (жироподобное вещество) после воздействия на него ультрафиолетовых лучей. Он относительно устойчив к нагреванию и действию кислорода воздуха, при высокой температуре (свыше 150°С) разрушается. В молочных консервах витамин D сохраняется долго.

В молочном жире витамин D находится в очень небольших количествах — около 0,0025 мг/кг. Несколько богаче витамином молоко коров, пасущихся на пастбище при солнечном освещении, особенно в горных местах, где воздух чище и где больше ультрафиолетовых лучей.

Действие солнечных лучей можно заменить действием ультрафиолетовых лучей кварцевой лампы, способствующих образованию витамина D в жирах и в тканях животных организмов. Непосредственное ультрафиолетовое облучение молока кварцевыми лампами ухудшает его вкусовые качества. Поэтому для обогащения молока витамином D прибавляют препараты его, получаемые из облученных дрожжей.

Молоко, обогащенное витамином D, может содержать до 0,025 мг/кг. Суточная потребность детского организ-

ма в витамине D составляет 0,012—0,025 мг. Таким образом, коровье молоко не может полностью удовлетворить потребность детского организма в витамине D, если его не обогатить им.

**Витамин Е.** Этот витамин необходим для нормального размножения животных. При недостатке его в организме животные не способны давать приплод, несмотря на хорошее состояние здоровья. Препараты витамина Е влияют на повышение яйценоскости кур и особенно оплодотворение их. Роль витамина Е для организма человека пока еще недостаточно выяснена.

В химическом отношении витамин Е принадлежит к сложным спиртам — токоферолам, формула его  $C_{29}H_{50}O_2$ . Витамин Е устойчив к воздействию температуры, воздуха, света, кислот и щелочей. Нагревание до 170°C не влияет на него.

Витамин Е встречается как в животных, так и в растительных тканях. Наибольшее количество его содержится в растительном масле (до 10 мг%), полученным из кукурузных и пшеничных ростков.

В молоке содержится в среднем около 0,085 мг% витамина Е, причем молоко коров, получающих зеленый корм, богаче витамином Е, чем молоко коров, которых содержат на сухом корме. Сливочное масло содержит около 0,400 мг% витамина Е.

**Витамины группы В.** Витамин В был одним из первых выделен при изучении витаминов. Он состоит из нескольких витаминов, трудноотделимых один от другого и оказывающих различное влияние на организм. В настоящее время группой В объединяется до пятнадцати витаминов — от В<sub>1</sub> до В<sub>15</sub>. В молоке наиболее важными являются В<sub>1</sub>, В<sub>2</sub> и В<sub>12</sub>.

Витамин В<sub>1</sub> (аневрин, тиамин) образуется в растительных клетках; его могут синтезировать некоторые бактерии. В молоко витамин В<sub>1</sub> частично переходит от корма, а большая часть его синтезируется бактериями, находящимися в рубце жвачных животных.

Отсутствие в пище людей витамина В<sub>1</sub> влияет на нервную систему, нарушаются основные процессы в деятельности мозга, развивается болезнь бери-бери (полиневрит), при которой поражаются двигательные нервы.

Витамин В<sub>1</sub> играет большую роль в углеводном и жировом обмене в организме человека и необходим для

поддержания нормальной работы желудочно-кишечной мускулатуры и усвоения пищи, особенно жиров.

В молоке витамина В<sub>1</sub> содержится 0,002—0,06, в сливках 0,05, в сырах 0,06—0,16, в сгущенном молоке 0,06 мг %. Различные условия сбора и транспортировки молока практически не влияют на количество витамина В<sub>1</sub>. Содержание его в молоке в разное время года остается примерно постоянным, следовательно, не зависит от кормов. В сутки человеку нужно 1—2 мг.

При обработке молока (пастеризации) содержание витамина В<sub>1</sub> снижается на 10—25 %. Высушивание, даже при доступе воздуха, не влияет на количество витамина В<sub>1</sub>. Солнечные лучи разрушают витамин.

Витамин В<sub>2</sub> (лактофлавин) входит в состав сложной системы ферментов, обеспечивающих окислительно-восстановительные процессы в организме. Кроме того, витамин В<sub>2</sub> участвует в углеводном и белковом обмене. Суточная потребность организма человека в этом витамине 2 мг.

В химическом отношении витамин В<sub>2</sub> является желтым пигментом — флавином ( $C_{17}H_{20}O_6$ ). Он растворим в воде. Характерная зеленовато-желтая окраска его обуславливает цвет молочной сыворотки.

В молоке лактофлавина содержится 0,09—0,20 мг %. В зимние месяцы года наблюдается небольшое увеличение количества витамина В<sub>12</sub>, в летние — уменьшение. В молоко он поступает из рубца желудка коровы, где выделяется находящимися там микроорганизмами, а также из корма.

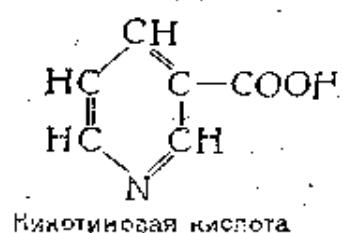
Обработка молока существенно не отражается на содержании витамина В<sub>2</sub>. Наблюдаются лишь небольшое уменьшение его при пастеризации (10—15 %). Под действием плесени *Oospora lactus* при 10—22°C в течение нескольких дней в твороге синтезируется витамин В<sub>2</sub>.

Витамин В<sub>12</sub> (антианемический витамин) является эффективным средством при лечении злокачественной формы малокровия (анемии). Количество витамина В<sub>12</sub> в молоке и сыворотке повышается при развитии в них пропионовокислых (в сырной сыворотке) и уксуснокислых бактерий. Витамин В<sub>12</sub> содержит кобальт.

В молоке и молочной сыворотке содержится 0,01—0,03 мг % В<sub>12</sub>. Он относительно устойчив, но при длительной высокотемпературной обработке молока проис-

ходят большие потери витамина В<sub>12</sub>, тогда как при ультравысокой стерилизации они значительно меньше.

**Витамин РР** (никотиновая кислота). Этот витамин является окисленным пиридином, структурная формула его следующая:



Витамин РР входит в состав ферментов дегидраз, играющих большую роль в окислительно-восстановительных процессах животного организма. Кроме того, никотиновая кислота способствует всасыванию и усвоению пищевых веществ в кишечнике и положительно влияет на организм при утомлении, раздражительности, бессоннице, болезни кожи (pellagra).

В воде никотиновая кислота растворяется слабо, несколько лучше в жирах. В 1 л молока содержится около 1,5 мг витамина РР. В стойловый период количество витамина РР в молоке несколько выше, чем в пастильный. При переработке и хранении молока содержание в нем никотиновой кислоты не изменяется.

**Витамин С** (аскорбиновая кислота). При недостатке или отсутствии в пище витамина С человек заболевает цингой — появляется вялость, отечность кожи, кровоточивость и изъявление ротовой полости, сопровождающееся выпадением зубов.

В молоке отдельных коров витамина С содержится от 0,5 до 3,5 мг %; в сборном молоке (от стада) — от 1,0 до 2,4 мг %. Содержание его в молоке зависит от индивидуальных особенностей животного, что необходимо учитывать наряду с другими показателями при отборе животных. В осенне и зимнее время витамина С в свежевыдоенном молоке больше, чем в летнее время, когда коровы питаются сочным зеленым кормом (табл. 3).

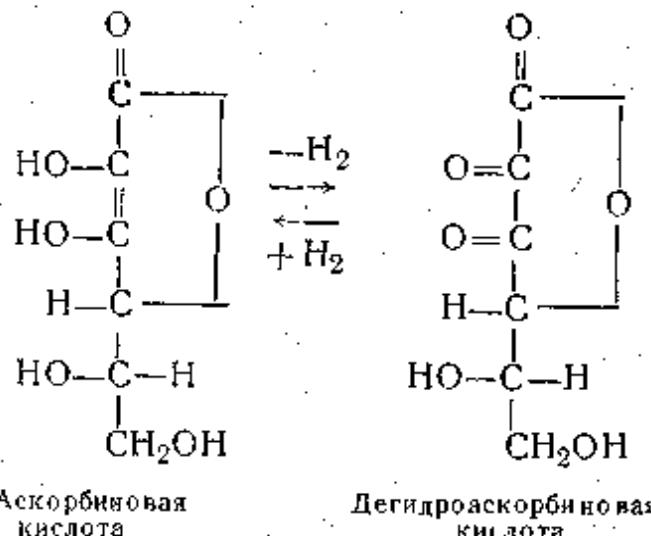
Прямой зависимости между количеством витамина С в молоке и содержанием его в кормах не установлено, поэтому можно предположить, что витамин С образуется в организме животного. Отсюда понятно влияние инди-

Таблица 3

Месяц	Содержание витамина С, мг %	Месяц	Содержание витамина С, мг %
Январь . . . . .	2,08	Июль . . . . .	1,85
Февраль . . . . .	2,24	Август . . . . .	1,87
Март . . . . .	2,05	Сентябрь . . . . .	2,03
Апрель . . . . .	1,94	Октябрь . . . . .	2,13
Май . . . . .	1,80	Ноябрь . . . . .	2,22
Июнь . . . . .	1,70	Декабрь . . . . .	2,12

видуальности животного на содержание витамина С в молоке. Величина удоя не влияет на количество витамина С.

Аскорбиновая кислота — кристаллическое соединение, легко растворимое в воде. Оно может окисляться, переходя в дегидроаскорбиновую кислоту, которая снова превращается в аскорбиновую, что играет большую роль в окислительно-восстановительных процессах организма.



В сыром молоке содержится в среднем около 70% аскорбиновой и около 30% дегидроаскорбиновой кислот.

Дегидроаскорбиновая кислота обладает витаминными свойствами, но легко разлагается. При окислении дегидроаскорбиновая кислота легко разрушается, переходя в дикетогулоновую кислоту с потерей витаминных свойств. Такую неустойчивость витамина С необходимо

учитывать при обработке молока (проводить ее в закрытой аппаратуре без доступа воздуха)<sup>1</sup>.

Процессы окисления ускоряются при повышении температуры, поэтому нагревание молока в присутствии воздуха сопровождается более быстрым разрушением витамина С, чему способствуют попадающие в молоко ионы меди и железа. В щелочной среде витамин С также разрушается.

В связи с легкой окисляемостью витамина С количество его в процессе обработки и транспортировки молока уменьшается.

Чтобы сохранить витамин С, необходимо немедленно после доения охлаждать молоко до температуры 5—6°C и хранить его при этой температуре; при транспортировке избегать сильного взбалтывания молока. При хранении молока, не охлажденного после доения, витамин С в нем почти полностью разрушается. Ниже приведено изменение содержания витамина С в молоке при хранении и транспортировке на грузовой машине.

Обработка свежевыдоенного молока	Снижение содержания витамина С, % к первоначальному количеству
Охлаждение до 6°C и немедленная транспортировка (1—1,5 ч)	6,1
Хранение в течение 16 ч на льду до транспортировки	7,1
Транспортировка неохлажденного (парного) молока зимой	17,0
Транспортировка неохлажденного молока летом	34,1
Хранение не охлажденного до транспортировки молока (летом) в течение 16 ч	80,0

### Содержание витаминов в молочных продуктах

Содержание витаминов в молочных продуктах зависит от исходного сырья, технологического процесса и продолжительности хранения продукта.

При выработке сухого молока разрушается 10% витамина РР, 20% витамина Е и приблизительно 60% витамина С от исходного содержания их в сыром молоке.

<sup>1</sup> При нагревании молока в пластинчатых пастеризаторах содержание витамина С изменяется незначительно, при нагревании в мешалочных пастеризаторах и водогрейных коробках количество его снижается не менее чем на 25%.

В сгущенном молоке с сахаром содержание витамина РР снижается до 10%, витамина С — до 30%. При длительном хранении сгущенного молока с сахаром (до 2 лет) наблюдается более значительное уменьшение количества витаминов А, В<sub>2</sub> — от 20 до 50% (в зависимости от первоначального качества молока, времени года, выработки); потери витамина Е достигают 25%.

При производстве кисломолочных продуктов наблюдается не уменьшение, а увеличение количества витаминов С, что, вероятно, обусловливается синтезом витаминов некоторыми молочнокислыми бактериями.

В. Шидловская, давая литературный обзор о витамине С, указывает, что, по датским данным, хранение на свету молока в прозрачных бутылках полностью разрушает витамин С уже через 4 ч. Опыты, проведенные в СССР, показали, что витамин С в стеклянной посуде темно-желтого или зеленого стекла сохраняется при температуре 20°C приблизительно 48 ч. При хранении молока в холодильнике в нем остается до 85% витамина С.

## ПИГМЕНТЫ МОЛОКА

Белый цвет молока обусловлен рассеиванием падающего на молоко света, отраженного жировыми шариками, коллоидными частицами казеината кальция и фосфорнокислого кальция, а желтоватый оттенок — главным образом ярко-желтым пигментом.

## ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ

### Отбор проб молока, консервирование

Правильный отбор средней пробы для исследования является основным условием получения точных показателей, характеризующих молоко. Перед отбором проб молоко необходимо тщательно перемешать, так как жир в нем быстро отстаивается и нарушается однородность молока в верхних и нижних слоях.

Перед отбором проб из цистерн молоко перешивают 1—2 мин. Молоко во флягах и ушатах перемешивают металлической луженой мутовкой (рис. 2), погружая ее 8—10 раз так, чтобы вся масса пришла в движение. Если молоко частично или полностью заморожено, то его пе-

ремешивают только после полного медленного оттаивания. Ускорить оттаивание молока можно, поставив фляги в теплую воду (30—40°С).

Пробы отбирают металлической луженой трубкой<sup>1</sup> диаметром 9 мм, длиной несколько больше высоты фляги (цистерны), в которой находится молоко. Трубку медленно (чтобы в нее попали все слои молока) погру-

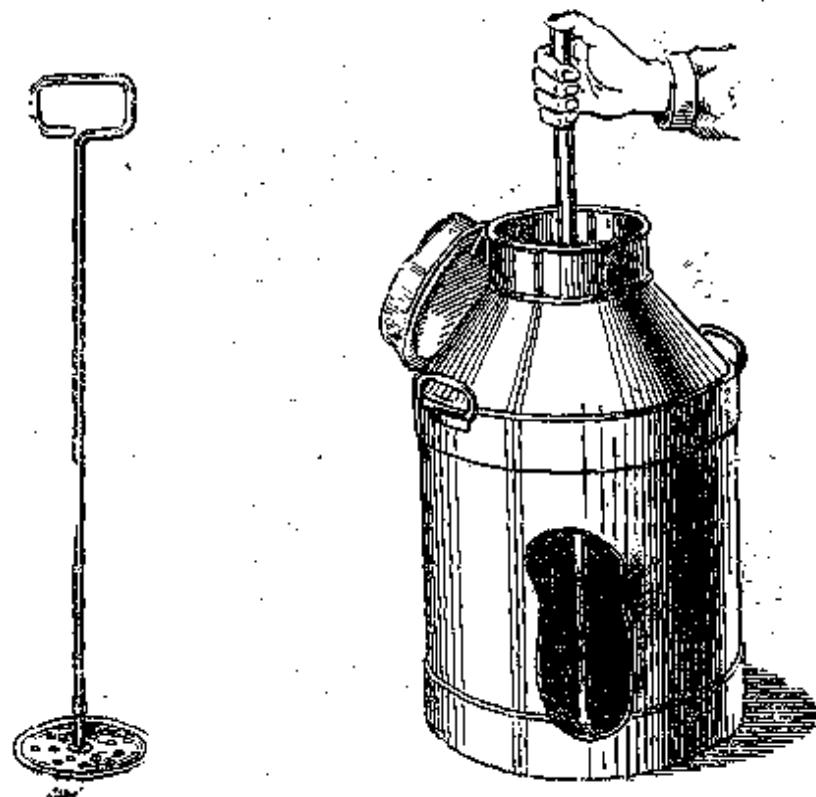


Рис. 2. Мутовка  
для размешивания  
молока.

Рис. 3. Отбор проб молока трубкой.

жают до дна фляги или другого сосуда, крепко зажимают верхнее отверстие трубы большим пальцем (рис. 3) и вынимают ее из сосуда.

Молоко из трубы выливают в чистую сухую бутылочку с этикеткой, снабженную корковой или резиновой пробкой. На этикетке бутылочки пишут номер сдатчика. Бутылочки со взятыми пробами хранят в специальном закрывающемся ящике (рис. 4) на холоду.

Если подозревают фальсификацию молока, доставленного на приемный пункт или завод, то в случае воз-

<sup>1</sup> Применять для отбора проб молока стеклянные трубы не разрешается: они могут разбиться и попасть в молоко.

никновении спора берут дополнительно стойловую пробу на скотном дворе в присутствии заинтересованных сторон и сравнивают результаты анализа с данными исследования заводской пробы.

Перед взятием следующей пробы трубку промывают молоком из следующей фляги (цистерны): наполнив трубку новым молоком, спускают его обратно и только после этого набирают пробу для анализа.

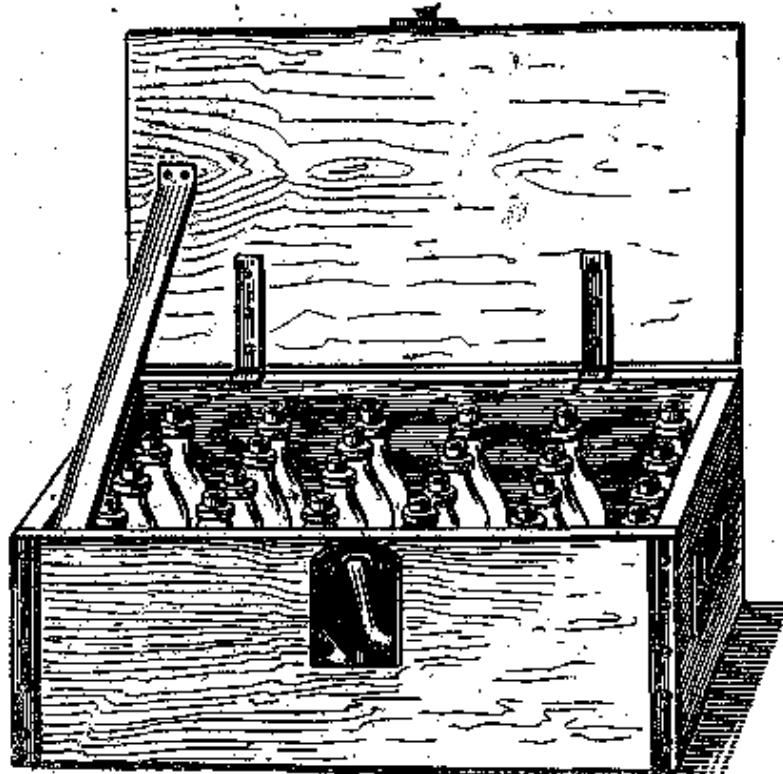


Рис. 4. Ящик для проб молока.

При доставке молока из одного колхоза (совхоза) в нескольких флягах (цистернах) берут пробы из каждой фляги, сливают их в один сосуд. Следует использовать трубку одного и того же диаметра и опускать ее до дна фляги (цистерны), чтобы количество молока, отобранного трубкой из каждой фляги, было пропорционально количеству находящегося в ней молока.

Пробы молока, слитого из фляг в бак приемных весов, отбирают непосредственно из бака после наполнения его.

Пробы молока, доставляемого индивидуальными сдатчиками, берут той же трубкой из молокомера, перемешив-

вая молоко. Отобранные пробу сливают в бутылочку поставщика и накапливают в ней молоко в течение 10 дней.

Когда молоко исследуют не сразу после взятия пробы, его консервируют насыщенным раствором двухромовокислого калия ( $K_2Cr_2O_7$  — калиевый хромпик), прибавляя по 1 мл на 100 мл молока зимой и по 1,5 мл на 100 мл летом. Консервирующее действие двухромовокислого калия основано на том, что он распадается в молоке с образованием хромового ангидрида, окисляющего белки. Кислотность молока при этом повышается примерно на  $7^{\circ}T$ , поэтому в пробах, консервированных двухромовокислым калием, нельзя определять кислотность.

При консервировании проб молока индивидуальных сдатчиков в бутылки, предназначенные для отбора проб, вливают по 0,5 мл насыщенного раствора хромпика, а в последующие дни (через 5—7), по мере добавления молока, приливают еще раствор хромпика из расчета 1—1,5 мл на 100 мл молока. Закрытые пробками бутылочки с пробами молока хранят до анализа в ящике в прохладном месте.

Молоко можно консервировать 40%-ным раствором формалина (по 2—3 капли на 100 мл молока)<sup>1</sup>. Консервированные пробы молока перед анализом необходимо нагреть до  $35$ — $40^{\circ}C$ , для чего бутылочки ставят в воду при  $50^{\circ}C$ . Нагретое молоко, вращательным движением бутылочек перемешивают и следят, чтобы слой сливок на стенках бутылочек полностью смывался. Когда исчезнут все комочки жира, пробу охлаждают до  $20^{\circ}C$ .

### Определение содержания жира в молоке

**Кислотный метод Гербера.** Он является точным и относительно быстрым производственным методом, позволяющим проводить одновременно до 24—36 определений. Метод принят в СССР в качестве стандартного для молока и молочных продуктов, широко распространен в зарубежных странах, предложен для включения в международный стандарт.

Сущность метода Гербера состоит в том, что под действием концентрированной серной кислоты и

<sup>1</sup> Прибавлять больше 2—3 капель формалина нельзя, так как белок молока образует нерастворимое соединение с серной кислотой.

изоамилового спирта из молока выделяется жир сплошным слоем, объем которого измеряют в градуированной части жиромера.

Слиянию жировых шариков в молоке препятствует адсорбционная белково-лецитиновая оболочка жировых шариков. Добавляемая к молоку серная кислота плотностью  $1,815 \pm 0,005$  разрушает казеинкальцийфосфатный комплекс, белок дает двойное растворимое соединение с серной кислотой, а кальций образует нерастворимую соль сернокислого кальция. Белковые оболочки жировых шариков растворяются, жир соединяется в единую массу, чему способствует подогревание раствора и его центрифугирование.

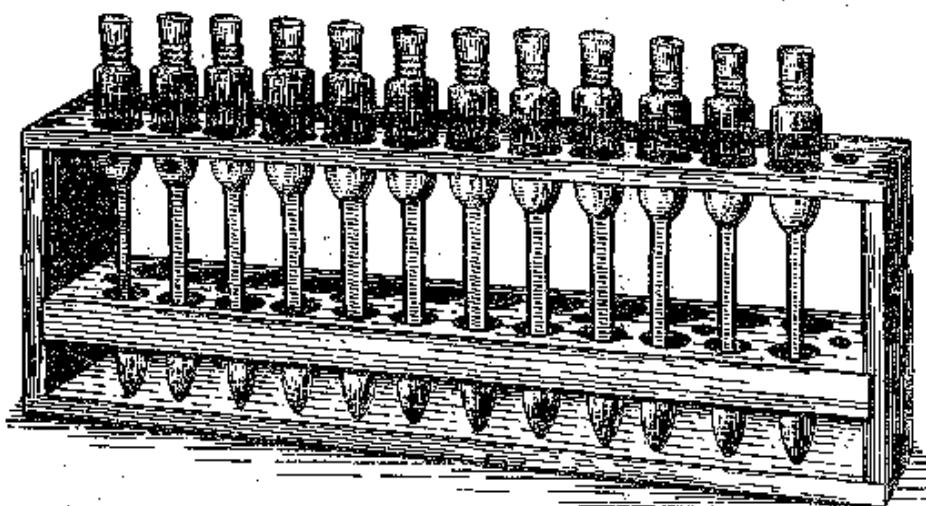


Рис. 5. Жиромеры для молока.

шариков растворяются, жир соединяется в единую массу, чему способствует подогревание раствора и его центрифугирование.

Для облегчения соединения жировых шариков вводится изоамиловый спирт, который, как и всякий спирт, сильно уменьшает величину поверхностного натяжения жировых шариков. Можно предполагать также, что изоамиловый спирт облегчает процесс удаления белково-лецитиновой оболочки жировых шариков.

Аппаратура и приспособления: жиромеры для молока с матовыми кружками на головках (рис. 5); центрифуга (рис. 6); пипетка для молока на 10,77 мл<sup>1</sup>,

<sup>1</sup> При отсутствии пипеток ёмкостью 10,77 мл можно пользоваться пипетками на 11 мл, умножая полученный процент жира в жиромере на 0,979, или округленно на 0,98.

автоматические пипетки на 10 и 1 мл; водяная баня со вставкой для 12—24 жиромеров (рис. 7); штатив с крышкой (рис. 8) или без крышки для 12—24 жиромеров; резиновые пробки для жиромеров; термометр (на 100°C) и полотенце.

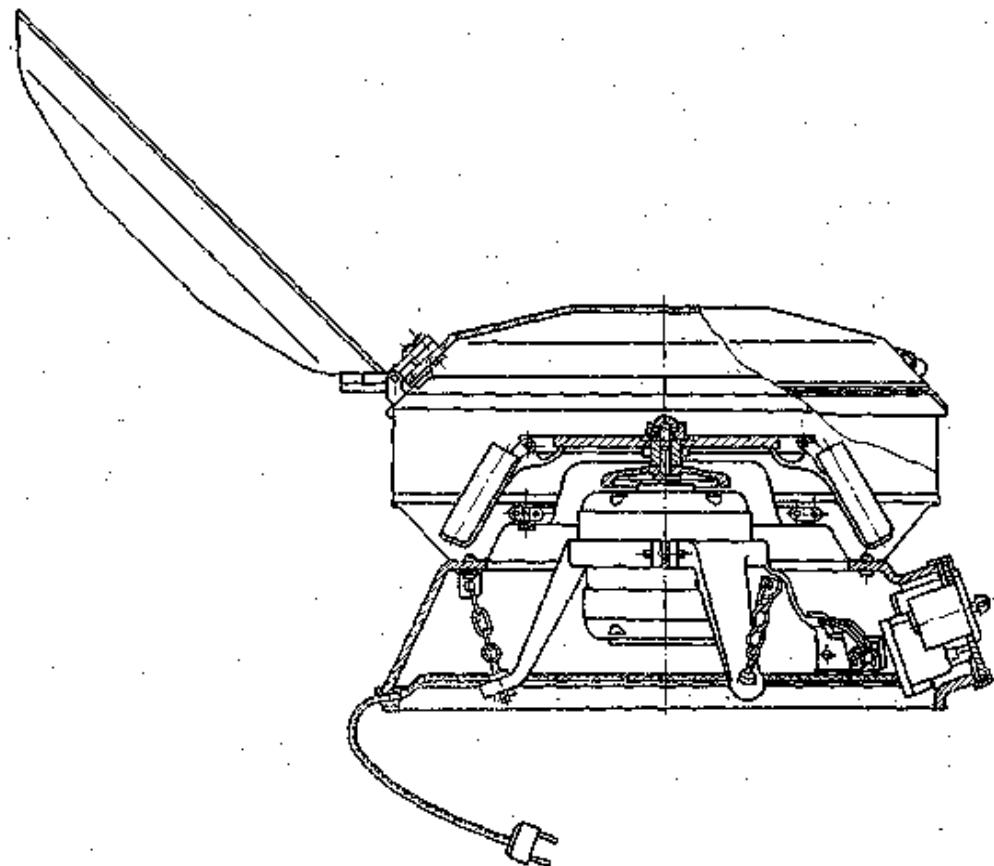


Рис. 6. Электрическая центрифуга для молока.

Реактивы: серная кислота плотностью 1,81—1,82 при 20°C; изоамиловый спирт плотностью 0,810—0,813.

Методика определения состоит в следующем. Жиромеры ставят по порядку цифр в деревянный штатив. В каждый из них автоматической пипеткой осторожно вливают по 10 мл серной кислоты, не смачивая горлышка жиромера (рис. 9). Пипеткой отмеривают 10,77 мл исследуемого молока, набирая его в пипетку так, чтобы нижняя часть вогнутости мениска молока коснулась черточки 10,77 мл. Держа пипетку наклонно, прикладывают кончик ее к внутренней стенке жиромера. Молоко должно медленно стекать в жиромер, не смешиваясь с серной кислотой.

Выливая молоко из пипетки, нужно следить, чтобы кончик пипетки не коснулся серной кислоты, иначе молоко может свернуться в ней и перестанет вытекать. Пустую пипетку отодвигают от стенки жиромера и дают

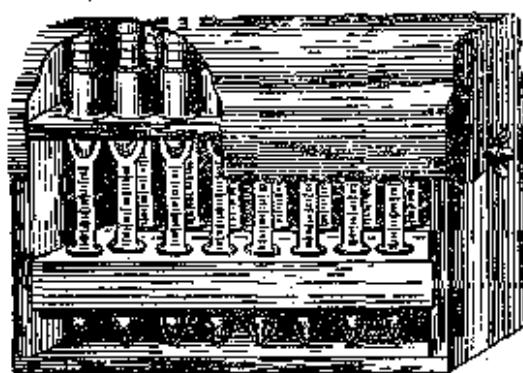


Рис. 7. Штатив для жироме-  
ров с крышкой.

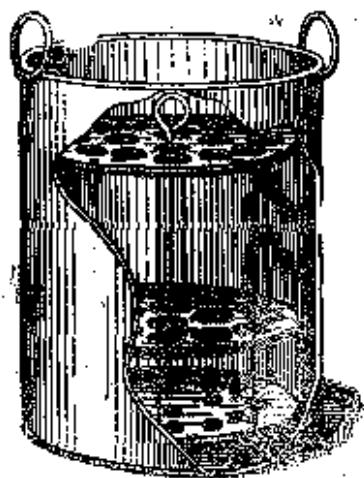


Рис. 8. Водяная  
баня со вставкой  
для жиромеров.

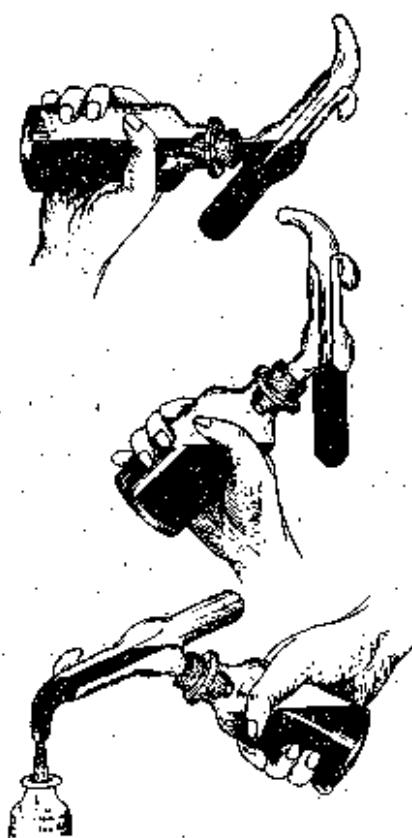


Рис. 9. Наполнение авто-  
мата серной кислотой и  
выливание ее в жиромер.

свободно стечь еще трем каплям молока. Выдувать из пипетки последнюю каплю молока нельзя, так как объемом пипетки учитывается этот остаток.

В жиромер с молоком осторожно, не допуская смачивания его горлышка, автоматической пипеткой вносят 1 мл изоамилового спирта. Затем жиромер закрывают резиновой пробкой до половины ее объема ставят в штатив с крышкой, закрывают ее и несильно встряхивают до полного растворения белков.

Если нет штатива с крышкой, то штатив с жиромерами завертывают в полотенце и в таком виде встряхивают<sup>1</sup>.

Когда белки молока растворятся и содержимое жиромеров полностью смешается, их помещают пробками вниз в водяную баню (вода должна покрывать жиромеры), нагретую до  $65 \pm 2^{\circ}\text{C}$ , и выдерживают 5 мин. Затем жиромеры вынимают, быстро вытирают полотенцем и тотчас же вставляют в патроны центрифуги узким концом к центру.

Вставлять жиромеры в центрифугу можно только симметрично (один против другого). Если число жиромеров нечетное, то для уравновешивания в центрифугу дополнительно помещают жиромер, наполненный водой. Центрифугу закрывают крышкой, завинчивают гайкой, покрывают предохранительным кожухом и приводят во вращение вручную или электродвигателем (число оборотов по счетчику должно быть 1000 в минуту). Центрифугирование продолжается 5 мин, после чего центрифуге дают постепенно остановиться (не применяя для этого каких-либо способов).

Жиромеры вынимают из патронов, держа их узкой частью вверх, регулируют пробкой выделившийся столбик жира, извлекая или слегка ослабляя резиновую пробку так, чтобы жир находился в трубке с делениями шкалы, и ставят в таком же положении (узкой частью вверх) в водяную баню с температурой  $65 \pm 2^{\circ}\text{C}$  (жиромер должен быть покрыт водой выше жирового слоя).

Через 5 мин жиромеры вынимают из воды левой рукой, быстро обтирают полотенцем, а правой рукой легким движением резиновой пробки вверх и вниз устанавливают нижнюю границу жирового столбика на каком-либо целом делении шкалы. Держа шкалу жиромера на уровне глаз, быстро отсчитывают число делений, занимаемых жиром от нижней черты до нижней точки вогнутого мениска верхней границы жира (рис. 10).

Объем одного целого деления шкалы жиромера соответствует 1% жира, мелкого деления 0,1% жира.

---

<sup>1</sup> Жиромеры завертывают в полотенце, чтобы избежать ожога рук, когда жиромеры нагреваются при смешивании молока с серной кислотой, и чтобы предохранить работающего, когда высакивает пробка.

Иногда под слоем жира оказывается плотный буро-черный слой (пробка), что нарушает точность отсчета. Появление такого слоя наблюдается при использовании слишком крепкой серной кислоты или в пробах, консервированных большим количеством формалина, чем допускается. Неправильное консервирование может также вызвать неполное растворение белков молока, в результате чего нельзя отсчитать столбик жира.



Рис. 10. Отчет столбика жира.

Серная кислота, применяемая при определении жира в молоке, должна быть прозрачной, допускается слабое окрашивание ее в буроватый цвет. Хранить серную кислоту необходимо в стеклянных бутылях с плотно прилегающими стеклянными или резиновыми пробками<sup>1</sup>.

Работать с серной кислотой нужно очень осторожно: в очках, резиновом фартуке. Отмеряя пипеткой серную кислоту, нельзя втягивать ее ртом. Вынимая пробки из жиромеров, нельзя держать их отверстием к себе или в сторону стоящих людей. Брызги серной кислоты смывают чистой водой, промывают загрязненное место слабым раствором соды и затем чистой водой.

Изоамиловый спирт хранят в закрытых склянках в шкафу. Так как серная кислота, попадая на кожу, вызывает опасные ожоги, а на ткани — разрушение их, были разработаны методы определения жира с помощью щелочных растворов.

**Щелочной бесцентрифужный метод.** Из щелочных методов приведем щелочной бесцентрифужный метод (Г. Инихова), дающий при точном выполнении прописи результаты, совпадающие с кислотным методом.

Сущность метода состоит в том, что казеин-кальцийфосфатный комплекс молока разрушают щелочью, белки переводят в более растворимые натриевые

<sup>1</sup> При хранении в открытой посуде серная кислота поглощает влагу из воздуха, в результате чего становится непригодной для определения жира.

соединения. Оболочки жировых шариков также разрушаются. Для облегчения соединения жировых шариков применяют смесь спиртов (метилового, винного и амилового), более растворимых в щелочном растворе, чем изоамиловый.

Аппаратура используется та же, что для кислотного метода Гербера.

Реактивы: щелочной раствор — 30 г NaOH разделяют в ступке (предохранять руки от попадания кусков NaOH) и в химическом стакане или колбе растворяют при помешивании в 300 мл воды; в другом стакане или колбе растворяют 40 г безводного углекислого натрия (безводная сода) в 300 мл воды при нагревании до 65—70°C; в третьем стакане растворяют 75 г хлористого натрия (поваренной соли) в 300 мл воды; растворы смешивают, сливая в мерную колбу или мерный цилиндр емкостью 1 л, и доливают до метки водой; полученную жидкость отфильтровывают через вату; хранят раствор в бутыли, закрытой корковой или резиновой пробкой. Смесь спиртов (6,5 объема изоамилового спирта смешивают с 10,5 объемами 96%-ного винного спирта).

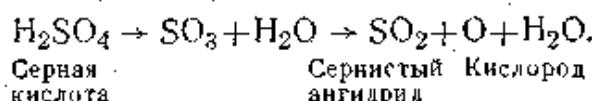
Методика определения следующая. В жиромеры наливают 10 мл приготовленного щелочного раствора, затем отмеривают пипеткой 10,77 мл молока и 1 мл смеси спиртов. Жиромеры закрывают резиновыми пробками, тщательно перемешивают содержимое, встряхивая до появления пены. Потом их помещают в водяную баню (пробками вверх), нагретую до 70—73°C (температура в бане не должна падать ниже 70°C), где выдерживают 10 мин (в течение этого времени их 2 раза тщательно встряхивают — первый раз через 5 мин и второй — еще через 5 мин).

Затем жиромеры переворачивают в той же бане пробками вниз и оставляют в таком положении на 10—15 мин (в зависимости от быстроты исчезновения пены) при температуре воды в бане 70°C. После этого их вынимают из бани и отсчитывают столбик жира. Если в нем содержится пена, то жиромеры слегка встряхивают и вновь ставят пробкой вниз в водяную баню на 10 мин, после чего отсчитывают количество жира в молоке.

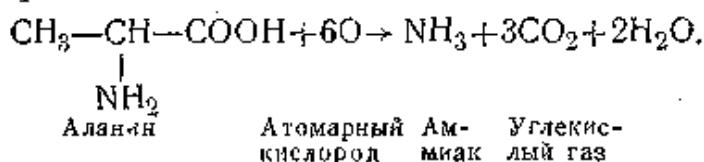
## Определение содержания белков в молоке

**Метод Кельдаля.** Он является основным методом количественного определения белков в молоке.

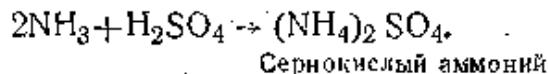
Сущность метода состоит в том, что органические вещества при нагревании окисляются крепкой серной кислотой до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , а азот аминогрупп дает аммиак, который переводится в сернокислый аммоний. Серная кислота при нагревании разлагается



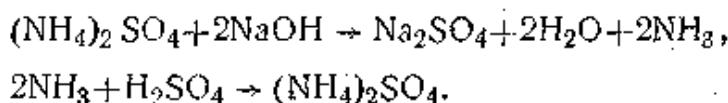
Выделяющийся атомарный кислород окисляет белковые вещества, образуя углекислый газ, воду и аммиак. Для примера возьмем аланин



Углекислый газ и вода переходят в газообразное состояние, а аммиак вступает в реакцию с серной кислотой



Таким образом, весь аминный азот белковых соединений после окончания окисления переходит в аммонийную соль, по которой определяют количество азота в форме амиака. Для этого в колбу добавляют щелочь и выделяющийся амиак улавливают в приемной колбе 0,1 н. раствором  $H_2SO_4$ .



По количеству связанной серной кислоты определяют количество выделившегося аммиака.

Сжиганию органических веществ по Кельдалю способствует прибавление в колбу какого-либо катализатора — медного купороса, красной окиси ртути, селена и других. Иногда для повышения температуры нагревания добавляют сернокислый калий.

Приборы и посуда: 2 колбы Кельдаля длинно-горлые емкостью 200 мл; 2 дистилляционные колбы на

300—400 мл; приемные колбы конические на 150—200 мл; холодильник Либиха со штативом и соединительными частями (дефлегматор с шаром, «аллонж»); прибор для сжигания в колбах Кельдаля (рис. 11) с грушевидными вставками в горло колб для защиты от разбрызгивания жидкости во время сжигания; титровальный прибор с бюреткой; капельница для индикатора; нагревательный прибор.

Реактивы: раствор едкого натра — 500 г едкого натра и 12 г сульфида растворяют в воде и доводят об-

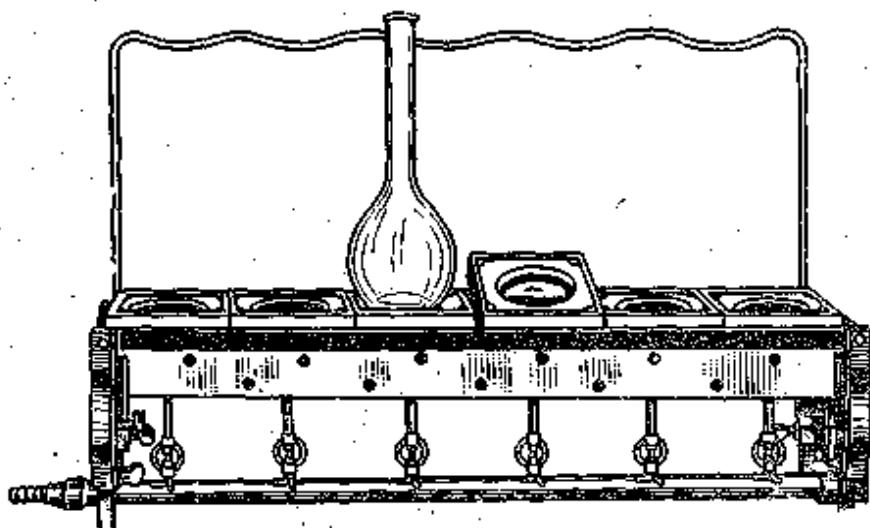


Рис. 11. Прибор для сжигания в колбах Кельдаля.

щий объем до 1 л (полученный раствор содержит 33% едкого натра); индикатор Таширо — 0,1 г метилрота и 0,05 г метиленовой сини растворяют в 100 мл 96%-ного спирта; 0,1 н. раствор серной кислоты; 0,1 н. раствор соляной кислоты; 4%-ный раствор борной кислоты; кусочки твердой обожженной глины; кусочки пемзы.

Методика определения следующая. В длинногорлую колбу Кельдаля наливают 2 мл молока, добавляют 5 мл серной кислоты (плотностью 1,84) и около 1 г смеси сернокислой меди и сернокислого калия. Содержимое колбы осторожно нагревают в вытяжном шкафу (выделяются вредные сернистые газы). Постепенно нагревание усиливают и продолжают до полного просветления жидкости. Нагретую жидкость охлаждают, осторожно разбавляют водой и переливают в дистилля-

ционную колбу (на 300 мл). Колбу для сжигания ополаскивают несколько раз водой, сливая промывные воды в ту же дистилляционную колбу, общее количество жидкости в которой должно быть 150—200 мл.

Собирают обычный перегонный аппарат с холодильником Либиха (рис. 12). В приемную колбу (емкостью 100—150 мл) наливают 20 мл 0,1 н. раствора серной кислоты, опуская в раствор кончик перегонной трубки. После этого в дистилляционную колбу осторожно прилива-

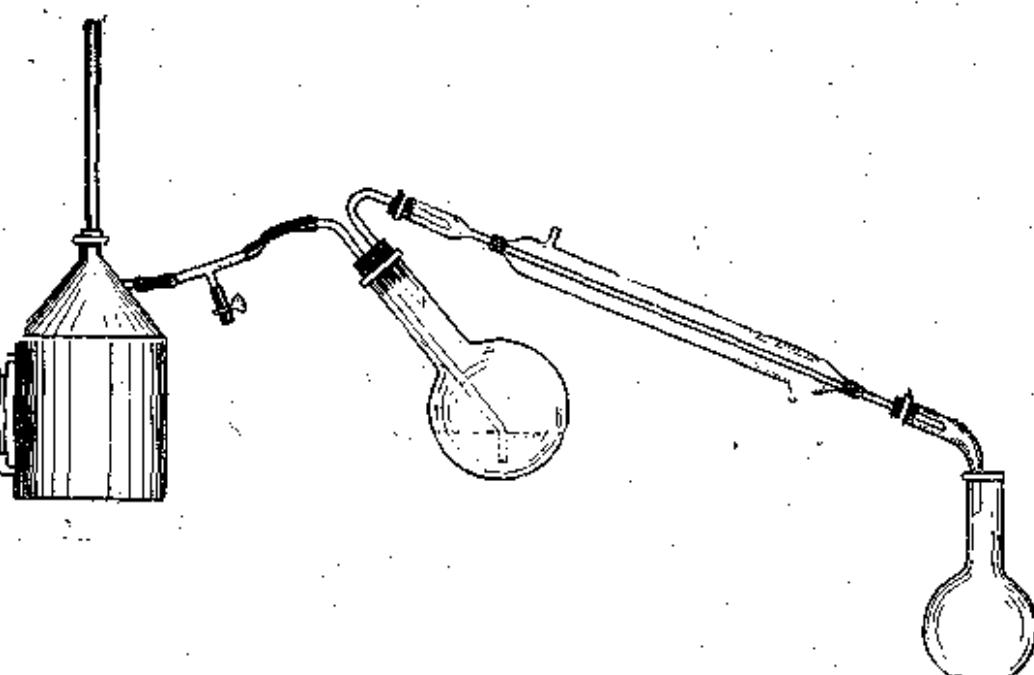


Рис. 12. Прибор для перегонки аммиака.

ют по стенке 30 мл 33%-ного раствора щелочи, прибавляют на кончике ножа порошок пемзы и колбу тотчас соединяют с перегонным аппаратом.

Пустив через холодильник воду, ведут перегонку 30 мин. Затем приемную колбу отключают от перегонного аппарата, споласкивают трубку водою, в ту же колбу прибавляют 10 капель индикатора Таширо и титруют 0,1 н. раствором едкой щелочи до перехода индикатора в зеленый цвет.

Количество белка ( $x$ ) в молоке рассчитывают по формуле

$$x = \frac{(B - C) 1,4 \cdot 6,38 \cdot 100}{A \cdot 0,97} \%,$$

где  $B$  — количество 0,1 н. раствора серной кислоты, взятое в приемную колбу, мл;

$C$  — количество 0,1 н. раствора щелочи, пошедшее на нейтрализацию выделившегося аммиака, мл;

1,4 — количество азота, соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора серной кислоты при нейтрализации аммиака, мг;

6,38 — коэффициент перевода содержания азота на белок;

$A$  — объем молока, взятого для определения;

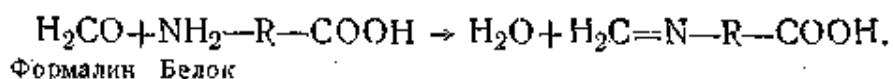
0,97 — коэффициент перевода объема молока в граммы.

Для проверки реактивов ставят холостую пробу без молока.

По модифицированному методу перегонку аммиака проводят не в 0,1 н. раствор серной кислоты, а в 3—4%~ный раствор борной кислоты, оттитровывая образовавшуюся соль борной кислоты 0,1 н. раствором соляной кислоты. Таким образом, пользуются одним титрованным раствором вместо двух. Для точности определения проводят холостую пробу и из количества соляной кислоты, пошедшей на титрование образовавшейся в приемной колбе соли борной кислоты исследуемой пробы, вычисдают количество соляной кислоты, пошедшей на холостую пробу. Содержание белков определяют по той же формуле, где  $B$  — количество 0,1 н. раствора HCl, пошедшего на титрование образовавшейся в приемной колбе соли борной кислоты, а  $C$  — количество 0,1 н. раствора HCl, пошедшего на холостую пробу.

**Метод формольного титрования.** Этим методом можно определить белковые вещества не только в молоке, но и в молочных продуктах, пользуясь специальными коэффициентами для каждого продукта.

Сущность метода заключается в реакции формалина с аминогруппой белка, обладающей щелочными свойствами, в результате чего освобождаются карбоксильные группы и кислые свойства белка повышаются.



По величине повышения кислотности определяется содержание белков.

Приборы и посуда: колба емкостью 100 мл; пипетки на 1,0, 10 и 20 мл; титровальный прибор или бюретки на 50 мл.

Реактивы: 0,1 н. раствор щелочи; 1%-ный спиртовой раствор фенолфталеина; 40%-ный раствор формалина; 28%-ный раствор щавелевокислого калия; 5%-ный раствор сульфата кобальта.

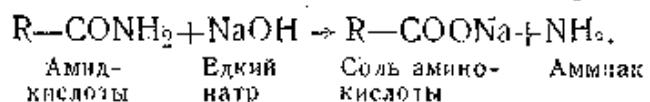
Методика определения включает 2 различных случая.

*Общее количество белка в молоке.* В колбу емкостью 100 мл отмеривают 10 мл молока, 5 капель 1%-ного раствора фенолфталеина и титруют 0,1 н. раствором щелочи до бледно-розового окрашивания. Записывают результаты. В эту же колбу прибавляют 2 мл 40%-ного раствора формалина (предварительно нейтрализованного по фенолфталеину). Розовая окраска исчезает, тогда вторично титруют щелочью до бледно-розового окрашивания. Количество миллилитров 0,1 н. раствора щелочи, израсходованное на второе титрование, умножают на коэффициент<sup>1</sup> 1,94, получают содержание белка в процентах.

*Содержание казеина в молоке.* Методика определения такая же, как для общего белка, но израсходованное на второе титрование количество щелочи умножают на коэффициент 1,38, получают содержание казеина в продуктах. При выполнении работы необходимо обращать внимание на то, чтобы окраска нейтрализованного молока без формалина и с фенолфталеином была одинаковая.

*Метод Коффани.* Этот метод также служит для определения содержания белка в молоке.

Сущность метода состоит в том, что при нагревании белков с концентрированной щелочью выделяется аммиак. Отщепление аммиака происходит благодаря омылению амидов, входящих в состав белка в виде глютамина и аспарagina, по следующей реакции:



<sup>1</sup> Коэффициент для раствора щелочи заранее устанавливают на большом количестве образцов молока с определением белков каким-либо другим методом (лучше по методу Кильдаля). Обычно для 0,1 н. раствора щелочи коэффициент для общего количества белков молока принимается — 1,94, для казеина — 1,38.

Небольшое количество аммиака выделяется также в процессе разрушения аминной группы белков. Таким образом, при кипячении молока в сильнощелочной среде выделяется аммиак, количество его зависит от содержания в молоке белков. Опытным путем найдено, какое количество выделившегося аммиака соответствует содержанию белков в молоке.

Приборы и аппаратура: прибор (рис. 13) для определения белков, состоящий из парообразователя 1 или круглодонной стеклянной колбы емкостью 500 мл, дистилляционной колбы 2 на 100 мл с длинным горлом; холодильника Либиха 3 длиной 50 см, приемной колбы 4 емкостью 100 мл, воронки 5, зажима 6, соединительных трубок и двух штативов; на которых монтируются стеклянные части; титровальный прибор; пипетка на 10 мл; мерный цилиндр на 25 мл; бюргерка на 50 мл для отмеривания раствора серной кислоты.

Реактивы: 40%-ный раствор NaOH; 10%-ный раствор BaCl<sub>2</sub>; 0,025 н. раствор H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 0,025 н. раствор NaOH; индикатор — смесь разных объемов 0,026%-ного спиртового раствора краски метиленрота и 0,013%-ного раствора метиленблау.

Методика определения следующая. В колбу 2 отмеривают 10 мл молока (наливая через воронку), 10 мл 40%-ного раствора NaOH и 10 мл 10%-ного раствора BaCl<sub>2</sub> (для предотвращения пенообразования). Зажимы 6 закрывают. Воду в парообразователе нагревают до кипения. Пары воды пускают в жидкость в колбу 2, где они захватывают аммиак и перегоняют его в

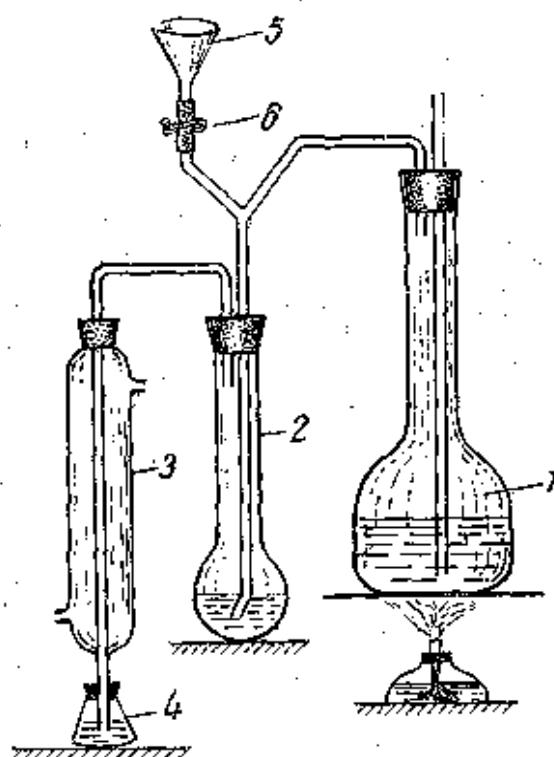


Рис. 13. Прибор для определения белков методом Кофрани.

приемную колбу 4, в которую налито 25 мл 0,025 н. раствора серной кислоты. Перегонку ведут ровно 8 мин. По окончании перегонки жидкость в приемной колбе титруют 0,025 н. раствором NaOH и определяют количество миллилитров связавшейся серной кислоты.

Полученное число миллилитров серной кислоты умножают на коэффициент 0,191 — на титр ее по азоту (1 мл 0,025 н. раствора  $H_2SO_4$  соответствует 0,0035 г азота). Полученное количество азота пересчитывают на белок, умножая на коэффициент 6,37. Содержание белка (в процентах) в молоке находят, умножая содержание белка на 10 и на 1,03.

### Определение казеина и альбумина в молоке

Эта проба качественная, а не количественная.

Сущность метода заключается в следующем. Казеинкальцийфосфатный комплекс молока разрушается уксусной кислотой, освобождая казеин, который в сыворотке не растворяется и выпадает в виде хлопьев. В свободном состоянии альбумин молока растворим и от уксусной кислоты не выпадает в осадок вместе с казеином. Однако он легко осаждается при нагревании выше 75°C (при кипячении).

Посуда и приспособления: пробирки, деревянный штатив на 6—12 пробирок; пипетки ёмкостью 1 и 5 мл; стеклянная воронка диаметром 6—7 см; горелка или электрическая плитка; бумажные фильтры.

Реактивы: 10%-ный раствор уксусной кислоты.

Методика определения следующая. В пробирку отмеривают пипеткой 5 мл молока и нагревают его до 40—50°C. Второй пипеткой вносят несколько капель уксусной кислоты, слегка перемешивая молоко до прекращения выпадения хлопьев. Выпавшие хлопья представляют собой казеин молока.

После этого 2—3 мл сыворотки отфильтровывают в другую чистую пробирку. Фильтрат в пробирке нагревают до кипения (держа пробирку специальными деревянными зажимами или обернув полотенцем); в жидкости появляются мелкие хлопья — молочный альбумин.

## Определение содержания молочного сахара в молоке

Содержание молочного сахара в молоке определяют рефрактометрическим методом.

Сущность метода состоит в том, что луч света, проходя через молочную сыворотку, отклоняется от прямолинейного пути на больший или меньший угол в зависимости от состава сыворотки. В молочной сыворотке на отклонение луча влияет главным образом молочный сахар, другие составные части дают примерно одну и ту же величину, а поэтому изменения угла преломления, проходящего через рефрактометр (в слое между призмами), зависят от концентрации молочного сахара.

Опытным путем установлен угол преломления (или показатель шкалы рефрактометра), соответствующий определенному количеству сахара в молочной сыворотке. На этом основании составлена таблица пересчета показаний рефрактометра на процентное содержание молочного сахара.

Аппаратура и приспособления: рефрактометр (рис. 14); толстостенные пробирки (с рантиком) емкостью около 10 мл; резиновые или корковые пробки к пробиркам; водяная баня; пипетка на 5 мл; стеклянная трубка длиной около 10 см; вата; крепкая нитка.

Реактивы: 4%-ный раствор хлористого кальция.

Методика определения следующая. Пипеткой отмеривают в пробирку 5 мл исследуемого молока, прибавляют 5—6 капель 4%-ного раствора хлористого кальция. Пробирки закрывают корковыми или каучуковыми пробками и помещают на 10 мин в баню с кипящей

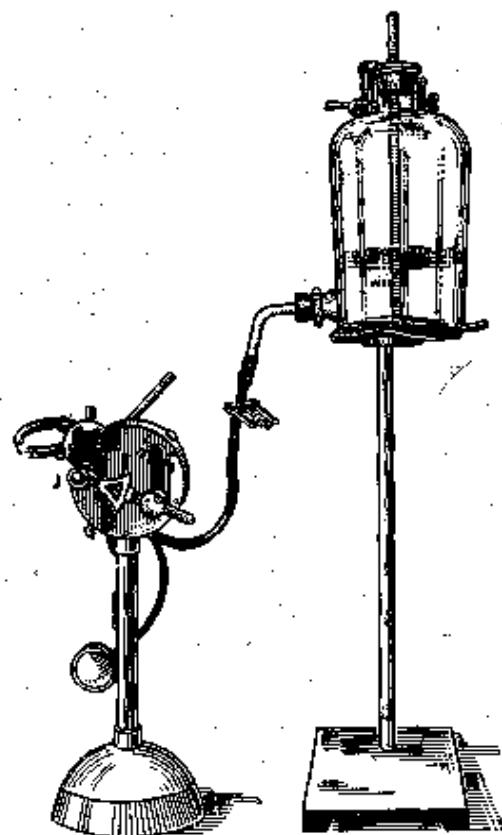


Рис. 14. Рефрактометр.

водой. Вынув пробирки из бани, их содержимое охлаждают до 17,5°C. При этом обращают внимание на то, чтобы капли конденсирующейся воды не оставались на стенках пробирки.

Затем открывают пробку и осторожно втягивают сыворотку в стеклянную трубку, нижний конец которой закрыт ватой для фильтрации сыворотки. Трубку вынимают из пробирки и каплю прозрачной сыворотки наносят на поверхность нижней призмы рефрактометра, верхняя призма которого откидывается. Нанеся каплю сыворотки на нижнюю призму, немедленно опускают верхнюю призму.

Специальным винтом устраниют расплывчатость и радужную окраску светотени. После этого передвижением окуляра добиваются полного отчетливого совпадения границы света и тени с указателем (пунктирной линией). Производят отсчет границы темного и светлого полей в рефрактометре, записывая показания шкалы (показатель преломления), через которую проходит эта граница.

В соответствии со сделанным отсчетом по табл. 4 находят процентное содержание молочного сахара (по показателю преломления при 17,5°C).

Таблица 4

Показатель преломления	Содержание молочного сахара, %	Показатель преломления	Содержание молочного сахара, %	Показатель преломления	Содержание молочного сахара, %
1,3390	3,01	1,3405	3,72	1,3420	4,49
91	3,06	06	3,77	21	4,54
92	3,11	07	3,82	22	4,59
93	3,16	08	3,87	23	4,64
94	3,21	09	3,93	24	4,69
95	3,26	10	3,98	25	4,74
96	3,31	11	4,03	26	4,79
97	3,36	12	4,08	27	4,84
98	3,42	13	4,13	28	4,89
99	3,47	14	4,18	29	4,95
1,3400	3,52	15	4,23	30	5,00
01	3,57	16	4,28	31	5,05
02	3,62	17	4,33	32	5,10
03	3,67	18	4,38	33	5,15
04	3,70	19	4,44	34	5,20

При повышенной кислотности молока в пределах 18—30°Т нужно вносить поправку — вычесть из содержания молочного сахара 0,011% на каждый градус сверх 17°Т в пределах 30—60°. Поправка 0,008. Например, если при кислотности молока в 28°Т по табл. 4 найдено содержание сахара 4,83%, то содержание молочного сахара

$$\begin{aligned}28^{\circ}\text{T} - 18^{\circ}\text{T} &= 10^{\circ}\text{T}, \\10 \cdot 0,011 &= 0,11\%, \\4,89\% - 0,11\% &= 4,78\%. \end{aligned}$$

Величина рефракции зависит от температуры, поэтому отсчет в рефрактометре необходимо производить при определенной температуре. Шкала для определения содержания молочного сахара в рефрактометре установлена для молочной сыворотки при температуре 17,5°C. Температура призмы рефрактометра должна быть такая же. С этой целью через рефрактометр пропускают воду температурой 17,5°C, которая омывает призмы, а также пользуются специальными банями с терморегуляторами.

В верхнюю бутыль наливают воду, нагретую на 2—3°C выше температуры, которая требуется для определения, если температура помещения ниже 17,5°C, или на 2—3°C ниже, если температура помещения выше 17,5°C. Поступление воды в рефрактометр регулируют зажимом между бутылью и рефрактометром так, чтобы на призмах поддерживалась необходимая температура. Воду сливают из рефрактометра через резиновую трубку.

### Определение содержания сухого вещества в молоке

Сухое вещество молока определяют высушиванием навески молока при 102—105°C до постоянного веса; вычислением по формулам; высушиванием с применением лампы инфракрасного излучения.

**Метод высушивания в сушильном шкафу.** Его осуществляют при 102—105°C.

Сущность метода заключается в следующем. Если молоко высушить при 102—105°C до постоянного веса, получают сухой остаток его. Сухой остаток молока состоит главным образом из жира, белковых веществ, молочного сахара и солей. Колебания сухого остатка молока происходят преимущественно за счет жира. Поэтому величина сухого обезжиренного остатка (сухой остаток минус жир) отличается большим постоянством.

В среднем содержание сухого остатка молока колеблется от 12 до 14 %, а сухого обезжиренного — не ниже 8 %. Содержание воды в процентах получают, отнимая от 100 содержание сухого вещества в процентах.

Аппаратура и приспособления: аналитические или технические весы чувствительностью до 0,005 г; стеклянные или металлические бюксы (рис. 15) с крышками и стеклянными палочками такой длины, чтобы можно было закрыть бюкс, в то же время палочка не должна лежать на дне бюкса; сушильный шкаф с тер-



Рис. 15. Бюкс для определения сухого вещества в молоке.

мометром; водяная баня; щипцы для бюков; пипетка на 10 мл.

Реактивы: крупнозернистый речной, хорошо промытый сухой песок; серная кислота плотностью 1,84 или безводный хлористый кальций.

Методика определения следующая. В бюкс насыпают 20—30 г песка, помещают в него стеклянную палочку и высушивают 30 мин в сушильном шкафу при температуре 102—105°C. После этого бюкс щипцами вынимают из шкафа, закрывают крышкой, помещают для охлаждения в эксикатор, затем взвешивают. В охлажденный взвешенный бюкс, сняв крышку, вливают 10 мл молока, закрывают крышкой и вновь взвешивают. По разности между весом бюкса с молоком и без молока узнают точно вес налитого молока.

Открыв бюкс, помещают его на кипящую водяную баню и, осторожно помешивая стеклянной палочкой мо-

локо, выпаривают воду, наблюдая, чтобы из бюксса не выскошили песчинки. Бюкс с подсушенной массой помещают на 2 ч в сушильный шкаф при температуре 102—105°C, затем закрывают крышкой, переносят для охлаждения в эксикатор, взвешивают. Если разность между двумя взвешиваниями не превышает 0,005 г, высушивание прекращают, в противном случае его продолжают до установления необходимой разницы.

Содержание сухого вещества ( $x$ ) высчитывают по формуле

$$x = \frac{(g_2 - g) \cdot 100}{g_1 - g} \%,$$

где  $g$  — вес бюкса с песком, палочкой, крышкой;

$g_1$  — вес бюкса с песком, палочкой, крышкой и молоком;

$g_2$  — вес бюкса после высушивания.

Ускоренная методика определения (А. Дуденкова) содержания сухого вещества осуществляется следующим образом. В высушенный, охлажденный и взвешенный с точностью до 0,005 г алюминиевый или стеклянный бюкс с крышкой иложенными на дно 3—5 кружками марли пипеткой вносят 3 мл молока, распределяя его равномерно по поверхности марли, взвешивают с той же точностью и высушивают в течение часа в сушильном шкафу при температуре 102—105°C.

Затем бюкс вынимают из шкафа, охлаждают в эксикаторе. Высушивание и взвешивание повторяют через получасовые промежутки до получения разницы между взвешиваниями не более 0,001 г. После высушивания сухой остаток имеет желто-лимонный цвет. Обычно высушивание заканчивается за 1,2—2 ч.

Содержание сухого вещества ( $x$ ) определяют по той же формуле.

**Расчетный метод.** Для расчета содержания сухого вещества ( $x$ ) применяют стандартную формулу

$$x = \frac{4,9 \dot{J} + D_{20^{\circ}/4^{\circ}}}{4} + 0,5 \%,$$

где 4,9 — постоянный коэффициент (вместо 4,8 при определении жира в граммах на 100 мл молока);

$\dot{X}$  — содержание жира в молоке, %;

$D_{20^{\circ}/4^{\circ}}$  — плотность молока в градусах ареометра при температуре  $20^{\circ}/4^{\circ}\text{C}$ ;

0,5 — постоянная величина.

Процентное содержание сухого остатка молока, полученного методом расчета, может разойтись с весовым методом на  $\pm 0,3\%$ .

#### Метод высушивания инфракрасными лучами.

Инфракрасные лучи — это невидимое электромагнитное излучение с длиной волны от 0,760 до 500  $\text{мкм}$ . Инфракрасные лучи являются тепловыми лучами, которые сильно поглощаются водой. Падая на пищевые продукты, они быстро нагревают воду и испаряют ее. Имея большую длину волны, инфракрасные лучи слабо рассеиваются в неоднородной среде, благодаря чему проникают на некоторую глубину и, следовательно, испарение влаги происходит не только с поверхности, но и изнутри, что значительно ускоряет сушку. Источником получения инфракрасных лучей могут служить лампы накаливания для инфракрасного облучения и темные нагретые металлические плиты.

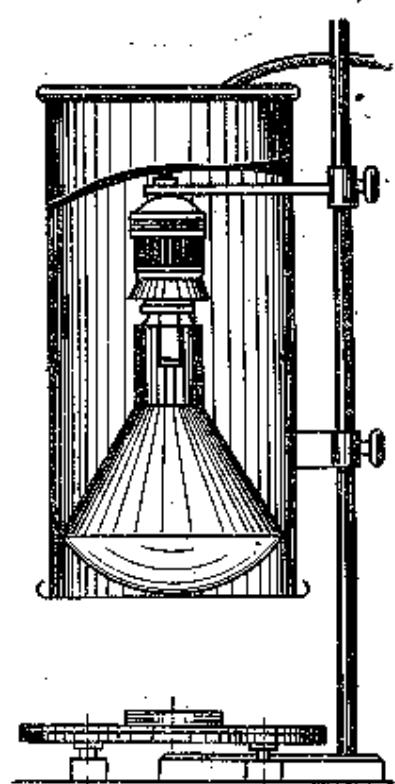


Рис. 16. Электролампа, дающая инфракрасные лучи.

сская лампочка с патроном мощностью от 0,5 до 1 квт, дающая инфракрасные лучи; штатив для подвешивания лампочки; конусообразный расширяющийся книзу футляр (рис. 16) из жести или асбеста для предотвращения рассеивания инфракрасных лучей; аналитические весы; бюксы на 10 мл или маленькие фарфоровые чашки; полоски фильтровальной бумаги; пипетка на 1 мл; экси-катор.

Методика определения следующая. В бюкс помещают несколько мелко нарезанных полосок фильт-

ровальной бумаги, чтобы они покрыли дно. Бюкс взвешивают, наливают пипеткой 1 мл молока и ставят его в футляр под инфракрасную лампу, подвешенную на расстоянии 10 см. Через 5—6 мин молоко высыхает. Бюкс вынимают, охлаждают в эксикаторе и взвешивают. По разности веса бюкса с бумажками и молоком (1 мл весит 1,029 г) до высушивания и после высушивания определяют сухое вещество молока по формуле для определения сухого вещества методом высушивания.

При массовых анализах используют вместо бюксов алюминиевые капсюли, которыми укупоривают бутылки с пастеризованным молоком. Предварительно в капсюли вкладывают кружок из фильтровальной бумагки определенного диаметра. В капсюль отмеривают 1 мл молока и ставят в специальный узкий сушильный шкаф длиною около 1,5 м, в котором движется бесконечная лента. В 10 см от ленты во всю длину шкафа подвешена электрическая лампа, излучающая инфракрасные лучи. Капсюля с молоком передвигается на ленте с одного конца до противоположного, где сбрасывается на автоматические весы. Во время передвижения молоко высыхает. Один человек за рабочий день определяет сухой остаток в нескольких сотнях проб молока.

### **Определение витамина С в молоке**

**Определение аскорбиновой и дегидроаскорбиновой кислоты.** В молоке витамин С может быть в двух формах: аскорбиновой и дегидроаскорбиновой кислот.

Сущность метода заключается в следующем. Аскорбиновая кислота определяется титрованием молока (или молочной сыворотки) раствором синей краски 2,6-дихлорфенолиндофенола, который окисляет аскорбиновую кислоту в дегидроаскорбиновую, а сам, восстанавливаясь, обесцвечивается.

Дегидроаскорбиновая кислота раствором 2,6-дихлорфенолиндофенолом не окисляется и может быть определена в молоке после восстановления ее в аскорбиновую кислоту, что делается путем воздействия на молоко сероводорода. Таким образом, титруя молоко, обработанное сероводородом, раствором краски до розового окрашивания, определяют общее содержание витамина С в молоке.

В свежем молоке дегидроаскорбиновой кислоты обычно бывает небольшое количество.

По количеству восстановившейся краски судят о содержании аскорбиновой кислоты в молоке по расчету, что 1 мл 0,001 н. раствора 2,6-дихлорфенолиндофенола соответствует 0,088 мг аскорбиновой кислоты.

Аппаратура и приспособления: 4 конические колбы на 100—150 мл; 2 стеклянные воронки диаметром 5 и 8 см; пипетки на 4, 10, 25 и 50 мл; микропипетка на 5 мл; два аппарата Киппа для получения сероводорода и углекислого газа с резиновой трубкой и стеклянным наконечником для ввода газа в раствор; 2 бюретки со штативами для 0,01 н. растворов; фильтровальная бумага.

Реактивы: сернистое железо; 10%-ный раствор серной кислоты (для выделения сероводорода); куски мрамора (для выделения углекислого газа); 10%-ный раствор уксуснокислого свинца; насыщенный раствор щавелевой кислоты; насыщенный раствор хлористого натрия; 0,001 н. раствор 2,6-дихлорфенолиндофенола; 0,01 н. раствор соли Мора; 0,01 н. раствор перманганата калия; 0,01 н. раствор щавелевой кислоты.

Перед анализом устанавливают титр 2,6-дихлорфенолиндофенола. На технических весах отвешивают 0,29—0,30 г 2,6-дихлорфенолиндофенола (краски), растворяют в дистиллированной воде в мерной литровой колбе. Раствор взбалтывают многократно и отфильтровывают в сосуд из темного стекла.

10 мл приготовленного раствора краски и 5 мл насыщенного раствора средней соли щавелевокислого натрия титруют из микробюретки 0,01 н. раствором соли Мора (сульфат железа и аммония —  $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ).

Титровать раствор следует в токе углекислого газа до получения соломенно-желтого цвета жидкости.

Титр раствора соли Мора устанавливают следующим образом: к 10 мл раствора соли Мора прибавляют 3 капли концентрированной серной кислоты и титруют 0,01 н. раствором перманганата калия ( $\text{KMnO}_4$ ) до слабо-розового окрашивания.

Титр раствора перманганата устанавливается по 0,01 н. раствору щавелевой кислоты. К 10 мл раствора щавелевой кислоты прибавляют 0,5 мл серной кислоты (1 объем воды + 1 объем концентрированной серной

кислоты), титруют до слабо-розового окрашивания. Раствор щавелевой кислоты предварительно нагревают до  $70^{\circ}\text{C}$ .

Поправку ( $X$ ) на титр 0,001 н. раствора краски находят по формуле

$$X = \frac{AC}{B},$$

где  $A$  — количество перманганата, пошедшего на титрование 10 мл соли Мора, мл;

$C$  — количество соли Мора, пошедшей на титрование 10 мл раствора краски, мл;

$B$  — количество 0,01 н. раствора перманганата, пошедшего на титрование 10 мл щавелевой кислоты, мл.

Методика определения содержания аскорбиновой и дегидроаскорбиновой кислоты следующая.

*Определение содержания аскорбиновой кислоты.* К 50 мл молока в конической колбе емкостью 100—150 мл прибавляют 4 мл насыщенного раствора щавелевой кислоты, взбалтывают, приливают 10 мл насыщенного раствора хлористого натрия, опять взбалтывают и фильтруют. Из фильтрата (сыворотки) отмеривают пипеткой 25 мл в коническую колбу емкостью 100 мл и титруют из микропипетки 0,001 н. раствором 2,6-дихлорфенолиндофенола до появления устойчивой в течение 30 сек голубой окраски. Количество миллилитров 0,001 н. раствора 2,6-дихлорфенолиндофенола, израсходованного на титрование, умножают на 2,4 (степень разбавления взятого молока) — получают количество раствора краски (2,6-дихлорфенолиндофенол) на 50 мл молока.

На 1 л молока пойдет в 20 раз больше краски. Зная, что 1 мл 0,001 н. раствора 2,6-дихлорфенолиндофенола соответствует 0,088 мг аскорбиновой кислоты, рассчитывают количество ее в 1 л молока ( $x$ )

$$x = a \cdot 2,4 \cdot 20 \cdot 0,088 = 4,224 a,$$

где  $a$  — количество 0,001 н. раствора 2,6-дихлорфенолиндофенола, мл.

*Определение содержания дегидроаскорбиновой кислоты.* В колбе на 100—150 мл смешивают 50 мл молока, 4 мл насыщенного раствора щавелевой кислоты, 10 мл насыщенного раствора хлористого натрия. Затем в кол-

бу опускают конец стеклянной трубки, по которой из аппарата Киппа пропускают сероводород с такой скоростью, чтобы можно было сосчитать выделяющиеся из жидкости пузырьки  $H_2S$  (рис. 17).

Сероводород пропускают в течение 5 мин, после чего трубку вынимают и жидкость фильтруют. 25 мл фильт-

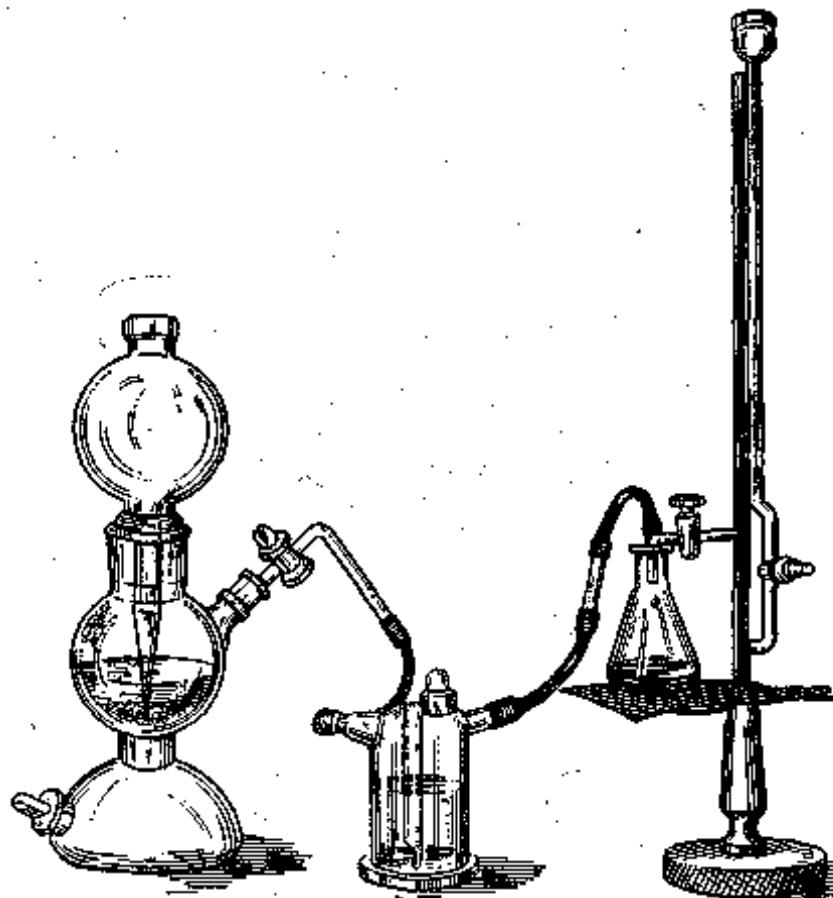


Рис. 17. Прибор для определения дегидроаскорбиновой кислоты.

рата отмеривают в другую колбу, в которую для удаления из раствора сероводорода вставляют трубку от аппарата, вырабатывающего углекислый газ. Углекислый газ пропускают через раствор до тех пор, пока не исчезнет запах сероводорода. Контролем может служить бумажка, смоченная раствором уксуснокислого свинца. Когда бумажку держат над колбой, она не должна чернеть.

После освобождения от сероводорода анализ продолжают так же, как и при определении аскорбиновой кислоты: титруют 0,001 н. раствором 2,6-дихлорфенолиндифенола.

В результате титрования получается общее количество аскорбиновой и дегидроаскорбиновой кислот. Если нужно определить количество каждой кислоты, то после определения общего содержания кислот определяют первым методом содержание аскорбиновой кислоты и, вычитая количество ее из суммы содержания обеих кислот, получают количество дегидроаскорбиновой кислоты.

## Глава II. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОЛОКА

### ФИЗИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ СОСТАВНЫХ ЧАСТЕЙ МОЛОКА

Свойства молока зависят от химического состава и физического состояния (коллоидного) его составных частей. Величина распределенных в воде составных частей обуславливает физические свойства жидкости.

Если составные части находятся в молекулярном (или ионном) состоянии, то жидкость устойчивая — частицы долго не отстаиваются. Молекулы величиной свыше 1 нм, которые можно видеть только при сильном увеличении (в электронном микроскопе), образуют коллоидные растворы. Частицы величиной свыше 100 нм находятся в жидкости во взвешенном состоянии и быстро выделяются из нее, отстаиваясь.

В молоке частицы находятся в трех формах: молекулярные, ионные (молочный сахар и соли), коллоидные (белки) и взвешенные (жир).

Физическое состояние составных частей молока используют при его переработке. Сепарируя молоко (7—9 тыс. об/мин), отделяют жир; на ультрацентрифуге (30—40 тыс. об/мин) разделяют белки и частично осаждают их. На специальных фильтрах для молока получают молочную сыворотку, освобожденную от жира и большей части белковых веществ. Физическое состояние молока влияет на выбор условий при сквашивании, нагревании, охлаждении, особенно при замораживании молока.

Величину отдельных составных частей молока можно характеризовать следующими средними данными:

Составные части молока	Размеры частиц, мк
Вода . . . . .	0,15—0,20
Жир . . . . .	3000
Казеин . . . . .	100—200
Альбумин . . . . .	15—20
Молочный сахар . . . . .	1,0—1,5
Зола . . . . .	0,2—2,0

Коллоидные растворы мало устойчивы и при изменении окружающих условий (например, реакции среды, температуры и пр.) происходит укрупнение, а при некоторых условиях — раздробление частиц. Например, частицы белковых веществ молока вскоре после выдавливания начинают укрупняться (агрегироваться). Этот процесс происходит быстрее при повышенных температурах, особенно если нарастает кислотность молока. Постепенное увеличение белковых частиц в молоке может привести к его свертыванию.

При некоторых условиях жировые шарики также укрупняются вплоть до образования капелек видимых невооруженным глазом (при топлении молока). Физическое состояние молочного сахара сохраняется длительное время постоянным.

Физическое состояние молока характеризуется плотностью, осмотическим давлением, точкой замерзания, электропроводностью, вязкостью, поверхностным натяжением, тепловыми свойствами (теплоемкостью, теплопроводностью и температуропроводностью), оптическими свойствами.

### ПЛОТНОСТЬ

Плотность жидкости — отношение массы жидкости при температуре 20°C к массе равного объема воды при 4°C, т. е. при температуре ее максимальной плотности. Обозначать плотность принято латинской буквой  $D$  с указанием температуры молока и воды  $D_{20^{\circ} / 4^{\circ}C}$ . Определяют ее ареометром (рис. 18).

Плотность молока зависит от содержания составных частей его: с увеличением их содержания (за исключением жира) плотность повышается. Плотность молочного жира меньше плотности воды (в среднем 0,920) и, следовательно, при увеличении жирности молока плот-

ность его уменьшается, например плотность сливок 1,015 (и даже ниже). В табл. 5 приведена плотность молока в зависимости от содержания жира.

В течение лактационного периода плотность молока изменяется в зависимости от состава его. Плотность молозива первых удоев, богатого белковыми веществами, достигает 1,040. Плотность только что выдоенного молока несколько ниже (на 0,001—0,0015) плотности остывшего молока,остоявшего 2—3 ч, что обусловлено частичным переходом молочного жира из жидкого состояния в твердое, а также удалением из молока пузырьков воздуха.

Плотность обезжиренного молока не изменяется даже при продолжительном хранении.

Если молоко разбавить водой, то плотность его уменьшается на каждые 10% прибавленной воды приблизительно на 0,003. Так как разница между крайними пределами колебаний плотности нормального молока сравнительно невелика (приблизительно 0,005), то, следовательно, по величине



Рис. 18. Ареометр для молока.

Таблица 5

Содержание жира, %	Плотность молока при 20°/4°C	Содержание жира, %	Плотность молока при 20°/4°C
0,025	1,034	6,0	1,027
1,0	1,033	7,0	1,026
2,0	1,032	8,0	1,025
3,0	1,0305	9,0	1,024
4,0	1,029	10,0	1,023
5,0	1,028		

плотности можно установить количество добавленной в молоко воды с точностью до 15%, даже если оно до раз-

бавления имело наибольшую плотность. Молоко, плотность которого ниже 1,027, можно считать разбавленным водой, особенно, если оно от нескольких коров (сборное).

Поднятие сливок (удаление жира, имеющего меньшую плотность) или разбавление их обезжиренным молоком повышает плотность, например плотность сепарированного молока достигает 1,032—1,034.

При одновременном поднятии сливок и прибавлении воды в молоко плотность смеси мало изменяется, вследствие чего нормальная величина плотности еще не является гарантией действительного натурального молока.

### ОСМОТИЧЕСКОЕ ДАВЛЕНИЕ И ТОЧКА ЗАМЕРЗАНИЯ

В клетках тканей животных и растительных организмов молекулы и ионы растворенных веществ вследствие постоянного (бронновского) движения оказывают давление на стенки клеток, в которых они находятся. Это давление называется осмотическим. При соприкосновении двух жидкостей, разделенных полупроницаемой перепонкой, с различным осмотическим давлением молекулы и ионы жидкости с большим осмотическим давлением проникают через перепонку в жидкость с меньшим осмотическим давлением, в результате чего давление выравнивается.

Осмотическое давление молока, образующегося в молочной железе и соприкасающегося с другими жидкостями в организме (кровью, лимфой и пр.), должно быть близко по величине к осмотическому давлению крови организма.

Осмотическое давление молока обусловливается количеством находящихся в нем молекул и ионов. На величину осмотического давления влияют соли и молочный сахар, находящиеся в молекулярном и ионном состоянии. Жир и белки на него не влияют. Так как осмотическое давление молока довольно постоянно (около 6,6 ат), то между содержанием молочного сахара и солей существует определенная зависимость. Увеличение количества солей в молоке сопровождается обычно уменьшением содержания молочного сахара, а уменьшение количества солей — увеличением содержания молочного сахара.

Физиологические процессы в животном организме

относительно постоянны. Осмотическое давление жидкостей его не может изменяться без нарушения этих процессов, поэтому, естественно, и осмотическое давление молока отдельных коров также не должно сильно различаться. Вследствие связи осмотического давления молока с физиологическими процессами в животном организме определение величины осмотического давления молока имеет большое значение при выяснении здоровья животного.

Осмотическое давление раствора связано с температурой замерзания: чем больше в растворе молекул и ионов, тем выше осмотическое давление и ниже температура замерзания.

Движение молекул и ионов в растворе препятствует кристаллизации, поэтому при большом количестве молекул и ионов нужно сильнее охлаждать раствор, чтобы замедлить их движение и дать возможность образоваться кристаллам льда. При увеличении осмотического давления водных растворов до 22,4 ат температура замерзания снижается на 1,86°C. Следовательно, при температуре замерзания молока —0,55°C осмотическое давление будет равно

$$x = \frac{22,4 - 1,86}{1,86} = 6,6 \text{ ат.}$$

Значительное отклонение от нормальной величины осмотического давления (или точки замерзания) в молоке здорового животного показывает, что в молоко добавлены какие-либо растворимые соли или оно разбавлено водой.

Температура замерзания нормального коровьего молока находится в пределах от —0,54 до —0,58°C, средняя —0,55°C. В течение лактационного периода эта величина, очевидно, в связи с изменением физиологических процессов организма, несколько колеблется. В начале лактационного периода наблюдается понижение температуры замерзания молока ( $-0,564^{\circ}\text{C}$ ), в середине лактации, приблизительно около шестого месяца, температура замерзания немножко повышается ( $-0,55^{\circ}\text{C}$ ), а к концу лактации снова заметно понижается (до  $-0,581^{\circ}\text{C}$ ).

Устойчивость величины осмотического давления, поскольку она связана с состоянием животного организма обусловливает также сравнительное постоянство числа молекул и ионов в молоке. Это позволяет по температуре замерзания (или осмотическому давлению) устанавливать нормальность состава молока. Такой метод называется методом криоскопии.

## ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ

Электропроводность раствора — величина, обратная электрическому сопротивлению, характеризует свойство раствора проводить электрический ток. Чем большее сопротивление оказывает жидкость проходящему току, тем ниже электропроводность.

Электропроводность зависит от количества ионов в растворе, природы их, вязкости и температуры раствора. С повышением температуры степень диссоциации молекул на ионы увеличивается, вязкость понижается, следовательно, уменьшается сопротивление растворов прохождению тока.

Жировые шарики, казеин и молочный сахар уменьшают электропроводность молока вследствие повышения внутреннего трения раствора (увеличения вязкости), при этом снижается скорость передвижения ионов (С. Петров). Электропроводность минеральных солей, полученных при сжигании молока, а затем растворенных в объеме воды, равном объему сожженного молока, близка к электропроводности молока.

При скисании электропроводность молока повышается. Это обусловлено тем, что молочная кислота, образующаяся вследствие распада неактивного по отношению к электропроводности молочного сахара, не только диссоциирует сама, но и вступает в реакцию с фосфатами, которые частично переходят в более диссоциированные кислые монофосфаты. Особен но увеличивается электропроводность сыворотки, где наряду с образованием большого количества ионов удаляется значительная часть белковых коллоидных частиц, мешающих передвижению ионов в жидкости.

Величина электропроводности молока в среднем составляет  $46 \cdot 10^{-4}$  ом с колебаниями в пределах от  $38 \cdot 10^{-4}$  до  $60 \cdot 10^{-4}$  ом (0,0038 до 0,0060).

При болезненном состоянии организма коровы электропроводность молока повышается. По электропроводности можно установить натуральность молока, так как при разбавлении водой она уменьшается.

## ВЯЗКОСТЬ

Вязкость (динамическая) жидкости — внутреннее трение, проявляющееся при относительном движении соседних слоев жидкости и зависящее от сил сцепления между молекулами.

Если налить жидкость в сосуд с узким отверстием в дне, то под влиянием силы тяжести и в зависимости от трения жидкости скорость вытекания ее будет различной. Вязкость можно определить и по скорости, с которой шарик из определенного материала падает в жидкости, например в молоке.

За единицу измерения динамической вязкости в СИ принимается вязкость потока жидкости, в которой линейная скорость под воздействием давления сдвига в  $1 \text{ н}/\text{м}^2$  имеет градиент в  $1 \text{ м}/\text{сек}$  на  $1 \text{ м}$  расстояния, перпендикулярного к плоскости сдвига. За единицу вязкости принят 1 пуазель, равный  $1 \text{ н} \cdot \text{сек}/\text{м}^2$ .

В качестве единицы динамической вязкости практически применяют дину-секунду на квадратный сантиметр ( $\text{дин} \cdot \text{сек}/\text{см}^2$ ), равную  $1 \text{ г}/(\text{см} \cdot \text{сек})$  и названную пуазом ( $нз$ ). Пуаз сравнительно большая величина, поэтому в практике часто пользуются величиной, равной  $0,01 \text{ нз}$ , называемой сантипуазом ( $спз$ ). Такая единица удобна для сравнения с вязкостью воды, так как вязкость воды при  $4^\circ\text{C}$  равна  $1 \text{ спз}$ .

Среднее значение вязкости молока  $1,75 \text{ спз}$  с колебаниями в молоке отдельных коров от  $1,1$  до  $2,5 \text{ спз}$  (при  $20^\circ\text{C}$ ). Главная роль в изменении вязкости молока принадлежит белкам. Особенно сильно влияет на вязкость казеин. Внутреннее трение молока при укрупнении частиц казеина возрастает. Молочный сахар и жир в меньшей степени влияют на вязкость.

Вязкость молока изменяется под влиянием многих причин. Утреннее молоко обычно характеризуется большей вязкостью, чем вечернее. Вязкость первых порций молока после отела (молозива) достигает  $25 \text{ спз}$ , затем

она быстро снижается и на 4—5 день достигает уровня вязкости нормального молока.

При пастеризации вязкость молока повышается, что объясняется изменением физико-химических свойств белков — дегидратацией, укрупнением их частиц, выпадением альбумина. Повышение кислотности молока способствует увеличению вязкости.

## ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ

В таких растворах, как молоко и молочные продукты, на границе соприкосновения двух сред (молоко — воздух, молочная плазма — жир и т. д.) имеется поверхность раздела, которая по своим физико-химическим свойствам отличается от внутренних слоев жидкости. Толщина поверхностного слоя жидкости равна примерно радиусу сферы действия молекулярных сил. Молекулы внутренней части жидкости испытывают равномерное притяжение со стороны окружающих их молекул, поэтому силовое поле молекул симметрично насыщено и равнодействующая молекулярных сил равна нулю.

Если молекулы находятся на поверхности раздела, то они испытывают притяжение только с нижней стороны вдоль поверхности раздела и втягиваются внутрь жидкости. Поэтому часть силового поля у них остается как бы свободной.

Поверхностным (капиллярным) натяжением жидкости называют напряженное состояние свободной поверхности жидкости, в результате которого жидкость стремится уменьшить свою поверхность.

Поверхностное натяжение характеризуется коэффициентом поверхностного натяжения, равным силе поверхностного натяжения, приходящийся на единицу длины поверхностного слоя жидкости и действующей в направлении, перпендикулярном к этой линии.

Системной единицей коэффициента поверхностного натяжения в СИ является ньютон на метр ( $Н/м$ ) или джоуль на квадратный метр ( $Дж/м^2$ ). Единицы поверхностного натяжения в системе СГС: дина на сантиметр ( $дин/см$ ) или эрг на квадратный сантиметр ( $эр/см^2$ ).

Поверхностное натяжение молока при 20°C составляет в среднем около 20  $дин/см$ . Оно ниже величины по-

верхностного натяжения воды (72 дин/см), что связано с наличием в молоке белковых веществ, жировых шариков. В молозиве вследствие большого содержания в нем белковых веществ поверхностное натяжение очень мало.

В первые часы после дойки поверхностное натяжение молока высокое, затем через 10—12 ч хранения при комнатной температуре оно уменьшается. При понижении температуры величина поверхностного натяжения снижается в течение 2—3 ч. Вероятно, это связано с изменением коллоидного состояния белков.

Поверхностное натяжение влияет на процессы переработки молока — сгущение, маслообразование и пр.

## ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Оптические свойства проявляются в молоке, если его превратить в сыворотку, т. е. удалить большую часть белковых веществ, после чего оно становится более прозрачным. В сыворотке можно определить угол преломления лучей света, а по его величине — содержание в ней молочного сахара (с помощью рефрактометра). Оптические свойства молока используют при исследовании молочного жира, когда решается вопрос о натуральности молока или об изменении его под влиянием каких-либо факторов.

К оптическим свойствам молока относится также окраска, цвет его. Нормальное молоко имеет желтоватый оттенок. Точное определение окраски производят в специальных аппаратах — колориметрах и цветомерах. Отражение желтых лучей солнечного спектра молочным жиром придает молоку желтоватую окраску. Цвет несколько изменяется в зависимости от температуры, интенсивности освещения и других причин.

С цветом связано еще одно свойство молока — прозрачность. Молоко прозрачно (пропускает световые лучи) только в тонком слое или при значительном разбавлении водой. Непрозрачность его обусловливают белковые вещества и жировые шарики. Повышение содержания жира ухудшает прозрачность молока.

Установив опытным путем зависимость между прозрачностью молока и содержанием в нем жира, можно определить количество жира в молоке.

## ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА МОЛОКА

Тепловые свойства молока и молочных продуктов характеризуются теплоемкостью, теплопроводностью и температуропроводностью.

**Теплоемкость.** Удельная (массовая) теплоемкость — количество теплоты в килокалориях (ккал), необходимое для изменения на один градус температуры единицы массы тела в определенном термодинамическом процессе.

Теплоемкость молока и молочных продуктов зависит от содержания в них воды, их состава и физического состояния жира. Например, удельная теплоемкость молока при 14—16°C будет одна, при 40—45°C — иная. Объясняется это тем, что при 14—16°C часть молочного жира находится в твердом состоянии и на переход его в жидкое затрачивается некоторое количество теплоты. Эта теплота расходуется на работу разъединения молекул твердого жира (скрытая теплота плавления), а не нагревает продукт. Таким образом, разница величины удельной теплоемкости молока при 14—16° и 40°C обусловливается скрытой теплотой плавления жира.

Изменение физического состояния жира при различных температурах затрудняет практические расчеты теплоемкости молока. Поэтому данные теплоемкости молока, указанные в ряде руководств и получаемые опытными исследованиями, различны. В табл. 6 приведены показатели удельной теплоемкости молока, сливок и масла (по данным Н. Головкина, Г. Чижова и Е. Школьниковой).

Теплоемкость молочных продуктов можно приблизительно подсчитать, если известен их состав и молочный жир не изменяет своего физического состояния. Достаточно знать только содержание воды, так как теплоемкость всех остальных составных частей, входящих в сухой остаток, колеблется в сравнительно небольших пределах — от 0,25 до 0,35 ккал/(кг·град).

Если содержание воды в продукте в долях единицы равно  $B$ , ее удельная теплоемкость  $c_w = 1$  ккал/(кг·град), теплоемкость сухого остатка —  $c_{c.o.}$ , то теплоемкость продукта ( $c$ ) может быть выражена формулой

$$c = c_w B + c_{c.o.} (1 - B) \text{ ккал/(кг·град).}$$

Например, удельная теплоемкость сыра, содержащего

Таблица 6

Продукт	Удельная теплоемкость (в ккал/(кг·град) при температуре, °С)					
	0	10	20	30	40	60
Обезжиренное молоко	0,97	0,97	0,98	0,98	0,98	0,99
Цельное молоко	0,92	0,92	0,95	0,94	0,94	0,94
Сгущенное молоко с сахаром	—	—	0,54	—	—	—
Сливки						
20%-ные	0,90	0,92	1,02	0,90	0,89	0,86
40%-ные	0,85	0,98	1,06	0,84	0,77	0,76
60%-ные	0,60	0,96	1,14	0,82	0,70	0,70
Масло	0,51	—	—	—	—	—
Молочный жир	0,44	—	—	—	—	—
Сухое молоко	—	—	0,44	—	—	—0,48

го 40% воды, при удельной теплоемкости сухого вещества 0,32 равна

$$c = 1 \cdot 0,4 + 0,32(1 - 0,4) = 0,592 \text{ ккал/(кг·град)}.$$

Удельную теплоемкость используют при расчетах количества холода или тепла, необходимых для охлаждения или нагревания молока и молочных продуктов.

**Теплопроводность.** Термопроводность — свойство вещества передавать тепло. Коэффициент теплопроводности — количество тепла (ккал), которое проходит в единицу времени через единицу плоской поверхности вещества (единицу толщины) при разности температур поверхностей вещества в 1°С. Единица измерения коэффициента теплопроводности  $\text{ккал}/(\text{м} \cdot \text{ч} \cdot \text{град})$ .

Коэффициент теплопроводности зависит от состава продукта, строения его, объемного веса и температуры. Коэффициент теплопроводности молока и молочных продуктов, по данным В. Базавлука, приведен в табл. 7.

Теплопроводность молока зависит от содержания жира, теплопроводность которого ниже, чем теплопроводность других составных частей молока. Вследствие малой теплопроводности молочного жира сливочное масло охлаждается медленно, что следует учитывать при его выработке.

Таблица 7

Продукт	Содержание жира, %	Коэффициент теплопроводности (в ккал/(м·ч·град) при температуре, °С)	
		2—0	20—18
Обезжиренное молоко	0,10	0,360	0,470
Кислое обезжиренное молоко	0,10	0,362	0,399
Цельное молоко	3,5	0,345	0,426
Сгущенное молоко с сахаром	3,5	—	0,22—0,24
Простокваша жирная	3,5	0,305	0,407
Сухое молоко	26—28	—	0,16—0,18
Сливки сырье	25	0,275	0,330
Сливки сырье	40	0,242	0,273
Масло			
выработанное поточным способом	85	0,136	0,201
выработанное способом сбивания	84	0,136	0,170
Молочный жир	100	0,113	0,145

Н. Головкин и Г. Чижов дают для приблизительного расчета коэффициента теплопроводности продукта ( $\lambda$ ) следующую формулу:

$$\lambda = \lambda_1 A + \lambda_2 B \text{ ккал/(м·ч·град),}$$

где  $\lambda_1$  — коэффициент теплопроводности воды ( $\lambda_1 = 0,52 \text{ ккал/(м·ч·град)}$ );

$\lambda_2$  — коэффициент теплопроводности сухих веществ продукта ( $\lambda_2 = 0,22 \text{ ккал/(м·ч·град)}$ );

$A$  и  $B$  — содержание воды и сухих веществ, %.

**Температуропроводность.** Температуропроводность выражает скорость изменения температуры продукта. Коэффициент температуропроводности — отношение теплопроводности вещества к его удельной объемной<sup>1</sup> теплоемкости при неизменном давлении выражается в  $\text{м}^2/\text{ч}$  или в  $\text{см}^2/\text{сек}$ .

<sup>1</sup> Удельная объемная теплоемкость равна

$$C = \rho_n c,$$

где  $\rho_n$  — плотность тела в нормальных физических условиях;  
 $c$  — удельная массовая теплоемкость.

Коэффициент температуропроводности сливочного масла приблизительно равен  $0,00029 \text{ м}^2/\text{ч}$ , молока —  $0,00044 \text{ м}^2/\text{ч}$ , сгущенного молока с сахаром —  $0,00034 \text{ м}^2/\text{ч}$ , сухого молока —  $0,00042 \text{ м}^2/\text{ч}$ . Чем больше коэффициент температуропроводности, тем быстрее изменяется температура продукта в его толще при нагревании или охлаждении.

## ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ

### Подсчет и определение величины жировых шариков молока

Приборы и приспособления: микроскоп (увеличение в 600 раз); покровные и предметные стекла; счетная камера Горяева или Тома; стеклянная палочка; мерная колба на 50 и 500 мл; пипетка на 10 мл; микрометрические линейки.

Методика определения следующая. На предметное стекло наносят каплю молока (можно предварительно разбавить его в 5 раз водой) и накрывают ее покровным стеклом, накладывая его в наклонном положении, чтобы под стекло не попал воздух. Затем предметное стекло помещают на столик микроскопа и рассматривают каплю молока при окуляре 7 и объективе 40, что соответствует увеличению в 280 раз (микроскоп М-9).

В цельном молоке можно наблюдать не только отдельные жировые шарики, но и скопления их (см. рис. 1). В разбавленном молоке эти скопления обычно распадаются.

Диаметр жировых шариков можно определить, если в объектив микроскопа поставить специальную микрометрическую линейку и сравнивать деления ее с диаметром жировых шариков. Деления микрометрической линейки должны быть видимы вместе с жировыми шариками.

Количество жировых шариков и величину их определяют в специальных счетных камерах Горяева или Тома (используемых обычно для подсчета красных кровяных шариков). Молоко разбавляют в 50 раз водой, тщательно перемешивают и наносят каплю в центр счетной камеры. Каплю покрывают покровным стеклом, слегка прижимают и оставляют в покое на 0,5 ч, чтобы жировые

шарики поднялись наверх. Камеру кладут на столик микроскопа. При объективе 400 и окуляре 15, что соответствует увеличению в 600 раз, устанавливают его так, чтобы отчетливо было видно изображение сетки камеры и контуры жировых шариков.

Сетка камеры (рис. 19) представляет собой квадрат, разделенный на 16 квадратов, ограниченных рамками из трех параллельных линий. Каждый квадрат в свою

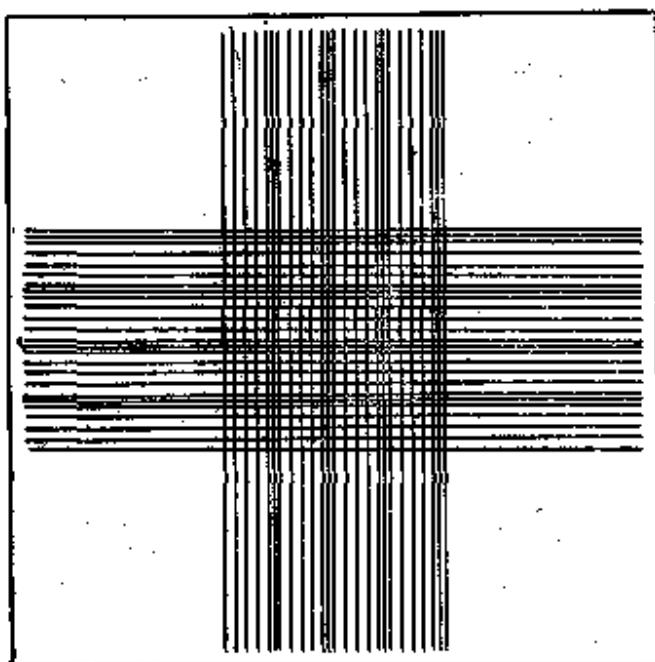


Рис. 19. Сетка счетной камеры.

очередь подразделен на 16 более мелких квадратиков. Площадь каждого квадратика со стороной в  $\frac{1}{20}$  мм составляет  $\frac{1}{20 \cdot 20} \text{ мм}^2$ , глубина 0,1 мм; следовательно, объем квадратика равен

$$\frac{1 \cdot 0,1}{400} \text{ мм}^3 = 0,00025 \text{ мм}^3, \text{ или } 25 \cdot 10^{-8} \text{ мл.}$$

Установив микроскоп, отсчитывают число жировых шариков в нескольких квадратиках (7—9). На основании полученных данных высчитывают среднее количество их в одном квадратике. Зная объем квадратика, определяют количество жировых шариков в 1 мл молока.

Пример. Количество жировых шариков в одном квадратике (объем  $25 \cdot 10^{-8}$  мл, или  $\frac{25}{1000000000}$  мл) в среднем из 8 отсчетов

составило 6. Следовательно, в 1 мл разбавленного молока количество жировых шариков

$$x = \frac{6 \cdot 100\,000\,000}{25} = 24\,000\,000, \text{ или } 24 \cdot 10^6.$$

С учетом разбавления молока в 50 раз в 1 мл неразбавленного водой молока содержится  $24\,000\,000 : 50 = 1\,200\,000\,000$ , или  $1,2 \cdot 10^9$ , т. е. 1,2 млрд. жировых шариков.

Для точного определения количества жировых шариков в молоке отсчет их производят несколько раз.

Диаметр жировых шариков можно измерять, пользуясь окулярной микрометрической линейкой при объективе 40 и окуляре 15. Окулярный микрометр представляет собой круглую стеклянную пластинку с выгравированной в центре линейкой, разделенной на равные части. Микрометр вкладывается в окуляр на диафрагму, между верхней и нижней линзами.

Абсолютное значение делений окулярного микрометра определяют с помощью объективного микрометра, у которого имеется линейка (длиной 0,5 мм), разделенная на 50 равных частей. Каждое деление объективного микрометра, таким образом, равно 10 мк. Значение делений окулярного микрометра устанавливают по числу его делений, которые умещаются в определенном числе делений объективного микрометра.

Пример. В 4 делениях объективного микрометра точно умещается 20 делений окулярного микрометра. Каждое деление объективного микрометра равно 10 мк, а 4 деления — 40 мк. Следовательно, 1 деление окулярного микрометра равно 2 мк ( $40 : 20$ ).

В каждом препарате измеряют жировые шарики, находящиеся во 10—12 полях зрения. Сначала подсчитывают самые крупные шарики (2—3 деления окулярной линейки), затем более мелкие (1,5 деления) и т. д.

Умножив объем шарика определенного диаметра на количество всех имеющихся подобных шариков, получают объем шариков этого размера. Это действие проводят для шариков каждого размера отдельно. Все полученные объемы складывают и подсчитывают общий объем всех шариков, находящихся в измеренном объеме молока. Разделив полученную величину на общее количество шариков, находят объем шарика средней величины в условных единицах окулярной линейки.

## Определение плотности молока

**Анализ молока нормальной кислотности.** Плотность молока определяют ареометрическим методом.

Сущность метода определения плотности молока ареометром основана на законе Архимеда.

Ареометр в жидкостях с различной плотностью погружается на разную глубину. Зная степень погружения

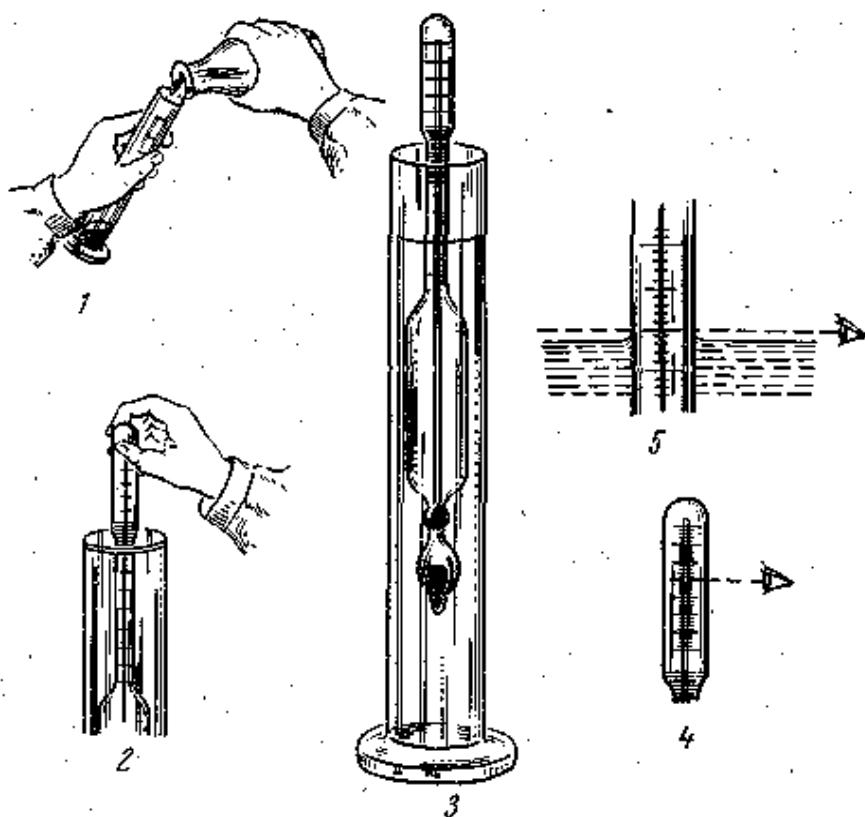


Рис. 20. Определение плотности молока ареометром.

ареометра в жидкостях, имеющих определенную плотность, можно узнать плотность любой жидкости. Деления на вытянутой шейке ареометра показывают плотность при  $20^{\circ}/4^{\circ}\text{C}$ , т. е. отсчет ведется при  $20^{\circ}\text{C}$ , а деления нанесены при  $4^{\circ}\text{C}$ .

Аппаратура: ареометр для молока (лактоденсиметр); стеклянный цилиндр емкостью 250 мл.

Методика определения заключается в следующем. Хорошо перемешанное молоко наливают в стеклянный цилиндр (рис. 20) осторожно по стенке, что-

бы не образовалось пены (1). Чистый, сухой ареометр, держа его двумя пальцами за верхнюю часть, медленно погружают в цилиндр до деления 1,031 (2) и оставляют спокойно плавать (3), наблюдая, чтобы он не прикасался к стенкам цилиндра.

Через минуту после остановки ареометра производят отсчет. Сначала записывают по верхней шкале температуру молока (4), затем, установив глаз на уровне поверхности молока, отсчитывают положение уровня молока по верхнему краю мениска (5). Точность отсчета — до 0,5 наименьшего деления шкалы ареометра.

При определении плотности температура молока хотя и может отклоняться от 20°C, но должна быть близка к ней (в пределах 15—25°C), так как плотность молока указывают при 20°C. Если температура молока выше или ниже 20°C, то вносят поправку, которая составляет 0,0002 на каждый градус (если температура выше 20°C, то поправку прибавляют, а ниже — вычитают).

**Пример.** Температура молока 16°C, плотность по ареометру 1,0298. Определить плотность молока при 20°/4°C.

Разница температур составит 20—16=4°C, следовательно, поправка на плотность будет равна  $4 \cdot 0,0002 = 0,0008$ . Отсюда плотность молока ( $D_{20^{\circ}/4^{\circ}C}$ )

$$D_{20^{\circ}/4^{\circ}C} = 1,0298 - 0,0008 = 1,0290.$$

Плотность часто выражают в градусах ареометра. Градус ареометра — число, показывающее сотые и тысячные доли плотности. При плотности молока 1,029 число градусов ареометра 29; при плотности 1,0304 — 30,4.

Если шкала ареометра градуирована в градусах, то плотность получают, поставив переди цифр градусов ареометра 1,0. Так, при плотности в градусах ареометра 28 плотность в единицах равна 1,028. Если градусы ареометра имеют десятые части, то запятая отбрасывается. Например, градусы ареометра 29,2, плотность в единицах — 1,0292.

**Анализ кислого молока.** Определение плотности кислого молока имеет некоторые особенности.

Сущность метода состоит в переводе казеина кислого молока в растворимое состояние и последующем определении плотности. Казеин растворяют щелочной смесью.

**Аппаратура:** ареометр для молока, стеклянная пипетка на 5 мл.

Реактивы: 25%-ный аммиак, 36%-ный раствор едкого натра.

Методика определения следующая. К 200 мл кислого молока добавляют 5 мл щелочной смеси (5 частей 25%-ного аммиака и 1 часть 36%-ного раствора NaOH). Тщательно перемешивают и через 3—4 мин определяют плотность ареометрическим методом.

### Определение вязкости молока

Сущность метода заключается в следующем. Вязкости по Оствальду выражают в числах относительной вязкости, показывающих отношение количества вытекающей воды и жидкости в определенный отрезок времени в одном и том же приборе при одной температуре. Вискозиметр Оствальда пригоден для молока и жидких молочных продуктов.

Аппаратура и приспособления: вискозиметр Оствальда для молока; секундомер; стаканчик емкостью около 50 мл; термометр на 100°C; стеклянная банка; штатив для вискозиметра.

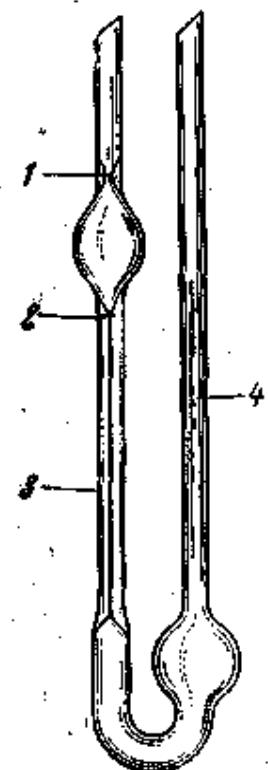


Рис. 21. Вискозиметр Оствальда.

Методика определения следующая. В вискозиметр (рис. 21), опущенный до уровня 1 в стеклянную банку с водой при 20°C и закрепленный в штативе, через широкую трубку 4 наливают из стаканчика около 10 мл воды. Через другой конец вискозиметра посредством надетой на него резиновой трубки засасывают воду в шарик на сантиметр выше черты 1. При засасывании следят, чтобы в трубке не оставалось воды ниже капиллярной трубки 3.

Жидкости дают свободно вытекать обратно. Когда уровень ее достигнет черты 1, пускают секундомер (или замечают время по секундной стрелке часов). Останавливают его, когда жидкость опустится до черты 2. Таким образом определяют скорость истечения жидкости в

объеме от черты 1 до черты 2. Продолжительность истечения жидкости определяют 3 раза (температура воды должна быть точно 20°C).

Затем воду выливают, вискозиметр промывают один раз молоком, вязкость которого нужно определить. Опыт с молоком проводят так же, как с водой. Скорость истечения молока между черточками 1 и 2 записывают и определяют удельную вязкость молока по формуле

$$B_{20^{\circ}} = \frac{Dt}{t_1},$$

где  $B_{20^{\circ}}$  — удельная вязкость молока при 20°C;  
 $t$  — продолжительность истечения молока, сек;  
 $t_1$  — продолжительность истечения воды, сек;  
 $D$  — плотность молока.

### Глава III. ОБРАЗОВАНИЕ МОЛОКА, ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА И СВОЙСТВ ЕГО ПОД ВЛИЯНИЕМ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ

#### ОБРАЗОВАНИЕ МОЛОКА

Условия содержания, кормление, климатические условия, вид животного и другие факторы влияют на состав и свойства молока.

Молоко образуется в молочных железах (рис. 22), расположенных в тканях вымени. Продольной эластичной перегородкой вымя коровы делится на две части. В каждой части находятся две самостоятельные молочные железы (передняя и задняя), не соединенные протоками, что позволяет выдаивать каждую из частей вымени отдельно. Каждая часть вымени снабжена многочисленными каналами, которые постепенно объединяются в более широкие протоки, оканчивающиеся в нижней части вымени молочными цистернами. Молочные цистерны в свою очередь открываются каналами в соски, через которые и выдается молоко.

Молочные железы состоят из большого числа микроскопически малых пузырьков (альвеол), выстланных внутри однослойным секреторным эпителием. Секреторный эпителий покрывает также узкие молочные ходы из альвеол, по которым образующееся в них молоко стекает в более широкие протоки, впадающие в молочные цистерны.

Секреторные клетки (рис. 23) — пузырьки — с наружной стороны выстланы слоем эпителиальных клеток (миоэпителий), который, сжимаясь, способствует выде-

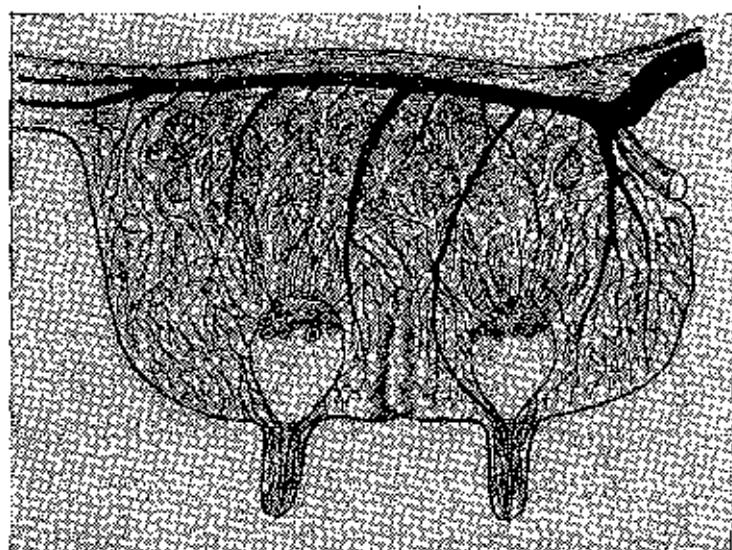


Рис. 22. Схематическое изображение молочной железы.

лению молока из альвеол и молочных ходов. Молочные проходы окружены гладкой мускулатурой. Соединительная ткань вымени богата капиллярной сетью кровеносных, лимфатических сосудов и тончайшими волокнами нервной ткани.

К молочным железам кровь поступает по артерии, диаметр которой у рогатого скота достигает 2 см. Она разветвляется в вымени на более мелкие артерии и капилляры, по которым секреторным клеткам доставляются вещества, необходимые для образования молока. Венозная кровь собирается в отходящие вены.

Секреторные клетки альвеол в отдельные периоды жизни животного имеют различную форму. При полном покое железы (сухостойный период) клетки плоские, не-

действительные. В дойный период они вытягиваются (до 0,1—0,2 мм высоты и 0,9—1,1 мм ширины), протоплазма их мутнеет от появления жировых шариков. По мере накопления молока в клетках они растягиваются еще больше, и, наконец, концы секреторных клеток обрываются, и молоко выливается в альвеолу. Выделившееся молоко поступает по канальцам в цистерны вымени, заложенные

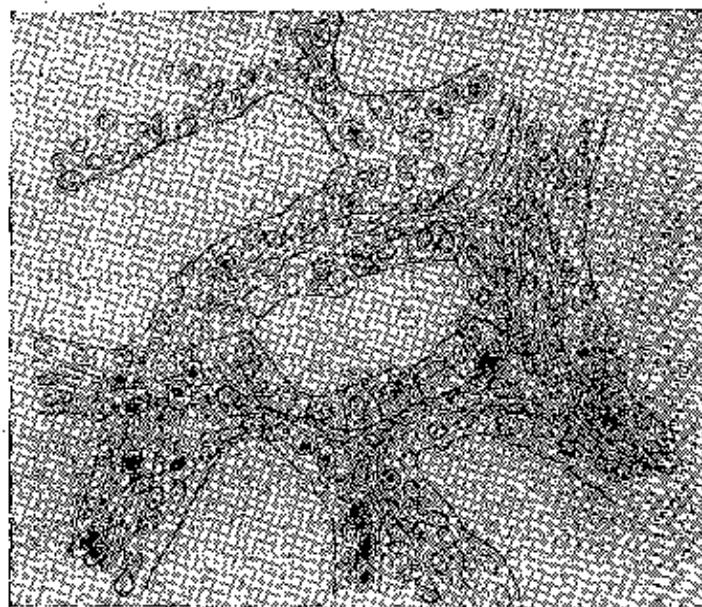


Рис. 23. Секреторные клетки молочной железы.

капиллярные канальцы и альвеолы и оказывая давление на эпителиальные клетки.

Молоко образуется из тех питательных веществ, которые приносятся кровью в молочную железу. Фактически в образовании молока участвует не только молочная железа, но и весь организм животного.

Состав плазмы (жидкой части) крови и молока коровы различаются значительно, что видно из данных табл. 8 (по данным Г. И. Азимова). В молоке коровы содержится в 90—95 раз больше сахара, в 20 раз больше жира, в 9 раз больше кальция, чем в плаэме крови.

Из белковых веществ в молоке больше всего содержится казеина, которого нет в крови и лимфе. В крови же содержатся глобулины, альбумины и различные аминокислоты. Из аминокислот, поступающих в молочную железу, синтезируются молекулы казеина.

Таблица 8

Составные части	Содержание (в %) составных частей в	
	плазме крови	молоке
Вода	91,0	87,0
Глюкоза (сахар крови)	0,05	нет
Лактоза (сахар молока)	нет	4,7
Казеин	нет	2,7
Альбумин	3,2	0,4
Глобулин	4,4	0,05
Аминокислоты	0,003	0,002
Жир	0,2	3,9
Кальций	0,009	0,12
Фосфор	0,011	0,10
Натрий	0,34	0,05
Калий	0,03	0,15
Хлор	0,35	0,11
Лимонная кислота	следы	0,20

Пример количественного определения аминокислот крови в молочной железе показывает, что белковые вещества молока образуются в самой молочной железе.

Опыты показали, что в 100 г артериальной крови коровы содержалось 3,31 мг азота аминокислот, а в венозной крови — только 2,34 мг. Каждую минуту через вымя протекает около 3,5 л крови, что составляет в сутки для коровы средней продуктивности более 5 т, т. е. 400—500 л крови должно пройти через вымя, чтобы образовался 1 л молока. При поступлении такого количества крови молочная железа образует до 300 г белковых веществ молока. Если принять суточный удой равным 9,4 кг, то содержание белка в молоке составит около 3,2% (величина, близкая к средней).

Подобными методами исследования доказано образование молочного сахара из глюкозы крови, причем составная часть молочного сахара — галактоза — образуется, вероятно, в эпителиальных клетках молочной железы.

Молочный жир главным образом синтезируется в молочной железе из составных частей, приносимых кровью. Клетчатка в рубце (преджелудок жвачных животных) подвергается брожению, образуя уксусную, пропионо-

вую и масляную кислоты, которые отчасти и являются источником летучих жирных кислот молочного жира, а глицерин получается из глюкозы крови.

Кроме того, высокомолекулярные жирные кислоты образуются непосредственно из углеводов корма, пройдя сложный путь синтеза вне молочной железы, а также переходят из жира корма. При исследовании содержания жира в крови, притекающей к молочной железе и оттекающей от нее, было выяснено, что молочная железа задерживает некоторое количество жира и жирных кислот, из которых синтезируется молочный жир.

Некоторые составные части корма, по-видимому, попадают в молоко непосредственно из крови, например ферменты, витамины, алкалоиды, эфирные масла.

Между минеральными солями молока и солями, приносимыми к молочной железе кровью, существует некоторое различие. В крови преобладают соли хлористого натрия, а фосфорнокислых солей кальция и калия сравнительно мало. В молоке при пересчете солей металлов на их окиси содержится около 25% окиси калия, 20% окиси кальция, 24% фосфорной кислоты, 10% окиси натрия и 14% хлора. Таким образом, судя по минеральной части молока, можно считать, что в молочную железу попадают не все соли крови: эпителиальные клетки обладают избирательной способностью по отношению к ним.

Молоко в вымени образуется непрерывно в течение всего доенного периода, если этому не препятствует степень наполнения вымени. После освобождения вымени от молока при окончании доения (молоко из альвеол должно быть выделено полностью) работа эпителиальных клеток молочной железы не прекращается. Уже через 4—5 ч после доения коровы (по данным Г. И. Азимова) молоко вновь заполняет альвеолы, мельчайшие протоки и часть его передвигается в цистерны.

По мере заполнения вымени давление в нем поднимается, но незначительно, благодаря рефлекторному расслаблению мускулатуры молочной железы, что создает благоприятные условия для накопления молока. Если корову не доить длительное время, то происходит растяжение молочной железы, сжатие мельчайших кровеносных сосудов, и молоко почти не образуется. Этого допускать нельзя.

При доении мышца (сфинктер) соска раскрывается и первые порции молока, количество которого составляет только 10%, вытекают из цистерн и широких протоков, остальные 90% находятся в альвеолах и мельчайших протоках. Молоко из альвеол переходит под воздействием раздражения внутренних и внешних окончаний нервных волокон, передающих возбуждение центральной нервной системы, что вызывает рефлекторное сокращение эпителиальных клеток и молочных протоков, обуславливающих молокоотдачу.

Раздражение нервных волокон вызывается обмыванием вымени, массажем и доением. Важную роль играет массаж перед доением и в конце его. При этом происходит раздражение нервных окончаний на сосках и коже вымени, которое передается центральной нервной системе и внутренним органам животного, что способствует более полной отдаче молока и в то же время влияет на процесс его образования в молочной железе.

По мнению Г. И. Азимова, при массаже снижается напряжение в цистернах и устьях протоков. При этом вымя лучше опорожняется, улучшается его кровоснабжение, что способствует доставке с кровью питательных веществ и кислорода. С течением времени у животного в период лактации вырабатываются условные рефлексы — отдача молока из альвеол в цистерны, когда к корове приближается доярка, раздается стук доильной машины и т. п.

Выделение молока при доении — это процесс активный, а не пассивный.

Определенную роль в молокоотдаче и молокообразовании играют гормоны гипофиза (нижний мозговой придаток) и других желез внутренней секреции. Среди них главная роль принадлежит пролактину, способствующему секреции и выделению молока.

## ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА И СВОЙСТВ МОЛОКА В ТЕЧЕНИЕ ЛАКТАЦИИ

Состав молока, а следовательно, и его свойства изменяются от первого удоя после отела вплоть до сухостоящего периода.

В первые дни после отела молоко особенно резко отличается от молока последующего периода; это молоко

называется молозивом. Цвет молозива после отела — от интенсивно желтого до желто-бурового. Приблизительно через 3 суток цвет его уже не отличается от цвета нормального молока. Консистенция молозива первых удоев густая, тягучая, иногда зернистая; вкус сладковато-солоноватый.

При микроскопическом исследовании в молозиве можно заметить молочные тельца белково-липоидного характера, нередко с включенными в них капельками жира. Молозиво содержит иммунные тела. По химическому составу оно значительно отличается от нормального молока.

Молозиво первых удоев характеризуется высоким содержанием белковых веществ (до 15,0%), особенно глобулина и альбумина, количество которых постепенно снижается и приблизительно на четвертый день достигает величины, обычной для нормального молока, но до семи дней после отела молоко на завод не принимают.

Вследствие высокого содержания белков альбуминной фракции молозиво первых удоев не выдерживает пастеризации.

Повышенное содержание белковых веществ в молозиве обусловливает большое количество золы в нем и его высокую кислотность (выше 40°Т). Затем она постепенно снижается.

Содержание жира в молозиве в первые дни удоя довольно высокое, но к 10-му дню достигает оно нормальной величины.

Плотность молозива изменяется во всех удоях в зависимости от изменения составных частей его. Плотность молозива отдельных коров может значительно отклоняться от средних показателей.

Через 6—8 дней после отела молоко приобретает нормальные свойства и состав. В течение лактационного периода, который продолжается в среднем около 300 дней, состав образующегося молока постепенно изменяется (табл. 9).

Обычно в первый месяц лактации содержание жира немного выше среднего лактационного. Затем в течение 3—4 месяцев оно несколько снижается и к концу лактации повышается. В тех случаях, когда удои к концу лактации быстро снижаются, содержание жира в молоке достигает 5—7%. Если удой снижается незначительно,

Таблица 9

Составные части	Содержание (в %) по месяцам лактации										Среднее значение
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
Ярославская порода (М. И. Тамарченко)											
Жир	3,88	3,77	3,68	3,79	3,78	3,75	3,88	3,89	4,16	4,17	3,86
Белковые вещества	3,97	3,66	3,96	3,78	3,85	3,91	3,93	4,03	3,99	4,06	3,88
Молочный сахар	4,30	4,37	4,35	4,37	4,40	4,42	4,38	4,41	4,20	4,31	4,35
Сухой остаток	13,20	12,74	12,31	12,93	12,95	12,97	13,15	13,22	13,45	13,52	12,96
Зола	0,768	0,73	0,73	0,72	0,73	0,74	0,73	0,74	0,75	0,75	0,74
Кальций	0,14	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,14	0,15	0,14
Фосфор	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,10	0,10	0,09
Красная степная порода (И. М. Захарченко)											
Жир	3,81	3,68	3,69	3,73	3,78	3,87	3,98	4,04	4,16	4,31	3,89
Белковые вещества	3,90	3,31	3,35	3,42	3,45	3,72	3,80	3,95	4,15	4,20	3,72
Молочный сахар	4,68	4,80	4,83	4,86	4,74	4,69	4,69	4,54	4,65	4,65	4,69
Сухой остаток	13,20	12,64	12,66	12,70	12,75	12,85	13,05	13,38	13,57	14,09	13,09
Зола	0,81	0,76	0,73	0,72	0,70	0,72	0,75	0,75	0,78	0,85	0,73

то содержание жира повышается на небольшую величину.

В лактационный период повышается содержание белковых веществ, но на меньшую величину, чем жира.

На 3—5 месяце лактации изменяются физиологические процессы в организме коровы в связи с беременностью, что влияет на состав молока.

Физико-химические свойства молока перед запуском коровы сильно отклоняются от свойств нормального молока: молоко последних удоев приобретает горько-солоноватый вкус, содержание жира резко повышается (до 9%), количество зольной части и белков несколько увеличивается, кислотность снижается до 5—6°Т.

Изменение состава молока в течение лактационного периода связано не только с беременностью животного, но и с другими факторами — кормлением, уходом, временем отела и пр. При сопоставлении молока групп коров, отелившихся в различное время года, можно видеть, что содержание жира в нем зависит до некоторой степени от времени отела; во время зимних отелов среднее лактационное содержание жира в молоке выше, чем при весенних и летних отелях.

### ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ ФАКТОРОВ НА СОСТАВ МОЛОКА

**Порода коров.** В результате длительного воздействия определенных факторов, характерных для данных условий (кормов, окружающей температуры, ухода, подбора животных и т. п.), у животного закрепляются известные, свойственные одному ему признаки, которые передаются потомству. Вот почему некоторые показатели состава молока, например содержание жира, являются характерными для данной породы. Зависимость состава молока от породы животного приведена в табл. 10.

В молоке коров красногорбатовской, тагильской, бурой латвийской и костромской пород высокое содержание сухих веществ и белков. Средний состав молока стал по жиру на 0,11% выше среднего состава (3,68%) товарного молока и примерно на 0,15% выше по содержанию белков.

**Корма.** Технолог должен уметь отличать малейшие отклонения во вкусовых качествах и составе молока, вы-

Таблица 10

Порода	Удой за 300 дней, кг	Содержание, %				Калорийность 1 кг, ккал
		сухих веществ	жира	белка	молочного сахара	
Чернопестрая . . . . .	4250	12,18	3,42	3,25	4,90	675
Холмогорская . . . . .	4850	12,53	3,68	3,28	4,95	695
Красная степная . . . . .	3386	12,68	3,82	3,48	4,66	675
Симментальская . . . . .	3502	12,73	3,89	3,32	4,80	717
Костромская . . . . .	4960	13,09	3,82	3,56	5,12	741
Алатауская . . . . .	2463	12,44	3,86	3,16	4,71	706
Швицкая . . . . .	3002	12,37	3,75	3,46	4,80	711
Красногорбатовская . . . . .	3080	13,51	4,34	3,77	4,77	780
Тагильская . . . . .	3709	13,23	4,20	3,53	4,77	758
Ярославская . . . . .	3600	13,00	4,00	3,51	4,19	736
Бурая латвийская . . . . .	3784	13,20	4,04	3,32	5,18	744
Среднее . . . . .	4054	12,74	3,79	3,25	4,92	703

зываемые кормлением, и о всех ненормальностях сообщать на ферму. На состав молока и его синтез в молочной железе влияет сумма всех факторов, обеспечивающих нормальное кормление и физиологическое состояние животного.

Недокорм молочного скота по общей питательности животных ухудшает состав молока, снижает содержание общего количества сухих веществ, жира и белка. При недокорме животных на 30% по сравнению с установленной нормой количество сухих веществ в молоке уменьшается на 0,7—0,9%, в том числе жира на 0,4%, белка 0,3% (А. Швабе). С возрастанием уровня протеина до нормального предела в кормовом рационе содержание жира и белка в молоке увеличивается, избыточная доза протеина в корме положительно на составе молока не оказывается.

Зеленая подкормка из клевера, вико-овсяной смеси повышает содержание в молоке жира (на 0,1—0,15%) и белков. При скармливании зеленых кормов (не придающих специфического привкуса — горечи, эфирных масел и пр.) молоко и получаемые из него молочные продукты отличаются высоким качеством. Это отчасти объясняется тем, что зеленый корм вовремя убранный, пра-

вильно высушенный и хорошо сохраненный — витаминный корм. Такой корм, особенно весенний, вызывает в рубце коровы усиленное брожение с выделением масляной и уксусной кислот, которые участвуют в образовании молочного жира (в части синтеза летучих растворимых в воде жирных кислот).

Силосованный корм в определенных количествах повышает (особенно в зимнее время) питательную ценность продуктов и обогащает их витаминами С, А и пр. Силос, как квашеный корм, хорошо действует на пищеварение животных, способствуя лучшему усвоению других кормов. В силосе содержатся полноценный белок, кальций, фосфор. Добротственный силос является незаменимым кормом для молочного скота.

Корнеплоды (кормовая и сахарная свекла, турнепс, морковь, картофель и др.) — молокогонный корм, они содержат значительное количество легкоусвояемых углеводов, полноценные белковые вещества. Введение в рацион коров сахара (из корнеплодов) при полной обеспеченности белком повышает жирность молока.

Корма с большим содержанием белков (жмыхи, шроты, отруби, комбикорма) не влияют на состав и свойства молока, за исключением жмыхов, содержащих растительные масла семян, из которых они получены. Для кормления коров используют льняные, конопляные, подсолнечные и хлопковые жмыхи. В них содержатся ненасыщенные жирные кислоты, которые вместе с кормом попадают в организм коровы и участвуют в синтезе молочного жира, в результате чего жир приобретает мажущуюся консистенцию, число летучих, растворимых в воде жирных кислот снижается, йодное число повышается, качество молочного жира ухудшается.

Опыты показали, что при включении в рацион молочных коров льняных жмыхов давать их больше 140 г на 1 кг надоенного молока нельзя, иначе качество масла из такого молока резко падает, особенно при хранении. При недостатке в кормовом рационе грубых кормов снижается образование уксусной кислоты в рубце, что приводит к уменьшению жирности молока.

На состав молока влияют минеральные соли, без которых организм обойтись не может. Из многочисленных элементов, входящих в состав минеральных веществ кормов, наибольшего внимания заслуживают кальций,

фосфор и натрий, остальные обычно находятся в достаточном количестве.

Недостаток солей кальция в молоке обусловливает плохую свертываемость его сырчужным ферментом — вялое молоко. При малом содержании кальция в кормах (кислые злаки) в свежевыдоенном молоке может повыситься кислотность. В этих случаях обычно помогает добавление в корм мела. Добавлять мел нужно при скармливании барды и соломы, так как в этих кормах мало кальция.

Большое значение имеет наличие некоторых микроэлементов, входящих в корма в тысячных долях процента. Особенно важным является кобальт, недостаток которого вызывает серьезные заболевания животных.

**Время года.** Состав молока в течение года изменяется, но учесть влияние времени года чрезвычайно трудно. Большое влияние на состав молока оказывает стадия лактации. Большинство отелов бывает в феврале — апреле, что вызывает осенью и в начале зимы снижение надоев молока, повышение содержания жира и белков. В летнее время содержание жира снижается на 0,2—0,4%, что связано, вероятно, с повышением температуры воздуха и другими условиями содержания скота в это время.

**Доение.** На количество получаемого молока и содержание в нем жира влияет способ доения. Применение массажа позволяет повысить удой на 10—15% и увеличить жирность молока на 0,2%. При внезапной смене доярок жирность молока снижается.

На жирность молока влияет также время доения — обычно вечернее молоко жирнее утреннего, что объясняется условиями обмена веществ в организме коров в ночное и дневное время.

Молоко из вымени следует выдаивать полностью, так как разные порции одного удоя отличаются по химическому составу, особенно по жирности. Первые порции содержат меньше жира, чем последние. Машинная дойка какого-либо неблагоприятного влияния на состав и свойство молока не оказывает.

**Возраст коров и другие факторы.** С возрастом коров жирность молока постепенно снижается. После 6—7 лактаций она снижается приблизительно на 0,015% с каждым новым отелом.

При грозовых явлениях количество жира в молоке уменьшается, что, вероятно, связано с состоянием животных. Суточные изменения жирности молока в стаде достигают нередко 0,5—0,7%, поэтому для получения более точных результатов при анализе следует отбирать пробы от двухсуточного удоя, чтобы сгладить колебания в составе молока. Заметно отражается на составе молока перемена обстановки в содержании животного.

**Болезни.** При болезнях пищеварительного тракта или болезнях, связанных с уменьшением удоя, понижается содержание молочного сахара и кислотность молока, появляется положительная реакция на алкогольную пробу, увеличивается количество хлористых солей, ферментов (редуктаза, каталаза, оксидаза) и лейкоцитов.

В молоке коров, больных туберкулезом, существенно изменяется химический состав: увеличивается содержание белковых веществ (до 5—7%), уменьшается количество жира (до 1,0%), молочного сахара. Снижается кислотность, несколько повышается вязкость и количество золы. Степень изменений зависит от степени заболевания. С развитием болезни молоко становится более жидким, в нем появляются нежные хлопья.

В молоке коров, больных ящуром, увеличивается количество лейкоцитов (почти в 7 раз) и растворимых белков, снижается содержание витаминов А и В<sub>2</sub>, увеличивается содержание витаминов В<sub>1</sub>, Е и С. Резких изменений в составе молока не наблюдается.

Молоко коров, больных маститом, изменяется в зависимости от степени заболевания. Титруемая кислотность падает до 10°Т и ниже, активная — сдвигается в щелочную сторону. Повышается число каталазы, альбумина, уменьшается содержание казеина, молочного сахара, жира, витамина С, снижается плотность и способность свертывания молока сывороточным ферментом.

### КИСЛОТНОСТЬ МОЛОКА И ЕЕ ИЗМЕНЕНИЯ

Показатель кислотности имеет большое значение для оценки качества и свойств молока и молочных продуктов. Ионы водорода обладают большой активностью, разрушая казеинкальцийфосфатный комплекс, выделяют казеин, створаживают молоко и влияют на солевую часть его. С повышением кислотности постепенно изменяются

свойства молока как продукта питания, так и сырья для переработки.

**Активная кислотность** (концентрация водородных ионов). Она выражается числом, показывающим сколько грамм-ионов водорода находится в 1 л данного раствора. Например, в воде концентрация ионов водорода составляет  $\frac{1}{10\ 000\ 000}$  г/л, или  $10^{-7}$  г/л, т. е. в 10 000 000 л воды содержится 1 г ионов водорода.

Пользоваться такими малыми величинами не совсем удобно, поэтому концентрацию водородных ионов обозначают водородным показателем pH. Водородный показатель pH можно рассматривать как показатель степени концентрации ионов водорода с обратным знаком или, точнее, это логарифм концентрации, взятый с обратным знаком.

Если концентрация ионов водорода составляет  $\frac{1}{10\ 000\ 000}$ , или  $\frac{1}{10^6}$  ( $10^{-6}$ ), то pH будет равен 6. При таком обозначении чем меньше численная величина pH, тем выше концентрация водородных ионов. При pH 7 (нейтральная точка) кислый вкус не ощущается, следовательно, продукт становится кислым только при pH ниже 7.

Реакция свежевыдюенного молока близка к нейтральной (pH 6,3—6,7). Концентрация ионов водорода в нем зависит главным образом от содержания фосфорно- и лимоннокислых солей, а также от кислых казеинатов молока.

Казалось бы, так как кислотность молока обусловливается наличием водородных ионов, то лучшим показателем доброкачественности молока должна явиться величина pH. Однако активная кислотность в недостаточной степени характеризует свежесть молока. Молоко, как и всякая физиологическая жидкость, обладает буферностью, т. е. если прибавить в свежее молоко некоторое количество кислоты или щелочи (3—4 мл 0,1 н. раствора на 100 мл молока) или разбавить молоко водой, то величина активной кислотности не изменится.

Буферность объясняется наличием в молоке белков и смеси фосфатов и цитратов. Молекула белков содержит аминные и кислотные группы, которые вступают в реакцию с прибавляемой кислотой или щелочью. Ди-

социация молочного белка очень незначительна, вследствие чего активная кислотность не изменяется до тех пор, пока все аминные и кислотные группы не будут использованы.

Такую же роль играют соли трехосновной фосфорной и лимонной кислот, которые могут переходить в молоке из динатрийфосфата в мононатрийфосфат и т. д. Таким образом, начало разложения молочного сахара с образованием небольшого количества молочной кислоты по показателю активной кислотности проходит незаметно, а между тем свойства молока уже начинают изменяться.

Только тогда, когда в молоке все щелочные или кислотные группы белка окажутся насыщенными, активная кислотность от дальнейшего прибавления кислоты или щелочи начинает изменяться. Количество кислоты или щелочи, которое нужно прибавить к 100 мл молока, чтобы изменить величину pH на единицу, показывает буферную емкость раствора.

Буферная емкость молока имеет большое значение для жизнедеятельности микроорганизмов. Большинство из них погибает при повышенной активной кислотности, следовательно, они не могли бы существовать в сырной массе, если бы белки сыра не обладали буферностью, задерживающей образование H-ионов. То же самое можно сказать и о кисломолочных продуктах.

Таким образом, если в свежем молоке роль pH несколько ограничена, то в молочных продуктах (сыре, простокваше, твороге) концентрация водородных ионов (активная кислотность) влияет на протекающие в них биохимические процессы.

**Титруемая кислотность.** В связи с буферностью молока, маскирующей начавшееся изменение в свежевыдоеенном молоке, в молочной промышленности при установлении кислотности его определяют не активную, а титруемую кислотность.

Титруемая кислотность молока показывает количество щелочи, которое требуется прибавить в молоко, чтобы получить нейтральную реакцию в присутствии индикатора фенолфталеина. При количественном учете кислотность молока принято выражать в градусах Тернера ( $^{\circ}\text{T}$ ). Под градусами Тернера понимается количество миллилитров точно 0,1 н. раствора едкого натра (кали), необходимое для нейтрализации 100 мл разбавленного

в 2 раза водой молока или 100 г продукта. Одному градусу Тернера соответствует один миллилитр 0,1 н. раствора щелочи.

Кислотность свежевыдоенного молока в среднем составляет 16—18°Т.

Кислые свойства свежевыдоенного молока обусловлены главным образом белками, фосфорокислыми и лимоннокислыми солями, дающими ионы водорода. Хотя как при активной, так и при титруемой кислотности молока учитывают ионы водорода, соответствия между показаниями обоих методов нет. Это объясняется тем, что при определении активной кислотности учитываются только находящиеся в растворе активные ионы водорода. Когда же кислотность определяют титрованием, то в реакцию со щелочью вступают не только активные Н-ионы, но и потенциальные, т. е. такие Н-ионы, которые появляются в растворе только в процессе титрования.

Так, если в молоке находится молочная кислота ( $C_3H_6O_3$ ), очень слабо диссоциирующая, то количество Н-ионов будет небольшое, но как только Н-ионы в растворе при титровании щелочью будут связаны ионами OH, сейчас же по закону действия масс произойдет дальнейшая диссоциация молекул молочной кислоты. Вновь образовавшиеся Н-ионы снова нейтрализуются OH-ионами (щелочи) и т. п. В результате все Н-ионы, которые находятся в молочной кислоте как в активном, так и в потенциальному состоянии, нейтрализуются. В этом существенное отличие в определении активной и титруемой кислотности.

Такой характер нейтрализации молока щелочью дает возможность учитывать изменения, происходящие в свежевыдоенном молоке, когда молочный сахар только начинает подвергаться молочнокислому брожению.

**Изменение кислотности молока.** Если кислотность свежевыдоенного молока в среднем составляет 16—18°Т, то у отдельных коров она часто выходит за эти пределы. Одним из факторов, влияющих на кислотность молока, является лактационный период коров. В первый месяц лактации она достигает в среднем 20°Т, затем постепенно снижается и на десятом месяце составляет 15—13°Т.

В сборном молоке от большого числа коров, находящихся на разных стадиях лактации, таких колебаний кислотности в течение года обычно не наблюдается.

Нередко в свежевыдоенном молоке отдельных коров, а иногда и целого стада кислотность бывает выше  $20^{\circ}\text{Т}$  ( $25$ — $26^{\circ}\text{Т}$ ). Такие случаи наблюдаются чаще в летнее время, когда скот пасется на мокрых лугах или выпасах с кислыми травами.

Травы мокрых лугов бедны кальцием. Коровы, поедая их, не получают нужного количества его, вследствие чего молочная железа образует более кислый казеинат кальция, что повышает его кислотность. С изменением кормления кислотность молока может снизиться, хотя повышенная кислотность некоторых коров сохраняется длительное время. В некоторых случаях снижению кислотности молока способствуют кальциевые соли, прибавляемые в корм.

### ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ МОЛОКА ПОД ВЛИЯНИЕМ МОЛОЧНОКИСЛЫХ БАКТЕРИЙ

В свежем молоке нет молочной кислоты,  $\text{рН} 6,6$  и казеинкальцийфосфатный комплекс находится в устойчивом коллоидном состоянии. С размножением в молоке молочнокислых бактерий появляется молочная кислота, которая постепенно отнимает кальций от казеина, величина  $\text{рН}$  молока снижается и коллоидная система казеинового комплекса становится менее устойчивой. При повышении кислотности примерно до  $25$ — $27^{\circ}\text{Т}$  это незаметно, но затем казеиновый комплекс, теряя все больше и больше кальция, разрушается и молоко не выдерживает нагревания.

Наблюдаемое иногда свертывание молока при кипячении в домашних условиях связано именно с таким состоянием казеина, хотя на вкус молоко еще не кислое. Обычно молоко свертывается при кипячении, если кислотность его достигла  $27$ — $30^{\circ}\text{Т}$ .

Точно указать кислотность молока, при которой нарушается устойчивость белковой системы, нельзя, так как она зависит не только от кислотности, но и от степени дисперсности казеинкальцийфосфатного комплекса, формы солей молока.

Дальнейшее размножение молочнокислых бактерий в молоке ведет к увеличению в нем молочной кислоты, казеинкальцийфосфатный комплекс полностью разрушается и казеин выпадает без нагревания (скисание

молока). Обычно это происходит, когда реакция молока достигает изоэлектрической точки (при рН 4,7). Казеин теряет электрический заряд и коагулирует.

### ИЗМЕНЕНИЕ ГИГИЕНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МОЛОКА

Молоко нормального состава, без посторонних веществ, может по гигиеническим свойствам быть непригодным для использования.

Изменение гигиенического состояния молока обусловлено попаданием в молоко нежелательной, иногда патогенной микрофлоры. Размножаясь, эти микроорганизмы выделяют ферменты, токсины, изменяют свойства молока и в ряде случаев делают его вредным для организма. При нарушении физиологических процессов в организме вследствие заболевания животного уже в момент образования молока в молочной железе меняются его свойства.

Кислотность молока, а также ферментативные реакции на редуктазу не являются показателями нормальных свойств свежевыдоенного молока. Молоко нормальной кислотности может иметь вредные вещества, поэтому гигиеническое состояние молока проверяют следующими методами.

Наличие в молоке газообразующих бактерий, вызывающих гидролиз белков молока, определяют по кислой пробе. Она характеризуется типом сгустка, образующегося при нагревании подкисленного уксусной кислотой молока (рис. 24). Если молоко свежее и газообразующих бактерий нет, получается ровный, плотный по всей пробирке сгусток без выделения сыворотки (пробирка № 1). При наличии в молоке газообразующих бактерий образовавшийся сгусток казеина всплывает наверх вследствие разрыхления сгустка газами, выделенными газообразующей микрофлорой (пробирка № 21). Молоко с повышенной кислотностью после подкисления дает уплотненный сгусток казеина, который опускается на дно пробирки № 24. При некоторых заболеваниях животного, развитии гнилостной микрофлоры или при начавшемся гидролизе белковых веществ, образовавшийся после подкисления молока сгусток может оказаться разорванным, пронизанным газами, частично всплыть или опуститься на дно пробирки, что является признаком его недоброкачественности.

Иногда при определении доброкачественности молока пользуются пробой на кипячение и спиртовой пробой. Молоко с нормальной кислотностью, свежее, при кипячении остается жидким, недоброкачественное — свертывается. При спиртовой пробе, если при смешении равных объемов молока и 68%-ного винного спирта не выделяются хлопья белка, молоко годно для переработки. В зависимости от свойств молока иногда берут более концентрированный раствор спирта.

Молоко, полученное от больных животных, можно обнаружить бромтимоловой пробой.

Нормальное свежее молоко имеет pH 6,6. При некоторых заболеваниях коров (мастит) pH повышается. Тогда несколько капель раствора бромтимола, прибавленного в молоко, придают ему зеленоватую окраску (в нормальном молоке получается оливково-желтый цвет).

Мастит (воспаление вымени) может охватить только часть вымени, что легко обнаружить, исследуя молоко из отдельных сосков.

Доброкачественность молока можно установить по хлор-сахарному числу. Метод основан на том, что осмотическое давление молока, характеризующее нормальность физиологических процессов организма, является величиной сравнительно постоянной. Величина его зависит главным образом от количества растворимых хлористых солей и молочного сахара.

Отношение количества хлора к молочному сахару в нормальном молоке должно быть более или менее постоянно и не превышать определенной величины, названной хлор-сахарным числом.

$$\text{хлор-сахарное число} = \frac{\% \text{ хлора} \cdot 100}{\% \text{ молочного сахара}}$$

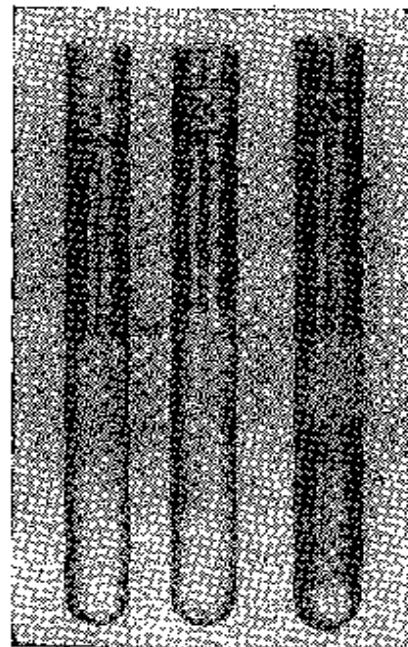


Рис. 24. Характер сгустка при кислотной пробе.

В нормальном свежем молоке хлор-сахарное число не выше 4, в недоброкачественном молоке оно значительно выше.

## БИОЛОГИЧЕСКАЯ ПОЛНОЦЕННОСТЬ МОЛОКА И ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА НЕЕ

Полноценность молока зависит не только от химического состава и физических свойств его, но и от биологических и физико-химических свойств, которые обычно не учитывают при приемке молока, поступающего на молочные предприятия. Между тем эти свойства молока непосредственно влияют на качество продукции. В зависимости от сырья приходится иногда изменять отдельные процессы производства. Например, отклонение минерального состава молока от нормального может привлечь свертывание его при сгущении, а особенно при стерилизации, что вызывает необходимость прибавлять в молоко некоторые соли.

Качество продукции любой отрасли молочной промышленности в некоторой степени связано с сезонностью молока, его химическими и биологическими свойствами.

Отклонения биологических свойств молока не удается обнаружить методами химического контроля. Причиной биологической неполноты молока может быть недостаток каких-либо веществ (усвояемых азотистых соединений, необходимых аминокислот, факторов роста и пр.).

Для определения биологической полноценности исследуемое молоко заквашивают чистой культурой молочнокислых бактерий определенной активности. В пробу молока, пастеризованного при 80—85°C и охлажденного до температуры, оптимальной для роста данной культуры (около 30°C), вносят 5% закваски культуры.

Заквашенное молоко помещают в термостат или теплое помещение и выдерживают 10 ч при температуре заквашивания. После этого определяют кислотность, характер образования сгустка и количество микробных клеток. Зная активность данных культур при тех же условиях развития в полноценном в биологическом отношении молоке, устанавливают качество исследуемого молока.

Самое низкое по биологической полноценности молоко бывает обычно в апреле, что связано в значительной

степени с индивидуальностью коров. На полноценность молока влияет кормовой рацион. Заболевание коров ящуром снижает рост в молоке молочнокислых бактерий, и, следовательно, ухудшается сквашивание молока.

В некоторых случаях плохое свертывание молока молочнокислыми бактериями можно устранить заменой культур микробов.

Биологическая неполнота молока обнаруживается главным образом при сквашивании его (приготовлении кисломолочных продуктов) и может влиять на выработку сыра, когда молочнокислая микрофлора развивается в первые дни в сырной массе.

При недостатке растворимых кальциевых солей в молоке оно не свертывается сычужным ферментом. Такое молоко несколько хуже усваивается организмом человека.

Молоко как сырье следует оценивать не только по содержанию жира, но и по количеству белковых веществ. Питательная ценность молока обусловливается главным образом белками, а не жиром. Белки представляют исключительно ценную составную часть молока, так как содержат все аминокислоты, необходимые организму человека.

### СОСТАВ И СВОИСТВА МОЛОКА РАЗЛИЧНЫХ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ ЖИВОТНЫХ

Молоко различных сельскохозяйственных животных неодинаково по качественному составу, что обусловлено различными условиями жизни животного, кормления, быстротой его роста и другими факторами. Например, детеныши животных севера нуждаются в пище, дающей большое количество тепла, необходимого для поддержания определенной температуры тела, поэтому содержание жира в молоке самки северного оленя сильно повышенено (до 20%).

Средний химический состав и свойства молока различных сельскохозяйственных животных приведены в табл. 11.

**Козье молоко.** По составу оно очень близко к крови, часто имеет специфический запах, который обусловлен тем, что молоко поглощает летучие жирные кислоты из кожного жира. Козье молоко белого цвета,

Таблица II

Животные	Содержание в молоке, %						Плотность при 20°/4°C	Кислотность °Т
	сухих веществ	жира	белка	казеина	молочного сахара	золы		
Корова . . . .	13,0	3,9	3,3	2,8	4,8	0,7	1,029	17,0
Коза . . . .	13,4	4,3	3,6	3,0	4,5	0,85	1,030	17,0
Овца . . . .	18,5	7,2	5,7	4,5	4,6	0,9	1,034	25,0
Буйволица . . . .	17,5	7,7	4,2	3,5	4,7	0,8	1,029	17,0
Верблюдица одногорбая . . . .	13,0	4,5	3,6	2,7	4,9	0,7	1,030	16,5
Верблюдица двугорбая . . . .	15,0	5,4	3,8	2,8	5,0	0,7	1,032	17,5
Самка северного оленя . . . .	33,8	18,7	10,0	8,7	3,6	1,4	—	—
Зебу . . . .	15,9	7,0	4,5	—	3,5	—	—	—
Самка яка . . . .	17,8	6,8	5,0	—	5,0	—	—	—
Кобылица . . . .	10,7	1,8	2,1	1,2	6,4	0,35	1,032	6,5
Ослица . . . .	9,9	1,4	1,9	—	6,2	0,5	—	6,0
Свинья . . . .	17,4	5,9	6,2	—	4,0	1,1	—	—

так как содержит мало каротина, однако количество витамина А в нем несколько выше, чем в коровьем.

Жировые шарики козьего молока мельче жировых шариков коровьего, что способствует лучшему усвоению его организмом. Жир козьего молока по физико-химическим константам и свойствам очень близок к жиру коровьего молока. При действии кислот на козье молоко белки выпадают в виде мелких хлопьев нежной структуры.

Питательная ценность козьего молока несколько выше питательной ценности коровьего. В биологическом отношении козье молоко представляет определенную ценность по составу (минеральной части, витаминам). Кроме того, козы очень редко болеют туберкулезом.

**Овечье молоко.** Цвет его белый со слабым сероватым оттенком, что объясняется отсутствием в молочном жире пигмента каротина. Содержание витамина А в молоке овец довольно высокое.

Сычужным ферментом овечье молоко свертывается несколько медленнее, чем коровье. При скисании овечь-

его молока сгусток появляется только тогда, когда кислотность его достигает 120—140°Т, что обусловлено большой буферностью молока.

Высокая кислотность свежевыдюенного овечьего молока (24—27°Т) объясняется высоким содержанием белков и солей.

По физико-химическим свойствам жир овечьего молока отличается от коровьего более мягкой консистенцией и белым цветом; температура плавления его около 30°C, застывания около 25°C.

Молоко овец в цельном виде для питья не употребляется, во-первых, потому, что оно имеет специфический вкус и запах и, во-вторых, из-за возможного заражения бруцеллезом, которым нередко болеют овцы. Чаще всего из него приготовляют брынзу и другие рассольные сыры, а в некоторых районах также и твердые сыры. Сыры после месячного хранения становятся безвредными, так как бруцеллы погибают. Масло из овечьего молока имеет мягкую, мажущуюся консистенцию, слегка салистый привкус.

**Молоко буйволиц.** По химическому составу молоко буйволиц отличается от коровьего повышенным содержанием жира, белковых веществ, минеральных солей.

Молоко буйволиц имеет приятный вкус, более густую консистенцию по сравнению с коровьим и несколько более бледную окраску. Кисломолочный сгусток молока буйволиц плотный, хорошо сохраняется. Используют молоко в цельном виде для приготовления кисломолочных продуктов (маzonи и пр.), масла и сыра.

**Молоко кобылиц.** Молоко кобылиц представляет собой белую, с голубоватым оттенком жидкость сладкого, нёмного терпкого вкуса.

Молоко кобылиц существенно отличается от коровьего белковой частью. В коровьем молоке отношение казеина к растворимым азотистым веществам примерно 85 : 15; в молоке кобылиц это отношение, по нашим исследованиям, равно 60 : 40. Общее количество азотистых веществ (при пересчете на белки) в молоке кобылиц около 2,1%: казеина 1,1% и растворимых азотистых веществ 1,0%. Растворимые азотистые соединения состоят из легко усвояемых веществ — альбумина, глобулина, пептинов и других веществ, имеющих большое значение в питании.

При скисании молока кобылиц не образуется плотного сгустка. Казеин выпадает в виде чрезвычайно нежных мелких хлопьев, почти не ощущимых на языке и не изменяющих консистенции молока.

Жировые шарики молока кобылиц несколько меньше, чем жировые шарики коровьего молока, поэтому усвоемость его выше. Жир молока кобылиц по консистенции представляет собой вазелинообразную массу, полужидкую при комнатной температуре.

Содержание золы в молоке кобылиц ниже, чем в коровьем, и составляет в среднем 0,35% (0,21—0,55%). В 1 л молока кобылиц находится до 100 мг витамина С и другие витамины. Количество молочного сахара в нем значительно больше, чем в молоке коровы (до 6,5%). Кислотность молока кобылиц близка к 6°Т; при такой кислотности реакция на лакмус щелочная.

**Молоко верблюдиц.** В некоторых районах Средней Азии и Казахстана молоко верблюдиц является важным пищевым продуктом. Суточный удой одногорбых верблюдиц, разводимых в Туркмении, не редко на третьем-четвертом месяце лактации достигает 20 кг, двугорбых верблюдиц — 8 кг. Средний годовой удой одногорбых верблюдиц составляет до 2000 л, двугорбых верблюдиц — до 1200 л.

Содержание жира в молоке отдельных животных колеблется от 4 до 10%. Зольная часть молока содержит повышенное количество фосфорнокислых солей кальция, поэтому молоко верблюдиц является ценным продуктом питания детей.

Молоко белого цвета, сладковатое, со специфическим привкусом. Из него приготовляют кисломолочные продукты, масло, сыр. Кумыс (шубат), выработанный из молока верблюдиц, является лечебным напитком.

**Молоко зебу.** По составу оно близко к коровьему молоку. Молочная продуктивность коров зебу — до 1000 л за 7 месяцев лактации. Молоко содержит повышенное количество жира, белка, минеральных веществ.

**Молоко северного оленя.** Молоко северного оленя резко отличается от молока других сельскохозяйственных животных, особенно по содержанию жира. Массовых исследований его не проводили, поэтому для характеристики молока можно указать лишь приближенные данные.

## ПОРОКИ МОЛОКА

Пороки молока зависят от недоброкачественности кормов, посторонней микрофлоры, неправильной технологии обработки молока, окисления молочного жира и нарушения деятельности организма животного. Рассмотрим подробно кормовые пороки, физико-химического, технического и микробиологического происхождения.

**Кормовые пороки.** Некоторые корма содержат вещества, переходящие в молоко и вызывающие появление пороков вкуса (горький вкус и привкус лука, чеснока, репы), запаха и изменяющие свойства молока.

Горький вкус появляется у молока при поедании животными полыни и наблюдается чаще в конце лета, в начале осени, но может быть и зимнее время при скармливании сена с полынью. Часто горький вкус сопровождается неприятными привкусами. Он обусловлен переходом в молоко из полыни глюкозида абсентина, а характерный для полыни запах зависит от находящихся в ней эфирных масел (0,9%), причем они имеют резкие, часто неприятные запахи.

Большое количество горьких и пахучих веществ затрудняет освобождение молока от полынного вкуса, лучший эффект получается при обработке нагретого молока воздухом в вакууме (аэрация).

Горький вкус молока, вызываемый глюкозидом абсентина, ощущается больше всего в белковом сгустке, меньше в сыворотке и еще в меньшей степени в жире молока. В сыре и других молочных продуктах, приготовленных из такого молока, обычно также ощущается горький вкус.

Горький вкус молока может появляться также при поедании коровами некоторых видов лютика и люпина. В люпине (черном, желтом, белом и пр.) содержится несколько горьких алкалоидов (люпинин, спартеин и лупанин), которые, переходя в молоко (свыше 0,004%), обуславливают его горький вкус.

Вкус и запах лука и чеснока появляются в молоке, когда коровы (чаще весной) поедают на выпасах дикий лук и чеснок. Характерный запах, присущий луковому растению, зависит от сернистых эфирных масел (до 0,1% от веса растения). Специфический запах чеснока обусловлен присутствием в нем антибиотика — аллици-

на, который обладает сильным антибиотическим действием, и эфирных сернистых масел.

Когда коровы поедают дикий лук и чеснок, то эфирные масла и глюкозиды<sup>1</sup> переходят, не изменяясь, в организм коровы и в молоко, вызывая горький вкус. Эти вещества относительно устойчивы, поэтому нагревание и аэрация не освобождают молоко от запахов, а только несколько ослабляют их. Точка кипения этих масел выше температуры пастеризации, применяемой в молочной промышленности, поэтому они не улетучиваются.

Привкус репы и брюквы образуется в молоке при скармливании животным большого количества репы и брюквы. Причиной появления характерного привкуса в молоке является расщепление глюкозида репы — глюконастурцина, который, гидролизуясь, дает глюкозу и фенилэтилгорчичное масло. При скармливании брюквы в организм коровы попадают глюкозид глюконатин, распадающийся на глюкозу и кротоновое горчичное масло, придающее молоку привкус брюквы.

Привкусы, близкие к репному, возникают в молоке, если коровы поедают растения из семейства крестоцветных, так как в них обычно также имеются глюкозиды, образующие горчичное масло.

**Пороки физико-химического происхождения.** В молоке, на которое попадает солнце (в стеклянных бутылках на свету), развивается порок, который называют солнечным привкусом. Солнечный привкус — сладковатый, напоминает вкус капусты или репы и ощущается кончиком языка.

Он появляется в результате окисления жировой (фосфолипидной) и белковой части молока, главным образом метионина (аминокислоты), который дает ряд веществ с разнообразными привкусами и переходит в метионал (В. Шидловская). На появление солнечного привкуса в молоке наиболее сильно действуют короткие волны солнечного спектра.

Под влиянием этих же лучей окисляются ненасыщенные жирные кислоты молочного жира, образуя перекиси, оксикислоты и придавая молоку салистый, прогорклый привкус.

<sup>1</sup> Глюкозиды — эфирообразные производные глюкозы, которые при расщеплении образуют глюкозу, спирты, альдегиды, фенолы и другие соединения.

Стародойное молоко — молоко последних дней перед запуском коровы. Оно имеет солоноватый, иногда прогорклый привкус, обусловленный повышением и изменением минерального состава солей. В этот период в молоке повышается содержание липазы, ведущее к омылению жира.

В некоторых случаях, чаще в осенне-зимнее время, из сливок стародойного молока трудно получить масло. В таких сливках шарики жира очень мелкие, а белки чрезмерно вспениваются. Для устранения этого порока нужно повысить температуру пастеризации и сбивания, а также увеличить жирность сливок.

По РТУ выпуск молока для непосредственного потребления не допускается в течение пятнадцати дней, предшествующих отелу.

Сычужно-вялое молоко не свертывается или слабо свертывается от действия сычужного фермента, что объясняется чаще всего недостатком в молоке солей кальция. Для улучшения свертываемости в такое молоко добавляют растворимые хлористые соли ( $\text{CaCl}_2$ ).

**Пороки технического происхождения.** Металлический привкус в молоке появляется при использовании плохо луженой или имеющей ржавчину посуды.

Вкус перепастеризаций обусловлен сильным повышением температуры пастеризации или слишком длительной пастеризацией.

Хлевный запах может появиться в результате поглощения аммиачного и навозного запахов, что обусловлено большой способностью молочного жира адсорбировать различные летучие вещества. Этим свойством можно также объяснить затхлый, нечистый вкус и запах молока при хранении его в нечистых заплесневевших помещениях, в плохо промытой посуде. Особенно сильно поглощает молоко запах нефтяных продуктов, поэтому держать его вблизи них нельзя.

**Пороки микробиологического происхождения.** К порокам, вызванным развитием вредной для молока микрофлоры, относится бродящее молоко, преждевременное свертывание, тягучесть (слизистость) его, окрашенное, неприятное на вкус молоко.

Бродящее молоко — явление сравнительно редкое. Возникает при хранении молока при низкой температуре. Его вызывает в сыром молоке развитие бактерий кишеч-

ной палочки (*Coli aerogenes*) или дрожжей, попадающих с навозной пылью.

Молоко, загрязненное микрококками и мамококками, выделяющими свертывающие ферменты (подобные натуральному), преждевременно свертывается.

Тягучим (слизистым) молоко становится при развитии в нем бактерий со слизистой оболочкой без повышения кислотности. Бактерии эти, слипаясь, создают тягучесть жидкости.

Неприятное на вкус молоко характеризуется большим количеством различной посторонней микрофлоры.

## ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ

### Определение кислотности молока

**Титруемая кислотность.** Это кислотность молока, определяемая титрованием.

Аппаратура и посуда: титровальный прибор (склянка для щелочи и бюретка, прикрепленная к склянке зажимом) или бюретка на 25—50 мл с делениями на 0,1 мл, укрепленная вертикально на штативе (на кончик бюретки надевают резиновую трубку со стеклянным наконечником и зажимом); капельница для раствора фенолфталеина; коническая колба емкостью 100 мл; пипетка на 10 и 20 мл.

Реактивы: 0,1 н. раствор едкого натра (кали); 1 %-ный спиртовой раствор фенолфталеина (1 г фенолфталеина растворяют в 70 мл 95 %-ного спирта, добавляют 30 мл дистиллированной воды).

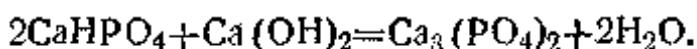
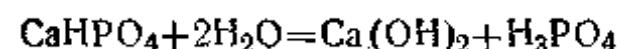
Методика определения следующая. 10 мл хорошо перемешанного молока отмеривают пипеткой в коническую колбу, прибавляют 20 мл дистиллированной воды, 3 капли 1 %-ного раствора фенолфталеина, тщательно перемешивают. Эту колбу помещают на лист белой бумаги для более точного определения конца титрования. Рядом ставят эталон — такую же колбу, в которую отмерено 10 мл молока, 20 мл воды и 1 мл 2,5 %-ного раствора сернокислого кобальта.

Титруют молоко 0,1 н. раствором едкого натра (кали). Сначала приливают сразу около 1 мл щелочи, за-

тем щелочь добавляют медленнее и к концу титрования — по каплям, все время помешивая, до появления слабо-розового окрашивания, соответствующего эталону, не исчезающего в течение 1 мин. Затем определяют, сколько щелочи затрачено на нейтрализацию, умножают количество на 10 и получают кислотность молока в градусах Тернера. Расхождение между параллельными определениями не должно превышать  $\pm 1^{\circ}\text{T}$ .

В практике при отсутствии дистиллированной или чистой прокипяченной дождевой воды допустимо проводить титрование без добавления воды. Тогда от показаний кислотности в градусах Тернера (при любом градусе кислотности) вычитывают  $2^{\circ}\text{T}$ .

При добавлении к молоку (согласно принятой методике) воды повышается растворимость щелочного трехзамещенного фосфата кальция. Кроме того, вследствие гидролиза двухзамещенный фосфат кальция переходит в трехзамещенный



На основании этого при титровании молока 0,1 н. раствором щелочи с добавлением двойного количества воды градус кислотности несколько ниже, чем при титровании молока без воды.

При определении кислотности молока шоколадного, кофейного конец титрования трудно определять, так как розовая окраска маскируется окраской какао или кофе. Поэтому молоко сильнее разводят водой и вместо 20 мл воды прибавляют 40 мл. Дальше титрование проводят как обычно до появления слабо-розовой окраски. Для сравнения окраски и определения конца титрования рядом ставят колбу, содержащую 10 мл шоколадного или кофейного молока и 40 мл воды.

**Предельная кислотность.** При массовых анализах (контроль доставленного на заводы и приемные пункты молока) методом определения предельной кислотности выясняют, удовлетворяет ли кислотность молока установленному пределу.

Посуда и приспособления: пробирка емкостью 20 мл в деревянном штативе (на 20—40 проб); бюretteка емкостью 50 мл с делениями на 0,1 мл с резиновой трубкой и стеклянным наконечником с зажимом, за-

крепленная в штативе; капельница для раствора фенолфталеина; пипетка на 10 мл; металлическая мерка на 5 мл для молока на длинной ручке.

Реактивы: 0,1 н. раствор едкого натра; 1%-ный раствор фенолфталеина.

Методика определения следующая. В штатив ставят чистые пробирки по числу проб. В каждую из бюретки вливают 0,1 н. раствор едкого натра, количество которого устанавливают по величине предельной кислотности.

Предельная кислотность, °Т	22	21	20	19	18
Количество щелочи, мл	1,1	1,05	1,0	0,95	0,90

Затем в каждую пробирку добавляют по 10 мл дистиллированной или прокипяченной дождевой воды и по 2 капли раствора фенолфталеина; жидкость окрасится в пунцовый цвет. Штатив с приготовленными пробирками выносят в приемный цех. Из каждой фляги или другой тары после перемешивания молока специальной металлической меркой отбирают пробу, которую вносят в пробирку. Пробирку с пробой зажимают большим пальцем и несколько раз переворачивают.

Если молоко обесцвело, то кислотность его выше установленной предельной. Если осталось пунцовыми, то кислотность молока ниже установленной предельной.

**Активная кислотность.** Непосредственное определение активной кислотности ( $pH$ ) требует специальной сложной аппаратуры (потенциометров), поэтому в практических условиях пользуются индикаторными методами. Рассмотрим этот метод по Кларку.

Сущность метода заключается в том, что некоторые вещества изменяют свою окраску в зависимости от концентрации водородных ионов (обусловливающих величину активной кислотности). Точность индикаторного метода 0,2—0,5  $pH$ .

Посуда: фарфоровая пластинка с углублениями или маленькие плоские фарфоровые чашечки; пипетки на 1 мл; 5 капельниц для растворов индикаторов.

Реактивы: спиртовые растворы индикаторов (0,04%-ный бромфенолблау; 0,02%-ный метилрот; 0,02%

<sup>1</sup> Пробирки со щелочью заготавливают не раньше чем за час до взятия проб, иначе концентрация щелочи может уменьшиться под действием углекислого газа воздуха.

ный бромкрезолпурпур; 0,04%-ный бромтимолблау и 0,02%-ный фенолрот).

Методика определения следующая. В углубления на фарфоровой пластинке или в фарфоровые чашечки вносят пипеткой по 5 капель исследуемого молока и добавляют по одной капле приготовленных индикаторов в такой последовательности: в первое углубление — бромфенолблау, во второе — метилрот, в третье — бромкрезолпурпур, в четвертое — бромтимолблау и в пятое — фенолрот.

Чистой стеклянной палочкой перемешивают молоко с индикатором и наблюдают изменение окраски. По табл. 12 определяют величину рН молока.

**Применение индикаторных бумажек.** Для практических целей используют специальные универсальные индикаторные бумажки. Они представляют собой фильтровальную бумагку, пропитанную 0,1%-ным раствором бромкрезолпурпурата. Индикаторные бумажки дают возможность определить кислотность молока в пределах 18—40°Т с точностью до 2° (в кислом молоке точность определения несколько меньше — до 5°Т). Пользоваться ими можно только при дневном освещении, искусственное освещение изменяет оттенки.

Методика определения состоит в следующем. Индикаторную бумажку окрашенной частью опускают на 1 сек в исследуемое молоко. Вынимают и удаляют оставшиеся на ней капли молока прикосновением к краю сосуда. Оттенок полоски индикаторной бумагки сравнивают с цветом полосок на эталоне, который прилагается к индикаторным бумажкам. Каждому оттенку эталона соответствует указанная на нем кислотность, выраженная в градусах Тернера.

### Определение буферности и буферной емкости

**Сущность метода.** При исследовании буферности определяют обычно буферную емкость молока методом электрометрического титрования с использованием потенциометра или методом титрования с индикатором, изменяющим свою окраску в зависимости от рН.

Для щелочного титрования применяют индикатор фенолфталеин с рН 8,2 и для кислотного — метилрот с рН 4,7. Если считать в среднем для нормального свеже-

Таблица 12

Индикаторы	рН молока						
	4,5	5,0	5,5	6,0	6,5	7,0	7,5
Бромфенолблау	Красный Фиолетово- синий	Синий	→		Светло- желтый	Фиолетовый	
Метилрот	Красно- фиолетовый оранжевый	Оранжевый	Оранжево- желтый		Темно- фиолетовый	Синий	
Бромкрезолпур- пур	Грязно- желтый	Желто-ко- ричневый	Коричнево- фиолетовый				
Бромтимолблау	Желтый	Желтый	Зелено- желтый	Желто- зеленый	Сине- зеленый		
Фенолрот				Бледно- желтый	Розовый	Красный	

Примечание. Стрелка показывает, что при последующем изменении рН цвет остается постоянным.

го молока pH 6,6, то при титровании его 0,1 н. раствором щелочи на 100 мл молока расходуется около 18 мл, а при кислотном титровании — около 41 мл 0,1 н. раствора HCl. Таким образом, при щелочном титровании (в щелочную сторону) 18 мл 0,1 н. раствора NaOH повышают величину pH на  $8,2 - 6,6 = 1,6$ , а 41 мл 0,1 н. раствора HCl снижает величину pH на  $6,6 - 4,7 = 1,9$ . Зная цифры буферности и разность величин pH, легко определить буферную емкость.

**Аппаратура и посуда:** 2 титровальных прибора для щелочи и кислоты; пипетка на 10 мл; 2 конические колбы на 50—100 мл; 2 капельницы.

**Реактивы:** 1%-ный раствор фенолфталеина (в 70%-ном растворе спирта); 0,1 н. раствор NaOH; 0,1 н. раствор HCl; 0,1%-ный раствор метилрота.

**Методика определения** следующая. К 10 мл молока в колбе прибавляют 3 капли раствора фенолфталеина и титруют 0,1 н. раствором NaOH до слабо-розового окрашивания. В такой же колбе 10 мл молока титруют 0,1 н. раствором HCl с индикатором метилрот до появления красного окрашивания. Количество щелочи и кислоты рассчитывают на 100 мл молока и получают буферность на щелочной и кислотной сторонах.

По величине буферности рассчитывают буферную емкость по формуле

$$B_{\text{щ}} = \frac{K}{1,6 \cdot 10}; \quad B_{\text{к}} = \frac{K_1}{1,9 \cdot 10},$$

где  $B_{\text{щ}}$  — буферная емкость по щелочи;

$K$  — буферность по щелочи;

$B_{\text{к}}$  — буферная емкость по кислоте;

10 — коэффициент перевода 0,1 н. раствора в 1 н. раствор;

1,6 — разница между величинами pH буферности на щелочной стороне и pH свежего молока;

1,9 — разница между величинами pH свежего молока и pH буферности на кислотной стороне.

### Определение свежести молока

**Метод С. Королева и С. Панфилова.** Этот так называемый метод двойного титрования важен для оценки молока, потребляемого в цельном виде.

Сущность метода состоит в том, что одно и тоже молоко дважды исследуется на кислотность — в начале опыта и через определенный промежуток времени. В молоке с небольшим содержанием бактерий при выдержке 6 ч в термостате будет еще продолжаться бактерицидная фаза, если и начинается размножение микробов, то число их не успевает увеличиться настолько, чтобы повысилась кислотность. В конце бактерицидной фазы кислотность молока, помещенного в термостат на 6 ч, повышается на 10°Т. Молоко не свежее, но с нормальной кислотностью, после выдерживания в термостате дает резкое повышение градуса кислотности (на 10—40°Т).

Аппаратура и посуда: пробирки; штатив для пробирок; 2 пипетки на 25 и 10 мл; термостат или водяная баня; прибор для титрования.

Реактивы: 0,1 н. раствор NaOH; 1%-ный раствор фенолфталеина.

Методика определения следующая. Молоко тщательно перемешивают. В чистую, сухую, сильно прогретую и охлажденную пробирку берут 20—25 мл молока стерильной пипеткой, или пипеткой, промытой 2 раза исследуемым молоком. Пробирку с молоком помещают на 6 ч в термостат или водянную баню, в которой поддерживается температура 30°С.

Одновременно со взятием пробы молока для выдерживания в термостате отбирают пипеткой еще 10 мл исследуемого молока, в которых тотчас же определяют кислотность в градусах Тернера.

После 6 ч выдерживания молоко размешивают и из него отбирают пипеткой 10 мл для определения кислотности. Кислотность молока без выдерживания и после выдерживания в течение 6 ч сравнивают и по табл. 13 устанавливают качество молока. По повышению кислотности при втором титровании молоко разделяют на три класса.

**Метод Г. Инихова.** О доброкачественности молока можно судить по градусам свежести.

Сущность метода следующая. В нормальном молоке сумма миллилитров 0,1 н. раствора щелочи, расходуемой на нейтрализацию 100 мл молока, и 0,1 н. раствора серной кислоты, требующейся для свертывания казеина в 100 мл молока, не ниже 60. Если молоко изменилось в результате развития в нем главным образом

Таблица 13

Класс	Повышение кислотности за 6 ч	Количество микробов в 1 мл	Качество молока (свежесть)
I	Не повышается	Меньше 1 млн.	Хорошее
II	На $10^{\circ}\text{Т}$ и меньше	До 5 млн.	Удовлетворительное
III	Больше чем на $10^{\circ}\text{Т}$	Больше 5 млн.	Плохое

гнилостных бактерий с частичным расщеплением белков, то для осаждения казеина требуется меньше кислоты. В таком молоке сумма градусов кислотности и числа свертывания ниже 60.

Аппаратура и посуда: 2 титровальных прибора для щелочи и кислоты; 2 конические колбы емкостью 50—70 мл; пипетки на 10 и 20 мл.

Реактивы: 0,1 н. раствор  $\text{NaOH}$ ; 0,1 н. раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 1%-ный раствор фенолфталеина.

Методика определения состоит в следующем. Определяют кислотность молока в градусах Тернера. Затем к 10 мл молока в конической колбе прибавляют 20 мл воды и при постоянном помешивании осторожно приливают по каплям 0,1 н. раствор серной кислоты. Кислоту прибавляют до образования мелких хлопьев казеина, которое наблюдают, рассматривая молоко на стенках колбы (нася капли стеклянной палочкой).

Количество израсходованного 0,1 н. раствора серной кислоты, потребовавшейся для выделения хлопьев казеина, умножают на 10 (расчет на 100 мл молока) и получают число свертывания. Сумма градусов кислотности и числа свертывания составляет градус свежести молока.

### Определение гигиенических свойств молока

**Бромтимоловая проба.** Эта проба, основанная на величине  $\text{pH}$ , является хорошим методом для обнаружения ненормального, патологического молока.

**Сущность метода.** Величина  $\text{pH}$  нормального молока обычно не выше 6,8. При заболевании вымени (мастите) это число повышается и несколько капель раствора бромтимола, прибавленного в маститное молоко, придают ему зеленоватую окраску.

**Посуда:** фарфоровая пластинка с углублениями;  
2 пипетки на 1 мл.

**Реактивы:** 0,2%-ный раствор бромтимолблау в  
60%-ном этиловом спирте.

Методика определения следующая. В углубления на фарфоровой пластинке наносят по 2 капли молока и 1 каплю 0,2%-ного раствора бромтимолблау в 60%-ном этиловом спирте. Смешивают осторожно и наблюдают получившуюся окраску. Нормальное молоко дает оливково-желтое окрашивание. Молоко, полученное от коров со слабой формой мастита, дает сине-зеленое или интенсивно-зеленое окрашивание (понижение концентрации водородных ионов). При сильной форме мастита молоко иногда получает желтое окрашивание, это характеризует повышение концентрации водородных ионов.

Вместо фарфоровой пластинки можно пользоваться фильтровальной бумагой, на которую наносят по 1 капле раствора бромтимолблау. После высыхания раствора на бумажке остаются желтоватые кружки бромтимолблау. Каплю молока из соска вымени капают на кружок индикатора и наблюдают изменение окраски.

**Проба на кипячение.** Для определения доброкачественности молока пользуются пробой на кипячение.

Сущность метода состоит в том, что свертывание молока при кипячении зависит от неустойчивости коллоидной системы казеина, что обусловливается повышением кислотности или нарушением солевого состава молока.

**Аппаратура и посуда:** тонкостенные пробирки; пипетка на 5 мл; водяная баня.

Методика определения следующая. Около 5 мл молока наливают в тонкостенную пробирку. Затем встряхивая ее, кипятят молоко в течение 1 мин на горелке или держат 2 мин в кипящей воде. Молоко свежее остается жидким, а недоброкачественное — свертывается.

**Кислотная проба.** Она является хорошим показателем наличия в молоке газообразующих бактерий.

Сущность метода состоит в том, что в молоко добавляют столько уксусной кислоты, чтобы при температуре 80°C казеин коагулировал. В зависимости от характера сгустка определяют свойства молока.

Посуда и аппаратура: пипетки на 5 мл с делениями на 0,1 мл; пробирки диаметром 1,8 см, длиной 15 см; водяная баня со вставкой для пробирок.

Реактивы: раствор уксусной кислоты (кислотность 135°Т).

Методика определения следующая. 10 мл молока отмеривают пипеткой (или меркой) в тонкостенные химические пробирки. К молоку прибавляют 1,5 мл раствора уксусной кислоты. После быстрого перемешивания содержимого пробирку<sup>1</sup> погружают выше уровня молока в воду, нагретую до 80°C, где и выдерживают ровно 3 мин. Затем пробирку вынимают из воды и оценивают характер сгустка.

По характеру сгустка исследуемое молоко разбивают на три группы (см. рис. 24). Если в молоке нет газообразующих бактерий, получается ровный, плотный сгусток без выделения сыворотки (№ 1). При наличии газообразующих бактерий сгусток казеина всплывает (№ 21). Молоко с повышенной кислотностью после подкисления дает уплотненный сгусток казеина, который опускается на дно пробирки № 24.

При наличии в молоке газов, которые частично выделяются, когда жидкость нагревается до 80°C, сгусток становится рыхлым и поднимается наверх (пробирка № 21). Нормальное молоко дает ровный гель (пробирка № 1). Если молоко имеет повышенную кислотность, казеиновый сгусток уплотняется и опускается (пробирка № 24).

### Установление фальсификации молока

**Определение крахмала и муки в молоке.** Наличие крахмала и муки в молоке устанавливают по изменению окраски и осадку.

Сущность метода состоит в том, что молоко, в которое добавлены мука и крахмал, в результате реакций йода с крахмалом окрашивается в синий цвет.

Посуда и приспособления: пробирки; штатив для пробирок; пипетки на 3 и 5 мл.

<sup>1</sup> Погружать пробирку в воду следует осторожно, ломящая в штатив, устанавливаемый в водяной бане.

**Реактив:** 0,5%-ный раствор йода (0,5 г йода растворяют в спирте и раствор доливают водой до 100 мл).

**Методика определения** следующая. В пробирку отмеривают 5 мл исследуемого молока и 3 мл 0,5%-ного раствора йода, хорошо перемешивают. Появление синей окраски свидетельствует о присутствии крахмала, быстрое осаждение на дно синего осадка — о наличии муки.

**Определение соды в молоке.** Фальсификацию молока содой устанавливают розоловой кислотой.

Сущность метода заключается в следующем. Розоловая кислота является индикатором, изменяющим окраску в кислых и щелочных растворах. В нейтральных и слабокислых растворах розоловая кислота дает коричнево-желтую окраску (свежее молоко), в слабощелочных она переходит в розово-красную.

**Посуда и приспособления:** пробирки; штатив для пробирок; 2 пипетки на 3 мл.

**Реактив:** 0,2%-ный спиртовой раствор розоловой кислоты.

**Методика определения** следующая. В пробирку отмеривают 3 мл исследуемого молока и 3 мл 0,2%-ного спиртового раствора розоловой кислоты. Перемешав растворы, наблюдают за окраской: молоко без соды окрашено в коричнево-желтый цвет, с содой — в розово-красный цвет.

**Обнаружение воды, добавленной в молоко.** Прибавление воды снижает плотность молока, уменьшает содержание в нем жира и других составных частей.

Количество прибавленной воды по плотности определяют формулой

$$B = \frac{(29 - a) 100}{29},$$

где  $B$  — количество прибавленной воды, %;

29 — средняя плотность нормального молока в градусах ареометра;

$a$  — плотность исследуемого молока в градусах ареометра;

100 — пересчет на проценты.

**Пример.** Плотность молока 1,023 (или 23 градуса ареометра), количество прибавленной воды

$$B = \frac{(29 - 23) \cdot 100}{29} = 20,7 \%$$

При определении количества прибавленной воды по содержанию жира применяют формулу

$$B = \frac{(\mathcal{J} - \mathcal{J}_1) \cdot 100}{\mathcal{J}},$$

где  $B$  — количество прибавленной воды, %;

$\mathcal{J}$  — количество жира в нормальном молоке, %;

$\mathcal{J}_1$  — количество жира в исследуемом молоке, %.

Содержание жира в нормальном коровьем молоке в разных местах Советского Союза изменяется довольно значительно, поэтому при определении его количества лучше пользоваться показателями, характерными для молока местных условий.

Пример. Количество жира в исследованном молоке 3,0%, в натуральном 3,9%; количество прибавленной воды составит

$$B = \frac{(3,9 - 3) \cdot 100}{3,9} = 23,1 \%$$

**Определение подснятия жира или прибавления обезжиренного молока.** Подснятие жира в молоке или прибавление обезжиренного молока повышает плотность, но на сравнительно небольшую величину (на 0,005), и поэтому плотность может быть показательной только при очень большой степени подснятия, что в практике встречается сравнительно редко.

Более точные результаты получаются при определении жира в молоке. Степень подснятия жира или прибавления обезжиренного молока рассчитывают по формуле

$$O = \frac{(\mathcal{J} - \mathcal{J}_1) \cdot 100}{\mathcal{J}},$$

где  $O$  — степень подснятия жира или прибавления обезжиренного молока, %;

$\mathcal{J}$  — количество жира в нормальном молоке, %;

$\mathcal{J}_1$  — количество жира в исследуемом молоке, %.

Пример. Количество жира в исследованном молоке 2,8%, в нормальном 4,0%. Степень подснятия жира (или разбавление обезжиренным молоком) составит

$$O = \frac{(4 - 2,8) \cdot 100}{4} = 30 \%$$

## Глава IV. БИОХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ОБРАБОТКЕ МОЛОКА

### ОХЛАЖДЕНИЕ МОЛОКА

Первая операция обработки свежевыдоеенного молока — охлаждение. Охлаждают его до температуры 3—8°C. Основная цель процесса — подавление развития микрофлоры, попавшей в молоко во время доения, и сохранение возможно дольше бактерицидной фазы.

Бактерицидная фаза — это такой период, когда в свежевыдоеенном молоке бактерии не размножаются, иногда даже количество их уменьшается. Объясняется это тем, что в выдоенном молоке содержатся особые вещества (лактенин I и лактенин II), не только препятствующие росту бактерий, но и уничтожающие их. Вещества эти не выдерживают высокой температуры. Они очень нестойкие, поэтому через несколько часов после доения бактерицидные свойства молока пропадают.

Однако после этого кислотность молока повышается не сразу. Наступает как бы вторая недеятельная фаза, называемая инкубационной. При обычных условиях в 1 мл свежевыдоеенного молока содержатся десятки тысяч микроорганизмов. Затем постепенно количество их увеличивается, но кислотообразующая способность каждой клетки бактерий настолько мала, что титруемая кислотность повышается значительно только при большом количестве микроорганизмов.

Продолжительность бактерицидной и инкубационной фаз в свежем молоке зависит от первоначальной бактериальной обсемененности молока и температуры хранения его.

Температура хранения свежевыдоеенного молока, °C . . . . .	10	15	20	25	31	37
Продолжительность бактерицидной и инкубационной фаз, ч . . . . .	48—72	20—24	15—20	10—8	6—7	6—5

Химический состав молока при охлаждении не изменяется. Происходит частичная кристаллизация молочно-

го жира, который в свежевыдоеенном молоке находится в жидким состоянии. Степень кристаллизации его обуславливается температурой и продолжительностью охлаждения.

### ЗАМОРАЖИВАНИЕ МОЛОКА

При охлаждении ниже  $-0,55^{\circ}\text{C}$  молоко замерзает, изменяется соотношение между составными частями его.

Когда такой коллоидный раствор, как молоко, постепенно замерзает, образуются кристаллы льда и концентрация веществ в жидкой части повышается, так как в первую очередь начинает замерзать свободная вода.

При спокойном замораживании в ушате молоко разделяется: верхний слой — менее плотный и богатый жиром по сравнению с другими частями; периферический — сплошная прозрачная масса, состоящая преимущественно из кристаллов льда; центральный — белое ядро, содержащее большое количество белка, солей, сахара; нижний — также содержащий белок (табл. 14).

Таблица 14

Показатели	Распределение составных частей молока				
	до замораживания	после замораживания по слоям			
		верхний	периферический	центральный	нижний
Сухие вещества, %	12,8	19,6	6,5	20,4	23,5
Зола, %	0,7	0,6	0,46	2,7	2,0
Жир, %	3,7	13,4	0,4	0,9	0,6
Молочный сахар, %	4,8	3,0	3,8	10,6	6,6
Казеин, %	2,9	2,0	2,2	5,8	13,7
Кислотность, °Т	20,0	17,2	10,7	28,7	25,0

Вначале замерзают верхний и периферический слои молока. Замораживание начинается при температуре  $-0,55^{\circ}\text{C}$ . По мере того как вода образует кристаллы льда, концентрация солей в незамерзшей части молока повышается, в результате чего понижается температура замерзания его. На боковой поверхности наверху и на дне фляги образуется ледяная масса, а внутренняя часть

остается жидкой. Объем замороженного молока больше, чем жидкого (лед занимает объем на 10% больше, чем вода).

Разделение составных частей в замороженном молоке следует учитывать в практике. Даже незначительное замораживание с образованием в молоке отдельных льдинок влияет на состав его, так как льдинки преимущественно состоят из замороженной воды. Содержание жира в жидкой части молока примерно в 2 раза больше, чем в льдинках.

Физическое состояние жировых шариков зависит от температуры молока. При охлаждении его в течение 6 ч при 8°C значительная часть жира переходит в твердое состояние. Кристаллизация жира усиливается при понижении температуры. При замерзании молока шарики жира отвердевают, форма их становится угловатой.

Замороженное и оттаявшее молоко быстрее сбивается. При кипячении такого молока отделяются капли жира, так как целостность оболочек жировых шариков нарушена.

Изменение физического состояния белков замерзшего молока сказывается при действии на него сычужного фермента. Молоко, оттаявшее и без видимых изменений свойств, быстрее свертывается сычужным ферментом. Молоко, после оттаивания которого образуются хлопья, свертывается значительно хуже, а в некоторых случаях вместо сгустка образуются только отдельные хлопья. Особенно неблагоприятное влияние оказывает многократное замораживание и оттаивание.

В замороженном молоке наблюдается укрупнение частичек казеина, что можно объяснить следующим образом. Если начальная концентрация солей (электролитов) в молоке достаточно велика, то при замораживании она может достигнуть величины, при которой произойдет разряд коллоидных частиц и выпадение осадка — коагуляция казеина. При последующем оттаивании сконцентрировавшие частицы казеина распределяются в молоке уже не так, как до замораживания.

При малой начальной концентрации электролитов в молоке замораживание повысит ее незначительно, и электролиты не разрядят коллоидных частичек, поэтому не произойдет соединения их в более крупные, т. е. не будет коагуляции казеина. При оттаивании такого замерзшего

го молока получается первоначальный коллоидный раствор.

На свойства оттаявшего раствора влияет продолжительность нахождения жидкости в замерзшем состоянии. Если молоко оттаяло вскоре после замораживания и электролиты не разрядили коллоидных частиц казеина, то получается первоначальный раствор молока. При значительном промежутке времени между замораживанием и оттаиванием первоначального коллоидного раствора не образуется. Это обусловлено процессами, происходящими при замерзании.

В начальной стадии замораживания коллоидные частицы молока оказываются разделенными чрезвычайно тонкими прослойками льда. Льдинки постепенно растут и сдавливают коллоидные частицы казеина, облегчая тем самым их соединение в большие частицы. Если оттаивание быстро следует за замерзанием, то ледяные прослойки не успевают увеличиться настолько, чтобы произошло образование больших хлопьев. В этом случае при размораживании молока может получиться однородная жидкость.

На свойства оттаявшего молока, помимо продолжительности замораживания, влияет также температура и особенно повторность его. Полученное в результате оттаивания молоко, близкое по физико-химическим свойствам к первоначальному, при вторичном замораживании и оттаивании полностью или частично коагулирует. Это, вероятно, обусловлено тем, что однократное замораживание в большинстве случаев уже вызывает изменение физического состояния коллоидных растворов и веществ молока, а вторичное — усиливает его.

Процесс замораживания молока сопровождается и другими явлениями, зависящими от сложного физического состояния молока как раствора, содержащего вещества, находящиеся в различной степени дисперсности (в виде истинного раствора, коллоидного, эмульсии).

Сильно промерзшее молоко характеризуется водянистым и сладковатым вкусом.

Свойства молока при замерзании почти не изменяются (Р. Давыдов), если замораживание ведут при температуре ниже  $-22^{\circ}\text{C}$  при последовательном быстром замораживании молока тонкими слоями, как делают при намораживании льда в буитах. Молоко, замороженное

таким образом, сохраняется без изменения больше 6 месяцев (при температуре ниже  $-20^{\circ}\text{C}$ ) и после оттаивания не дает осадка.

При более высокой температуре замораживания и хранения в молоке после дефростации появляется осадок, увеличивающийся с повышением температуры, при которой замораживалось молоко.

При послойном способе замораживания молока при низкой температуре быстро образуются мелкие кристаллики льда не только из свободной, но и из коллоидной воды. При этом не происходит расслоения частиц молока и обезвоживания белков (мелкие кристаллики льда получаются в самих белковых частицах).

При температуре ниже  $-22^{\circ}\text{C}$  в молоке остается главным образом связанная вода, но она не влияет на свойства молока. Отсутствие в замороженном молоке свободной воды делает его прочным, способным сохраняться месяцами без изменения качества. При оттаивании такого молока происходит восстановление коллоидных свойств его и по физическим свойствам такое размороженное молоко мало отличается от нормального.

## НАГРЕВАНИЕ МОЛОКА

При нагревании молока изменяются как биологические, так и физико-химические свойства его. Изменения наблюдаются уже при нагревании молока до  $40-50^{\circ}\text{C}$ , когда в спокойном состоянии на поверхности вследствие испарения воды образуется тонкая пленка (пенка), состоящая из казеина, жира и других составных частей.

**Пастеризация.** Изменение свойств молока при пастеризации зависит от применяемых режимов и аппаратуры.

Длительная пастеризация — нагревание молока до  $63^{\circ}\text{C}$  с выдержкой при этой температуре в течение 30 мин — в наименьшей степени влияет на свойства молока. Белки молока при этой температуре изменяются незначительно (выделяется до 5% от общего количества альбумина), другие составные части также не претерпевают видимых изменений. Наблюдается только небольшое ухудшение отстаивания шариков жира.

Шарики жира в ненагретом молоке отстаиваются сравнительно быстро, потому что частично склеиваются в комочки, которые легко поднимаются. При нагревании

молока до 60°C слипание шариков увеличивается, при более высокой температуре происходит обратное явление — разъединение шариков жира, что влечет замедление отстаивания их.

Нагревание молока при 63°C в течение 30 мин ведет к удалению из него углекислого газа, что вызывает небольшое уменьшение кислотности молока (на 0,5—1°Т).

При температуре нагревания до 75°C начинается изменение (денатурация) альбумина, который при этом не осаждается, а переходит в форму, свертывающуюся от воздействия кислот, сернокислого магния и других осадителей казеина.

Продолжительное нагревание при 75°C или дальнейшее нагревание усиливает денатурацию альбумина, но свертывание его наступает только при подкислении молока.

В совершенно свежем молоке альбумин в хлопьях не выделяется. О степени денатурации альбумина при различной температуре и продолжительности нагревания можно судить по данным, приведенным в табл. 15.

Таблица 15

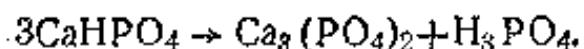
Продолжительность нагревания, мин	Количество денатурированного альбумина (в %) при температуре, °С						
	60	65	70	75	80	85	95
1	—	—	5	38	45	60	100
5	—	2	10	49	90	100	—
10	3	10	10	55	90	100	—
30	5	15	30	85	100	—	—
60	8	20	40	93	100	—	—

При нагревании молока до 85°C в течение 1 мин большая часть альбумина денатурируется, а при 95°C денатурируется весь альбумин. Основываясь на денатурации альбумина, можно определить степень нагревания молока. Для этого молочную сыворотку, полученную фильтрованием молока после выделения казеина уксусной кислотой, нагревают до кипения. Если молоко не было пастеризовано до 85°C, то при кипячении сыворотки выпадают альбумин и глобулин. Если пастеризация была проведена, то никакого осадка не образуется, так

как альбумин и глобулин в подкисленном молоке при пастеризации до 85°C (с некоторой выдержкой) уже выпали, поэтому в сыворотке их не было.

При нагревании до температуры выше 85°C, кроме альбумина, частично изменяется и казеин. Об этом можно судить по выделению сероводорода, который обнаруживается при открывании маслоизготовителя после сбивания вологодского масла из сливок, пастеризованных при температуре 93—95°C.

Солевой состав молока при пастеризации изменяется, растворимые фосфорнокислые и лимоннокислые известковые соли переходят в нерастворимые. Так, растворимые двухкальциевые фосфаты дают нерастворимые трехкальциевые фосфаты



Выпадение белков и нерастворимых фосфорнокислых солей при нагревании молока ведет к отложению на нагревающихся поверхностях пастеризаторов, вакуум-аппаратов плотного осадка (молочного камня), который необходимо удалять.

При пастеризации молока до 100°C молочный сахар, по-видимому, не изменяется. Однако при длительном кипячении молока начинается побурение его, что зависит от образования меланоидинов. Чем выше температура или продолжительность нагревания, тем больше образуется меланоидинов.

Пастеризация молока при температуре выше 80°C разрушает в нем ферменты.

На изменение витаминных свойств молока влияет тип оборудования, применяемый для пастеризации. При использовании открытых аппаратов с мешалками наблюдаются большие потери витаминов, особенно витамина С. В пастеризаторах закрытого типа (пластиначные) изменение количества витаминов значительно меньше.

Пастеризованное молоко медленнее сырого свертывается сычужным ферментом.

**Кипячение.** При кипячении молока происходят такие же изменения, как и при пастеризации, но более глубокие — возможно побурение молока, слияние жировых шариков в более крупные с выделением жира в виде капель на поверхности топленого молока. Укрупнение жировых шариков происходит в результате сильных

столкновений шариков в молоке при высокой температуре.

**Стерилизация.** При стерилизации наблюдается побурение молока (образование меланоидинов), молочный сахар частично разлагается, при этом образуются кислоты, которые повышают кислотность. При нагревании молока до 120°С кислотность его увеличивается на 2°Т.

Разложение белковых веществ при стерилизации усиливается, частички казеината кальция становятся неустойчивыми и могут коагулировать. Жировые шарики отстаиваются крайне медленно. Так, даже в течение 3 ч на поверхности стерилизованного молока не наблюдается образования сливок. После 6 ч отстаивания в слое сливок собирается не более 0,1 всего жира. Если стерилизованное молоко оставить на 24 ч, то хотя на поверхности молока и отстаиваются сливки в самом молоке остается еще значительное количество жира.

После 15 мин нагревания до 120°С молоко не свертывается сычужным ферментом. Витамины молока при стерилизации частично разрушаются, следовательно, питательная ценность его несколько снижается.

### КОНСЕРВИРОВАНИЕ МОЛОКА

В Советском Союзе молоко, предназначенное для пищевых целей, не разрешается консервировать химическими веществами. Консервируют только пробы молока, подлежащие анализу.

Универсального консервирующего вещества для молока не существует. Консервирующие вещества вступают в реакцию с составными частями молока. Только зная изменения его при консервировании, можно правильно выбрать и дозировать вещества, которые необходимо применить в том или ином случае для консервирования.

Под действием консервирующих веществ микроорганизмы, находящиеся в молоке, либо прекращают развиваться, либо вымирают. Развитие микроорганизмов можно приостановить, переведя их в состояние анабиоза (ослабление жизнедеятельности) или создав неблагоприятные для размножения условия среды. Консервирующее вещество вступает в реакцию или с веществом организма микробов, или с окружающей его средой. При

введении большого количества сахара размножение микроорганизмов прекращается в результате повышения осмотического давления среды.

Некоторые консервирующие вещества, губительно действуя на микроорганизмы, не влияют или мало влияют на ферменты, находящиеся в молоке. Под действием этих ферментов молоко даже при отсутствии микроорганизмов с течением времени изменяется (например, происходит свертывание и гидролиз белка).

При прибавлении в молоко формалина или двухромовокалиевой соли кислотность его повышается в зависимости от количества консервирующего вещества.

Кислотность молока от действия формалина изменяется вследствие того, что аминная группа белков реагирует с альдегидной группой формалина, белок теряет аминные (щелочные) группы, в результате повышаются кислые свойства его.

Минимальные количества консервирующих веществ, необходимые для сохранения проб молока для анализа в течение месяца, зависят от состава молока, степени кислотности, количества микрофлоры, свежести молока и условий. Для свежего молока, хранящегося при низкой температуре, требуется меньше консервирующих веществ, чем для долго хранившегося. В жаркое время, когда обычно поступает молоко повышенной кислотности, нужно добавлять больше консервирующих веществ, чем зимой.

Молоко повышенной кислотности консервировать двухромовокислой солью нельзя, так как молочная кислота восстанавливает ее, поэтому консервирующая способность снижается и пробы скисают.

### ЦЕНТРИФУГИРОВАНИЕ И ПЕРЕКАЧИВАНИЕ МОЛОКА

При очистке молока от механических примесей на центрифугах и перекачивании его насосами образуется пена, количество которой зависит от свойств и температуры молока, конструкции аппаратов.

Пену образуют белковые вещества, которые создают ее стенки. Пена цельного молока крупнопузырчатая, обезжиренного — мелкопузырчатая и более упругая. Как правило, при обработке обезжиренного молока образуется более устойчивая пена, чем при обработке

цельного. Это объясняется тем, что жировые шарики цельного молока способствуют быстрому разрушению пены.

Жировые шарики молока после подогревателя и центрифуги изменяются по величине: количество самых крупных шариков уменьшается. Опытные данные по изменению распределения жировых шариков в молоке после пастеризации и центрифугирования приведены в табл. 16.

Таблица 16

Диаметр жировых шариков, мк	Распределение 100 жировых шариков в молоке, %		
	в сыром	после пастери- зации до 65°C	после центри- фугирования
До 2 . . . . .	2,4	3,6	2,3
2—3 . . . . .	4,3	6,9	9,5
3—6 . . . . .	57,2	72,7	65,5
Более 6 . . . . .	36,1	16,8	22,7

Жировые шарики дробятся при перекачивании молока насосами, причем главным образом диаметром более 6 мк. Насосы разных систем различно влияют на шарики жира. При работе некоторых насосов жировые шарики сбиваются в комочки. Под действием центробежной силы в молоке, проходящем через насосы, вероятно, изменяется коллоидное состояние белковых веществ, так как при образовании пены жидкость обогащается воздухом и, следовательно, изменяется коллоидная система молока.

## ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ

### Определение степени нагревания молока

**Реакция с парафенилендиаминхлоргидратом.** По этой реакции можно определить полностью ли пастеризовано молоко.

Сущность метода состоит в том, что находящаяся в сыром молоке пероксидаза при прибавлении

перекиси водорода расщепляет его, выделяя атомарный кислород, который окисляет парафенилендиамин, давая соединения, окрашенные в синий цвет.

Приборы и посуда: бюкс на 10 г; пробирки с метками на 5 мл; пипетки на 2 и 5 мл; пипетки на 5 и 10 мл (градуированные на 0,1 мл); мерные колбы на 250 и 500 мл; 2 конические колбы емкостью 250 мл; мерный цилиндр на 50 мл; титровальный прибор с бюреткой; 2 склянки темного стекла на 100—200 мл; водяная баня; термометр на 100°C.

Реактивы: 2%-ный водный раствор парафенилендиаминахлоргидрата<sup>1</sup>; буферная смесь (97 г двузамещенного фосфорнокислого натрия и 0,65 г лимонной кислоты растворяют водой в мерной колбе на 500 мл, доводят до метки водой и перемешивают); серная кислота; 0,1 н. раствор марганцовокислого калия; 0,5%-ный раствор перекиси водорода.

Раствор перекиси быстро разлагается и поэтому его приготовляют в небольших количествах и хранят в темной склянке. Приготовляют 0,5%-ный раствор перекиси водорода из концентрированного раствора, разбавляя прокипяченной и охлажденной водой.

Содержание перекиси водорода в концентрированном растворе устанавливают титрованием 0,1 н. раствором  $\text{KMnO}_4$ . 3—4 г концентрированной перекиси водорода разбавляют водой в мерной колбе на 250 мл и к 10 мл полученного раствора добавляют 50 мл воды, 10 мл разбавленной серной кислоты (1 : 4). Затем титруют 0,1 н. раствором марганцовокислого калия до розового окрашивания, не исчезающего в течение 1 мин. Параллельно проводят контрольный опыт с теми же реагентами, но без перекиси водорода.

Процентное содержание ( $x$ ) перекиси водорода вычисливают по формуле

$$x = \frac{(v - v_1) \cdot 0,0017 \cdot 25 \cdot 100}{a},$$

где  $v$  — количество 0,1 н. раствора  $\text{KMnO}_4$ , пошедшего на титрование раствора перекиси водорода, мл;

<sup>1</sup> Раствор нестойкий, сохраняется в склянке темного стекла, плотно закрытой пробкой.

$v_1$  — количество 0,1 н. раствора  $\text{KMnO}_4$ , пошедшего на титрование контрольного раствора, мл;  
 0,0017 — количество перекиси водорода, соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора  $\text{KMnO}_4$ , г;  
 $a$  — навеска концентрированной перекиси водорода, г.

Методика определения следующая. В пробирки отмеривают 5 мл молока, прибавляют 2,5 мл буферной смеси, перемешивают стеклянной палочкой и помещают в водяную баню с температурой воды  $35^\circ\text{C}$ , где выдерживают 3—5 мин. Затем прибавляют 6 капель 0,5%-ного раствора перекиси водорода и 3 капли раствора парафенилендиаминахлоргидрата, перемешивая содержимое пробирок вращательным движением после добавления каждого реагента. Пробирки ставят в водяную баню при  $35^\circ\text{C}$  и наблюдают за окраской жидкости.

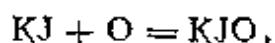
Сыре молоко окрашивается в темно-голубой цвет тотчас после прибавления раствора парафенилендиаминахлоргидрата. Молоко, пастеризованное при  $85^\circ\text{C}$  без выдержки или при  $80^\circ\text{C}$  с выдержкой 30 сек либо при  $75^\circ\text{C}$  с выдержкой 10 мин, не изменяет своей окраски.

**Реакция с йодкалиевым крахмалом.** Йодкалиевый крахмал сохраняется непродолжительное время (не больше 10 дней) и при изменении окрашивается в синий цвет, поэтому непригоден для опыта. Для проверки годности реактив добавляют в кипяченое и охлажденное молоко. Появление в течение одной минуты синего окрашивания указывает на необходимость замены реактива.

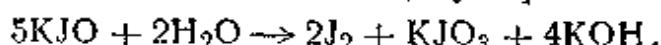
Сущность метода заключается в следующем. Пероксидаза сырого молока разлагает перекись водорода



Йодистый калий, окисляясь, образует йодноватистый калий



который в молоке выделяет молекулярный йод.



При взаимодействии молекулярного йода с крахмалом в молоке появляется синее окрашивание.

**Аппаратура и посуда:** технические весы; пробирки; штатив для пробирок; пипетка на 5 мл; 2 конические колбы емкостью 150—200 мл; колба емкостью 25—50 мл; железный штатив с кольцом и асбестовой сеткой для кипячения.

**Реактивы:** 0,5%-ный раствор перекиси водорода; йодкалиевый крахмал (3 г картофельного крахмала смешивают в колбе емкостью 200 мл с небольшим количеством воды до образования однородной массы. В нее при непрерывном помешивании прибавляют небольшими порциями 100 мл кипящей воды и дают прокипеть. Когда раствор остывает, прибавляют к нему 3 г йодистого калия, растворенного в воде. Колбу закрывают пробкой и хранят реактив в темном прохладном месте не более 10 дней).

**Методика определения** следующая. К 5 мл молока в пробирке прибавляют 5 капель йодкалиевого крахмала, 5 капель 0,5%-ного раствора перекиси водорода и все перемешивают.

Сыре молоко быстро принимает темно-голубую окраску. Молоко, нагретое выше 85°C при 75°C не менее 10 мин, окраску не изменяет.

**Определение фосфатазы.** Фосфатазная проба — наиболее чувствительная на степень пастеризации молока.

Сущность метода определения фосфатазы заключается в том, что она вызывает гидролиз сложных эфиров фосфорной кислоты и органических соединений, которые после реакции дают вещества, изменяющие свою окраску. Хорошим реагентом для определения фосфатазы является фенолфталеинфосфат натрия (сложный эфир фенолфталеина и натрийфосфата) в буферном растворе (рН 9,8). При добавлении его цвет молока не изменяется. В присутствии фосфатазы происходит омыление сложного эфира и выделение фенолфталеина и натрийфосфата. Так как реакция протекает в щелочном растворе, то образовавшийся фенолфталеин окрашивает молоко в розовый цвет. По времени появления розового окрашивания судят о количестве фосфатазы и ее активности.

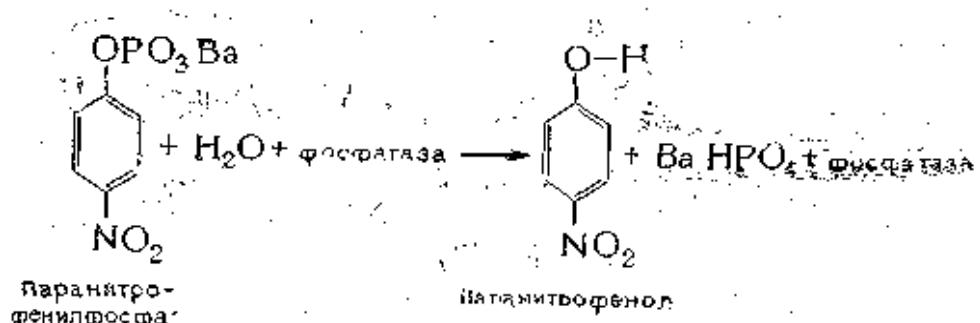
Более отчетливо получается реакция на фосфатазу, если вместо фенолфталеинфосфата взять раствор паранитрофенилфосфата бария в растворе соляной кислоты.

При наличии фосфатазы уже через 3—5 мин появляется желтая окраска от паранитрофенола. Реакция па-

ранитрофенилfosфатом заканчивается значительно быстрее и является более чувствительной, чем реакция с фенолфталеинfosфатом.

Приборы и посуда: технические весы; бюкс на 5—10 г; пробирки с нанесенными метками на 2 мл; пипетки на 1 и 2 мл; мерная колба на 100 мл; склянка темного стекла на 100 мл; водяная баня.

Реактивы: аммиачная буферная смесь рН 9,8 (смешивают 80 мл 1,0 н. раствора аммиака и 20 мл 1,0 н. раствора хлористого аммония); порошкообразный фенол-фталеинфосфат натрия (отвешивают 0,1 г порошка в мерную колбу на 100 мл и, доливая аммиачной буферной смесью до метки, перемешивают<sup>1</sup>, переливают в



склянку темного стекла и плотно закрывают пробкой); хлороформ; 0,8%-ный раствор паранитрофенилfosфат бария в 0,001 н. растворе соляной кислоты (раствор получается желтой окраски, его промывают 1—2 раза серным эфиром до получения совершенно бесцветного раствора).

Методика определения для каждого реагента имеет свои особенности.

*Применение фенолфталеинфосфата натрия.* 2 мл молока отмеривают в пробирку, прибавляют 2 мл раствора фенолфталеинфосфата натрия, закрывают пробирку резиновой пробкой и взбалтывают. Затем пробирку помещают в водянную баню с температурой воды 40—45°C и определяют окраску молока через 10 мин и через 1 ч.

<sup>1</sup> Раствор, окрашенный в слабо-розовый цвет, для определения фосфатазы непригоден.

При разрушении фосфатазы нагреванием (при 63°C в течение 30 мин и при 72°C в течение 20 сек) окраска молока не изменяется.

Если фосфатаза не разрушена при нагревании, то появляется розовое окрашивание разных тонов. Если фосфатаза ослаблена или концентрация ее мала, окраска может появиться позже чем через 1 ч, поэтому в спорных случаях в пробирку прибавляют по 3 капли хлороформа (для консервирования молока) и оставляют на 24 ч при температуре 16—20°C.

*Применение паранитрофенилфосфата бария.* В 2 мл молока или сливок в пробирке прибавляют 1 мл раствора паранитрофенилфосфата бария и 0,5 мл аммиачной буферной смеси, перемешивают и наблюдают за появлением желтой окраски. При очень незначительном количестве фосфатазы окраска появляется в течение 3 ч.

**Проба на альбумин.** По этой пробе устанавливают, достаточной ли была температура нагревания молока.

Сущность метода состоит в том, что альбумин молока при температуре выше 80°C полностью свертывается и при кипячении сыворотка, полученная из такого молока, не мутнеет.

**Посуда и приспособления:** 2 конические колбы на 100 мл; 2 стеклянные воронки диаметром 6—7 см; железный штатив с кольцом и асbestosвой сеткой; пипетки на 5 и 20 мл; пипетка на 5 мл с делениями на 0,1 мл; бумажные фильтры.

**Реактив:** 0,6%-ный раствор уксусной кислоты.

**Методика определения** следующая. В колбу отмеривают пипеткой 5 мл молока и 20 мл воды, подогревают до температуры не выше 50°C и прибавляют, помешивая, 3 мл 0,6%-ного раствора уксусной кислоты. Казеин выпадает в виде мелких хлопьев. Жидкость фильтруют. Если сыворотка мутная, то ее пропускают через тот же фильтр до полной прозрачности фильтрата.

Прозрачный профильтрованный раствор кипятят. Если молоко было нагрето до температуры ниже 80°C, то сыворотка мутнеет от свертывания оставшегося в сыворотке альбумина. Если молоко было нагрето до 80°C и выше, то альбумин свертывается и остается вместе с казеином на фильтре, а сыворотка при кипячении не мутнеет.

## Определение загрязненности молока механическими примесями

Аппаратура: прибор для определения механических примесей молока, состоящий из бутылки без дна, горлышко которой закрывается металлической сеткой

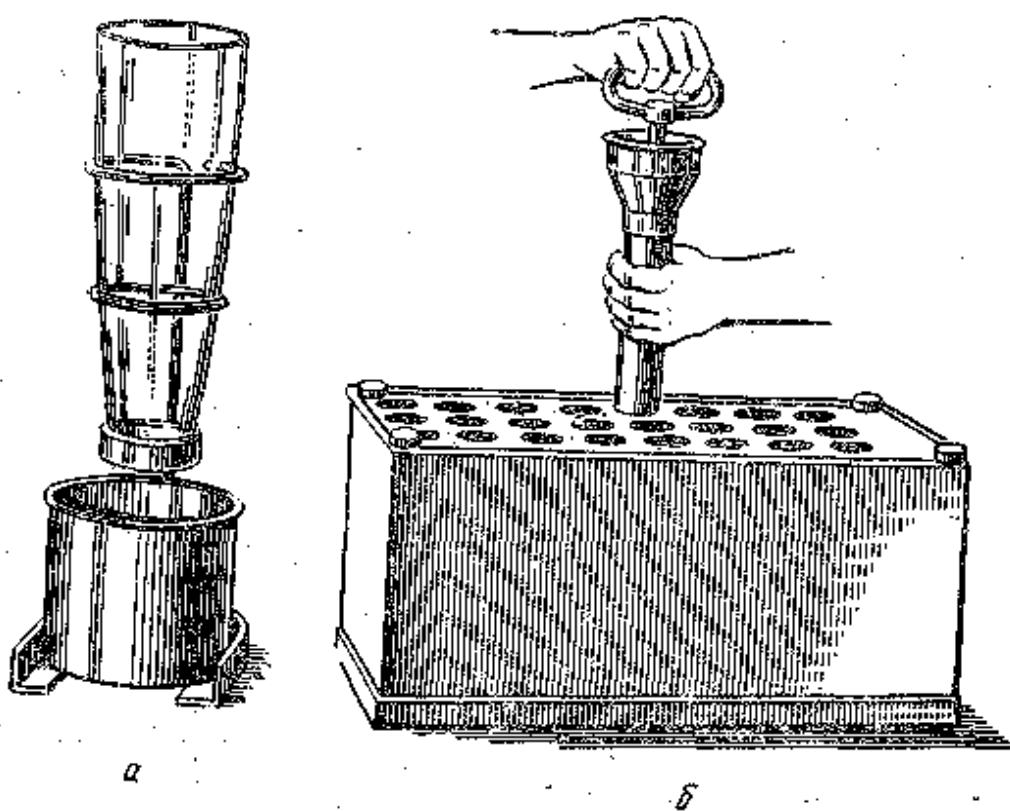


Рис. 25. Прибор для определения механических примесей в молоке.

диаметром 27—28 мм с герметическим затвором (рис. 25, а), или прибор для массовых определений (рис. 25, б); ватные кружочки.

Методика определения состоит в следующем. На металлическую сетку накладывают ватный кружок и зажимают затвором на горлышке бутылки. Бутылку вставляют горлышком вниз в штатив и через ватный фильтр пропускают 0,5 л хорошо перемешанного исследуемого молока. После этого затвор разнимают, ватный фильтр вынимают и сравнивают с эталоном для определения степени загрязнения молока механическими примесями.

По степени загрязненности молоко делят на 3 группы:

I группа — на фильтре отсутствуют частицы механических примесей;

II группа — на фильтре имеются отдельные частицы механических примесей;

III группа — на фильтре заметный осадок мелких или крупных частиц механических примесей (волоски, частицы сена, песка и пр.).

## Глава V. БИОХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ВЫРАБОТКЕ ЦЕЛЬНОМОЛОЧНЫХ ПРОДУКТОВ

### ПРОЦЕССЫ, ПРОТЕКАЮЩИЕ ПРИ ВЫРАБОТКЕ ПИТЬЕВОГО МОЛОКА

Протекающие при выработке питьевого молока процессы те же, что при обработке молока — сырья.

### ПРОЦЕССЫ, ПРОТЕКАЮЩИЕ ПРИ ВЫРАБОТКЕ СЛИВОК

Основной физико-химический процесс в производстве сливок — сепарирование молока, при котором оно разделяется на жирную (сливки) и обезжиренную части.

Примерное распределение жировых шариков по величине в молоке (цельном и обезжиренном) и сливках представлено в табл. 17.

Обезжиренная часть сливок называется плазмой. Содержание ее можно вычислить по формуле

$$P_{\text{сл}} = 100 - \mathcal{K}_{\text{сл}},$$

где  $P_{\text{сл}}$  — плазма сливок, %;

$\mathcal{K}_{\text{сл}}$  — жирность сливок, %.

С увеличением содержания жира в сливках количество белковых веществ по отношению к водной части

Таблица 17

Диаметр жировых шариков, мм	Распределение жировых шариков по величине на 100 шариков, %		
	целое молоко	обезжиренное молоко	сливки
0—1	16,9	41,8	12,3
1,1—2	24,3	47,8	24,5
2,1—3	28,4	59,2	22,5
3,1—4	14,8	0,9	17,6
4,1—5	9,1	0,2	9,6
5,1—6	4,5	0,1	6,5
6,1—10	2,0	—	5,4
10,1—20	—	—	1,4
Итого . . . . .	100	100	100

плазмы сливок повышается за счет белковых веществ жировых шариков.

Вязкость сливок — величина непостоянная; она зависит от внутреннего трения молекул и физического состояния шариков жира. Сливки одной жирности, но с жидким и затвердевшим жиром, могут иметь различную вязкость. Таким образом, вязкость сливок не всегда соответствует их жирности.

Кислотность свежих сливок изменяется в зависимости от количества плазмы в них, которое в свою очередь связано с содержанием жира в сливках. Жир сам по себе почти не влияет на кислотность, поэтому о кислотности сливок судят обычно по кислотности плазмы. Непосредственно плазму не выделяют, а, определив кислотность сливок, рассчитывают кислотность плазмы по формуле

$$K_{\text{пл}} = \frac{K_{\text{сл}} \cdot 100}{100 - \dot{\chi}_{\text{сл}}}.$$

где  $K_{\text{пл}}$  — кислотность плазмы, °Т;

$K_{\text{сл}}$  — кислотность сливок, °Т;

$\dot{\chi}_{\text{сл}}$  — содержание жира в сливках, %.

Сливки используются в производстве масла, поэтому их физические свойства, влияющие на качество масла, рассматриваются в главе VII.

Полученное при сепарировании обезжиренное молоко по химическому составу отличается от цельного главным образом содержанием жира. В обезжиренном молоке несколько уменьшено содержание лецитина, так как он переходит в сливки из оболочек жировых шариков. Обезжиренное молоко содержит в среднем 9,2% сухих веществ, в том числе 0,05 жира; 3,45 белков; 4,9 молочного сахара; 0,72 золы и 0,08% прочих веществ.

Физическое состояние обезжиренного молока отличается от состояния цельного незначительно. Вследствие выделения жировых шариков плотность его повышается до 1,034, вязкость понижается до 1,7 спэ. При сепарировании в сливки в первую очередь отходят более крупные жировые шарики, поэтому оставшийся жир состоит в основном из мелких шариков — около 90% шариков диаметром до 2 мк. Шарики крупнее 5 мк, как правило, не встречаются.

## ПРОЦЕССЫ, ПРОТЕКАЮЩИЕ ПРИ ВЫРАБОТКЕ МОРОЖЕНОГО

Среди молочных продуктов мороженое занимает особое место по разнообразию входящих в него продуктов. При производстве мороженого используют цельное и обезжиренное молоко, сливки в сгущенном и сухом виде, масло, сахар, стабилизаторы, различные вкусовые и ароматические наполнители — кофе, какао, фрукты и др. Кроме высокой калорийности, питательной ценности мороженое обладает и диетическими свойствами и по назначению врачей применяются при ряде заболеваний.

По составу основных частей мороженое подразделяется на молочное, сливочное, пломбир, мороженое с различными наполнителями и фруктовое (из соков, обычно без молока). Из физико-химических процессов производства мороженого наиболее важными являются следующие: составление смеси, пастеризация ее, гомогенизация, охлаждение, созревание, взбивание мороженого, закалка и изменения его при хранении.

**Составление, пастеризация и гомогенизация смеси.** Смесь для замораживания (по П. Ребиндеру) представляет жидкую дисперсную систему, имеющую определенную структуру. Составляют смесь по рецептуре, смешивая все составные части в специальных аппаратах или ваннах. Жидкую смесь пастеризуют при температуре

✓

75—85°C с выдержкой 5—20 мин, что вызывается содержанием жира и белков в смеси, которые оказывают защитное действие на микрофлору, подлежащую уничтожению. От температуры пастеризации зависит вязкость смеси.

Составные части мороженого должны быть тонко раздроблены (диспергированы), чтобы оно имело нежную консистенцию. Для этого смесь гомогенизируют. При гомогенизации уменьшается величина жировых шариков (они не отстаивают).

Наилучшее качество мороженого получается гомонизацией смесей при 85°C и 125 ат для молочного мороженого, 175 ат — сливочного и 200 ат — пломбира. При недостаточном давлении гомогенизатора получается мороженое с рыхлой, снежной структурой, неоднородной консистенцией. При повышенном давлении гомогенизации в смеси возрастает лучкование и комкование жира, что повышает вязкость и мороженое приобретает излишнюю плотность (Г. Савельева).

При гомогенизации изменяется физическое состояние белковых веществ — частицы казеина агрегируют, увеличиваясь в размерах (наблюдалось Хостеттлером в электронном микроскопе), вязкость смеси повышается, что способствует лучшей взбиваемости и получению мороженого хорошей консистенции.

**Охлаждение и созревание смеси.** После гомогенизации жир в жировых шариках находится в жидким состоянии, поэтому смесь охлаждают приблизительно до 2—4°C, чтобы перевести большую часть жира в твердое состояние.

Охлажденная смесь созревает в течение 4—20 ч при температуре охлаждения. Созревание необходимо для последующего улучшения взбиваемости смеси, консистенции и структуры готового мороженого. При созревании смесь сильно загустевает, что объясняется набуханием молочных белков и особенно стабилизаторов, вследствие чего количество свободной воды в смеси уменьшается.

Продолжительность выдержки смеси при созревании зависит от способности стабилизаторов к набуханию (гидрофильтости). Стабилизаторы формируют структурно-механические свойства смесей и это обуславливает величину вязкости, взбитости, скоростью замораживания,

таяния и т. д. Каждый стабилизатор имеет свои показатели гидрофильности, способности желатинировать смеси.

В качестве стабилизаторов в настоящее время используют метилцеллюлозу, агароид, альгинат натрия, модифицированный желирующий картофельный крахмал, желатин.

Вязкость смесей со всеми стабилизаторами увеличивается с повышением концентрации стабилизатора, а поверхностное натяжение — уменьшается. Агароид дает наибольшую вязкость смеси. С повышением концентрации наиболее резко поднимается вязкость смесей с желатином.

Наибольшей влагоудерживающей способностью обладает агароид. Наибольшую прочность структуры в смесях (по показателю предельного напряжения сдвига<sup>1</sup> смеси) имеет пломбирная смесь с агароидом, наименьшую — с метилцеллюлозой. Прочность структур одного вида смесей с различными стабилизаторами, по-видимому, объясняется различной желирующей способностью их (Л. Бодуленко).

При созревании вещества смеси адсорбируют на поверхности жировых шариков. Вначале адсорбция протекает быстро, затем замедляется и заканчивается лишь к концу созревания. Смеси мороженого, в которые не введен желатин, продолжительному созреванию не подвергаются.

**Замораживание смеси.** Смесь замораживают во фризерах или мороженицах. Во фризерах она не только замораживается, но и насыщается воздухом. Физико-химические процессы, протекающие при замораживании смеси, обусловливают структуру мороженого, следовательно, в значительной степени его качество.

При замораживании выделяются кристаллы льда, количество их и условия сростания зависят от фризерования, взбитости, скорости замораживания. В процессе фризерования количество вымороженной воды увеличивается, следовательно, в незамерзшей части раствора остающиеся составные части концентрируются, в результате чего температура замерзания смеси снижается.

<sup>1</sup> Предельное напряжение сдвига — это критическое напряжение, при котором наступает разрыв сплошности структуры, определяется на приборах пластометрах.

В процессе замораживания смеси не только образуются кристаллы льда, но и частично кристаллизуется сахара. Большая часть ее остается в растворе в пересыщенном состоянии, из которого она не выкристаллизовывается. Замораживание способствует разрушению жировой эмульсии и коллоидного состояния смеси.

Чтобы структура мороженого была нежной, образующиеся кристаллы льда должны быть по возможности мельче. Большая вязкость смеси для мороженого препятствует образованию крупных кристаллов льда, особенно при ее перемешивании. В месте образования кристалла температура повышается вследствие выделения скрытой теплоты плавления.

При плохом перемешивании кристаллизация происходит медленно и в результате образуются крупные кристаллы льда. Низкая температура замораживания способствует быстрой кристаллизации, сопровождающейся образованием мелких кристаллов и нежной структуры мороженого.

Во фризерах периодического действия смесь замораживают до  $-3,5 \div -4^{\circ}\text{C}$ , во фризерах непрерывного действия до  $-6^{\circ}\text{C}$ . При таком замораживании от 30 до 50% всей находящейся в смеси воды переходит в лед.

Во время замораживания смесь во фризерах взбивают специальными мешалками. Способность взбиваться неодинакова у различных смесей мороженого. Скорость взбивания зависит от взбивающего механизма, вязкости замерзающей смеси и от степени удерживания в смеси введенного воздуха. Взбитость будет максимальной при одинаковых количествах вводимого в смесь и выходящего из нее воздуха.

Вводимый в смесь воздух образует ячейки, причем большие пузырьки воздуха не удерживаются и выходят наружу, а мелкие, отличающиеся большей устойчивостью, остаются в смеси. Способность к взбиваемости и удерживанию воздуха в смеси зависит от прочности перегородок между воздушными ячейками.

Прочность перегородок определяется поверхностным натяжением, а также силой сцепления. Когда количество воздуха в смеси увеличивается, стенки ячеек постепенно становятся тоньше, в результате чего сцепление между стенками уменьшается. При сбивании с увеличением количества воздуха и числа ячеек в смеси последние при-

лижаются одна к другой, столкновения между ними учащаются, что ведет к разрыву их и освобождению воздуха. Наконец наступает насыщение смеси воздухом и дальнейшее введение его становится невозможным.

Средний диаметр ячейки в мороженом хорошего качества должен быть 60—80 мк. При этих условиях толщина перегородок составляет 12—25 мк. В хорошо взбитых образцах они относительно тоньше.

Наличие в смеси желатина и повышенного количества сухого остатка молока обусловливает лучшую взбиваемость. Жир ухудшает взбиваемость, так как ослабляет внутреннее сцепление смеси; чем крупнее жировые шарики, тем сильнее влияние жира. Практически в смеси для мороженого колебания в содержании жира и сухого остатка молока в тех пределах, в которых они обычно наблюдаются, не оказывают большого влияния на взбиваемость.

Наилучшая взбиваемость смеси наблюдается при содержании в ней 12—13% сахара, 12—14% жира. Повышение количества этих веществ сопровождается уменьшением взбитости. Степень взбитости мороженого влияет на прочность структуры — снижение взбитости от 70 до 30% резко увеличивает предельное напряжение сдвига.

**Закалка мороженого.** Замороженную смесь вынимают из фризера, выкладывают в специальные гильзы, формы или какую-либо тару и переносят в специальные холодильные камеры для закалки при температуре  $-18 \div -30^{\circ}\text{C}$ . В процессе закалки замораживается оставшаяся вода в мелкие кристаллы. Это придает мороженому надлежащую плотность. Вместе с тем оно получает большой запас холода для медленного таяния.

Прочность структуры мороженого зависит от содержания воды и жира. В молочном мороженом на 1% жира приходится около 5% воды, в пломбире — 2,5%, поэтому прочность структуры молочного почти в 1,5 раза выше пломбира.

При более низкой закалке ( $-30^{\circ}\text{C}$ ) мороженое сильнее противодействует таянию, чем после  $-18^{\circ}\text{C}$ . Повышенная концентрация мелких жировых шариков задерживает таяние мороженого.

**Пороки мороженого.** При соприкосновении смеси для мороженого с оборудованием (с коррозированным же-

зом или медью) в ней растворяются металлы и у мороженого появляется металлический привкус.

Растворенные железо или медь способствуют окислению молочного жира, что вызывает появление в мороженом салистого, олеистого, а иногда и рыбного привкуса.

Вследствие окисления жира мороженое, особенно фруктовое, иногда приобретает затхлый вкус. Это объясняется высокой кислотностью фруктового мороженого, которая усиливает привкус окисленных жиров. Содержание 0,00013% меди в мороженом при хранении его вызывает появление такого затхлого привкуса.

Грубая структура мороженого обусловлена наличием в нем крупных кристаллов льда. При такой структуре увеличены воздушные ячейки и утолщены перегородки между ячейками.

Снежная или хлопьевидная структура появляется, если в мороженом содержится большое количество воздуха в виде крупных воздушных ячеек, которые образуются при недостатке в смеси сухих веществ. Когда мороженое выгружают из фризера, замерзшие перегородки ячеек разрушаются и мороженое приобретает хлопьевидную структуру.

Песчанистость в мороженом появляется при кристаллизации лактозы. Кристаллы молочного сахара тверды и не сразу растворяются во рту. Кристаллизация молочного сахара происходит в результате избыточного содержания его в смеси (вследствие малой растворимости).

Крошливость, наблюдаемая в сливочном мороженом, связана с пониженной степенью гидратации белков (насыщенностью водой), что обусловлено повышенной кислотностью или высоким содержанием кальциевых солей. Вообще этот порок вызывается рядом причин: слишком высокой взбитостью мороженого, крупными воздушными ячейками, низким содержанием желатина.

Плотная консистенция получается у плохо взбитого мороженого, особенно в случае высокого содержания сухих веществ. Такая консистенция часто наблюдается в мороженом, приготовленном не во фризерах, а в мороженицах.

Тягучая, упругая, тестообразная консистенция мороженого наблюдается при высокой концентрации желатина, образующего плотный гель. Обычно при такой консистенции мороженое тает медленно.

## ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ

### Определение кислотности

**Мороженое.** Кислотность неокрашенного мороженого определяют так же, как кислотность молока, отвешивая 5 г мороженого и добавляя 30 мл воды.

Приборы и посуда: 2 конические колбы емкостью 100—150 мл; пипетка на 5 мл; мерный цилиндр на 100 мл; титровальный прибор; капельница для раствора фенолфталеина.

Реактивы: 0,1 н. раствор едкого натра; 1%-ный раствор фенолфталеина.

Методика определения кислотности окрашенного мороженого следующая. В коническую колбу пипеткой отмеряют 5 мл жидкого мороженого (нагретого до 20°C), прибавляют 80 мл воды и 3 капли фенолфталеина. Все перемешивают и титруют 0,1 н. раствором едкого натра до появления розового окрашивания, не исчезающего в течение 1 мин.

Конец титрования устанавливают при сравнении с контрольной пробой, которая находится рядом с титруемой. Контрольная проба — 5 мл того же жидкого мороженого, разбавленного 80 мл воды. Пробу, так же как и титруемую, выливают в коническую колбу.

Количество миллилитров щелочи, пошедшей на титрование, умножают на 20 и определяют кислотность в градусах Тернера.

**Сливки.** Чтобы сливки выдержали пастеризацию, кислотность плазмы должна быть не более 30°Т.

Приборы и посуда: коническая колба емкостью 100—200 мл; пипетки на 10 и 20 мл; титровальный прибор; капельница с раствором фенолфталеина.

Реактивы: 0,1 н. раствор едкого натра; 1%-ный раствор фенолфталеина.

Методика определения следующая. В коническую колбу емкостью 150—200 мл отмеривают 20 мл воды и пипеткой 10 мл хорошо перемешанной пробы сливок. Удалив фильтровальной бумагой остатки сливок с наружной стороны опускают пипетку в колбу с водой. Дав сливкам стечь из пипетки, ополаскивают ее этой смесью 3—4 раза, каждый раз втягивая жидкость до метки на пипетке, и давая после этого жидкости полно-

стью стекать, смывая таким образом со стенок остатки сливок, затем перемешав еще раз сливки титруют как молоко и устанавливают кислотность в градусах Тернера. Расхождение между двумя последовательно проведенными определениями не должно быть более 1°Т.

В качестве эталона служит колба с 20 мл воды и 10 мл сливок, подготовленных как эталон для молока при жирности сливок до 20% с одним мл, а при жирности выше 20% — с двумя мл 2,5%-ного раствора сернокислого кобальта.

При одной и той же титруемой кислотности сливок кислотность водной части, плазмы будет больше в более жирных сливках. Кислотность плазмы сливок вычисляют по формуле

$$K_{\text{пл}} = \frac{K_{\text{сл}} \cdot 100}{100 - Ж_{\text{сл}}} ,$$

где  $K_{\text{пл}}$  — кислотность плазмы, °Т;

$K_{\text{сл}}$  — кислотность сливок, °Т;

$Ж_{\text{сл}}$  — содержание жира в сливках, %.

Пример. Сливки жирностью 20 и 40% имеют титруемую кислотность 17°Т. Кислотность плазмы 20%-ной жирности составит

$$K_{\text{пл}} = \frac{17 \cdot 100}{100 - 20} = 21,2^{\circ}\text{T.}$$

Кислотность плазмы 40%-ных сливок составит

$$K_{\text{пл}} = \frac{17 \cdot 100}{100 - 40} = 28,3^{\circ}\text{T.}$$

### Определение содержания жира

**Сливки.** Содержание жира в сливках определяют в жиромерах для молока и для сливок.

**Аппаратура:** жиромеры для сливок и для молока; пипетки на 5 и 10,77 мл; пипетка автоматическая на 1 и 10 мл; технические весы или специальные весы с металлическими штативами для жиромеров (рис. 26); центрифуга; баня водяная для жиромеров; штатив для жиромеров; при жирности сливок выше 40% применяют мерный цилиндр емкостью 10 мл с делениями на 0,5 мл; 2 химических стакана с носиком на 100—150 мл.

Реактивы: серная кислота плотностью  $1,815 \pm 0,005$ ; изоамиловый спирт.

Методика определения следующая. Пробу сливок в колбочке с пробкой для лучшего смешивания нагревают в водяной бане до температуры  $35-40^{\circ}\text{C}$ . После перемешивания сливки осторожным переливанием из одной колбочки в другую, не встряхивая, охлаждают при помешивании до  $20^{\circ}\text{C}$ . Затем немедленно отвешивают сливки в жиромер.

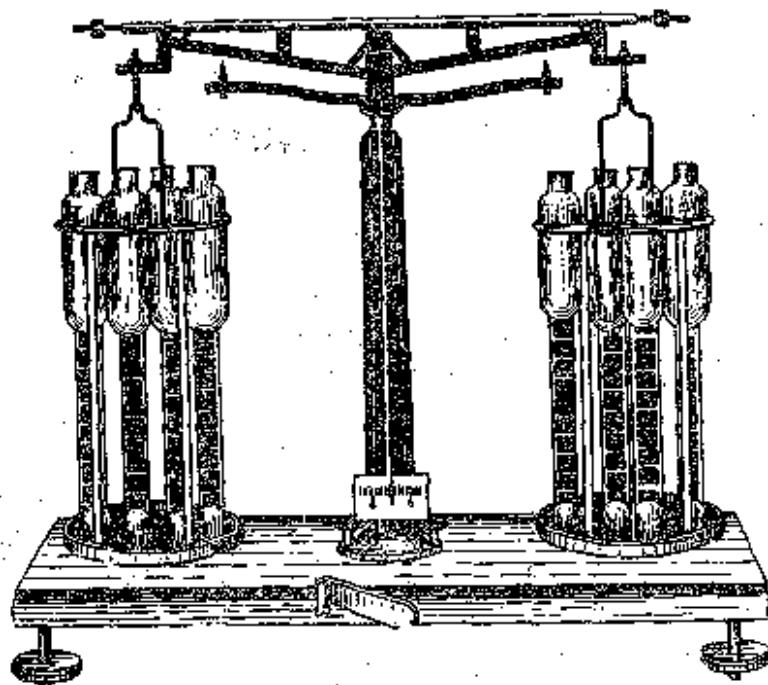


Рис. 26. Весы со штативом для жиромеров.

*В жиромерах для сливок.* Два сухих жиромера для сливок (рис. 27) подвешивают на тонкой проволоке на крючок правого и левого плеча коромысла весов и уравновешивают их. На правую чашку весов кладут гирю в 5 г, а в жиромер на левом плече коромысла отвешивают сливки (вливая их через пипетку) до приведения весов в равновесие. Затем, сняв гирю в 5 г, отвешивают сливки во второй жиромер, надетый на крючок правого плеча коромысла.

Жиромеры со сливками ставят в штативы. В каждый жиромер приливают 5 мл воды, 10 мл серной кислоты (из автомата) и 1 мл изоамилового спирта. Жиромеры закрывают пробкой, взбалтывают до полного растворения белков и ставят пробками вниз на 5 мин в водяную

баню при  $65 \pm 2^{\circ}\text{C}$ . Затем их вынимают из воды, помешают в центрифугу пробками к периферии.

Центрифугу вращают со скоростью 1000 об/мин. Через 5 мин жиромеры вынимают из центрифуги, ставят пробками вниз в водяную баню при температуре 65—70°C на 5 мин и быстро отсчитывают столбик жира (как при определении жира в молоке). По полученному показанию жиромера определяют процентное содержание жира в сливках.

Если жирность сливок выше 40%, то в жиромер отвешивают не 5 г сливок, а только 2,5 г и прибавляют 7,5 мл воды вместо 5 мл. Величину отсчета столбика жира в этом случае следует умножать на 2.

*В жиромерах для молока.* В сухой стакан на 150—200 мл отвешивают на технических весах 7 г сливок, приливают 50 мл воды, перемешивают спокойным переливанием из одного стакана в другой 5—6 раз, не допуская образования пены. В жиромер для молока вносят серную кислоту, затем пипеткой емкостью 10,77 мл отмеривают разведенные сливки и 1 мл изоамилового спирта. Далее определяют содержание жира так же, как в молоке. После отсчета показания жиромера содержание жира рассчитывают по формуле

$$x = 8,95a,$$

где  $x$  — содержание жира, %;

$a$  — показание жиромера.

*Молочные продукты из гомогенизированного молока и сливок.* Так как при гомогенизации жировые шарики разбиваются на более мелкие, то содержание жира в гомогенизированном молоке, сливках и продуктах, получаемых из них или подвергшихся позже гомогенизации, определяют в жиромерах с использованием трехкратного центрифугирования по 5 мин с выдержкой жиромеров между центрифугированиями и перед отсче-

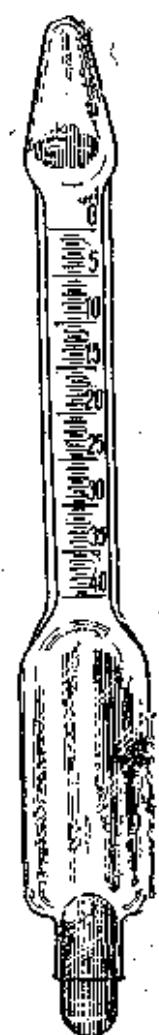


Рис. 27. Жиромер  
для сливок.

том в течение 5 мин в водяной бане при  $65 \pm 2^{\circ}\text{C}$ . В остальном методика не отличается от принятых методик для соответствующих негомогенизированных молочных продуктов.

**Мороженое.** При приготовлении мороженого смесь гомогенизируют, поэтому жир может быть выделен после четырехкратного центрифугирования.

Аппаратура и приспособления: жиромеры для молока; центрифуга, пипетка на 10,77 мл; автоматические пипетки на 10 и 1 мл; водяная баня со вставкой для жиромеров; штатив для жиромеров; резиновые пробки для жиромеров; термометр; мерный цилиндр на 25 мл.

Реактивы: серная кислота плотностью 1,50—1,55; изоамиловый спирт.

Методика определения следующая. С мороженого удаляют глазурь, вафли и другую отделку. Расплавляют его при комнатной температуре до сметанообразной массы и отделяют фрукты, орехи, изюм. Смесь фильтруют через один слой марли, после чего тщательно перемешивают шпателем.

**Молочное мороженое.** 5 г его отвешивают с точностью до 0,01 г в жиромер, подвешенный на коромысло весов, туда же приливают из мерного цилиндра около 16 мл серной кислоты и 1 мл изоамилового спирта. Жиромер закрывают резиновой пробкой, переворачивают его несколько раз, ставят в водяную баню при температуре  $65 \pm 2^{\circ}\text{C}$  до полного растворения белковых веществ, если нужно осторожно встряхивая. Затем центрифугируют 5 мин при 1000 об/мин.

Ставят в водяную баню на 5 мин, центрифугируют 4 раза, каждый раз выдерживая жиромер во избежание охлаждения в водяной бане по 5 мин при  $65 \pm 2^{\circ}\text{C}$ . После четвертого центрифугирования и выдержки в водяной бане отсчитывают столбик жира в жиромере. Умножив показание жиромера на 2,2, определяют содержание жира в процентах.

**Сливочное мороженое.** Метод определения содержания жира в сливочном мороженом отличается от метода определения его в молочном тем, что 5 г сливочного мороженого отвешивают не в молочный жиромер, а в сливочный. По величине показания жиромера непосредственно определяют содержание жира в сливочном мороженом в процентах.

## Глава VI. БИОХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ВЫРАБОТКЕ КИСЛОМОЛОЧНЫХ И ДИЕТИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ

Основные процессы, протекающие при производстве кисломолочных продуктов, — брожение молочного сахара и коагуляция казеина молока. Остальные процессы — синерезис, пептонизация белков молока и прочие — являются побочными и наблюдаются при производстве некоторых продуктов.

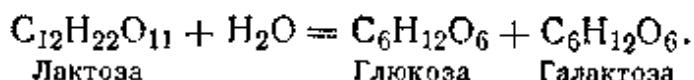
## БРОЖЕНИЕ МОЛОЧНОГО САХАРА

Молочный сахар, как и другие углеводы, является носителем значительного количества энергии и при распаде в живом организме на более простые соединения может быть использован в качестве энергетического источника. Такой распад углеводов в живых организмах с участием кислорода называется дыханием (аэробное расщепление), без участия кислорода — брожением (анаэробное расщепление). Конечно, нельзя строго разграничить эти два вида расщепления.

В молоке находятся микроорганизмы, среди которых основное значение имеют молочнокислые бактерии. Они получают энергию для своей жизнедеятельности в результате брожения молочного сахара. Так же расщепляют молочный сахар молочные дрожжи, пропионовокислые, маслянокислые и некоторые другие бактерии.

В настоящее время выяснена сущность проходящих реакций, в которых участвует ряд ферментов. Рассмотрим кратко процесс распада молочного сахара.

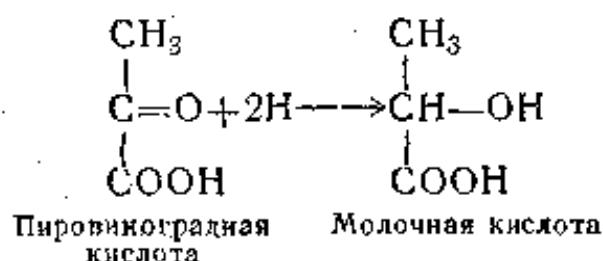
Первая стадия молочнокислого брожения, происходящая при участии фермента лактозы, — гидролиз молочного сахара (лактозы)



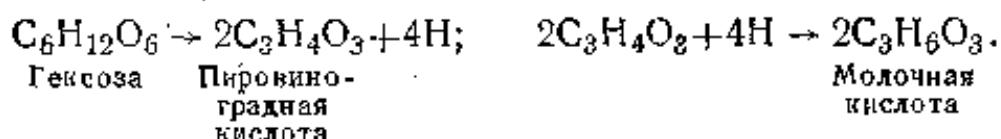
Полученные гексозы, подвергаясь ряду ферментативных превращений, в конечном счете образуют 2 молекулы пировиноградной кислоты.

Вторая стадия превращения пировиноградной кислоты проходит различно при брожении и дыхании. Каждый вид микробов вызывает специфический характер брожения с образованием свойственных ему веществ.

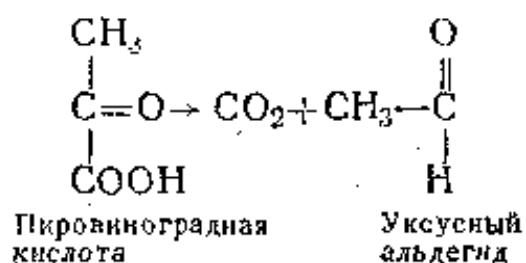
При молочнокислом брожении пировиноградная кислота восстанавливается с участием фермента лактодегидразы до молочной кислоты



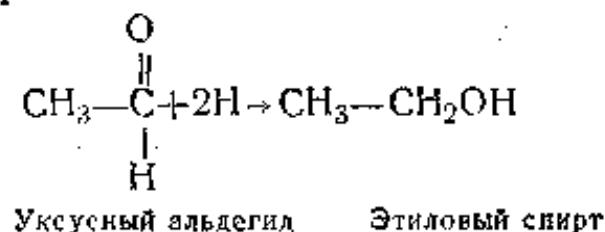
Молекула гексозы при молочнокислом брожении изменяется следующим образом:



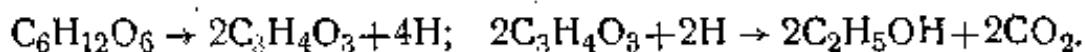
При спиртовом брожении, вызываемом молочными дрожжами, пировиноградная кислота под действием фермента карбоксилазы расщепляется



Уксусный альдегид, восстанавливаясь, превращается в этиловый спирт



Таким образом, молекула гексозы при спиртовом брожении образует 2 молекулы этилового спирта и 2 молекулы углекислого газа

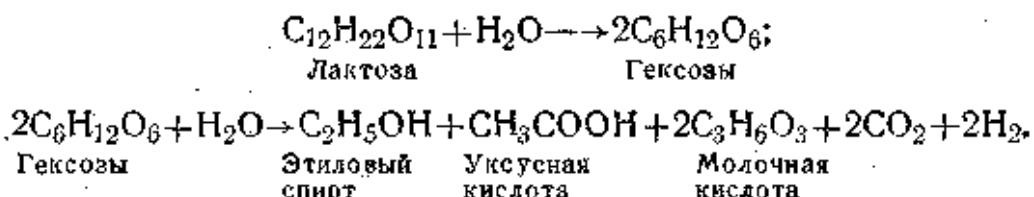


Обычно наряду с основными процессами брожения молочного сахара протекают и побочные, в результате

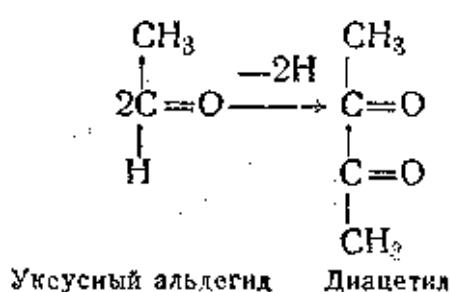
которых образуются иногда нежелательные для производства продукты (летучие кислоты и пр.). Чтобы избежать подобных явлений, молоко на заводах сквашивают чистыми культурами бактерий, правильный подбор которых обуславливает получение высококачественных кисломолочных продуктов.

Сложные и разнообразные превращения претерпевает молочный сахар при брожении, вызываемом бактериями группы кишечной палочки (*Bact. coli*, *Bact. aerogenes*). Брожение протекает с образованием этилового спирта, уксусной и молочной кислот, углекислого газа и водорода. Получающиеся при таком брожении газы накапливаясь, например, в сырной массе, вызывают всучивание ее, в кисломолочных продуктах ухудшают консистенцию их.

Суммарно реакции можно выразить так



Некоторые бактерии расщепляют молочный сахар с образованием ароматических веществ, придающих молочным продуктам специфический запах, например ди-ацетил. Он образуется путем сложных реакций из молочного сахара и, возможно, с участием лимонной кислоты, в конечном итоге восстановлением двух молекул уксусного альдегида.



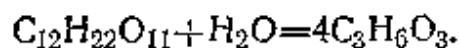
В результате сложного брожения из молочного сахара может образоваться лимонная кислота.

Молочнокислое брожение начинается в молоке, как только в нем появляются молочнокислые бактерии. Однако некоторое время, пока количество бактерий в молоке сравнительно небольшое или они находятся в неактивном состоянии (бактерицидная и инкубационная

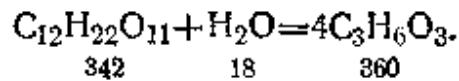
фазы), кислотность молока не повышается. После того как бактерии начинают размножаться кислотность молока быстро увеличивается.

На практике нередко нужно знать не только как нарастает кислотность молока, но и в какой степени происходит распад молочного сахара. В иных случаях, зная количество распавшегося сахара, требуется определить степень кислотности продукта.

Молекула молочного сахара при молочнокислом брожении образует 4 молекулы молочной кислоты



В весовом отношении 342 вес. ч. молочного сахара (молекулярный вес), присоединяя частицу воды (молекулярный вес 18), образуют 360 вес. ч. молочной кислоты (молекулярный вес молочной кислоты 90). Таким образом, без большой ошибки для практических целей можно считать, что 1 вес. ч. молочного сахара образует 1 вес. ч. молочной кислоты (не принимая во внимание одной молекулы воды, участвующей в реакции)



Следовательно, если в молоке разложилось 0,4 г молочного сахара, то при таком расчете получим

$$342 - 360$$

$$0,4 - x$$

$$x = \frac{360 \cdot 0,4}{342} = 0,421 \text{ г молочной кислоты}$$

или при упрощенном вычислении — 0,4 г молочной кислоты.

Количество образовавшейся молочной кислоты можно выразить в градусах Тернера. 1°Т соответствует 1 мл 0,1 н. раствора кислоты. В 1 мл 0,1 н. раствора кислоты содержится количество молочной кислоты, равное частному от деления молекулярного веса молочной кислоты на 10 и 1000,

$$\frac{90}{10 \cdot 1000} = 0,009 \text{ г},$$

Следовательно, 0,421 г молочной кислоты соответствует

$$\frac{0,421}{0,009} = 46,8^\circ \text{Т.}$$

По нарастанию кислотности молока при молочнокислом брожении можно рассчитать, какое количество молочного сахара разложилось.

**Пример.** Кислотность молока увеличилась на 50°Т. Сколько разложилось молочного сахара?

50°Т соответствуют  $50 \cdot 0,009 = 0,450$  г молочной кислоты, для образования которой требуется молочного сахара

$$342 - 360$$

$$x - 0,450$$

$$x = \frac{342 \cdot 0,450}{360} = 0,427 \text{ г.}$$

Если в примере указываются градусы кислотности молока, а не увеличение их, то до умножения градусов кислотности на 0,009 нужно из указанной величины кислотности вычесть величину градусов кислотности свежего молока.

Начальную кислотность свежего молока в среднем можно принять 17°Т.

Если кислотность молока составляет 100°Т, то количество разложившегося сахара подсчитывается следующим образом.

Кислотность увеличилась на  $100 - 17 = 83^\circ\text{T}$ , следовательно, образовалось  $83 \cdot 0,009 = 0,747$  г молочной кислоты, для получения которой потребовалось

$$\frac{342 \cdot 0,747}{360} = 0,709 \text{ г молочного сахара.}$$

## КОАГУЛЯЦИЯ КАЗЕИНА

Образованная в результате молочнокислого брожения молочная кислота разрушает частицы казеинкальцийфосфатного комплекса. Казеин теряет кальций и выпадает в осадок, образуя гель. Образование его с точки зрения колloidной химии можно объяснить следующим образом. Казеинкальцийфосфатный комплекс в молоке находится в виде мельчайших мицелл диаметром большой части от 50 до 200  $\text{nm}$ <sup>1</sup>. Количество их в 1 мл молока составляет от  $3 \cdot 10^{12}$  до  $6 \cdot 10^{12}$ .

<sup>1</sup> 1  $\text{nm} = 10^{-9} \text{ мк.}$

При скисании молока повышается кислотность его, реакция изменяется, а вместе с нею изменяются и электрические заряды частиц мицелл. Потенциал на поверхности частиц казеина понижается, и при беспрестанном движении в жидкости противодействие столкновению уменьшается. Наконец, концентрация водородных ионов в молоке повышается до изоэлектрической точки казеина (рН 4,6).

При этих условиях на поверхности казеина количество положительных и отрицательных зарядов уравнивается и мицеллы белка становятся электронейтральными. Каждое столкновение частиц казеина в таком случае ведет к агрегации (соединению) их. Таким образом, укрупнение частиц определяется частотой столкновений, которая зависит главным образом от температуры и концентрации частиц казеина.

При спокойном состоянии молока образуются нити казеина, затем сетка — получается сгусток. Если бактерии, участвующие в образовании молочной кислоты, не выделяют газов, сгусток будет ровный, нежный. При загрязнении чистых культур микроорганизмов в продукте появляются газы, сгусток становится неплотным, а при наличии микрофлоры, выделяющей протеолитические ферменты, белки частично растворяются. Если молоко в период агрегирования частичек казеина перемешивать, то вместо сгустка образуются хлопья казеина.

Физические свойства сгустка зависят от температуры, количества коагулированных частиц и состава молока. Повышенная температура и кислотность способствуют получению более плотного сгустка. Превышение оптимальной для данных условий температуры вызывает синерезис.

Синерезис — уплотнение, стягивание сгустка с выделением сыворотки. Выделение сыворотки из сгустка — нежелательное явление при производстве таких продуктов, как простокваша, кефир. При выработке же творога специально создают условия для усиленного синерезиса образовавшегося сгустка, чтобы освободить его от излишка сыворотки. Для усиления синерезиса механически дробят сгусток, повышают кислотность и температуру.

При окислении молока изменяется не только казеин, но и другие составные части молока, особенно мине-

ральные. Повышение кислотности молока, помимо выделения казеина и образования растворимой молочно-кальциевой соли, вызывает также нарушение устойчивости альбумина и глобулина, легко выпадающих в кислом молоке при нагревании. При скисании сильно нарушается физическая однородность продукта, особенно в отношении жировой части, только гомогенизация устраняет этот недостаток.

## ПРОЦЕССЫ, ПРОТЕКАЮЩИЕ ПРИ ВЫРАБОТКЕ КИСЛОМОЛОЧНЫХ ПРОДУКТОВ

Кисломолочные продукты условно можно разделить на две группы: продукты, при выработке которых протекает в основном молочнокислое брожение и продукты смешанного брожения (молочнокислого и спиртового). К продуктам первой группы относятся простокваша, сметана, творог; ко второй — кефир, кумыс.

### Простокваша

Простоквашу получают из цельного, обезжиренного, пастеризованного или стерилизованного коровьего молока. В зависимости от используемого молока и состава бактериальной закваски различают следующие виды простокваш:

мечниковская — пастеризованное молоко заквашивают чистыми культурами молочнокислых стрептококков с добавлением культур болгарской палочки;

ацидофильная — пастеризованное молоко заквашивают чистыми культурами молочнокислых стрептококков с добавлением ацидофильной палочки;

южная — пастеризованное молоко заквашивают чистыми культурами молочнокислых стрептококков и молочнокислой палочки с добавлением или без добавления дрожжей;

ряженка (украинская) — пастеризованную смесь молока и сливок выдерживают при температуре 95°C в течение 2—3 ч, заквашивают чистыми культурами термофильных рас молочнокислого стрептококка;

варенец — стерилизованное или выдержанное при 95°C в течение 2—3 ч молоко заквашивают чистыми

культурами молочнокислых стрептококков, иногда добавляют молочнокислую палочку;

простокваша (обыкновенная) — пастеризованное молоко заквашивают чистыми культурами молочнокислых стрептококков, иногда добавляют болгарскую палочку.

Простоквashi могут иметь местные названия — мацун (Армения), мацони (Грузия).

По составу простоквashi однородны, жирность их не менее 3,2% (украинской не менее 8%), кислотность не выше 120°Т (для южной 140°Т).

При выработке простоквashi всех видов протекает один основной процесс — сквашивание молока под влиянием молочной кислоты, образующейся в результате молочнокислого брожения. Характер сгустка и кислотность зависят от микрофлоры, которая участвует в брожении.

Молочнокислые стрептококки особенно хорошо развиваются при температуре около 38°C, в этом случае образуется сравнительно плотный, ненарушенный сгусток, нет значительных выделений сыворотки на поверхности при кислотности до 120°Т.

Молочнокислые палочки развиваются при более высокой температуре (около 45°C), кислотность сгустка достигает 150°Т. Повышенные температуры сквашивания молока и кислотность обусловливают образование плотного сгустка с характерным четким изломом.

Ацидофильные палочки сравнительно слабо сбраживают молочный сахар. Максимальная кислотность сгустка при действии их достигает 120°Т. Ацидофильная палочка, используемая для выработки кисломолочных продуктов, относится к слизевым расам, поэтому ацидофильная простокваша имеет тягучий сгусток. Она способствует образованию в молоке достаточно плотного, но более нежного сгустка, по сравнению со сгустком, образованным молочнокислыми стрептококками.

При хранении простоквashi (особенно при температуре выше 10—15°C) в течение трех-четырех дней на ее поверхности часто появляется белая молочная плесень (*Oidium lactis*) и начинается синерезис, что снижает качество продукта.

Молочный сахар в простоквашах разлагается частично (приблизительно 1—1,3%). Брожение прекращается, когда содержание молочной кислоты в молоке достигнет 1,2—1,5%, так как кислота парализует жизнедеятель-

ность бактерий. Однако в зависимости от вида молочно-кислых бактерий предел разложения молочного сахара может быть больше. Так, болгарская палочка образует в молоке до 3% молочной кислоты.

При заквашивании молока чистыми культурами молочно-кислых бактерий с добавлением дрожжей (южная простокваша) в нем может образоваться очень небольшое количество спирта, которое, однако, существенно не влияет на качество продукта, так как развитие дрожжей подавляется быстрым повышением кислотности простоквashi.

### Ацидофилин и ацидофильное молоко

Ацидофилин и ацидофильное молоко приготовляют из пастеризованного молока, заквашенного чистыми культурами ацидофильной палочки с добавлением в ацидофилин молочно-кислого стрептококка и кефирной закваски, а в ацидофильное молоко — культур молочных дрожжей (их можно не вводить).

Кислотность ацидофилина должна быть в пределах от 75 до 130°Т, ацидофильного молока — 90—140°Т. Ацидофильное молоко, как и ацидофильная простокваша, может иметь слегка тягучую консистенцию с незначительным газообразованием.

### Кефир

Для получения кефира молоко заквашивают кефирными грибками. При выработке кефира можно применять и чистые культуры микроорганизмов, однако такая закваска представляет собой надлежащий симбиоз различных бактерий.

Кефирные грибки — сгустки свернувшегося казеина молока, переплетающиеся с нитями палочковидного микроба. По наблюдению В. Богданова, этот палочковидный микроб близок к бета-бактериям. Белковые сгустки кефирных грибков после высушивания их имеют разнообразную форму — шаровидную, эллиптическую, неправильно округлую, состоящую как бы из нагроможденных друг на друга зернышек (рис. 28). Зернышки эти еле заметными ножками соединяются в плотную упругую

массу, которую с большим трудом удается расщепить на волоконца, напоминающие соединительную ткань.

Грибками зерна кефира называются потому, что находясь в молоке, они увеличиваются в размерах, как бы растут подобно грибам. На самом деле кефирные грибки не растут, а увеличиваются в объеме за счет отложения на них казеина молока. Белки кефира, свертываясь и образуя сгустки, захватывают внутрь микрофлору кефира, в том числе молочнокислые бактерии и дрожжи.



Рис. 28. Кефирные зерна.

Молочнокислые бактерии образуют в зернах молочную кислоту, которая частично попадает на периферию зерен. При соприкосновении с окружающим молоком из него при действии молочной кислоты выделяется казеин, отлагающийся на зернах. Таким образом, кефирные грибки являются носителями микрофлоры кефира, которая длительное время (до 6 месяцев, а иногда до года) остается активной даже при высушивании грибков.

Грибки, предназначенные для приготовления кефирной закваски, промывают водой и опускают в молоко, где происходит разбухание зерен (если применяют вы-

сушёные грибки). Микробы из зёрен попадают в молоко. Это молоко, обогащенное микрофлорой кефира, можно использовать как закваску при изготовлении кефира. В процессе сохранения кефирных грибков находящаяся в них микрофлора частично пептонизирует казеин, в результате чего в самой массе кефирных грибков количество альбумоз и пептонов увеличивается.

Состав кефирных зерен приблизительно следующий.

Составные части	Содержание, %
Вода . . . . .	12
Жир . . . . .	4
Белковые вещества . . . . .	75
в том числе растворимые азотистые . . . . .	40
Зола . . . . .	6
Молочная кислота и пр. . . . .	3

Биохимические и физико-химические процессы, протекающие в молоке при приготовлении кефира на грибковой закваске, заключаются в молочнокислом и спиртовом брожении. Молоко створаживается и в нем появляется спирт и углекислый газ.

Кроме того, под влиянием пептонизирующих ферментов, выделяемых молочнокислыми бактериями и другими микробами грибковой закваски, происходит слабая пептонизация белковых веществ. Так, содержание пептонов в кефире возрастает в зависимости от продолжительности созревания: в однодневном до 0,035, двухдневном 0,048 и трехдневном 0,081%.

Качество кефира зависит от соотношения количества молочной кислоты и спирта.

При повышении температуры брожения до 30—35°C получается кислый кефир с крупными хлопьями казеина, почти не шипучий вследствие усиленного молочнокислого брожения. При сильном понижении температуры замедляется молочнокислое брожение, усиливается спиртовое и кефир приобретает неприятный дрожжевой бескислотный вкус.

Молочнокислое брожение молочного сахара в кефире интенсивно происходит лишь в первое время, затем вследствие нарастания кислотности, оно замедляется и заменяется спиртовым.

Предел разложения в кефире молочного сахара обус-

ловлен количеством образовавшейся молочной кислоты, необходимым для подавления деятельности молочнокислых микроорганизмов. Обычно он не превышает 1% концентрации молочной кислоты.

По существующему стандарту в кефире для массового потребления должно быть не более 0,6% спирта. Фактически при действующей технологии производства кефира содержание спирта в нем оказывается значительно ниже, в среднем 0,1%. При образовании такого небольшого количества спирта содержание углекислого газа также незначительно, так как по реакции спиртового брожения число молекул спирта равно количеству молекул углекислого газа.

Углекислый газ влияет на вкус и физическое состояние кефира. Резкое снижение содержания углекислого газа является одной из причин изменения типичных свойств кефира. При резервуарном способе производства получают кефир с сильно пониженным содержанием углекислого газа и несколько иным вкусом, хотя не менее ценный по питательности.

Изменения, происходящие в кефире при созревании, сказываются на его свойствах, в зависимости от чего он подразделяется на слабый (однодневный), средний (двухдневный) и крепкий (трехдневный).

В результате побочных процессов в кефире могут появится пороки — маслянокислый, уксуснокислый, тухлый, аммиачный запах и вкус.

Маслянокислый вкус и запах возникают при маслянокислом брожении, вызванном развитием маслянокислых бактерий, попавших в молоко. Уксуснокислое брожение происходит при хранении кефира, когда бутылки неплотно закупорены и в них попадает воздух.

В результате перезревания кефира и хранения его при температуре выше 8°C отделяется сыворотка. При повышенной температуре выделение газов усиливается, сгусток разрывается и выступает сыворотка. При низкой температуре углекислый газ выделяется из сгустка слабо, почти не нарушая его.

Появление комков творога в кефире объясняется тем, что скисание молока протекало неодинаково во всех частях бутылки при изменении температуры (одностороннем нагревании), при частичной пептонизации или неравномерном выделении сыворотки.

## Кумыс

Кумыс приготавливают из кобыльего молока, подвергнутого молочнокислому и спиртовому брожению. Это кисловатый, шипучий напиток приятного вкуса, по консистенции мало отличающийся от молока.

Кумыс — ценный лечебный напиток, содержащий антибиотики, выделяемые молочными дрожжами и некоторыми видами молочнокислых бактерий. Антибиотики действуют бактерицидно на туберкулезную палочку и возбудителей кишечных заболеваний. Конечно, для больного организма имеют также значение особенности химического состава молока кобылиц, в первую очередь содержание растворимых белков, которые лучше усваиваются организмом.

Кумыс по биохимическим процессам очень близок к кефиру, но отличается от него составом, а также значительно большим содержанием спирта. Это объясняется сравнительно одинаковой интенсивностью молочнокислого и спиртового брожения в кумысе, чего не наблюдается в кефире. В кефире господствующей микрофлорой являются молочнокислые стрептококки, оказывающие тормозящее действие на дрожжи, а в кумысе молочно-кислая микрофлора представлена главным образом молочнокислыми палочками, не подавляющими развитие дрожжей.

Кумыс созревает при выдержке на холодае (5—7°C). Кислотность его повышается слабо, а количество спирта и углекислого газа увеличивается. В зависимости от продолжительности созревания различают кумыс слабый (1 сутки), средний (2 суток) и крепкий (3 суток). Слабый, средний и крепкий кумыс различаются не только по кислотности и количеству спирта, но и по пептонизации белковых веществ.

Точно определить кислотность кумыса можно только после освобождения его от углекислоты (после нагревания до 50°C). Такая кислотность называется постоянной в отличие от общей кислотности, получающейся при титровании кумыса, не освобожденного от углекислоты.

Постоянная кислотность слабого кумыса должна быть 60—80°Т; среднего — 81—105°Т; крепкого — 106—120°Т; количество спирта в слабом кумысе до 1, в среднем до 1,75 и в крепком до 2,5%.

При созревании свыше 3 суток кумыс приобретает дрожжевой привкус вследствие большого количества скопляющихся в нем дрожжей. Содержание спирта в старом кумысе может достигнуть 3%.

Пороки кумыса, вызываемые действием посторонней микрофлоры, аналогичны порокам кефира.

В кумысе, вырабатываемом из коровьего молока, более высокое содержание казеина обуславливает грубость консистенции. Уже через 0,5 ч после взбалтывания в таком кумысе отстаиваются белки и выделяется сыворотка. В кумысе из кобыльего молока едва заметный отстой получается не ранее чем через 6 ч хранения. Процессы, протекающие в кумысе из коровьего молока, почти аналогичны процессам, протекающим в обычном кумысе.

### Сметана

Сметану вырабатывают из пастеризованных и пластических сливок, сквашивая их закваской, приготовленной из чистых культур молочнокислых стрептококков. Вырабатывают 30%-ную, 36%-ную и 40%-ную сметану.

Физико-химические изменения, происходящие в сливках при производстве сметаны, зависят от температуры пастеризации, сквашивания и созревания сливок.

При пастеризации в сливках происходят такие же изменения. Жир в сливках после пастеризации находится в жидкому состоянии и при сквашивании их частично не отвердевает вследствие относительно высокой температуры (16—18°C).

После сквашивания (кислотность от 65 до 110°Т) консистенция сметаны жидккая. Плотная, густая консистенция образуется в результате созревания — выдержки в течение 1—2 дней при температуре 5—6°C. Загустевание объясняется отвердеванием части молочного жира, что обуславливает повышение вязкости и связь между элементами структурной сетки сгустка сметаны. Работы А. Пасынского показали, что гидратированность белков при кислотности, близкой к изоэлектрической точке (рН 4,6), что имеет место в сметане, при низких температурах практически не изменяется.

Количество отвердевшего жира при созревании сливок зависит от температуры (табл. 18).

Таблица 18

Температура охлаждения, °С	Количество отвердевшего жира (в %) при продолжительности созревания, ч			
	1	2	3	4
12	15	23	24	24
8	26	32	34	34
6	30	37	38	38
4	33	39	41	41
2	41	46	47	48

Сметана надлежащей консистенции получается, когда количество отвердевшего жира составляет приблизительно 45 %. Для этого достаточно охладить сметану до 2°С и выдерживать 2—4 ч. Отвердевание жира ускоряется, если перед заквашиванием сливки охладить до 2—6°С, выдержать при этой температуре около 1 ч и подогреть до температуры сквашивания. Жир отвердевает в процессе сквашивания с одновременной кристаллизацией в устойчивой форме.

При сквашивании сметаны образующаяся молочная кислота разрушает казеинкальцийфосфатный комплекс, в результате чего выпадает казеин.

Вязкость изменяется не только в зависимости от продолжительности созревания, но и от режима пастеризации сливок (табл. 19, данные Н. Савиновского).

Таблица 19

Продолжительность созревания, ч	Вязкость сметаны 36%-ной жирности (в син) при режимах пастеризации		
	63°С, 30 мин	75°С, 10 мин	85°С, без выдержки
Перед созреванием (t = 0°С)	62,5	88	153
24	250	285	750
48	637	812	1025
72	811	915	1091

Консистенцию сметаны в производстве определяют методом (Г. Твердохлеб, В. Мещеряков и М. Максимен-

ко), основанным на способности сметаны растекаться по горизонтальной поверхности. Прибор для измерения — пластометр (рис. 29) — состоит из шлифованной стеклянной подставки. Под нее подкладывают плотный лист бумаги с четко вычерченными концентрическими окружностями, соответствующими границам растекаемости различных видов и сортов сметаны. Сверху ставят полый усеченный конус из нержавеющей стали, в который ложечкой вносят сметану и выравнивают уровень шпа-

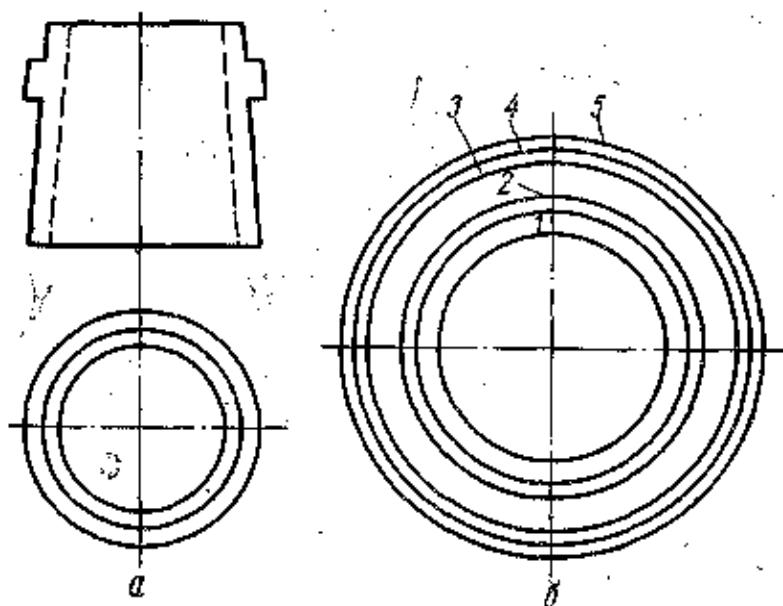


Рис. 29. Схема пластометра:

7 — усеченный конус; 6 — прокладка под стекло;  
1—5 — номера кругов.

телем. Затем конус вынимают и сметана выливается на стекло в виде круга. Через 2 мин определяют границу растекаемости.

Пределы растекаемости сметаны по стеклу в зависимости от вида, сорта и температуры приведены в табл. 20.

Консистенцию сметаны определяют также способом, основанным на глубине проникновения конусообразного наконечника в сметану (прибор консистометр). Результаты достаточно хорошо совпадают с оценкой консистенции сметаны по показаниям пластометра.

Нарушение технологии производства или условий хранения может вызвать излишне кислый вкус сметаны, что зависит от продолжительного сквашивания при вы-

Таблица 20

Жирность сметаны, %	Сорт	Радиус растекаемости сметаны (в см) при температуре, °С		
		4—6	8—10	15
30	Высший	1,85—2,6	1,85—2,7	2,3—3,3
30	Первый	2,5—3,6	2,55—3,7	2,75—3,9
30	Нестандартная жидккая	3,75—3,9	3,0—4,0	4,0—4,2
20	Стандартная	2,8—3,65	2,9—3,65	3,2—3,8
20	Нестандартная жидккая	4,2—4,4	4,2—4,4	4,4—4,7

сокой температуре, хранения при повышенной температуре и при медленном охлаждении. При слабом развитии молочнокислого брожения сметана имеет пресный вкус.

### Творог

В производстве творога основными физико-химическими и биологическими процессами являются сквашивание молока, обезвоживание и набухание сгустка. Молоко сквашивают кислотным или сычужно-кислотным способом.

При приготовлении творога важно не только сквасить молоко, но и получить такой сгусток, который легко отдавал бы сыворотку. Хороший сгусток, легко отделяющий сыворотку, можно получить кислотным способом, сквашивая обезжиренное молоко культурой молочнокислых бактерий. Из цельного молока при тех же условиях получают хороший сгусток, но выделить из него нужное количество сыворотки не удается. Поэтому при выработке жирного или полужирного творога молоко сквашивают культурами молочнокислых бактерий, добавляя сычужный фермент. Так как сыворотку от жирного творога отделить трудно, получают его, приготовляя тощий творог, к которому после освобождения от излишка сыворотки примешивают сливки по расчету.

Не все виды молочнокислых бактерий образуют сгустки, пригодные для выработки творога. Мезофильные молочнокислые стрептококки, используемые обычно в заквасках для творога, характеризуются сравнительно низким пределом кислотообразования, и поэтому не происходит резкого повышения кислотности творога.

При использовании молока, хорошо отделяющего сыворотку, и наличии на заводе условий для быстрого охлаждения творога целесообразно вводить в закваску термофильные стрептококки и повышать температуру сквашивания. Так как при длительном отделении сыворотки и медленном охлаждении творога термофильные стрептококки быстро развиваются, кислотность творога может быть повышенной (нестандартный творог). Кислотность жирного творога высшего сорта должна быть не выше 200°Т, I сорта — не выше 225°Т, полужирного — 210 и 240°Т, а обезжиренного — 220 и 270°Т.

Качество творога (содержание влаги в нем) связано с колloidным состоянием набухшего казеина, поэтому при выработке его необходимо регулировать и направлять это набухание в желательную сторону. Степень набухания казеина определяют измерением объема осадка, выделенного при центрифугировании, и содержания воды в нем.

Степень набухания казеина связана с процессами, протекающими при выработке творога. Она повышается с нарастанием кислотности (наилучшее обезвоживание белка при pH 4,6—4,7). С повышением температуры творога набухание казеина уменьшается. При добавлении в творог поваренной соли максимум набухания казеина наблюдается при pH 4,1—4. В более кислой среде (pH 3,91) добавление соли задерживает набухание.

Содержание воды в твороге при различных условиях его получения приведено в табл. 21.

Излишне кислый вкус творога может быть обусловлен неправильным сквашиванием молока и обезвоживанием сгустка, недостаточным охлаждением сгустка при выработке.

Пороки консистенции — мажущаяся, крошащаяся, сухая, грубая, резинистая — связаны с нарушением технологического режима производства: повышение температуры, излишняя кислотность, быстрое уплотнение сгустка и т. д. По стандарту допускается рыхлая, кроша-

Таблица 21

Обезжиренное молоко	Кислотность сгустка, °Т	рН	Содержание воды в твороге (в %) в зависимости от температуры, °С			
			40	45	50	55
Сыре...	65,5	4,88	69,4	67,5	65,2	64,3
	76,5	4,52	73,0	70,7	69,0	67,2
	84,3	4,48	75,4	73,4	67,0	66,0
Пастеризованное	61,3	4,77	70,0	68,1	65,0	64,0
	70,0	4,62	72,3	70,6	68,3	65,9
	85,8	4,40	73,9	73,0	69,0	67,4

ливая, мажущаяся консистенция творога I сорта. Консистенция обезжиренного творога может быть рассыпчатой, допускается незначительное выделение сыворотки.

## ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ

### Определение кислотности

**Простокваша, кефир и кумыс.** Кислотность этих продуктов определяют в нерасфасованном виде и в бутылках.

Приборы и посуда: коническая колба емкостью 100—150 мл; пипетки на 10 и 20 мл; титровальный прибор; капельница для раствора фенолфталеина.

Реактивы: 0,1 н. раствор едкого натра; 1%-ный раствор фенолфталеина.

Методика определения следующая. В коническую колбу отмеривают 10 мл простокваси, кефира и кумыса. Не отнимая пипетки от колбы, прополаскивают ее водой из другой пипетки на 20 мл, смывая ею остатки продукта в ту же колбу. Жидкость в колбе перемешивают, прибавляют 3 капли раствора фенолфталеина, титруют 0,1 н. раствором щелочи до появления слабо-розового окрашивания, не исчезающего в течение 1 мин. Умножив на 10 количество миллилитров 0,1 н. раствора NaOH, пошедшего на титрование, определяют кислотность в градусах Тернера.

Когда определяют кислотность кефира или кумыса, расфасованных в бутылки, содержимое бутылки выливают в большой стакан и перемешивают ложкой. Для удаления углекислоты стакан с кефиром или кумысом помещают в теплую воду ( $40-45^{\circ}\text{C}$ ) и выдерживают при осторожном помешивании 10 мин. После этого дают кумысу или кефиру несколько охладиться и отмеривают 10 мл для определения кислотности.

**Творог.** Пробу творога для анализа берут из нескольких мест кадки пробником, погружая его до дна кадки в трех разных направлениях. Взятые пробы перемешивают и отбирают нужное количество для определения.

Аппаратура и посуда: технические весы; химический стакан емкостью 150—200 мл; толстая стеклянная палочка с резиновым наконечником; титровальный прибор; мерный цилиндр емкостью 50 мл.

Реактивы: 0,1 н. раствор едкого натра; 1%-ный раствор фенолфталеина.

Методика определения следующая. В химический стакан отвешивают 5 г творога и приливают небольшими порциями 50 мл воды, нагретой до  $35-40^{\circ}\text{C}$ , тщательно растирая стеклянной палочкой комочки творога до получения однородной массы. Затем прибавляют 3 капли раствора фенолфталеина и титруют 0,1 н. раствором щелочи до слабо-розовой окраски, не исчезающей в течение 2 мин. Количество миллилитров израсходованной на титрование щелочи умножают на 20 и получают кислотность в градусах Тернера.

**Сметана.** Методика определения кислотности сметаны мало отличается от методики определения кислотности сливок.

Аппаратура и посуда: технические весы; химический стакан емкостью 100—150 мл; пипетка на 5 мл; мерный цилиндр емкостью 50 мл с делениями на 1 мл; титровальный прибор; капельница для раствора фенолфталеина; стеклянная палочка.

Реактивы: 0,1 н. раствор едкого натра; 1%-ный раствор фенолфталеина.

Методика определения следующая. В химический стакан отвешивают 5 г сметаны с точностью до 0,01 г. Перемешивая сметану стеклянной палочкой, приливают 30—40 мл дистиллированной воды, 3 капли

раствора фенолфталеина и титруют все 0,1 н. раствором едкого натра до слабо-розового окрашивания, не исчезающего в течение 1 мин. Количество миллилитров щелочи, пошедшей на титрование, умножают на 20 и получают кислотность сметаны в градусах Тернера.

### Определение содержания жира

**Простокваша, кефир и кумыс.** В кисломолочных продуктах жир определяют обычно в жиромерах для молока, применяя те же методы, с отклонениями в зависимости от исследуемого продукта.

Аппаратура и реактивы используют те же, что при определении содержания жира в молоке.

Методика определения следующая. В жиромер для молока автоматической пипеткой вливают 10 мл серной кислоты. Затем осторожно по стенкам приливают пипеткой 5 мл кефира, кумыса или простокваси так, чтобы они не смешивались с серной кислотой. Но отнимая пипетки от стенок жиромера, промывают ее 6 мл воды. После этого в жиромер прибавляют 1 мл изоамилового спирта, закрывают жиромер пробкой. Далее поступают также, как при определении жира в молоке. Показание жиромера умножают на 2,15 и получают содержание жира в процентах.

**Творог и творожные изделия.** Аппаратуру и реактивы применяют те же, что при определении содержания жира в молоке.

Методика определения следующая. Пробу творога перемешивают, растирая в фарфоровой ступке пестиком до полного смешивания массы и получения однородной консистенции. Из творожных изделий перед перемешиванием массы удаляют цукаты, изюм, глазурь, орехи и другие наполнители, нарушающие однородность массы, с торты — отделку. Если творог заморожен, то брикет освобождают от упаковки. Творог помещают в банку с плотно закрывающейся крышкой, оставляют при комнатной температуре до полной дефростации.

**В жиромерах для сливок.** В жиромер на технических весах отвешивают 5 г творога, творожной массы или сырка. Порядок отвешивания и методика определения такие же, как для жира в сливках.

Для определения жира в творожных изделиях без сахара применяют серную кислоту плотностью  $1,815 \pm 0,005$  при  $20^{\circ}\text{C}$ , в сладкой творожной массе и в сырках — плотностью  $1,805 \pm 0,005$  при  $20^{\circ}\text{C}$ . Ввиду более медленного растворения в серной кислоте белков во время выдержки жиромеров в бане перед центрифугированием их энергично встряхивают несколько раз. Когда все белковые частицы растворятся, жиромеры помещают в центрифугу и дальше работают по методике определения жира в сливках. Показание жиромера соответствует процентному содержанию жира в твороге.

*В жиромерах для молока.* Определение производят также, как в сливках, но творога, творожной массы и сырков отвешивают 2 г и жиромеры в центрифугу помещают только после полного растворения белковых частиц. Содержание жира вычисляют по формуле

$$x = 5,5 a,$$

где  $x$  — содержание жира, %;

$a$  — показание жиромера;

5,5 — постоянный коэффициент при навеске в 2 г.

**Сметана.** Аппаратуру и реактивы используют те же, что при определении содержания жира в молоке.

Методика определения следующая. Пробу сметаны перемешивают тщательно шпателем. Если консистенция пробы сметаны не однородная, имеются крупинки, комочки, то для лучшего смешивания пробу нагревают до  $30—40^{\circ}\text{C}$ , помещая баночку со сметаной в теплую воду. Затем сметану охлаждают до  $20^{\circ}\text{C}$  и отвешивают в жиромеры.

Сметану вносят в жиромер (для молока или для сливок) через воронку, свернутую из квадратного листка пергамента ( $9 \times 9$  см). В воронку помещают ложечкой или шпателем необходимое количество продукта. Затем загибают плотно верхнюю часть пергаментной воронки так, чтобы можно было, отрезав нижний острый конец, надавить сверху и выдавить нужное количество сметаны в жиромер. Точно отвешивают 5 г в жиромер для сливок или 1,5 г в жиромер для молока, добавляя или вынимая сметану стеклянной палочкой. Затем в жиромер для сливок прибавляют 5 мл, в жиромер для молока — 8,5 мл воды и далее определение жира проводят так, как в твороге.

Содержание жира в сметане рассчитывают по формулам для 2 г навески

$$x = 5,5 a,$$

для 1,5 г навески

$$x = 7,333 a,$$

где  $a$  — показание жиромера.

### Определение содержания влаги в твороге

**Метод высушивания при 102—105°C.** Берут навеску творога от 3 до 5 г с точностью до 0,001 г и методом высушивания в сушильном шкафу (см. стр. 67) определяют содержание сухих веществ. Отнимая от 100 содержание сухих веществ в процентах, узнают содержание влаги в твороге.

**Экспресс-метод.** При этом методе высушивание проводят при 160—165°C.

Приборы и посуда: технические весы; фарфоровая чашка диаметром около 4 см; стеклянная палочка длиной 5—6 см; сушильный шкаф с термометром; фарфоровый треугольник с загнутыми в виде ножек проволочными концами для фарфоровой чашки; щипцы.

Реактив: промытый и прокаленный песок.

Методика определения следующая. Фарфоровую чашку с 20—25 г песка и со стеклянной палочкой ставят на 1 ч в сушильный шкаф с температурой 102—105°C. После этого, не охлаждая, устанавливают чашку на треугольник, находящийся на левой чашке весов, взвешивают с точностью до 0,01 г и отвешивают в чашку 5 г творога. Содержимое чашки тщательно перемешивают стеклянной палочкой, наблюдая, чтобы не было потерь песка.

Чашку ставят в сушильный шкаф при температуре 160—165°C точно на 20 мин, не охлаждая, снова переносят на треугольник весов и быстро взвешивают.

Содержание влаги в твороге рассчитывают по формуле.

$$w = \frac{(g - g_1) 100}{5},$$

где  $w$  — содержание влаги в твороге, %;

$g$  — вес чашки с треножником, песком, стеклянной палочкой и навеской творога до высушивания, г;  
 $g_1$  — вес той же чашки с творогом после высушивания, г;

5 — навеска творога, г.

Расхождение между параллельными определениями должно быть не более 0,2%.

**Высушивание в парафине.** Содержание влаги в твороге можно определить, высушивая его в парафине.

Аппаратура и приспособления: алюминиевый стакан емкостью 50 мл; технические весы; щипцы-держатель для алюминиевого стакана.

Методика определения следующая. Из пергамента вырезают кружок диаметром на 1 см больше, чем дно алюминиевого стакана. Пергамент вкладывают внутрь стакана, загнув кружок так, чтобы пергамент закрыл дно и нижнюю часть стенок стакана на 0,5 см. В стакан на пергамент помещают кусок парафина весом около 5 г и взвешивают. Затем с точностью до 0,01 г отвешивают 5 г творога, и, держа щипцами стакан, осторожно нагревают его, поддерживая спокойное и равномерное кипение, не допуская сильного всепенивания и разбрызгивания. Когда всепенивание прекратится и остаток слегка побуреет, нагревание прекращают (через 5 мин).

Охладив стакан на чистом металлическом листе 3—5 мин, его взвешивают. Содержание влаги в твороге рассчитывают по формуле:

$$w = \frac{(g' - g'_1) 100}{5},$$

где  $w$  — содержание влаги в твороге, %;

$g'$  — вес алюминиевого стакана с парафином, пергаментом и навеской продукта до нагревания, г;  
 $g'_1$  — вес того же стакана после удаления влаги из творога, г;

5 — навеска творога, г.

**Использование влагомера К. Чижовой (прибор ВЧ).** Влагомер (рис. 30) состоит из двух металлических плит круглой или четырехугольной формы (сплав алюминия и чугуна) весом каждая в 2,5 кг с электробогревом и вмонтированными термометрами. Плиты укрепляются на шарнирах, что позволяет откидывать верхнюю плиту.

Расстояние между плитами специальным приспособлением можно устанавливать на желаемую величину. Прибор питается током от сети напряжением в 127 или 220 в. Переключателем дают сильный и слабый нагрев. Перед началом работы прибор нагревают до нужной температуры, которую поддерживают при высушивании, переключив прибор на слабый обогрев и регулируя ее переключателем.

Сущность метода определения влажности на влагомере Чижовой основана на прогревании испытуемого материала инфракрасными (тепловыми) лучами,

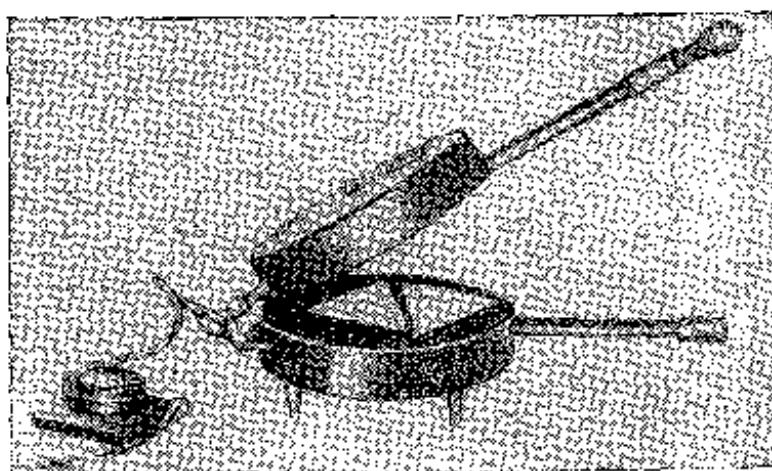


Рис. 30. Влагомер ВЧ (Чижовой).

излучаемыми темным нагретым телом. Скорость высушивания в приборе обеспечивается быстрым прогревом до относительно высоких температур при кратковременной выдержке исследуемого продукта, распределенного тонким слоем в бумажном пакете.

Методика определения следующая. Подготавливают пакетики (рис. 31), просушивая их в сушильном шкафу при температуре 102—105°C до постоянного веса или в приборе ВЧ при температуре сушки в течение 3 мин. Затем пакетики охлаждают в экскаторах, взвешивают и вес записывают на бортике пакета.

В пакет быстро отвешивают с точностью до 0,01 г исследуемый продукт (творог, творожные изделия), распределяя его равномерно по внутренней поверхности. Затем пакет закрывают и помещают в прибор, включенный на слабый нагрев, но нагретый до требуемой тем-

пературы, и, закрыв верхнюю плиту, выдерживают установленное время. Одновременно можно высушивать содержимое двух пакетов.

При высушивании творога и творожных изделий в первые моменты сушки интенсивно выделяется пар и пакет вздувается, поэтому верхнюю плиту прибора в начале сушки во избежание разрыва пакета, приподнимают и держат в таком положении до прекращения обильного выделения паров, которое обычно длится 30—50 сек. Затем плиту опускают и продолжают высушивание в течение установленного времени.

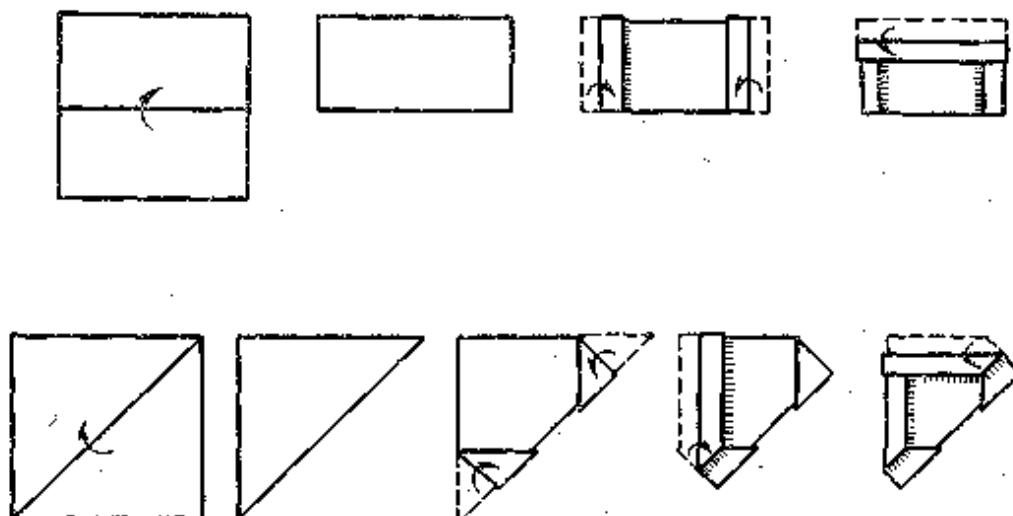


Рис. 31. Пакетики для высушивания молока.

Пакеты с высушеными пробами охлаждают в эксикаторе в течение 3—5 мин и взвешивают. Содержание влаги в продукте вычисляют по формуле

$$w = \frac{(g - g_1) 100}{a},$$

где  $w$  — содержание влаги в продукте, %;

$g$  — вес пакета с навеской до высушивания, г;

$g_1$  — вес пакета с навеской после высушивания, г;

$a$  — навеска продукта.

Расхождения между параллельными определениями составляют не более 0,2 %.

## Глава VII. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ МАСЛА

### СОСТАВ И СТРУКТУРА МАСЛА

Основную массу масла составляет отвердевший жир. Кроме жира в масло переходят все составные части сливок — вода, фосфатиды, белки, молочный сахар, а в кислосливочное — также молочная кислота плазмы.

Среднее содержание белков составляет в масле около 0,50% (колебания от 0,35 до 0,80%). Количество обезжиренного сухого вещества (без поваренной соли) при расчете жирности сливочного масла принимается равным 1% (эта цифра принята и для масла, выработанного поточным методом, хотя фактически она выше). В масле, полученном поточным способом, количество белков достигает 1,1—1,6%, общее количество обезжиренных сухих веществ до 2%.

Сливочное масло должно содержать определенное количество влаги, установленное для каждого вида его, но не более 16%. С превышением указанного количества воды ухудшается консистенция и качество масла.

Содержание влаги в значительной степени зависит от влагоемкости масла — способности удерживать во время обработки воду, поэтому необходимо учитывать влияние различных факторов на влагоемкость (состав жира, температура сбивания, промывания и обработки, величина зерен и др.).

В среднем в 100 г масла находится до 2,8 мл газа (80% в свободном состоянии, 20% растворенного в плазме).

По структуре сливочное масло представляет собой непрерывную жировую среду, состоящую из соединенных или собранных вместе мелких комочек жира, небольших капель воды или плазмы и пузырьков воздуха, причем связывающей массой является свободный жидккий жир. Распределение жидкого жира зависит от механической обработки его, а количество жидкой части — от температуры и продолжительности ее воздействия.

Микроскопическую структуру сливочного масла можно наблюдать на микрофотографиях. Это — жировое поле с вкрапленными в него капельками плазмы, соединенными между собой на отдельных участках. В жировой ос-

нове можно отличить жидкую и твердую фракции жира, а также выкристаллизовавшийся жир. Иногда встречаются отдельные жировые шарики с оболочками (чаще в крупных капельках плазмы) и пузырьки воздуха.

Непрерывность жировой фазы подтверждается тем, что нанесенная на поверхность масла жирорастворимая краска судан-III проникает в его толщину. Если на поверхность масла нанести водорастворимую краску, то только на отдельных участках она немного проникает внутрь масла.

Жир в масле находится в форме кристаллов различной величины. В масле, полученном методом сбивания, образуется большое количество мелких кристаллов. В масле, выработанном поточным способом, встречаются большие кристаллы жира различной формы и мелкие кристаллики.

В сливочном масле, полученном методом сбивания, жир отвердевает в стабильной форме. В масле, выработанном поточным способом, большая часть кристаллов находится в метастабильной, легкоплавкой форме, которая при определенных условиях переходит в стабильную.

На структуру масла влияют белковые вещества оболочек жировых шариков и белки, находящиеся в плазме масла. Соли, молочная кислота и молочный сахар не влияют на структуру масла, так как находятся в растворенном состоянии. Концентрация ионов водорода и содержание хлористого натрия сказываются на степени набухания белков в масле.

Определенную роль в структуре масла играют и газы, в частности воздух, захваченный в процессе маслообразования. Чем больше в масле воздуха, тем оно менее стойко.

Плазма в масле распределена главным образом в виде капелек диаметром от 1,0 до 2,5 мк (табл. 22). Крупные капли (больше 5 мк) встречаются только в сливочном масле, выработанном способом сбивания.

Если к свежему срезу масла приложить бумажку, пропитанную раствором бромфенолблау, а затем снять ее, то в местах нахождения плазмы можно увидеть голубые пятна, по форме подобные каплям плазмы в масле. Таким методом обнаруживают капельки плазмы диаметром больше 50 мк. Более точно количество капелек плазмы можно подсчитать в микроскоп.

Таблица 22

Диаметр капель, мк	Распределение капель плазмы в масле, выработанном			
	поточным способом		способом сбивания	
	количество капель, %	объем плазмы, %	количество капель, %	объем плазмы, %
1—2,5	82,69	26,5	82,79	14,9
2,5—5,0	16,45	57,0	15,69	30,0
5,0—7,5	0,72	9,9	0,83	7,1
7,5—10,0	0,11	4,6	0,33	7,9
10,0—15,0	0,03	2,9	0,27	18,5
15,0—20,0	—	—	0,08	15,0
20,0—30,0	—	—	0,01	6,3

### ПРОЦЕССЫ ПОЛУЧЕНИЯ МАСЛА

Свойства сливочного масла обусловлены молочным жиром. Молочный жир представляет собой смесь глицеридов, обладающих различными свойствами, что влияет на температуры плавления и застывания его. В сливочном масле при температуре около 20°C в твердом состоянии находится не более 30% глицеридов жира, а остальные остаются жидкими. Полностью перевести все глицериды в твердое состояние можно, охладив масло до температуры ниже —80°C.

Одни и те же глицериды жира могут кристаллизоваться при различных температурах, причем одна форма кристаллов способна переходить в другую. Некоторые формы устойчивы (стабильны), другие неустойчивы (метастабильны). Молочный жир может образовывать четыре полиморфные разновидности ( $\gamma$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\beta_1$ ).  $\beta$ -Форма является наиболее стабильной,  $\gamma$ - и  $\alpha$ -формы мало устойчивы и переходят в  $\beta_1$ - и  $\beta$ -формы.

### Масло, выработанное в маслозаводителе

**Подготовка и созревание сливок.** Процесс сепарирования молока подробно описан в главе V. Полученные сливки, предназначенные для получения масла, пастеризуют при температуре 80—94°C. При этом весь молочный жир переходит в жидкое состояние. Чтобы получить из такого жира масло, нужно часть его перевести в твер-

ное состояние. Для этого сливки охлаждают (созревание).

При медленном охлаждении сливок вначале выкристаллизовываются наиболее тугоплавкие глицериды, а легкоплавкие остаются в масле в виде жидкой фракции и только при постепенном понижении температуры могут частично выкристаллизовываться.

При быстром понижении температуры сливок появляется много центров кристаллизации и образуются мелкие кристаллы, сливки охлаждают до 2—5°C, чтобы они созревали за короткое время. При охлаждении сливок до 1,5—2,5°C они созревают за 1 ч; до 2—4°C — летом за 3 ч, зимой — за 1,5 ч; до 5—6°C — летом за 6 ч, зимой — за 4 ч; до 6—8°C — летом за 12 ч, зимой — за 8 ч.

Даже сравнительно сильное охлаждение не вызывает полного перехода всех глицеридов жира в твердое состояние, часть их остается жидкими. В жидким состоянии находится (летом) следующее количество молочного жира (Ю. Оленев):

Температура, °С	Количество жидкого жира, %	Температура, °С	Количество жидкого жира, %
-10	16,0	+15	69,6
0	20,0	+20	82,4
+5	30,8	+30	86,2
+10	46,8	+40	100,0

Кристаллизацию жира можно ускорить перемешиванием сливок при охлаждении.

При созревании сливок не только кристаллизуется жир, но и изменяются липоидно-белковые оболочки жировых шариков. Поскольку коэффициент расширения жира и оболочек не одинаков, происходит, вероятно, частичный разрыв этих оболочек, что облегчает соединение жира при последующем образовании масла.

При производстве кислосливочного масла сливки перед сбиванием, после пастеризации и охлаждения, сквашивают закваской чистых культур молочнокислых бактерий. При длительном сквашивании сливки выдерживают от 12 до 18 ч при 14—18°C; в это время нарастает кислотность, постепенно кристаллизуется жир и изменяется коллоидная система сливок.

Вследствие образования молочной кислоты в процес-

сे распада молочного сахара увеличивается концентрация водородных ионов, что понижает устойчивость эмульсии молочного жира, так как поверхностная активность белковых веществ оболочек шариков с повышением кислотности до pH 4,6 (изоэлектрическая точка) уменьшается. Казеинкальцийфосфатный комплекс при этом теряет кальций, казеин выпадает в осадок, набухает, что вызывает ускоренное созревание сквашенных сливок по сравнению с несквашенными.

При приготовлении масла методом краткого сквашивания, когда сливки с закваской выдерживают непродолжительное время при низкой температуре, таких изменений не наблюдается. В этом случае при созревании сливок происходят физические изменения жировой фазы и отчасти оболочек жировых шариков.

**Образование масла из сливок.** Это сложный коллоидный процесс. Современной теорией, объясняющей образование масла из сливок методом сбивания, можно считать флотационную (Хольверт и ван-Дам, А. Белоусов).

Флотация — концентрирование измельченных частиц вещества при всплытии на поверхность вместе с пузырьками воздуха.

При сбивании в маслоизготовителе периодического действия в сливки попадает воздух, который разбивается в жидкости на отдельные мелкие пузырьки, образующие пену. Число пузырьков воздуха во время сбивания достигает 5—6 млрд. в 1 л сливок. При величине воздушных пузырьков 50—100 мк создается громадная воздушная поверхность — до 80 м<sup>2</sup> на 1 л жидкости.

При непрерывном движении жидкости в маслоизготовителе жировые шарики, которые находятся на расстоянии 1—2 мк один от другого, сталкиваются с воздушными пузырьками. От этих столкновений поверхностно-активное лецитино-белковое вещество оболочек частично отрывается от жировых шариков. Жировой шарик лишается части защитного слоя, и воздушный пузырек втягивает его (флотирует) в свою поверхность, где отдельные жировые шарики соединяются. Этому способствует неполное отвердевание глицеридов молочного жира, часть которых остается в жидким состоянии и как бы связывает твердые глицериды в конгломераты. Такое концентрирование молочного жира на поверхности воздушного пузырька можно наблюдать под микроскопом.

Вовлечению жировых шариков в поверхность воздушных пузырьков способствуют также возникающие в сбиваемой жидкости вихревые движения. Вихревое движение — это кругообразное перемещение частичек жидкости около какой-то линии, являющейся осью вихря. Эти вихри пронизывают всю толщу сбиваемых сливок, отбрасывая частицы на воздушные пузырьки (Р. Асейкин, А. Грищенко).

Воздушные пузырьки сталкиваются не только с жировыми шариками, но и друг с другом, под влиянием чего изменяется их форма, а находящиеся в них комочки жира уплотняются. Когда воздушный пузырек, нагруженный молочным жиром, выходит из жидкости, он лопается, и жировые конгломераты попадают в жидкость.

Здесь они вновь захватываются воздушными пузырьками, комочки жира увеличиваются, и когда они достигают определенной величины, то пузырьки соединяются вместе, образуя масляные зерна. В это время образование пены резко сокращается. Около 70% вещества оболочек жировых шариков попадает в пахту.

В аппаратах непрерывного действия в процессе сбивания жировые шарики подвергаются более интенсивному воздействию ударов била. Пенообразование в этих аппаратах не влияет на образование масла, главная роль принадлежит ударам при столкновении и трению жировых шариков между собой. Эти факторы оказывают столь сильное воздействие на освобождение шариков жира от оболочек, что масляные зерна в аппаратах непрерывного действия образуются быстрее, чем за минуту.

Образующаяся в результате получения масла жидкость — пахта — содержит мало жира. Состав пахты, получаемой при выработке сладко- и кислосливочного масла, различный (табл. 23). Количество отдельных составных частей в ней зависит от содержания жира в сливках, температуры сбивания, кислотности, технологического процесса и т. д.

**Промывка.** Готовые масляные зерна промывают. Для этого в маслоизготовитель вводят воду, которая разжижает плазму масла, частично заменяя ее. Промыванием полностью освободить масло от плазмы нельзя, так как та часть ее, которая находится внутри масляных зерен, недоступна действию воды, попадающей только к каплям плазмы между комочками масла.

Таблица 23

Составные части	Содержание в пахте, %	
	сладкой	кислой
Вода . . . . .	90,50	90,50
Жир . . . . .	0,50	0,80
Белковые вещества . . .	3,30	3,30
Молочный сахар . . .	4,95	4,30
Молочная кислота . . .	—	0,30
Зола . . . . .	0,75	0,80

По существу удалять плазму, находящуюся внутри комочеков масла, нецелесообразно, иначе получится «пустое» масло. На прочность масла внутренняя плазма влияния не оказывает. Важно освободиться от межзерновой плазмы, величина капелек которой может доходить до 30 мк и более.

**Обработка.** Промытое масло обрабатывают. Изменение распределения воды в масле при его обработке можно проследить по табл. 24, из которой видно, что постепенно увеличивается количество капелек диаметром до 15 мк и уменьшается количество крупных капель (диаметром выше 100 мк).

Таблица 24

Диаметр капелек воды, мк	Количество воды (в %) при различных числах отжатий масла		
	10	20	40
До 15	4,86	8,66	11,06
15—100	1,47	1,43	0,82
Свыше 100	7,19	3,56	1,79
Итого . . .	13,52	13,65	13,67

При обработке масла отдельные масляные зерна сближаются и одновременно расплющиваются в местах соприкосновения. Вследствие уменьшения пространства между зернами большая часть находящейся там жидкости выдавливается. Давление передается дальше, до

внутренних зерен, которые также сплющиваются; при этом выступающая из зерен жидкость проникает во все мельчайшие поры.

Если застывшие масляные зерна более или менее эластичны, то после каждого надавливания они принимают прежнюю форму и выталкивают находящуюся между ними жидкость. Если консистенция масляных зерен мажущая, то при обработке они раздробляются и увеличивается пространство между ними, которое заполняется плазмой. В этом случае плазма масла распределяется более тонко и удалить ее невозможно.

Распределение воды в масле зависит от консистенции его. В мягком и переработанном масле вода распределена более тонко, в тугоплавком и водянистом содержится много крупных капелек воды.

**Посолка.** Для консервирования иногда в масло вносят соль. Фактическое содержание соли в масле не превышает 1%. Поваренная соль не растворяется в жире, следовательно, концентрация солевого раствора зависит от количества внесенной в масло соли и содержания воды в нем. Если в масло при 15% воды было внесено 1,6% соли, то концентрация соли в плазме масла составит

$$x = \frac{100 \cdot 1,6}{5} = 10,67\%.$$

Такой раствор соли уже обладает консервирующей способностью. Фактически концентрация солевого раствора в масле выше вычисленной, так как соль растворяется не во всей плазме масла. Мельчайших капелек плазмы, которые находятся внутри масляных зерен, соль не достигает и растворяется в первую очередь в крупных каплях плазмы, создавая там повышенную концентрацию рассола (до 15—20%). Концентрация воды в крупные капли в соленом масле кристаллами соли облегчает выделение воды при обработке масла. Разница в количестве воды в несоленом и соленом масле в среднем составляет приблизительно 0,6%.

### **Масло, выработанное в маслообразователе**

Перед поступлением в маслообразователь пастеризованные сливки сепарируют. При концентрации (сближении) жировых шариков между ними сохраняется очень

тонкая водно-белковая прослойка, обеспечивающая устойчивость жировой эмульсии.

Чтобы получить масло, необходимо концентрат сливок подвергнуть специальной обработке: сначала охладить, затем вызвать кристаллизацию легкоплавких компонентов жира и создать предпосылки для механического воздействия на охлажденную до 12—14°С массу, в которой процесс образования структуры сопровождается изменением агрегатного состояния (переход от жидкого состояния к твердому, пластическому).

В жире, находящемся в сливках и состоянии эмульсии, при прохождении через маслообразователь происходит частичная смена фаз. В сливках непрерывной фазой является плазма, в масле — жир. Жировые шарики высокожирных сливок, попадая в быстром потоке на охлажденную поверхность маслообразователя, вытягиваются, а затем, перемешиваясь с ее неохладившимися сливками, вновь расширяются. В результате этого оболочка жировых шариков разрушается и жир соединяется в более крупные капли, что вызывает частичную смену фаз.

В результате механической обработки изменяется структура масла, но сохраняется его жидкое состояние. Одновременно плотно сближенные шарики претерпевают резкое воздействие, оболочки их в значительной мере разрушаются, причем неотвердевшие компоненты жира цементируют шарики и образуется система с непрерывной жировой фазой.

При выходе из аппарата продолжается кристаллизация молочного жира и консистенция масла становится более плотной. Вещество оболочки жировых шариков остается в плазме, которая распределяется в виде мелких капелек диаметром в среднем около 2,5 мк. При поточном методе получения масла остающиеся лецитино-белковые оболочки повышают питательную ценность масла. В обычном сливочном масле они частично удаляются из масла вместе с пахтой.

В целом процесс преобразования высокожирных сливок протекает в 3 фазы: охлаждение высокожирных сливок до температуры массовой кристаллизации; доохлаждение и дестабилизация жировой эмульсии и кристаллизация глицеридов с образованием первичной структуры; механическая обработка и равномерное рас-

пределение всех составных частей масла. Продолжительность активной стадии кристаллизации длится 15—60 сек, за это время в некоторых случаях процесс не успевает развиться и в результате в маслообразователе отвердевает недостаточное количество жира и формирование структуры масла происходит при хранении его. Целесообразно вторую стадию без механического перемешивания продлить до 200 сек. В третьей стадии масло следует подвергать кратковременной механической обработке.

### Топленое масло

Топленое масло обычно получают, вытапливая жир из сливочного масла при 75—85°C. При более высокой температуре возможно частичное омыление жира (увеличение кислотности), окисление его и получается продукт менее стойкий при хранении. Ферменты при вытапливании уничтожаются, так как масло выдерживают при высокой температуре несколько часов.

Кристаллизация вытопленного жира зависит от состава глицеридов молочного жира. В зимний период у молочного жира высокие точки плавления и застывания. При быстром охлаждении такого жира образуются мелкие кристаллы. Топленое масло приобретает твердую консистенцию, бледную окраску; жидкого жира содержит мало. Медленное охлаждение жира ведет к образованию крупных кристаллов с размещением между ними жидкой фракции жира.

Крупнотчатая консистенция топленого масла получается, если вытопленный жир выдержать 3 дня при температуре, близкой к температуре кристаллизации большинства глицеридов молочного жира (около 12—13°C). Топленое масло хранят при температуре 6°C для массового выделения кристаллов на образовавшихся центрах кристаллизации.

Хранение топленого масла при температуре, более высокой по сравнению с температурой массовой кристаллизации, вызывает рекристаллизацию жира, что сопровождается изменением его структуры.

### ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАСЛА

Физико-химические свойства масла зависят в первую очередь от свойств молочного жира, входящего в его состав.

**Структура и консистенция.** Молочный жир состоит из глицеридов, содержащих различные жирные кислоты, среди которых количество ненасыщенных жирных кислот составляет 46—48 %. Входя в состав глицеридов, они вместе с твердыми насыщенными кислотами образуют жир с более высокой температурой плавления, чем ненасыщенные кислоты. Этим и объясняется сравнительно твердая консистенция масла при комнатной температуре. Чем больше в жире ненасыщенных кислот, тем мягче консистенция жира, а следовательно масла.

В сливочном масле по теории акад. Т. Ребиндера наблюдается два типа структур сливочного масла: кристаллизационная и коагуляционная. Первая образуется в процессе кристаллизации молочного жира в условиях покоя и представляет собою сетку-каркас из сросшихся и переплетенных между собою микрокристаллов. При механическом воздействии эта структура необратимо разрушается, переходя в коагуляционную. В этой структуре мелкие кристаллы жира связываются лишь силами межмолекулярного взаимодействия.

Кристаллизационная структура придает маслу избыточную твердость, хрупкость и ломкость. Масло хорошей консистенции должно иметь структуру смешанного коагуляционно-кристаллизационного характера с преобладанием коагуляционной.

Жидкий жир распределяется между отвердевшими частицами и образует непрерывную жировую фазу. Количество жидкого жира изменяется в зависимости от температуры хранения масла и глицеридного состава жира. Плазма масла представляет коллоидный раствор белков и водный раствор молочного сахара и солей и распределена в виде мельчайших капелек в масле. Газовая фаза также диспергирована (распределена) мельчайшими пузырьками воздуха и отчасти растворена в плазме.

Консистенцию определяют, надавливая шпателем на масло. Ее можно определить, измеряя время погружения в масло стержня с грузом или глубину погружения металлического стержня, опускаемого с нужной высоты. Зная вес стержня и глубину его погружения, находят силу, необходимую для прохождения стержня в жире на 1 см. Это число характеризует твердость жира. На глубину погружения стержня влияет продолжительность

предварительного охлаждения жира и ряд других факторов.

Твердость масла можно установить по времени разрезания масла проволокой с подвешенным к ней грузом (метод Осьминина). С повышением температуры она снижается, причем изменение этой величины для разных образцов масла различно. Пропорциональной зависимости между твердостью масла и его температурой нет.

Консистенция зависит не только от состава глицеридов жира, но и от температуры созревания и сбивания сливок, условий обработки и охлаждения масла. Скорость кристаллизации влияет на свойства кристаллов, при охлаждении жир обычно кристаллизуется в низкоплавкой форме, а затем переходит в более высокоплавкую, что оказывается на твердости масла. Только что приготовленное масло имеет мягкую консистенцию, которая в течение нескольких часов при той же температуре становится более твердой.

Установить процентное содержание отдельных жирных кислот в молочном жире трудно ввиду отсутствия быстрых методов определения их. В связи с этим характеристику жиров определяют на основании констант или чисел жира. Константы — это определенные, относительно постоянные показатели свойства жира.

**Число летучих растворимых в воде жирных кислот.** Число летучих растворимых в воде жирных кислот в молочном жире является условной константой, показывающей не абсолютное количество кислот, а количество миллилитров 0,1 н. раствора едкого натра, которое требуется для нейтрализации этих кислот, отогнанных на 5 г жира (метод Рейхерта и Мейссля).

Для молочного жира это число бывает обычно не ниже 24. По содержанию растворимых летучих жирных кислот в молочном жире можно судить о натуральности его, так как уже незначительная примесь посторонних жиров снижает это число.

**Число омыления.** Оно показывает количество миллиграммов едкого кали, которое требуется для омыления 1 г жира и нейтрализации свободных жирных кислот в нем.

Число омыления характеризует состав молекулы жира, потому что на 1 молекулу жира требуется 3 молекулы едкого кали и, следовательно, от числа молекул в 1 г

жира зависит количество едкого кали, расходуемого на омыление. Повышение молекулярного веса кислот, входящих в состав жира, вызывает уменьшение числа молекул в 1 г навески, а отсюда и числа омыления. При уменьшении величины молекул жира число омыления повышается. В молочном жире число омыления изменяется в течение года в пределах 224—235.

**Йодное число.** Это число характеризует количество ненасыщенных жирных кислот и выражается количеством йода, которое вступает в реакцию со 100 г жира. В молочном жире йодное число колеблется в пределах 24—40 средняя величина составляет 34.

Йодное число — важный показатель свойства жира. При скармливании скоту жмыхов в первую очередь наблюдается повышение йодных чисел жира, сопровожданное изменением консистенции масла, оно становится более мягким. Вообще при введении с кормом жиров, богатых ненасыщенными жирными кислотами, йодные числа масла повышаются.

**Число рефракции.** Это число показывает величину преломления лучей света в рефрактометре при прохождении их через жир. Его выражают в показателях шкалы рефрактометра, которое может быть переведено в показатель преломления.

Величина числа рефракции молочного жира в показателях шкалы рефрактометра при 40°C находится в пределах 42—45. Вообще число рефракции жира повышается с увеличением молекулярного веса жирных кислот и количества ненасыщенных кислот. У молочного жира число рефракции находится в обратном соотношении с числом летучих растворимых в воде жирных кислот, хотя строгой зависимости нет.

**Температура плавления.** При этой температуре жир переходит в жидкое состояние. Определение температуры плавления у жиров, представляющих смесь различных глицеридов, связано с некоторыми трудностями, так как момент перехода жира из твердого состояния в жидкое резко не разграничен. Для молочного жира температура плавления колеблется в пределах 26—34°C.

**Температура застывания.** Это температура, при которой жидкий жир переходит в твердое состояние. Для молочного жира она лежит в пределах 18—23°C.

**Кислотность.** Она обусловлена наличием молочной кислоты, образующейся в процессе молочнокислого брожения (в молоке, сливках), кислых солей и белков молока, а также свободных жирных кислот молочного жира. Кислотность масла выражают в градусах Кеттсторфера — число миллилитров 1 н. раствора щелочи, израсходованной на нейтрализацию 100 г масла ( $1^{\circ}\text{K}=10^{\circ}\text{T}$ ). Кислотность сладкосливочного масла обычно составляет 0,6—1,2°К; кислосливочного — 1,5—2,5°К.

## ПОРОКИ МАСЛА

**Пороки вкуса.** Недостаточно выраженные вкус и аромат объясняются слабой активностью ароматообразующих бактерий в закваске, усиленной промывкой масляных зерен, недостаточной пастеризацией сливок.

Незначительная горечь появляется в масле, выработанном из молока с горьким кормовым привкусом. Этот порок может возникнуть в масле, полученном из стародойного молока, или в соленом масле, если в поваренной соли содержатся магнезиальные соли.

Кормовой привкус переходит в масло из молока при скармливании коровам кормов со специфическими привкусами.

Кислый вкус появляется в сладкосливочном масле при недостаточной пастеризации сливок, повышенной температуре созревания сливок и неудовлетворительном охлаждении масла после выработки его; в кислосливочном масле — при высокой кислотности сливок и плохой промывке.

Салистый привкус появляется в результате окисления ненасыщенных жирных кислот с образованием оксикислот при хранении масла.

Олеистый привкус связан, вероятно, с какой-то формой окисления плазмы масла.

Привкус растопленного масла объясняется вытапливанием жира при разогревании масла в пути, длительной пастеризацией жирных сливок при высокой температуре.

Прогорклый вкус возникает при хранении масла, когда окисленность жирных кислот доходит до стадии образования альдегидов, кетонов, оксикислот.

**Пороки консистенции.** Масло, выработанное поточным

методом, нередко дает структуры, вызывающие пороки консистенции.

Крошивая консистенция характеризуется повышенным показателем твердости. При срезании с такого масла ломтиков толщиной 10—20 мм они крошатся. Причиной появления порока считается недостаточное охлаждение в маслообразователе или неполнная механическая обработка в зоне кристаллизации. Этот порок выявляется после хранения масла в холодильнике, хотя он может возникнуть на выходе масла из рожка маслообразователя, если оно отвердевает за 30—40 сек и температура монолита свежего масла повышается на 3—5°C (Ф. Вышемирский).

Рыхлая консистенция встречается чаще в масле, получаемом методом сбивания, когда в нем находится свыше 3% воздуха. Он разрыхляет массу масла, уменьшая его связность и увеличивая хрупкость.

Нетермоустойчивость масла получается когда занижена производительность маслообразователя при нормальной или заниженной температуре охлаждения продукта. Это ведет к увеличению зоны механической обработки, снижению процесса кристаллизации и скорости отвердевания масла. Масло получается с выраженной структурой коагуляционного типа. Оно уже при температуре 10—12°C размягчается и тянется за ножом, а при температурах выше 18°C не сохраняет правильной формы и растекается.

Слоистая консистенция проявляется в масле, когда процесс кристаллизации проходит настолько быстро, что верхние слои не успевают смешаться с нижними до окончательной потери ими текучести. При разновременном отвердевании могут образоваться микротрешины, по которым в дальнейшем происходит расслаивание масла на слои различной толщины.

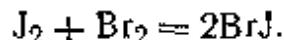
Мучнистая консистенция появляется при медленной кристаллизации молочного жира и в то же время при ограниченном числе центров кристаллизации, что наблюдается при слишком высоких температурах продукта на выходе из маслообразователя (А. Белоусов). Такая же консистенция образуется в масле при неравномерном охлаждении в маслообразователе и, следовательно, при неоднородности изменений его структурных элементов, различной величине кристаллов жира.

## ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ

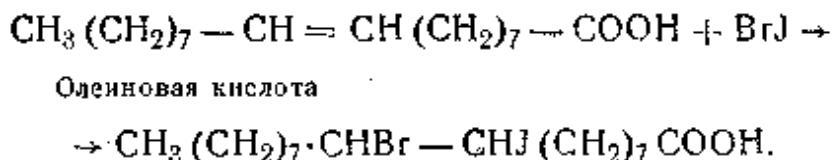
### Определение йодного числа молочного жира по методу Гануса

Сущность метода состоит в том, что ненасыщенные жирные кислоты способны присоединять галоиды ( $\text{Br}$ ,  $\text{J}$ ) по месту двойных связей. Способность галоидов в определенных условиях насыщать двойные связи позволяет количественно узнать степень ненасыщенности жира.

При определении йодного числа по методу Гануса применяют раствор бромистого йода в безводной уксусной кислоте, образующийся по реакции



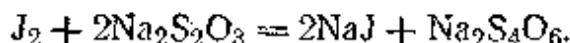
Бромистый йод взаимодействует с жиром, растворенным в хлороформе или четыреххлористом углероде, по следующей схеме



Бромистый йод выдерживают с жиром в течение 0,5—1 ч, затем прибавляют раствор йодистого калия и дистиллированную воду. При этом из бромистого йода, не вступившего в реакцию с жиром выделяется свободный йод.



Выделившийся йод титруют 0,1 н. раствором гипосульфита ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ).



Параллельно проводят контрольный опыт с теми же растворами, но без жира. По разности результатов первого и второго титрования находят количество йода, проагировавшего с жиром.

Посуда: 2 колбы с притертой пробкой емкостью 300—500 мл; мерные цилиндры на 10, 25 и 100 мл; 2 бюкса емкостью 20 мл; buretka на 50 мл (с делениями на 0,1 мл) с титровальным набором.

Реактивы: хлороформ; 15%-ный раствор йодистого калия; 0,1 н. раствор  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ; 1%-ный водный раствор крахмала; раствор Гануса 13 г йода обливают в литровой мерной колбе под тягой небольшим количеством ледяной уксусной кислоты, приливают 6,2 г брома, доливают ледяной уксусной кислотой до метки, встряхивают до полного растворения йода; затем через раствор пропускают углекислый газ для удаления избытка брома.

Методика определения следующая. Около 0,5 г расплавленного при 50—60°C и профильтрованного через сухой фильтр прозрачного жира отвешивают на аналитических весах в колбу с притертой стеклянной пробкой, в которую добавляют 10—15 мл хлороформа. Из burettes или пипетки приливают в колбу после растворения жира 25 мл раствора Гануса. Закрыв колбу пробкой, ее оставляют в темном месте на 30 мин, периодически взбалтывая.

Затем в колбу вносят 10—15 мл раствора KJ, тщательно все смешивают и прибавляют 100 мл свежепрокипяченной и охлажденной воды, ополаскивая ею пробку. Смесь взбалтывают, и выделившийся йод, не связанный с жиром, титруют 0,1 н.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , прибавляя его постепенно при постоянном встряхивании, до появления слабо-желтой окраски. После этого вносят несколько капель 1%-ного раствора крахмала и продолжают по каплям титрование до исчезновения синей окраски. Перед концом титрования колбу закрывают пробкой и сильно встряхивают для извлечения йода.

Параллельно ведут контрольный опыт со всеми реактивами в том же количестве, но без применения жира.

Йодное число ( $x$ ) определяют по формуле

$$x = 1,269 \frac{V_1 - V}{G},$$

где  $V$  — количество 0,1 н. раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , израсходованное на титрование йода в растворе жира, мл;

$V_1$  — количество 0,1 н. раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , израсходованное на титрование йода при контролльном опыте, мл;

1,269 — титр точно 0,1 н. раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  по йоду, умноженный на 100;

$G$  — навеска жира, г.

## Определение термоустойчивости сливочного масла (метод ЦНИИММП и УНИИММП)

Сущность метода основана на способности сливочного масла сохранять форму при повышенных температурах (не расплываться под действием собственной тяжести). Консистенция сливочного масла зависит от прочности внутренней структуры масла и от степени ее изменения под действием температуры.

Аппаратура и приспособления: щуп для масла; стеклянная пластинка для проб масла; холодильник; термостат; миллиметровая бумага.

Методика определения следующая. Из монолита масла вырезают образец (около 100 г), охлаждают до минусовых температур и выдерживают в течение суток для завершения процесса кристаллизации жира. Если масло было заморожено, то дополнительное охлаждение не требуется. Затем масло дефростируют при комнатной температуре до  $10 \pm 2^{\circ}\text{C}$ .

Из подготовленных образцов масла пробоотборником вырезают цилиндрики (по одному из образца) высотой 20 мм и диаметром 20 мм. Их осторожно размещают на стеклянной пластинке с номерами проб на расстоянии 2—3 см друг от друга. Пластинку с пробами помещают в термостат с заранее отрегулируемой температурой  $30^{\circ}\text{C}$  и выдерживают 2 ч.

Затем стеклянную пластинку с пробами осторожно (без толчков) извлекают из термостата, кладут на миллиметровую бумагу и измеряют диаметр основания каждого цилиндрика. Если основание имеет форму эллипса, то измеряют максимальный и минимальный диаметры и вычисляют среднее значение. Показатель термоустойчивости масла рассчитывают по формуле

$$K_t = \frac{D_0}{D_1},$$

где  $K_t$  — показатель термоустойчивости;

$D_0$  — начальный диаметр основания цилиндрика, мм;

$D_1$  — диаметр основания цилиндрика после термостатирования, мм.

Рекомендуется следующая шкала для оценки термоустойчивости масла:

Термоустойчивость	Величина $K_t$
Хорошая . . . . .	1,0—0,86
Удовлетворительная . . . . .	0,85—0,70
Неудовлетворительная	0,70

### Определение температуры плавления жира

Аппаратура: специальный прибор (рис. 32); капиллярная трубка диаметром 1,4—1,5 мм и длиной 50—60 мм; водяная баня или горелка.

Методика определения следующая. В чистую и сухую капиллярную трубку 1 набирают расплавленный жир так, чтобы столбик его в капилляре был высотой около 10 мм. Трубку с жиром выдерживают на льду или в холодной проточной воде до полного застывания жира (около 2 ч).

Тонким резиновым кольцом трубку прикрепляют к термометру 2 с делениями на  $0,2^{\circ}\text{C}$  так, чтобы столбик жира находился на одном уровне с ртутным шариком термометра, затем погружают в стакан 3 с водой при температуре не более  $20^{\circ}\text{C}$ . Стакан 4 нагревают на водяной бане или осторожно на горелке с такой скоростью, чтобы в начале исследования ртутный столбик термометра поднимался приблизительно на  $2^{\circ}\text{C}$  за 1 мин, а в конце, по мере приближения к температуре плавления жира, приблизительно на  $1^{\circ}\text{C}$  за 1 мин. Во время нагревания воду в стакане непрерывно перемешивают.

Температурой плавления считают ту, при которой жир под напором воды начинает подниматься в трубке.

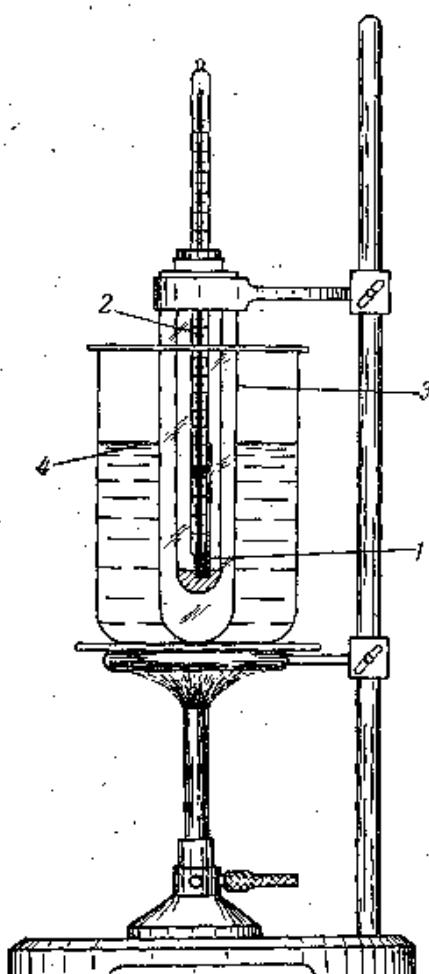


Рис. 32. Прибор для определения температуры плавления жира.

Анализ проводят 2 раза, результаты не должны отличаться одно от другого более чем на 0,3°C.

Окончательно температуру плавления вычисляют как среднее арифметическое из полученных результатов.

### Определение температуры застывания жира

Посуда и приборы: пробирка или маленькая колба; термометр с делениями на 0,5°; корковая пробка.

Методика определения следующая. В пробирку или колбу наливают расплавленный жир слоем в 2—3 см. Через корковую пробку в пробирку (колбу) опускают термометр так, чтобы ртутный шарик его весь был погружен в жир. Пробирку (колбу) ставят в воду, нагретую до 40—50°C, и вода медленно остывает. Каждую минуту производят запись температуры.

Температура постепенно будет уменьшаться, затем на несколько минут она останется постоянной, даже незначительно повысится и вновь начнет падать. Постоянная в течение нескольких минут температура и является температурой застывания жира.

Для получения более точных результатов наблюдение повторяют, подогрев слегка застывший жир.

### Определение содержания влаги в масле

**Масло без наполнителей.** Пробы масла отбирают в условиях производства и на местах контроля.

На производстве пробы сливочного масла отбирают из каждого маслоизготовителя или маслообразователя. С поверхности пласта масла сухой лопаточкой удаляют верхний слой и из разных мест сухим щупом (рис. 33) берут пробу. От нее отрезают полоску масла и помещают в сухую банку (желательно с притертой стеклянной пробкой).

Пробы масла-сырца отбирают из трех мест тары, погружая щуп в трех разных направлениях. Из трех столбиков масла составляют среднюю пробу и помещают ее в сухую банку.

**Аппаратура:** неравноплечие весы СМП-84 (рис. 34) с двумя алюминиевыми стаканами, гирьками по 10 и 5 г и четырьмя рейтерами или равноплечие весы, на коромысле которых сделаны зарубинки с цифрами от

1 до 20 (рис. 35), снабженные специальными рейтерами (два рейтера по 1,2 г и один рейтер 0,12 г) и гирьками по 10,5 и 2 г либо технические весы; алюминиевые стаканы емкостью 50—100 мл; щипцы.

Методика определения следующая. Банку с пробой масла нагревают в теплой воде температурой 35—40°С. Когда масло приобретает мягкую консистенцию, его тщательно перемешивают шпателем без сильного надавливания и охлаждают до комнатной температуры.

*Применение технических весов.* Чистый сухой стакан тарируют (уравновешивают) на весах каким-либо грузом (дробью и т. п.) и отвешивают в него 5 г сливочного или 10 г топленого масла. Стакан с маслом берут щипцами и нагревают его над электрической плиткой (или над некоптящей горелкой), непрерывно покачивая круговыми движениями.

Масло плавится, вода начинает закипать, испаряется. При испарении воды слышится характерное потрескивание, прекращение которого и легкое побурение белков указывает на выделение всей воды из масла. Выпаривание ведут очень осторожно, не допуская разбрызгивания масла.

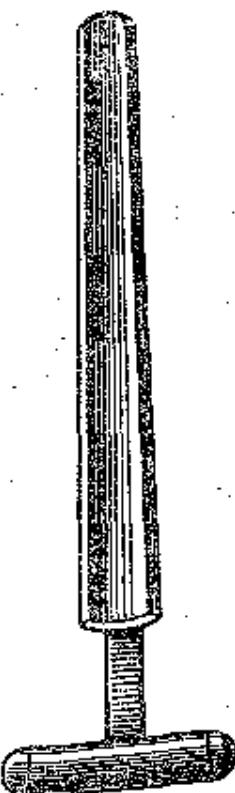
По прекращении испарения влаги стакан ставят на чистую металлическую поверхность на 3—4 мин для охлаждения, затем быстро взвешивают. Разность веса стакана с маслом до нагревания и после нагревания равна количеству влаги, испарившейся из 5 г сливочного или 10 г топленого масла. Зная это количество, рассчитывают содержание влаги в масле

$$x = \frac{(g - g_1) 100}{a} .$$

где  $x$  — содержание воды в масле, %;

$g$  — вес стакана с маслом до нагревания, г;

Рис. 33. Щуп-пробник для масла.



$g_1$  — вес стакана с маслом после нагревания, г;  
 $a$  — навеска масла, г.

*Применение неравноплечих весов.* На чашку весов помещают алюминиевый стакан и гирю в 5 г, а на нуле-

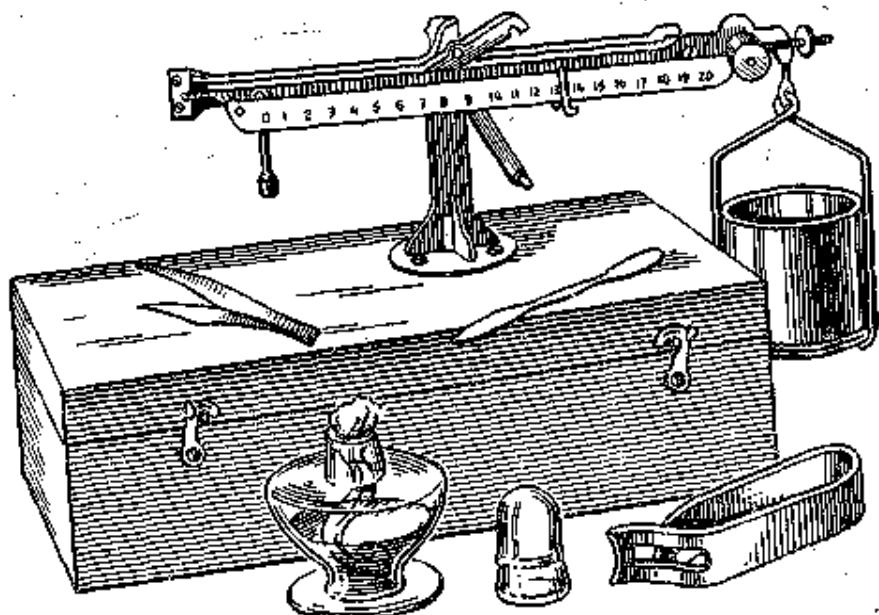


Рис. 34. Неравноплечие весы СМП-84.

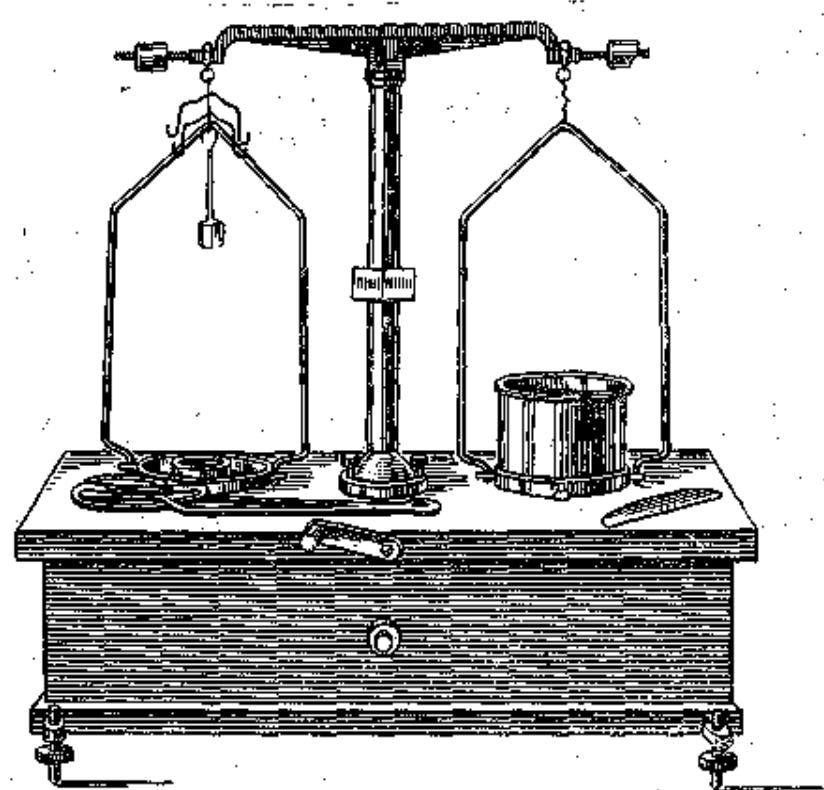


Рис. 35. Равноплечие весы для определения воды в масле.

вое деление шкалы подвешивают два рейтера. Затем весы тарируют гайкой, находящейся на конце коромысла, и, сняв с чашки весов гирьку в 5 г, отвешивают в алюминиевый стакан такое же количество сливочного масла. При определении воды в топленом масле ставят гирю не в 5, а в 10 г и соответственно отвешивают 10 г масла.

Затем опыт проводят так же, как при использовании технических весов. Охлажденный стакан с обезвоженным маслом ставят на чашку весов. Вследствие потери влаги равновесие весов нарушается, его восстанавливают передвижением одного рейтера по коромыслу. При отвешивании 5 г масла цифра, на которой остановился передвигаемый рейтер в момент равновесия, умноженная на 2, показывает процентное содержание воды в масле.

Если в алюминиевый стакан было отвешено 10 г масла, то цифра, на которой остановился рейтер, непосредственно указывает процентное содержание воды в масле.

*Применение специальных равноплечих весов.* На правую чашку ставят алюминиевый стакан и гирьку в 5 г (для сливочного масла) или в 10 г (для топленого масла), а на левую — груз для уравновешивания. На крючок левого коромысла навешивают два больших рейтера и один малый.

Весы тарируют (уравновешивают), передвигая находящийся на конце коромысла груз. Затем снимают гирю и в алюминиевый стакан отвешивают соответствующее количество масла. Обезвоживают масло так же, как и при применении технических весов. Затем охлажденный стакан с обезвоженным маслом ставят на чашку весов и передвижением рейтеров добиваются их равновесия. Для этого снимают с крючка сначала большой рейтер и перемещают его вправо по коромыслу до тех пор, пока не опустится вниз правая чашка весов. Затем этот рейтер вешают обратно на одно деление влево и, сняв с крючка маленький рейтер, передвижением его достигают равновесия.

Деление, против которого расположен большой рейтер, показывает целый процент, а маленький — десятые части процента содержания воды в масле. При отвешивании 5 г масла полученный результат умножают на 2.

**Масло с наполнителями.** Содержание воды в масле с наполнителями определяют тем же методом высушивания, но с введением в алюминиевый стакан фильтро-

вальной бумаги, чтобы не пригорал находящийся в масле сахар.

Посуда и приспособления: сушильный шкаф; эксикатор; часовое стекло или маленькое зеркало; технические весы; алюминиевый стакан; щипцы для алюминиевого стакана; бумажные ролики (фильтровальную бумагу разрезают на полосы шириной 7—8 и длиной 620 мм, свертывая каждую полосу на палочке в виде нетугого ролика).

Методика определения следующая. В алюминиевый стакан помещают 3 бумажных ролика, выдерживают 1 ч при температуре 102—105°C, затем охлаждают в эксикаторе и взвешивают с точностью до 0,01 г. В этот стакан отвешивают 10 г масла. Стакан захватывают щипцами и очень осторожно нагревают, поддерживая спокойное и равномерное испарение воды.

Прекращение выделения пузырьков на роликах является показателем удаления из масла воды. Дополнительно проверить, полностью ли влага удалена из масла можно по прекращению отпотевания холодного зеркала или часового стекла. Стакан с обезвоженным маслом охлаждают на металлической поверхности и взвешивают.

Разность веса стакана с маслом и роликами до и после нагревания показывает потерю воды в масле, процентное содержание которой рассчитывают по формуле

$$x = \frac{(g - g_1) 100}{10},$$

где  $x$  — содержание воды в масле, %;

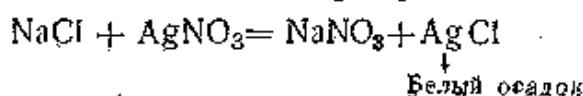
$g$  — вес стакана, роликов и масла до нагревания, г;

$g_1$  — вес стакана, роликов и масла после нагревания, г.

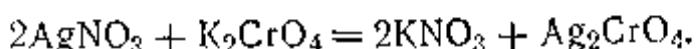
### Определение содержания поваренной соли в масле

**Титрование раствором азотнокислого серебра.** Это арбитражный метод.

Сущность метода заключается в том, что хлористый натрий в масле после растворения в воде взаимодействует с азотнокислым серебром



После того как все количество  $\text{NaCl}$  прореагирует, лишняя капля раствора  $\text{AgNO}_3$  дает с индикатором хромовокислым калием хромовокислое серебро кирпично-красного цвета, что указывает на конец титрования



Посуда и приспособления: бюретка на 25—50 мл с делениями 0,1 мл для раствора серебра, с наконечником и зажимом; штатив для бюретки; воронка диаметром 3—4 см; коническая колба емкостью 100—150 мл; пипетки на 50 и 10 мл; стеклянная палочка.

Реактивы: раствор азотнокислого серебра, содержащий 2,906 г азотнокислого серебра в 100 мл (1 мл раствора соответствует 0,01 г хлористого натрия); 10%-ный раствор хромовокислого калия.

Методика определения следующая. Для опыта берут оставшееся в алюминиевом стакане после определения содержания воды обезвоженное масло. Затем в стакан приливают 50 мл воды, нагретой до 40—50°C. Содержимое стакана хорошо перемешивают и оставляют для отстаивания и застывания жира (стакан ставят в холодную воду).

Застывший слой жира протыкают палочкой. Через образовавшееся отверстие пипеткой отбирают в колбу 10 мл жидкости. К жидкости в колбе прибавляют 5 капель раствора хромовокислого калия и титруют из бюретки раствором азотнокислого серебра до получения кирпично-красного окрашивания, не исчезающего при взбалтывании. Титрование жидкости ведут при постоянном помешивании и растирании образующихся крупных хлопьев хлористого серебра стеклянной палочкой.

Количество миллилитров раствора азотнокислого серебра, пошедшего на титрование, показывает процентное содержание поваренной соли в масле. Если при определении воды в масле навеска составляла 10 г, то для титрования азотнокислым серебром берут 5 мл жидкости.

Если содержание поваренной соли определяют без использования обезвоженного масла, то 5 г масла отвешивают в сухой химический стакан емкостью около 100 мл, приливают пипеткой 50 мл воды температурой 40—50°C, перемешивают и оставляют стоять до застывания жира. Далее определение ведут как указано выше.

**Метод определения с катионитом.** Метод основан на использовании ионообменных процессов, протекающих при разделении смеси вещества сорбционным способом, разработанным проф. М. С. Цвейгом (хроматографический метод).

Сущность метода заключается в том, что нерастворимые в воде иониты (ионитные смолы) удаляют из раствора ионы хлора, натрия, кальция и пр. Реакции, происходящие при этом, зависят от того, удаляются ли катионы или анионы.

При пропускании раствора, содержащего хлористый натрий, через катионит КУ-2 происходит обмен катиона поваренной соли —  $\text{Na}$  на анион водорода КУ-2, в результате чего образуется эквивалентное количество соляной кислоты



Соляную кислоту оттитровывают щелочью и по количеству полученной кислоты рассчитывают количество поваренной соли в масле.

**Аппаратура и приборы:** катионообменная колонка (рис. 36); технические весы; пипетки на 50 и 10 мл; 2 стакана на 100 мл; стеклянная палочка для размешивания; титровальный прибор с 0,1 н. раствором  $\text{NaOH}$ ; стеклянная капельница для раствора метилоранжа; коническая колба емкостью 150 мл.

**Реактивы:** катионит КУ-2; 7%-ный и 5%-ный растворы соляной кислоты; 0,1 н. раствор  $\text{NaOH}$ ; 0,1%-ный раствор метилоранжа.

**Методика определения** следующая. Заправляют катионитную колонку. Для этого 15 г катионита (КУ-2) взвешивают с точностью до 0,1 г, помещают в химический стакан, куда наливают воду, и оставляют на 5 ч набухать. Набухший катионит переносят в специальную колонку диаметром 12—15 мм или в бюретку на 50 мл с краном. В колонку или бюрет-

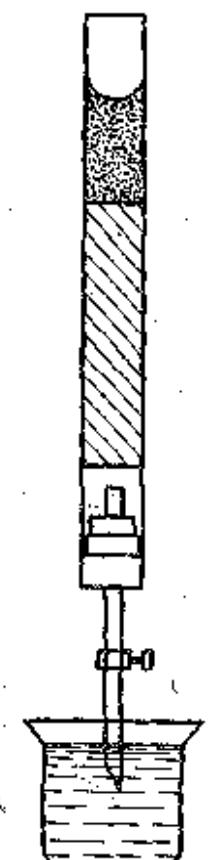


Рис. 36. Катионообменная колонка.

ку опускают комочек стеклянной ваты или другой пористый материал (чтобы катионит не попал в кран и не закрыл отверстие).

Затем через колонку пропускают 100 мл 7%-ного раствора соляной кислоты со скоростью истечения 2—3 капли в секунду, регулируя ее краном. Катионит промывают с той же скоростью водой до нейтральной реакции с раствором метилоранжа. Когда уровень жидкости в колонке достигнет верхнего края катионита, приливают новую порцию. Вообще мениск жидкости никогда не должен опускаться ниже верхнего края катионита.

В стакан емкостью 100 мл отвешивают 5 г масла и приливают 50 мл воды. Содержимое стакана нагревают до расплавления масла, тщательно перемешивают и оставляют в покое до поднятия и застывания жира. Для более быстрого застывания жира стакан с отстоявшимся жиром помещают в холодную воду.

В застывшем слое жира стеклянной палочкой делают отверстие, через которое пипеткой отбирают 10 мл раствора. Раствор переносят в катионитную колонку, через которую фильтруют раствор в коническую колбу со скоростью 3—4 капли в секунду, регулируя истечение жидкости краном внизу колонки. Затем колонку или бюретку с катионитом промывают 50 мл воды в ту же колбу и фильтрат титруют 0,1 н. раствором NaOH в присутствии 2—3 капель метилоранжа до соломенно-желтого цвета.

Содержание поваренной соли (хлористого натрия) вычисляют по формуле

$$x = 0,585a,$$

где  $x$  — содержание хлористого натрия, %;

$a$  — количество 0,1 н. раствора NaOH, пошедшего на титрование, мл;

0,585 — титр раствора щелочи, перечисленный на NaCl и умноженный на 100.

После определения поваренной соли катионообменную колонку восстанавливают (регенерируют), пропуская через нее 50 мл 5%-ного раствора соляной кислоты со скоростью 2—3 капли в секунду; затем промывают водой до нейтральной реакции по метилоранжу.

## **Определение содержания обезжиренного сухого вещества в масле**

Приборы и посуда: технические весы; алюминиевый стакан емкостью 50—100 мл; стеклянная палочка; мерный цилиндр емкостью 50 мл.

Реактив: бензин (точка кипения не выше 100°C).

Методика определения следующая. Алюминиевый стакан со стеклянной палочкой взвешивают с точностью до 0,001 г. В него вносят 10 г сливочного или 20 г топленого масла и удаляют влагу, нагревая стакан (см. стр. 207). После полного удаления влаги стакан охлаждают, слегка нагревают остаток до расплавления жира (до 30—35°C), приливают 50 мл бензина, тщательно перемешивая стеклянной палочкой, и оставляют в покое на 3—5 мин для отделения осадка.

Бензино-жировой раствор осторожно сливают, не взмучивая осадка. Экстрагирование осадка бензином проводят 3 раза. Осадок в стакане слегка нагревают на электроплитке до полного удаления бензина, охлаждают и взвешивают. Содержание (в %) сухого обезжиренного вещества масла (сомо) вычисляют по формуле

$$\text{сомо} = \frac{(C - A) 100}{B - A},$$

где  $A$  — вес стакана со стеклянной палочкой, г;

$B$  — вес стакана со стеклянной палочкой и навеской масла, г;

$C$  — вес стакана со стеклянной палочкой и с остатком масла после удаления бензина, г.

## **Определение кислотности масла**

Аппаратура и посуда. Технические весы; коническая колба емкостью 50—100 мл; титровальный прибор (или бюретка); мерный цилиндр емкостью 25 мл.

Реактивы: смесь этилового спирта и этилового эфира (1 : 1), нейтрализованная перед определением в присутствии индикатора фенолфталеина; 1%-ный раствор фенолфталеина; 0,1 н. раствор едкого натра.

Методика определения следующая. В коническую колбу с точностью до 0,001 г отвешивают 5 г сливочного масла и нагревают в теплой воде (40—50°C)

до плавления. Колбу вынимают из воды, дают остить до 30°C, приливают в нее 20 мл смеси спирта с эфиром, 3 капли раствора фенолфталеина и титруют при непрерывном помешивании 0,1 н. раствором едкого натра до появления розового окрашивания, не исчезающего в течение 1 мин.

Кислотность масла ( $x$ ) вычисляют по формуле

$$x = 2a,$$

где  $x$  — кислотность масла, °К;

$a$  — количество 0,1 н. раствора щелочи, пошедшее на титрование 5 г масла, мл;

2 — постоянный множитель для перевода количества 0,1 н. раствора щелочи на нормальный раствор и на 100 г масла.

Определение кислотности молочного жира проводится, как в сливочном масле, только отвешивают 5 г предварительно профильтрованного молочного жира.

В некоторых случаях вместо градусов кислотности определяют кислотное число, показывающее число миллиграммов едкого кали, идущее на нейтрализацию свободных жирных кислот, находящихся в 1 г жира. Величину кислотного числа ( $x_1$ ) определяют по формуле

$$x_1 = \frac{a \cdot 5,61}{g}.$$

Определение проводят так, как и в градусах кислотности, но полученное число миллилитров 0,1 н. раствора щелочи, пошедшее на нейтрализацию жира ( $a$ ), умножают на 5,61 (мг КОН в 1 мл 0,1 н. раствора щелочи) и делят на навеску жира ( $g$ ).

### Определение перекисного числа в масле

Сущность метода состоит в том, что перекиси действуют на йодистый калий, выделяя из него йод, который оттитровывают гипосульфитом. Реакцию необходимо проводить в кислой среде, поэтому вводят концентрированную безводную уксусную кислоту (ледянью).

Аппаратура и посуда: технические весы; 2 конические колбы емкостью 100 мл с притертой пробкой; мерный цилиндр емкостью 10 мл с делениями на 1 мл;

пипетка емкостью 1 мл; бюретка с наконечником и захватом для гипосульфита; штатив железный с лапкой для бюретки; стеклянная воронка диаметром 3—4 см.

Реактивы: смесь хлороформа и ледяной уксусной кислоты (2 : 1); насыщенный на холоду раствор йодистого калия; 1%-ный раствор крахмала; 0,01 н. раствор гипосульфита.

Методика определения следующая. В колбу с притертой пробкой отвешивают 1 г жира. Растворяют его в 6 мл смеси хлороформа и уксусной кислоты, прибавляют 1 мл раствора йодистого калия, 50 мл воды, закрывают колбу пробкой и взбалтывают 3 мин.

Выделившийся йод оттитровывают 0,01 н. раствором гипосульфита (при легком покачивании колбы) до слабо-желтого окрашивания (от йода). Затем добавляют 5 капель 1%-ного раствора крахмала; появляется синее окрашивание, которое обеспечивают дальнейшим титрованием гипосульфитом.

Перекисное число выражается количеством миллилитров 0,01 н. раствора гипосульфита, израсходованного на титрование 1 г жира, за вычетом количества миллилитров гипосульфита, израсходованного на контрольный опыт.

### Реакция на альдегиды

Сущность метода заключается в следующем. Фуксинсернистая кислота представляет бесцветный раствор фуксина. При взаимодействии этого реактива с альдегидами от него отщепляется сульфогруппа и образуется вещество красного цвета (хиноидного строения), которое затем разлагается на бисульфитное соединение альдегида и на фуксинсернистую кислоту. Раствор снова обесцвечивается.

Аппаратура и посуда: технические весы; по две пипетки на 1 и 2 мл; 6 пробирок; деревянный штатив для пробирок.

Реактивы: раствор фуксиносернистой кислоты (к 190 мл водного раствора фуксина 1 : 1000 прибавляют 2 мл 27,4%-ного раствора кислого сернистокислого натрия, через 1 ч в этот раствор добавляют 1 мл дымящейся HCl, раствор должен быть бесцветным); петролейный эфир (температура кипения 60—70°C).

Методика определения следующая. К 1—2 мл растопленного жира или масла прибавляют равный объем раствора фуксинсернистой кислоты, сильно встряхивают и оставляют для разделения водной и жировой частей. Появление красновато-фиолетовой окраски в водной части указывает на наличие альдегидов.

### Проба на брожение масла

Сущность метода заключается в следующем. Если масло, опущенное в нагретое до 40°С стерильное молоко, содержит главным образом молочнокислые бактерии, то молоко через некоторое время свертывается с образованием совершенно ровного сгустка без пузырьков газа. Такое масло может выдержать длительное хранение. При наличии вредных для масла бактерий сгусток молока изменяется — выделяется сыворотка, пузырьки газа, образуются полости и часто весь сгусток может раствориться.

Аппаратура: технические весы; термостат или водяная баня, пробирка.

Методика определения следующая. Небольшое количество масла (около 1 г) вносят в пробирку со стерильным обезжиренным молоком, нагретым до 40°С, и осторожно перемешивают. Пробирку ставят в термостат или водянную баню, где выдерживают при 40°С. Через 12 и 24 ч продукты вынимают из термостата и отмечают произошедшие изменения.

### Определение числа каталазы в масле

Сущность метода заключается в следующем. Фермент каталаза в свежем сливочном масле содержится обычно в очень небольшом количестве, иногда ее совсем нет. Появление каталазы обусловливается бактериальной обсемененностью масла. Наибольшее количество каталазы выделяют микробы гнилостной группы, тогда как молочнокислые бактерии почти не образуют ее, поэтому наличие каталазы в масле свидетельствует о загрязнении его посторонней микрофлорой.

Низкие числа каталазы характеризуют стойкость масла. Если не всегда по низким числам каталазы мож-

но с гарантией отбирать масло для длительного хранения, то, во всяком случае, ошибка не превышает 20%. Высокие числа каталазы характеризуют в большинстве случаев масло малой стойкости.

Аппаратура: технические и аналитические весы; 2 конические колбы емкостью 250 и 150 мл; мерные цилиндры на 50 мл и на 10 мл с делениями на 1 мл; бюретка со стеклянным краном для титрования, железный штатив для бюретки; химический термометр до 100°C.

Реактивы: 0,3%-ный раствор  $H_2O_2$ ; 10%-ный раствор  $H_2SO_4$ , 0,1 н. раствор  $KMnO_4$ .

Методика определения следующая. 2 г масла расплавляют при 39—40°C в конической колбе и прибавляют 50 мл дистиллированной воды при той же температуре. Полученную эмульсию тщательно размешивают, охлаждают до 25°C и добавляют в нее 10 мл 0,3%-ного раствора  $H_2O_2$ . Все перемешивают и оставляют на 2 ч при 25°C. Одновременно ставят вторую пробу при тех же условиях, но с кипяченой и охлажденной эмульсией масла. Через 2 ч пробы подкисляют 5 мл 10%-ного раствора  $H_2SO_4$  и титруют 0,1 н. раствором  $KMnO_4$  до исчезающего приблизительно в течение 30 сек розового окрашивания.

Разность в миллилитрах 0,1 н. раствора  $KMnO_4$  пошедших на титрование некипяченой и кипяченой проб, отнесенная к 100 г масла, называется каталазным числом. Точность метода при титровании равна 0,1 мл раствора  $KMnO_4$ , т. е. в переводе на каталазное число — 5.

### Биокислотное число масла (метод А. Розанова и Е. Коноплевой)

Сущность метода заключается в следующем. Биокислотное число (суммарная энергия кислотообразования) характеризует активность молочнокислых бактерий, находящихся в масле. Биокислотное число сладкосливочного соленого масла через 3—7 дней после приготовления составляет в среднем около 40°C, а несоленого масла — около 77°C. Низкие биокислотные числа характеризуют более высокую прочность соленого масла. Если биокислотное число выше 40°C, то масло плохо сохраняет свои первоначальные качества.

Аппаратура и посуда: технические весы; термостат; 2 колбы на 100 мл; титровальный прибор; капельница для фенолфталеина.

Реактивы: 0,1 н. раствор щелочи; 1%-ный спиртовой раствор фенолфталеина.

Методика определения следующая. В пробирки с 10 мл стерилизованного обезжиренного молока вносят по 1 г масла (расплавленного при 40°C). Осторожно и тщательно перемешивают и ставят пробирки на 18 ч в термостат при 30°C. Затем в них определяют кислотность в °Т. Градус кислотности выражает биокислотное число.

### Проба на предрасположение масла к плесневению

Посуда и приспособления: фарфоровые чашки или стеклянные бюксы (без крышечек) емкостью 20—30 мл; эксикатор; щуп для масла.

Методика определения следующая. Столбики масла длиной 3—4 см, вынутые щупом, кладут в чашки или бюксы. Затем их ставят в эксикатор с небольшим количеством воды на дне. Крышку эксикатора плотно закрывают и оставляют его в темном месте на 13 дней при 20°C. На четырнадцатый день масло осматривают и результаты обозначают баллами: 0 — отсутствие плесени; 1 — одно пятно плесени, 2 — несколько пятен, 3 — сильное развитие плесени, 4 — очень сильное развитие плесени.

### Число окисляемости плазмы масла

Сущность метода заключается в следующем. Число окисляемости плазмы показывает зависимость стойкости масла от содержания в плазме главным образом белковых веществ. Эта зависимость обусловлена тем, что большое количество белков в плазме масла способствует размножению микрофлоры. Вместе с тем приходится учитывать свойства плазмы как антиокислителя молочного жира. Следовательно, плазма масла, с одной стороны, предохраняет жир от окисления, а с другой — способствует порче масла.

При низкой отрицательной температуре хранения масла ( $-12 \div -18^{\circ}\text{C}$ ) проявляется главным образом

антиокислительное свойство плазмы, так как в этих условиях микрофлора не размножается. При положительной температуре хранения, наоборот, оказывает влияние второй фактор и стойкость масла снижается.

Количество белков в плазме условно выражается числом окисляемости, показывающим, сколько миллиграммов кислорода расходуется на окисление плазмы в 1 г масла.

Аппаратура и посуда: технические весы; стеклянная трубка диаметром 24 мм и длиной 180—190 мм; мерный цилиндр на 25 мл с делениями на 1 мл; водяная баня; химический термометр до 100°C; центрифуга медицинская; химический стакан на 50 мл; пипетка на 2 и 5 мл; мерная колба на 25 мл; 2 конические колбы на 400 мл; стеклянные капилляры; электрическая плитка с асBESTОВОЙ сеткой; 2 железных штатива с бюретками; пробки для стеклянных трубок.

Реактивы: серная кислота плотностью 1,5; серная кислота, разведенная водою (1 : 3); 0,01 н. раствор  $KMnO_4$ ; 0,01 н. раствор щавелевой кислоты.

Методика определения следующая. 2,5 г масла отвешивают в стеклянную трубку, закрывают один конец пробкой, а через другой конец приливают 20 мл серной кислоты плотностью 1,5. Пробкой закрывают другой конец трубы и ставят ее в баню при 90°C. Центрифугируют для отделения жира и помещают в холодную воду, чтобы застыл отделившийся жир. Через нижнюю пробку, открыв верхнюю и проколов в жире отверстие, осторожно выливают плазму без жира в стаканчик.

5 мл плазмы отмеривают пипеткой в мерную колбу на 25 мл, доливают водой до метки и взбалтывают. Затем в коническую колбу наливают 25 мл дистиллированной воды, 5 мл серной кислоты (1 : 3), 2 мл разведенной плазмы и помещают несколько кусочков стеклянных капилляров. Все нагревают до кипения, после чего приливают 10 мл 0,01 н. раствора  $KMnO_4$  и кипятят ровно 10 мин. Затем прибавляют 10 мл 0,01 н. раствора щавелевой кислоты, перемешивают и оттитровывают щавелевую кислоту 0,01 н. раствором  $KMnO_4$  до появления слабо-розового окрашивания. Одновременно ставят холостую пробу без прибавления раствора плазмы.

Количество миллилитров 0,01 н. раствора  $KMnO_4$ ,

прибавленное к раствору до кипячения, и количество его, пошедшее на окисление избытка щавелевой кислоты, складывают и из суммы вычитают количество миллилитров 0,01 н. раствора прибавленной щавелевой кислоты. Полученную разность умножают на 1,633 и получают окисляемость плазмы в миллиграммах кислорода на 1 г масла.

Коэффициент 1,633 получается в результате следующего расчета: содержание жира в 100 г масла 83,5%, а в 2,5 г масла 2,0875 г жира. Количество плазмы составит разность  $2,5 - 2,0875 = 0,4125$  г, что соответствует примерно такому же объему ее в миллилитрах. Общий объем раствора — серная кислота плюс плазма — составит 20,4125 мл, что на 1 г масла даст  $\frac{20,4125}{2,5} = 8,165$  мл.

Для окисления берут 0,4 мл раствора плазмы. Количество миллилитров 0,01 н. раствора  $KMnO_4$ , израсходованного на окисление, умножают на 0,08 для перевода в миллиграммы кислорода и делают пересчет на объем плазмы из 1 г масла, т. е.  $\frac{0,08 \cdot 8,165}{0,4} = 1,633$ .

Вносят поправку на холостую пробу.

## Глава VIII. БИОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В СЫРОДЕЛИИ

Производство сыра основано на биохимических процессах, протекающих в молоке и его составных частях под воздействием сычужного фермента и ферментов, выделяемых главным образом молочнокислыми бактериями. Эти процессы сопровождаются физико-химическими изменениями всей коллоидной системы молока.

### ПРОЦЕСС СВЕРТЫВАНИЯ МОЛОКА

По способу свертывания молока сыры можно разделить на сычужные и кисломолочные. Сыры, приготовляемые свертыванием молока сычужным ферментом, назы-

ваются сырчужными; сыры, у которых казеиновый сгусток образуется под действием молочной кислоты, — кисломолочными. В зависимости от способа обработки и созревания различают твердые и мягкие сырчужные сыры.

### Свертывание молока молочной кислотой

При выработке кисломолочных сыров казеиновый сгусток образуется под действием кислоты, возникшей в молоке при молочнокислом брожении, или под влиянием добавляемой кислой сыворотки. Подробно процесс коагуляции казеина — образования геля — под действием молочной кислоты описан в главе VI.

Кисломолочные сыры содержат меньше кальция, чем сырчужные, так как при свертывании молока кислотой он отделяется от белка и удаляется с сывороткой.

### Свертывание молока сырчужным ферментом

**Ферменты, применяемые в сыроделии.** Для свертывания молока в сыроделии используют сырчужный фермент, ферменты некоторых бактерий, грибов, соки растений (фигусов и др.) и пепсин.

Сырчужный фермент выделяется железистыми клетками четвертого отдела желудка жвачных животных — сырчуга. Большое количество сырчужного фермента образуется в молочный период жизни телят, ягнят. Постепенно с возрастом количество сырчужного фермента в сырчуге животных уменьшается. Поэтому для получения активного сырчужного фермента используют сырчуги только от молодых животных.

Сырчужный порошок готовят из высушенных сырчугов. Их мелко разрезают и настаивают в подкисленном растворе поваренной соли. Постепенно из сырчугов в раствор переходит сырчужный фермент.

Поваренной солью высаливают находящиеся в растворе белки, вместе с которыми выделяется и сырчужный фермент. Выделившиеся белки извлекают из раствора, сушат, измельчают. В них добавляют поваренную соль, чтобы довести крепость порошка до 100 000 единиц (1 часть сырчужного порошка свертывает 100 000 частей молока, нагретого до 35°C с течение 40 мин). Кроме то-

го, соль повышает стойкость сычужного порошка при хранении.

Активность (силу) сычужного фермента выражают количеством частей молока, свертывающихся одной частью фермента при определенной температуре ( $35^{\circ}\text{C}$ ) в течение 40 мин, либо продолжительностью свертывания до образования сгустка (в минутах и секундах).

Количество сычужного фермента обратно пропорционально продолжительности свертывания молока. Для практических целей активность сычужного фермента рассчитывают, принимая за единицу активности количество частей молока, нагретого до  $35^{\circ}\text{C}$ , которое свертывается одной частью сычужного фермента в течение 40 мин.

Активность сычужного фермента при свертывании молока, полученного в разные дни, может быть различной, поэтому перед заквашиванием определяют активность сычужной закваски опытным свертыванием.

Оптимальная температура действия сычужного фермента  $41\text{--}45^{\circ}\text{C}$  (в зависимости от условий среды); с повышением температуры ослабляется его активность.

Молоко свертывается сычужным ферментом в пределах определенных температур, кислотности, состава. Низкая температура замедляет свертывание, при температуре ниже  $10^{\circ}\text{C}$  молоко не свертывается. При  $15\text{--}22^{\circ}\text{C}$  получается мелкохлопьевидный сгусток. При повышении температуры до  $40\text{--}42^{\circ}\text{C}$  молоко свертывается быстро и образуется сгусток нужной плотности. При температуре выше  $45^{\circ}\text{C}$  продолжительность свертывания увеличивается, сгусток получается менее плотный, переходящий при температуре около  $50^{\circ}\text{C}$  опять в хлопьевидный. При  $60\text{--}65^{\circ}\text{C}$  сычужный фермент разрушается и молоко не свертывается (рис. 37).

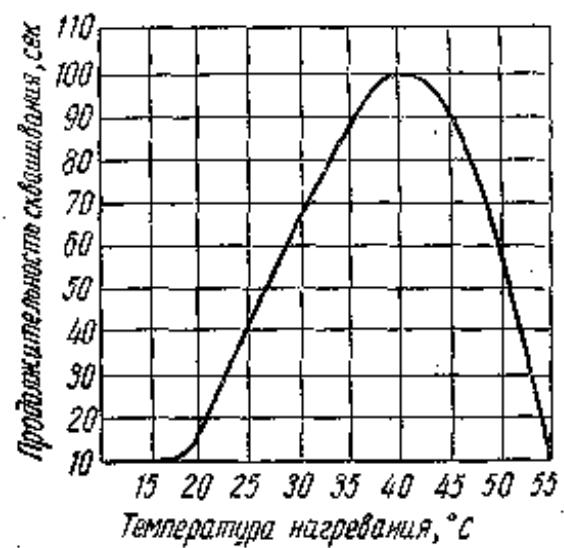


Рис. 37. Кривая активности сычужного свертывания.

В сухом виде сырчужный фермент выдерживает нагревание до 100°C. Низкие температуры на сырчужный фермент не действуют: охлаждение его раствора до —180°C не разрушает его.

В водном растворе сырчужный фермент постепенно теряет активность (стоек в 50%-ном глицериновом растворе). Она теряется при хранении на свету, особенно при попадании ультрафиолетовых лучей. Раствор сырчужного фермента готовят за 0,5—1 ч перед внесением в молоко.

Активность сырчужного фермента с увеличением кислотности раствора повышается до некоторого предела, достигает оптимума и снижается при дальнейшем увеличении кислотности. Наиболее благоприятной для свертывания молока сырчужным ферментом является слабокислая среда (рН 5,5—6,6). Повышенная величина рН (увеличение в сторону щелочности) ослабляет действие фермента, а при рН 9 он разрушается.

рН	Продолжительность образования сгустка, мин
6,32	40
6,62	72
6,92	140
7,47	400

Ферменты бактерий, грибов, растительных соков свертывают молоко. Для свертывания молока в сыроределии можно применять ферменты *Bacillus mesentericus-renninus*, *Aspergillus candidus*. Ферменты этих бактерий дают плотные, хорошо обрабатываемые сгустки. Сыры получались хорошего качества.

Сок или настой растений (фигу, подорожник, пастушья сумка, полевой ясменник и пр.) используют для свертывания молока при приготовлении сыров жители горных районов. М. Демуров, испытав свыше 100 растений и грибов, определил, что значительной ферментативной способностью свертывать молоко обладают грибы вида панус и др. Растительные ферменты пригодны для быстро созревающих сыров (до четырехнедельного возраста).

Пепсин — фермент, выделяемый слизистой оболочной желудка. Получают его из желудка взрослых животных (коров, баранов и др.). Он относится к группе

протеолитических ферментов — вызывает распад белков, в частности казеина, до пептонов. Вместе с тем пепсин обладает также способностью свертывать молоко (акад. И. П. Павлов).

Расщепляющее действие на белки пепсин оказывает при рН 1—4 и температуре 35—45°С. Пепсин очень чувствителен к щелочам и разрушается в щелочной среде.

Свертывающая активность пепсина слабее активности сычужного фермента. Створаживающая сила препарата сычужного фермента, выделенного в заводских условиях, составляет 300—400 тыс. ед., а пищевого пепсина 60—100 тыс. ед. Между количеством пищевого пепсина и продолжительностью свертывания молока соотношение несколько иное, чем при использовании сычужного фермента. Это затрудняет точную дозировку внесения пепсина в молоко.

Пепсин не может существенно влиять на сырную массу и ее созревание, так как активность его проявляется при резко кислой реакции среды (рН не выше 4), который в сыре не бывает. Однако при внесении пепсина молоко сквашивается и сырная масса подвергается некоторым изменениям. Это можно объяснить тем, что при выделении пепсина из желудков животных вместе с ним в препараты попадают сычужный фермент и другие пептонизирующие ферменты.

Действие пептонизирующих ферментов приходится учитывать при внесении пепсина в молоко, тем более что в связи со слабой активностью пепсина вносят в несколько раз больше, чем сычужного фермента.

**Влияние состава и свойств молока на сычужное свертывание.** Качество сыров зависит от физико-химических и биологических свойств молока. Недостатки молока как сырья можно устранить (введение в молоко специальных культур, исправление химического состава, применение специального термического режима и т. д.).

Состав и свойства молока особенно влияют на сычужное свертывание. Если к образцам молока от разных коров одного стада прибавлять одинаковое количество сычужного фермента, то продолжительность свертывания при одной и той же температуре будет различной. В сборном молоке резкой разницы в продолжительности свертывания не наблюдается благодаря относительному выравниванию состава молока.

Продолжительность свертывания молока влияет на свойства сгустка, поэтому при выработке сыра необходимо, чтобы длительность образования сгустка всегда была одинаковой. Перед внесением сычужной закваски проверяют продолжительность свертывания молока и в зависимости от полученных результатов рассчитывают количество ее.

На продолжительность свертывания и свойства сгустка влияет кислотность молока: чем она выше, тем быстрее происходит выделение и уплотнение сгустка (табл. 25 по Г. Инихову).

Таблица 25

Кислотность, °Т	Продолжи- тельность свертывания, мин-сек	Кислотность, °Т	Продолжитель- ность сверты- вания, мин-сек
17	5—30	23	1—40
18	5—25	24	1—35
19	3—10	25	1—25
20	2—50	26	0—55
21	2—20	27	0—45
22	2—20	—	—

Сгусток, получаемый при свертывании молока повышенной кислотности (свыше 23°Т), не пригоден для сырного теста. Из него нельзя получить сыр хорошего качества, так как сгусток изменяется под влиянием высокой кислотности и нарушается структура, отщепляется кальций и т. д. Кроме того увеличение концентрации водородных ионов активирует сычужный фермент и вызывает изменение солевой части молока.

Изменение состава молока под влиянием кормов отражается на свертывании его сычужным ферментом. Из молока, полученного от коров, которые пасутся на лугах с кислыми травами, образуется плохой сгусток, так как в нем недостаточно солей кальция. Для получения нормального сгустка в такое молоко вносят хлористый кальций.

На свойства молока как сырья при производстве сыра влияет стадия лактации коров. Молоко первых дней после отела (до 6 дней) не пригодно для сыророделия, так как содержит много растворимых белковых веществ.

Молоко стародойных коров обладает горько-солоноватым вкусом и пониженной кислотностью, замедляющей сычужное свертывание, поэтому оно также мало пригодно для сырорделия. Продолжительность свертывания молока, полученного на различной стадии лактации коров, приведена в табл. 26.

Таблица 26

Молоко по периодам лактации, месяцы	Кислотность, °Т	Продолжительность свертывания сычужным ферментом, мин
Молозиво	23,08	2,5
1	19,90	3,5
2	16,30	4,7
3	16,30	4,9
4—5	16,90	4,9
6—8	14,20	5,4
9—10	12,00	9,0
Перед запуском	9,70	12,2

Пастеризация молока при 63°C в течение 30 мин в незначительной степени отражается на физико-химических свойствах его, а следовательно, и на свертывании его сычужным ферментом. При пастеризации молока до 70°C продолжительность свертывания увеличивается, а при нагревании до 80—90°C резко повышается. Молоко, нагретое до 110°C, даже при добавлении  $\text{CaCl}_2$  не образует сгустка. В табл. 27 показано влияние степени нагревания молока на продолжительность свертывания его сычужным ферментом.

Влияние нагревания на свертываемость молока и свойства сгустка зависит от следующих причин: при нагревании из молока выпадают кальциевые соли, уменьшается кислотность за счет удаления углекислоты.

Первый фактор имеет большое значение, поэтому при выработке сыра из пастеризованного молока в него добавляют хлористый кальций (от 10 до 30 г на 100 л молока), иначе сгусток не образуется или бывает настолько дряблым, что из него нельзя получить сыр.

Таблица 27

Температура нагревания, °С	Продолжительность свертывания, мин—сек	Температура нагревания, °С	Продолжительность свертывания, мин—сек
Ненагретое	15—30	77,5	31—00
50	16—00	80	60—00
60	16—00	90	80—00
70	17—00	100	Не свернулось в течение 3 ч
75	22—00	110	То же

Ухудшение свертывания нагретого и затем охлажденного до нужной температуры молока объясняется также изменением при нагревании свойств казеинкальцийфосфатного комплекса.

При разбавлении молока водой свертывание ухудшается. Если добавлено 40% воды, то образуется не сплошной сгусток, а хлопья; при большем содержании воды молоко не свертывается. Это объясняется уменьшением количества кальция и снижением кислотности.

О пригодности молока для сырорделия нередко судят по скорости свертывания его стандартным раствором сычужного фермента. По скорости свертывания молоко разделяют на 3 типа: I — свертывание быстрее чем за 15 мин, II — от 15 до 40 мин, III — выше 40 мин сычужно-вязлое (по З. Дилянину).

Молоко типа I пригодно для сырорделия при условии снижения дозы сычужного фермента и понижении температуры свертывания молока. Молоко типа II считается нормальным и пригодно для сырорделия. Молоко типа III с высокой рН, малым содержанием сомо, большим количеством лейкоцитов использовать в сырорделии нельзя.

Молоко типа III, которое при добавлении хлористого кальция образует нормальный сгусток, можно использовать в сырорделии, но не получается сыра хорошего качества. Рекомендуется вносить в него повышенные дозы бактериальных заквасок, так как сычужно-вязлое молоко тормозит молочнокислое брожение в сыре.

Сычужно-вялое молоко встречается довольно часто (до 20—30% коров стада имеют обычно такое молоко). Однако на заводах это мало заметно, так как сборное молоко получают от большого количества животных.

Образование сгустка сырчужным ферментом зависит также от величины казеиновых частиц и концентрацией их в молоке, при увеличении которой продолжительность свертывания возрастает.

**Теория сырчужного свертывания.** Свертывающую способность сырчужного фермента исследовали давно. В 1872 г. шведский биохимик Гаммерстен высказал мысль, что сырчужный фермент вызывает расщепление частиц казеина молока на большие частицы, которые под влиянием растворимых кальциевых солей молока переходят в нерастворимое состояние, давая сгусток, и частицы меньшей величины, остающиеся в сыворотке. Первые частицы получили название параказеина, вторые — сывороточного белка.

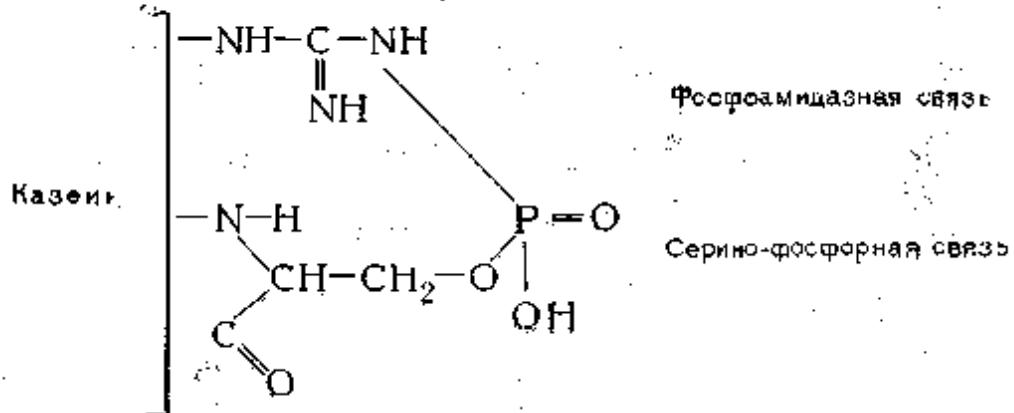
Химизм процесса расщепления еще не ясен. Одни ученые предполагали пептонизирующую роль сырчужного фермента, расщепляющего белки. При этом они сравнивали сырчужный фермент с пепсином. Другие считали, что расщепление частиц казеина не химический, а чисто физический процесс изменения степени дисперсности казеина. Общей была мысль о наличии двух процессов при свертывании молока: расщепление казеина и образование желеобразного сгустка (свертывание молока).

Молоко свертывается только при определенных условиях — в присутствии растворимых солей кальция при температуре 10—55°C. Сырчужный фермент если и обладает пептонизирующей способностью, то в чрезвычайно малой степени.

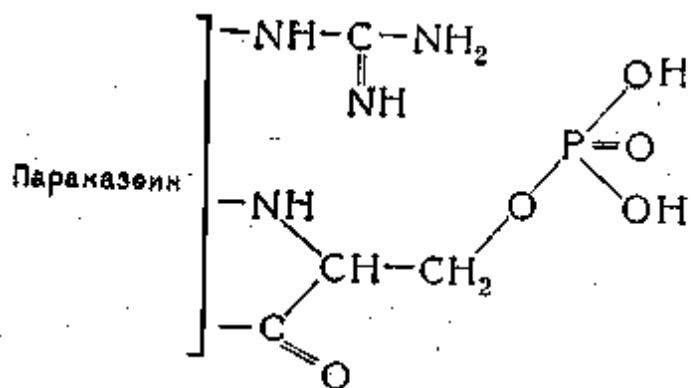
Основная роль сырчужного фермента при свертывании молока состоит в расщеплении фосфоамидаэной связи в молекуле казеина (между фосфорной кислотой и щелочно-аминокислотными группами казеина). Такое действие сырчужного фермента было выявлено П. Дьяченко, который разработал теорию сырчужного свертывания молока.

Схематически ее можно представить таким образом.

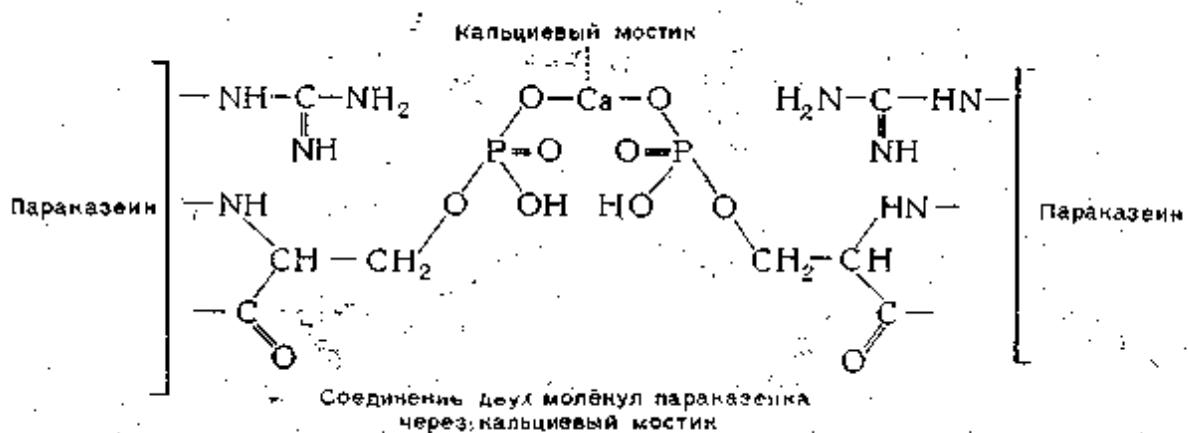
Одна из щелочных аминокислот в молекуле казеина, например аргинин, вступает в реакцию, образуя фосфоамидаэную связь. На схеме показана также эфирная связь фосфорной кислоты с аминокислотой — серином



Сычужный фермент катализирует расщепление фосфоамидаочной связи казеина, не отщепляя фосфорной кислоты, в результате чего казеин переходит в параказеин



Таким образом, в молекуле параказеина появляется новая активная группа — OH, которая связывает ионы кальция, находящиеся в молоке, создавая «кальциевые мостики» между молекулами параказеина



При большом количестве кальциевых мостиков параказеин образует в молоке сгусток (гель).

Образование кальциевых мостиков — свертывание молока — это вторая стадия сычужного действия, обусловливаемая только наличием в молоке ионов кальция. Максимальное образование мостиков параказеина происходит при определенном количестве ионов кальция в молоке. Избыток ионов кальция ведет к уменьшению количества кальциевых мостиков.

Агрегация казеинового комплекса в молоке происходит под действием ионов кальция. Если концентрация свободных ионов кальция около 0,01 М (молярный раствор), то частицы казеина не коагулируют. Однако при такой концентрации начинается коагуляция параказеина, что наблюдается при сычужном свертывании. При повышении концентрации хлористого кальция до 0,05 М увеличивается вес частиц казеина и параказеина (параказеина больше, чем казеина).

Агрегация (сцепление) частиц параказеина возрастает при более высокой концентрации ионов Са в молоке; в этом случае происходит перезарядка частиц казеина нейтральной солью и вес частиц казеина и параказеина уменьшается. Сокращается также количество кальциевых мостиков, так как ионов кальция, способных к обмену, становится меньше. Отрицательный заряд в растворе понижается.

При малых концентрациях ионов кальция агрегация молекул параказеина незначительна — молоко свертывается слабо, а в некоторых случаях вообще не свертывается. Поэтому в пастеризованное и свежее молоко, содержащее недостаточное количество кальциевых солей, добавляют хлористый кальций.

Если сравнить содержание казеина в молоке и количество параказеина в сгустке, то оказывается, что около 20% казеина не участвует в образовании параказеина. Под действием сычужного фермента попадает  $\alpha$ -фракция казеина, содержащая наибольшее количество фосфора.  $\alpha$ -Фракция казеина составляет около 75%, что равно количеству образовавшегося параказеина. На  $\beta$ - и  $\gamma$ -фракции казеина сырчужный фермент, очевидно, не действует.

Можно допустить, что содержание  $\alpha$ -фракции в казеине меньше 55% (по данным П. Дьяченко), тогда  $\beta$ -фракция казеина составит 30%,  $\gamma$ -фракция — 15%. В этом случае нужно допустить, что параказеин образуется не только из  $\alpha$ -фракции, но и частично из  $\beta$ -фрак-

ции. Это вполне возможно, так как разница между  $\alpha$ - и  $\beta$ -фракциями состоит в несколько пониженном содержании фосфора, количество которого не является постоянным.

### ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИЗМЕНЕНИЯ СГУСТКА, СЫРНЫХ ЗЕРЕН И СЫРНОЙ МАССЫ

Образовавшийся при воздействии сычужного фермента в молоке сгусток должен быть упругим, не выделяющим сыворотки. На изломе при раскалывании его шпателем края должны быть острые.

При быстром свертывании образуется плотный сгусток. Прибавление кальциевых солей, а также повышение температуры (до известного максимума) также способствует уплотнению сгустка. Плотность сгустка медленно желатинизирующегося молока значительно меньше плотности сгустка нормального молока.

При прочих равных условиях при повышении кислотности молока плотность сгустка увеличивается прямо пропорционально количеству молочной кислоты в молоке.

Свойства образовавшегося сгустка молока постепенно изменяются, выделяется частьдержанной сгустком жидкости. Механизм этого явления — синерезиса — можно представить таким образом. В результате сближения структурных элементов сгустка уменьшаются капиллярные пространства и освобождается находящаяся в них сыворотка, которая содержит растворимые составные части молока. В молоке с плотным сгустком структурная перестройка происходит быстро, в мягком сгустке, наоборот, очень медленно, структурность его выражена слабо.

Обработка сгустка — основной процесс при выработке сыра, от него зависят все дальнейшие изменения, протекающие при созревании. В результате обработки сгустка получаются сырные зерна.

Синерезис сгустка (выделение сыворотки) — очень важный момент в получении сырных зерен, так как он обусловливает свойства сырной массы. Сгусток разрезают на части, измельчают на мелкие зерна, которые под влиянием синерезиса выделяют сыворотку, причем на зернах образуется кожица. Слишком быстрое образование кожицы ведет к замедлению выделения сыворотки из

зерен, в результате чего зерна, кажущиеся на ощупь плотными, содержат много сыворотки.

То или иное количество сыворотки в сырной массе создает определенные условия для жизнедеятельности микроорганизмов и течения биохимических процессов.

Выделение сыворотки зависит от температуры, при которой ведется обработка зерна. При повышенной температуре сыворотка из зерна выделяется быстрее, так же действует второе нагревание, особенно при высокой температуре.

Подогревание сырной массы способствует размножению молочнокислых микробов, ведет к разложению молочного сахара и увеличению количества молочной кислоты, которая усиливает явление синерезиса.

Структурная сетка сычужного сгустка имеет просветы от 0,5 до 1,5 мк, через которые выделяется сыворотка. При увеличении давления вследствие нагревания ток жидкости может прорвать сетку в слабых местах и образовать отверстия, через которые пройдут жировые шарики диаметром больше 1,5 мк, при более низкой температуре застревающие в сгустке. Этим объясняется то, что в сыворотке оказываются более мелкие жировые шарики, чем в молоке.

Одним из главных факторов, вызывающих стягивание сгустка и обусловливающих явление синерезиса, является кислотность сыворотки. Свертывание молока и обработка сгустка продолжаются обычно около 2 ч при температуре, благоприятной для развития молочнокислых бактерий, поэтому кислотность сыворотки и сгустка увеличивается (табл. 28).

Большое влияние на содержание воды в сырной массе оказывает степень раздробления сгустка — величина

Таблица 28

Продолжительность обработки сгустка от момента разрезания, ч—мин	Кислотность сыворотки, °Т	Продолжительность обработки сгустка от момента разрезания, ч—мин	Кислотность сыворотки, °Т
1—10	14,1	2—50	19,3
1—30	15,6	3—20	21,1
2—00	16,3	3—50	23,9
2—20	17,3	4—10	25,0

сырных зерен. Сильное увеличение поверхности зерен при их измельчении способствует выделению из них влаги.

Раздробление сгустка при его обработке сопровождается выделением не только сыворотки, но и других составных частей молока, находящихся в коллоидном и эмульсионном состоянии. Для получения сыра хорошего качества важно, чтобы как можно больше жира удерживалось сырными зернами.

Жир в сыворотку переходит главным образом при разрезании сгустка, причем количество удаляемого жира зависит от способа разрезания, содержания жира в молоке, величины зерен и структуры сгустка. Чем рыхлее сгусток (жирный сыр), шероховатее поверхность орудий обработки, тем больше жира переходит в сыворотку вследствие разрыва самого сгустка и из мест разрыва.

При разрезании сгустка и образовании зерен общий объем сгустка вследствие выделения сыворотки уменьшается приблизительно на 90%.

Жидкость при выделении сыворотки из сгустка движется от внутренних частей зерен к наружным. Жировые шарики, размещенные по всему зерну, в некоторой мере препятствуют этому.

Степень готовности сырных зерен определяют по упругости и клейкости зерен на ощупь — раздавливанием их пальцами, сдавливанием в руке, зубами. Готовое зерно должно быть упругим и после сдавливания принимать первоначальную форму.

При производстве голландского сыра зерна отпрессовывают в ванне от избытка сыворотки, соединяя их в более плотную массу.

Готовое зерно помещают в формы, где его прессуют для дальнейшего выделения сыворотки.

После наполнения форм сырной массой продолжается синерезис вследствие увеличения кислотности, причем в сыворотке как в фильтрующейся жидкости, содержание сухих веществ (жира, белка) постепенно уменьшается и она становится более водянистой.

Повышенная температура усиливает выделение сыворотки, поэтому прессование производят возможно быстрее, пока сыр не остыл. Остывая, сырные зерна твердеют, теряют пластичность, способность изменять форму, заполнять промежутки и склеиваться. Выделение сыво-

ротки во время прессования зависит от физического состояния сырных зерен и концентрации водородных ионов в сыворотке. Чем выше кислотность (до известного предела для каждого вида сыра), тем легче выделяется сыворотка.

При прессовании сыра удаляется сыворотка, захваченная при формировании, уплотняется сырная масса и образуется корка.

Изменение нагрузок для брускового голландского сыра в пределах от 5 до 30 кг существенно не влияет на процесс прессования и качество созревшего сыра (А. Белоусов). При высоких нагрузках отмечается некоторое улучшение рисунка сыра, что связано с меньшим количеством и размерами микропустот в сырах (пустоты между сырными зернами). На выделение сыворотки из зерен сыра давление влияния не оказывает.

После прессования производят посолку сыра. Соль в сыры (за исключением чеддара и небольшого числа других сыров с частичной посолкой в зерне) поступает с поверхности, концентрация ее во время посолки составляет не менее 20%.

Соль в сыр проникает по законам диффузии вследствие разницы осмотического давления в слоях с различной концентрацией соли, поэтому постепенно количество ее в сырной массе (по отношению к воде) выравнивается и, наконец, устанавливается на определенной величине.

Сильная посолка в первые дни предохраняет сыр от развития на его поверхности плесневых грибков и, извлекая из периферийных слоев сырь сыворотку, уплотняет корку.

Внутрь сыра соль проникает сравнительно медленно. Например, при анализе трехдневного латвийского сыра было найдено, что по слоям (от середины до периферии сыр был разрезан на пять равных слоев) соль распределилась следующим образом: в корке содержалось 4,31%, в подкорковом слое — 0,95%, внутри сыра соли не было. На пятый день соль достигла третьего слоя и только на десятый проникла в пятый слой, распределяясь в убывающем количестве от корки к середине. Через 3 недели соль была еще далеко не равномерно распространена в сырной массе. Только в сыре полуторамесячного возраста соль распределилась равномерно.

Примерно такая же картина наблюдается при посолке других сыров, за исключением мелких мягких, которые просаливаются быстрее (закусочный, дорогобужский).

## ПРОЦЕСС СОЗРЕВАНИЯ СЫРОВ

Созревание сыра — сложный процесс, во время которого составные части сыра изменяются как в физико-химическом отношении, так и органолептически.

**Изменения белков молока.** Биохимические процессы при созревании сыра протекают при размножении в нем микроорганизмов. Основная роль принадлежит молочнокислым бактериям, ферменты которых расщепляют параказеин сыра, давая ряд различных веществ. Из ферментов молочнокислых бактерий ведущая роль принадлежит протеолитическим, которые бывают двух видов — фильтрующиеся ферменты клеток бактерий (экзоферменты) и внутриклеточные ферменты бактерий (эндоферменты), освобождающиеся после автолиза бактерий.

Экзоферменты в первые же дни получения сыра проходят через оболочки клеток бактерий, расщепляют белковые вещества среды, образуя растворимые азотистые соединения, которые бактерии используют для питания. Эндоферменты, находясь в протоплазме клеток бактерий, обладают большим молекулярным весом, не проходят через клеточные оболочки и остаются в теле бактерий вместе с другими протоплазменными ферментами до разрушения клеток. Распад клеточных оболочек наблюдается на третий—шестой день.

В расщеплении белков сыра участвует сычужный фермент. Сычужный фермент, внесенный в молоко, в значительной части переходит в сыворотку или инактивируется (Н. Моисеева, Н. Кузнецова). В зернах после второго нагревания остается незначительная часть его (табл. 29).

Повышение температуры второго нагревания резко сказывается на содержании активного фермента как в зернах, так и в сыворотке. В зернах швейцарского сыра (нагревание до 55°C) сырчужный фермент инактивировался полностью. В зернах сыра голландского типа после второго нагревания (40—43°C) остается меньше  $\frac{1}{15}$  части сырчужного фермента. Расчет количества активно-

Таблица 29

Температура второго нагревания, °С	Распределение сычужного фермента, %		
	в зерне	в сыворотке	в неактивном к адсорбированному белку
32	12,3	75,0	12,7
40	9,2	54,8	36,0
43	8,6	49,2	42,2
45	4,8	40,6	54,6
47	4,5	40,6	54,9
49	2,2	26,3	71,5
52	1,7	23,7	74,6
55	—	1,1	98,9

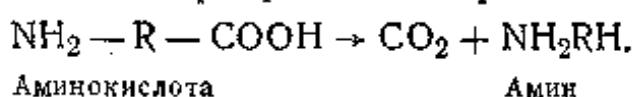
го сычужного фермента, переходящего в сырную массу, дает цифру около 0,001 г на 1 кг сырной массы.

Почти все сыры приготовляют из пастеризованного молока, в котором уничтожена основная микрофлора сырого молока, поэтому вносят закваски чистых культур бактерий, которые необходимы для вырабатываемого вида сыра.

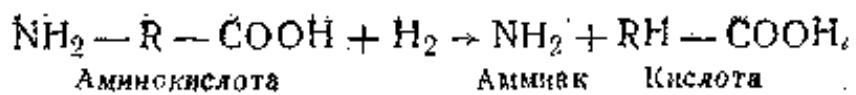
Каждая культура бактерий вырабатывает определенные ферменты, поэтому культуры подбирают из нескольких видов молочно-кислых бактерий.

Молочнокислая микрофлора, поступившая в молоко с закваской, уже через сутки вызывает увеличение в нем количества растворимого азота за счет образования свободных аминокислот и пептидов. Такой рост продуктов протеолиза белков молока вызывается накоплением фильтрующихся ферментов молочнокислых бактерий. Протеолитическая активность молочнокислых стрептококков слабая, наибольшая активность свойственна энергичным кислотообразователям — молочнокислым палочкам.

Пептонизация белковых веществ в сыре проходит постепенно. Вначале молекулы белка образуют альбумозы, затем пептоны, пептиды и аминокислоты. Разложение аминокислот может пойти дальше, что, например, происходит энергично в перезревших сырах.



При созревании сыров наблюдается явление дезами-  
нирования аминокислот (потери азота в виде аммиака)



Дезаминирование может происходить не только в аминокислотах, но и в белках и пептонах сыра. Так, выделение аммиака наблюдается уже в первых стадиях созревания сыров, когда аминокислот еще мало.

Параказеин при созревании различных сыров разлагается неодинаково. В твердых сырах в результате гидролиза белков количество растворимого азота составляет до 32% от общего количества азота, в мягких — до 70—80%. Отношение растворимого азота к общему количеству его характеризует степень зрелости сыра.

Гидролиз белков сыра зависит от технологии производства сыра и условий его созревания. Изучение продуктов распада белков методом ультрафильтрации (фильтрование через фильтры с мельчайшими порами) под большим давлением показало, что распад белковых веществ протекает быстро до стадии образования азотистых соединений, имеющих еще коллоидный характер, и значительно медленнее совершается дальнейшее расщепление до небелковых веществ.

По содержанию аминокислот можно узнать нормально ли идет созревание сыров, нет ли пороков, какова скорость созревания. Аминокислоты определяют методом хроматографии на бумаге.

Сущность метода состоит в том, что, пропуская по подвешенным полоскам хроматографической бумаги исследуемую жидкость (например, обработанный водный раствор сыра), можно раздельно осадить на бумаге находящиеся в жидкости свободные аминокислоты и определить их не только качественно, но и количественно.

В созревании сыров принимает участие поваренная соль. Посолка сыров не только способствует созданию известных условий среды для преобладающего развития или подавления тех или иных микроорганизмов, но и влияет на физическое состояние сырной массы.

**Изменение молочного жира.** Жир в сыре во время созревания претерпевает небольшие изменения, но, когда в процессе участвуют плесени (рокфор, мягкие сыры), то жир расщепляется сильно. При расщеплении (омылении) жира выделяются масляная, капроновая, каприловая и другие летучие жирные кислоты, обуславливающие острый запах, появляющийся в сыре.

В мягких сырах может произойти не только омыление жира, но и более глубокое разложение глицерина и жирных кислот с расщеплением молекул и образованием кислот с меньшим числом углеродных атомов. В связи с этим количество летучих жирных кислот увеличивается.

В корке распад жира протекает значительно быстрее, чем внутри сыра, так как расщепляющие жир ферменты (липаза) выделяются аэробными микроорганизмами.

Глицерин, образующийся при омылении жиров, не обнаружен в сыре в свободном состоянии: он является питательным веществом для микроорганизмов и разлагается ими.

Константы молочного жира в твердых и полутвердых сырах в процессе созревания почти не изменяются.

**Изменение молочного сахара.** Молочный сахар в сыре подвергается брожению до начала изменения белков и жиров. На него влияют ферменты молочнокислых бактерий.

Для сыров с низкими температурами второго нагревания в закваски вводят гомоферментативные молочнокислые бактерии *Str. lactis*, переводящие молочный сахар в молочную кислоту и гетероферментативные — *Str. paracitrovorus* и *Str. diacetilactis*, дающие при брожении молочного сахара молочную кислоту и побочные продукты (летучие кислоты и пр.). Для сыров с высокими температурами второго нагревания применяют два вида заквасок — одну с молочнокислыми стрептококками и другую — с молочнокислыми палочками *Lactobacterium helveticum*.

Для нормального развития микробов большое значение имеет режим пастеризации молока. Определенную роль в созревании сыров играет остаточная микрофлора пастеризованного молока (термостойкие стрептококки, палочки и различные микроплакты). Эти микробы обладают различными физиолого-биохимическими свойствами и влияют на созревание сыров.

Брожение молочного сахара в зависимости от вида молочнокислых микробов идет различными путями. Гомоферментативные бактерии как промежуточный этап дают пищевиноградную кислоту ( $\text{CH}_3\text{—CO—COOH}$ ), которая почти нацело переходит в молочную кислоту. Гетероферментативные молочнокислые бактерии сбражи-

вают молочный сахар с образованием молочной кислоты, спирта или уксусной кислоты, углекислоты.

В созревании сыров играет определенную роль сбраживание лимонной кислоты гетероферментативными ароматообразующими бактериями (*Str. paracitrovorus*, *Str. diacetilactis*) с образованием ароматических веществ — диацетила, ацетона.

Сыворотка некоторых сыров (швейцарского, голландского), вытекающая из форм, бывает сладкой, тогда как у чеддара она имеет кисловатый вкус. Это объясняется тем, что сырная масса (сыр чеддар) выдерживается в сырной ванне до образования молочной кислоты и брожение молочного сахара в значительной степени происходит в ванне. Такой же характер брожения наблюдается в мягких сырах с продолжительным сквашиванием.

Степень кислотности сыворотки имеет значение для технологических процессов приготовления сыров; так, повышение кислотности сыворотки увеличивает явление синерезиса в сырных ванных. Если в сыре образуется не менее 1% молочной кислоты, то она, вступая в соединение с параказеином, дает растворимый лактат параказеина. Скорость нарастания кислотности и распада молочного сахара в различных сырах неодинакова.

При суждении о степени кислотности сыра нужно принимать во внимание не общую кислотность сыра, а истинную, т. е. концентрацию ионов водорода.

Молочный сахар при брожении кроме молочной кислоты образует небольшое количество побочных продуктов — янтарную, уксусную, муравьиную кислоты, алкоголь, ацетон и газы, влияющие на вкус и аромат сыра. В дальнейшем из молочной кислоты или ее солей могут образоваться пропионовая, масляная и другие кислоты.

**Изменение минеральных веществ.** Минеральные соли в сырной массе изменяются вследствие образования кислот (молочной, уксусной, пропионовой и пр.), некоторого выщелачивания их во время посолки, обмывания сыра и явления осмоса на поверхности.

**Изменение содержания воды.** В процессе созревания сыра содержание воды в нем уменьшается. Наибольшие потери воды наблюдаются в первые дни — в период посолки, так как соль извлекает воду. Затем выделение воды снижается. При формировании твердых сыров сырная

масса, содержит в среднем 51—60% воды, мягких сыров — до 70%. В нормальных условиях созревания сыра содержание воды в нем снижается за счет усушки, как это показано в табл. 30.

Таблица 30

Возраст сыра, дни	Содержание воды в сыре, %			Возраст сыра, месяцы	Содержание воды в сыре, %	
	костромском	латвийском	закусочном		костромском	латвийском
7	46,7	49,56	62,29	2—3	42,7	—
7—14	46,0	45,79	57,35	3—4	41,9	43,93
14—20	45,3	45,38	54,80	4—6	41,2	40,24
20—30	43,8	—	54,67	6—12	39,3	—
30—40	43,3	45,06	—	Свыше	—	—
50—60	43,0	44,70	—	года	35,6	—

## ОСОБЕННОСТИ СОЗРЕВАНИЯ НЕКОТОРЫХ СЫРОВ

### Твердые сыры

**Сыры с высокой температурой второго нагревания.** К твердым сырам с высокой температурой второго нагревания относятся: швейцарский (эмментальский), алтайский и советский. Закваска состоит из молочнокислых стрептококков и молочнокислых палочек. Отличительной особенностью этих сыров является высокая температура второго нагревания (54—56°C).

Советский сыр приготовляют из пастеризованного молока с прибавлением перед пастеризацией 15% зрелого молока. Зрелое молоко получают, заквашивая отобранное молоко 1—2% смешанной культурой молочнокислых стрептококков и палочек и выдерживая 8—10 ч. Кислотность в зрелом молоке повышается на 3—4°Т, в нем начинается протеолитический процесс, белки как бы подготовляются к созреванию.

Высокая температура второго нагревания подавляет развитие молочнокислых стрептококков, в сырной массе остаются главным образом термофильные молочнокислые микробы и бактерии сырной палочки, ферменты которых участвуют в созревании сыров.

Ферменты, выделяемые бактериями сырной палочки, вызывают глубокий гидролиз белков с образованием аминокислот (раза в 2 больше, чем пептонов). Длительное созревание приводит к дальнейшему изменению продуктов гидролиза — выделению из аминокислот аммиака (дезаминирование) и углекислоты (декарбоксилирование).

В результате появляются летучие кислоты, амины и другие соединения, которые взаимодействуя с веществами, полученными при распаде молочного сахара, образуют соединения, которые влияют на вкусовые качества сыра.

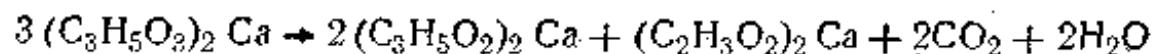
В создании вкуса сыра в основном, вероятно, значительную роль играют аминокислоты — пролин и оксипролин, придающие швейцарскому сыру характерный сладковатый вкус, а также глютаминовая и аспарагиновая кислоты, лейцин, лизин. Горьковатый вкус может вызывать свободный триптофан.

Аромат сыра зависит главным образом от наличия летучих кислот — уксусной, пропионовой, валерьяновой и пр. Содержание летучих кислот в швейцарском сыре доходит до 600 мг в 100 г сыра, в советском — до 500 мг.

Жир в швейцарском и советском сырах распадается в очень незначительной степени вследствие отсутствия плесеней, вырабатывающих липазу.

В швейцарском и отчасти в советском сыре микрофлора размножается относительно медленно, так как при втором нагревании в сырных зернах остается мало сыворотки (42—44%). Малое содержание микрофлоры снижает количество ферментов, поэтому швейцарский сыр созревает 8—10 месяцев, а советский — 5—6. Исследование нерастворимого остатка сыра показало, что при созревании не все молекулы параказеина подвергаются действию ферментов, некоторая часть их не изменяется.

Сыры с высокой температурой второго нагревания характеризуются наличием глазков определенной величины и формы. Глазки появляются одновременно с образованием пропионовой и уксусной кислот при брожении молочнокислых солей. Пропионовокислые бактерии разлагают молочнокислый кальций



Молочнокислый  
кальций

Пропионовокис-  
лый кальций

Уксуснокислый  
кальций

Углекислота скапливается в микропустотах сыра и образует глазки. При медленном образовании газа в сыре он собирается в местах первоначального разъединения сырной массы (между зернами). Таким образом, расположение глазков зависит от строения сыра. Газы в глазках состоят в основном из углекислоты и азота.

**Сыры с низкой температурой второго нагревания.** К ним относятся: голландский (круглый, брусковый), костромской, степной и др. В состав заквасок для них входят штаммы энергичных кислотообразователей — молочных стрептококков (*Str. lactis*, *Str. diacetilactis*, *Str. paracitrovorus*). Количество стрептококков в течение первых 10 дней быстро нарастает, а затем медленно уменьшается.

Сырное зерно у сыров голландского типа несколько крупнее, чем у сыров швейцарской группы, а в результате более низкой температуры второго нагревания и более слабого прессования в них остается больше сыворотки (44—52 %), что повышает количество микробов, а следовательно, и ферментов в сырной массе. Через 2—2,5 месяцев сыры созревают, образуя растворимого азота около 20—27 % к общему азоту.

Ферменты, находящиеся в этих сырах, способствуют гидролизу белков, но менее углубленному, чем в швейцарском. Например, количество азота аминокислот не превышает обычно 9—10 % (от общего количества азота в сыре).

В твердых самопрессующихся сырах с низкой температурой второго нагревания (латвийский) в течение всего периода созревания (1,5—2 месяца) основной микрофлорой являются молочнокислые стрептококки, дающие ферменты, способствующие главным образом гидролизу белков до стадии пептонов. Низкое второе нагревание (36—38°C), отсутствие прессования (не считая самопрессования), непродолжительность обработки зерна обусловливают относительно высокое содержание в них сыворотки (48—54 %), что ведет к размножению в первые дни после формования большого количества микробов (до 8 млрд. в 1 г сыра). В результате этого выделяется значительное количество ферментов, способствующих гидролизу белков сыра (содержание азота пептонов достигает 15 % от общего количества азота, содержание аминокислот — до 7—8 %).

Особенностью сыров этой группы является образование на их корке слизи, что достигается соответствующим уходом за сыром в подвале. Слизь на сыре способствует созреванию периферийных слоев, при этом сыр получает специфический, слегка аммиачный вкус. Значительный гидролиз белков сыра с образованием пептонов (растворимых в воде) изменяет физическое состояние сырной массы, придавая ей нежность, мягкость.

### Мягкие сыры

При выработке мягких сыров молоко свертывается продолжительное время малым количеством закваски, поэтому наряду с сычужным ферментом на образование сгустка влияет молочная кислота. Сгусток приобретает нежную консистенцию и с трудом отдает сыворотку.

Большое количество сыворотки, остающейся в сырной массе, создает условия для быстрого развития микроорганизмов. Кроме молочнокислых бактерий, сохраняющихся иногда до конца созревания, в сыре развиваются дрожжи, плесени, а затем в поверхностных слоях и пептонизирующие микробы. Дрожжи и плесени потребляют образованную молочную кислоту (и остаток молочного сахара). Плесени же разлагают белки и жир с образованием сильно и остро пахнущих веществ.

Вследствие аэробного характера процессов, протекающих при созревании мягких сыров (для формования мягких сыров обычно применяют маленькие формы), сырная масса изменяется от поверхности в глубину.

**Закусочный сыр.** Сырная масса в закусочном сыре изменяется при участии молочнокислых стрептококков, плесеней (*Penicillium camemberti*, *Penicillium candidum*) и микрофлоры слизи (*Bact. lichen* — пептонизирующие микрококки).

Сыр вырабатывают из достаточно зрелого пастеризованного молока, в которое вводят закваску молочнокислых стрептококков. После развития молочнокислой микрофлоры (до 7 млрд. в 1 г сыра) поверхность сыра покрывается пленкой плесеней, которые в порошкообразном высушенном виде распыляются по сырам.

Мицелии плесени окрашивают сыры в розоватый цвет и, расщепляя белки, создают в поверхностном слое сыра слабощелочную реакцию, которая способствует к

13—15 дню развитию микрофлоры слизи. Эта микрофлора вызывает сильное расщепление белковых веществ сырной массы с образованием растворимых азотистых соединений. В результате созревания тонкий поверхностный слой сыра становится мажущимся. Постепенно тонкий слой увеличивается в глубину и вся масса сыра приобретает мягкую, мажущуюся консистенцию и вкус созревшего сыра.

Под влиянием ферментов, выделяемых плесенью, жир расщепляется с образованием летучих кислот. Содержание воды в закусочном сыре за период созревания снижается с 75 до 50% в месячном возрасте. Распад белков происходит быстро.

**Рокфор.** Типичный рокфор приготовляют из овечьего молока. Сейчас его вырабатывают обычно из коровьего молока. В созревании его участвуют молочнокислые стрептококки, плесень *Penicillium roqueforti*.

После посолки сыры прокалывают насекомыми иглами для поступления воздуха внутрь сырной массы. Споры плесени, находящиеся внутри сырной массы, прорастают и гифы ее пронизывают всю сырную массу. Под влиянием ферментов плесени и молочнокислых бактерий распад белковых веществ сыра происходит очень интенсивно (табл. 31).

Таблица 31

Возраст сыра, дни	Азот, %			Степень зрелости, %	Кислотность, °Т
	общий	растворимый	аминокислотный		
5	3,12	0,25	0,13	8	270
15	3,11	0,63	0,14	20	191
37	3,31	1,48	0,20	45	152
88	3,30	1,67	0,88	54	230
204	3,44	1,78	0,90	54	275

Характерной особенностью созревания сыра рокфор является расщепление молочного жира липазой, выделяющейся при развитии плесеней. В дальнейшем продукты распада жира подвергаются окислению, константы жира могут изменяться и сыры имеют обычно слегка прогорклый вкус.

**Дорогобужский и калининский цилиндрический сыр.** Эти сыры созревают при участии молочнокислых стреп-

тобокков (как для твердых сыров с низкой температурой второго нагревания) и микроорганизмов сырной слизи.

Вследствие особенностей технологии в сырах остается много сыворотки (до 60—65 %), которая способствует быстрому развитию молочнокислых стрептококков, энергично разлагающих белки.

После посолки сыры смачивают смывом культуры слизи. На 6—7 день на поверхности сыра появляется слизь светло-желтого цвета, которую растирают по поверхности сыра, поддерживая ее во весь период созревания. Микрофлора слизи, выделяя протеолитические ферменты и липазу, пептонизирует белки и омыляет жиры, выделяя жирные кислоты, которые с продуктами разложения белков и небольшим количеством выделяющегося аммиака создают характерный для дорогобужского сыра запах и вкус.

### Рассольные сыры

Рассольные сыры (брынза и группа кавказских сыров — чанах, тушинский, осетинский, кобийский) созревают в концентрированном рассоле (14—18 % поваренной соли). Выдержка сыров в рассоле с момента приготовления подавляет жизнедеятельность микрофлоры, и сыры созревают только в небольшой степени в период, когда рассол не проник еще во всю толщу сырной массы.

Концентрированный раствор соли вызывает набухание параказеина (при температуре хранения ниже 12°C) и частичное растворение его. Поэтому консистенция сыров при хранении в рассоле становится более мягкой, чем была при формировании. Количество растворимых азотистых веществ при созревании увеличивается за счет растворенных белков.

### Кисломолочные сыры

К кисломолочным сырам относятся зеленый сыр, а также творожные сырки. В сырах, которые подвергают процессу созревания, происходят изменения сырной массы, близкие к процессам при созревании мягких сыров.

Зеленый сыр вырабатывают из обезжиренного молока, осаждая белки специальной закваской, приготовленной из сырной или творожной сыворотки после осаждения альбумина (при 90°C) и фильтрования его.

Сыворотку охлаждают до 45°С, заквашивают культурой молочнокислой палочки и, когда кислотность достигает 180—220°Т, прибавляют 25% ее в обезжиренное, нагретое до 80°С молоко. Выделившийся белок (цигер) прессуют в ящики или кадки. Цигер созревает около месяца. Затем массу растирают, смешивают с солью и высушенными, истолченными в порошок, листьями голубого донника (тригонеллой) для придания специфического запаха и остроты. После этого сыры формуют.

Химические процессы созревания зеленого сыра указывают, что распад белковых веществ в нем происходит сравнительно медленно. По характеру созревания зеленый сыр можно отнести к твердым сырам. Отношение растворимого азота к нерастворимому составляет около 30%, причем процентное содержание азота аминокислот повышается за время созревания всего примерно на 0,4%.

### УСКОРЕНИЕ СОЗРЕВАНИЯ СЫРА

Главная роль в процессе созревания сыров принадлежит ферментам, которые вызывают распад белков. Таким образом, чтобы ускорить созревание, необходимо увеличить скорость реакций, протекающих в сырной массе. Для этого следует усилить молочнокислый процесс, повысить влажность сыра и температуру созревания, создать среду, наиболее благоприятную для размножения микрофлоры в сырной массе, увеличить концентрацию ферментов и регулировать активную кислотность.

Температуру созревания, влажность сыров можно повышать на сравнительно небольшую величину, так как резкие отклонения от нормальных условий отражаются на физико-химических процессах, а на ускорение созревания сказываются незначительно.

При создании благоприятных условий для развития полезной микрофлоры сырная масса обогащается ферментами. Повысить концентрацию ферментов в сырной массе можно внесением извне, т. е. добавляя в молоко или сыр препараты ферментов, аутолизаты<sup>1</sup> или обогащенные микроорганизмами закваски.

<sup>1</sup> Аутолизаты — жидкости, получаемые путем саморастворения бактериальных клеток под влиянием находящихся в них ферментов (аутолизаты дрожжей, молочнокислых бактерий и т. д.).

Многочисленные исследования показали, что введением препаратов некоторых животных ферментов (трипсин, пепсин) можно ускорить распад белковых веществ в сырах.

Удовлетворительные результаты получены при введении в молоко микроорганизмов, отобранных по признаку наибольшей протеолитической активности (А. Войткевич), а также при добавлении в сырные зерна 5—10% бактериальных культур молочнокислых бактерий и 1—3% фосфорнокислого натрия с выдержкой сыров при температуре около 30°C. При точном соблюдении в сырной массе pH в пределах 5,6—5,8 можно за 15—20 суток получить созревшую сырную массу, пригодную для выработки плавленого сыра (И. Клиновский).

Еще более быстрый гидролиз белков молока (творога) с образованием сырного вкуса получила В. Меркулова, вводя в творог чистые культуры микрококков, выделенные из слизи сыров (латвийского, волжского и пр.). Через 3—4 дня творожная масса достигает степени зрелости 30—40% и может быть использована для приготовления плавленых сыров.

Вопрос ускоренного созревания сыров весьма сложный, так как этот процесс зависит от различных факторов.

Действие только молочнокислой микрофлоры не достаточно для ускорения созревания сыров. При большом увеличении количества молочнокислых бактерий молочная кислота может тормозить биохимические процессы, тогда как регулирование активной кислотности имеет большое значение для распада белковых веществ.

В 1959 г. на Вандраском маслодельно-сыроваренном заводе (Эстонская ССР) был разработан метод приготовления сыров ускоренного созревания. Применили активированную закваску молочнокислых бактерий и биологический препарат — гидролизат.

Активизация закваски состоит в том, что закваску из молочнокислых бактерий (*Str. lactis*, *Str. diacetilactis*, *Str. cremoris*) смешивают с двойным количеством пастеризованного молока, после чего выдерживают 1 ч при 22—23°C и вносят в молоко в количестве до 2%. Молочнокислое брожение усиливается и сокращается срок обработки молока.

Гидролизат представляет смесь продуктов фермен-

тивного расщепления казеина (пепсином) и веществ, выделяемых молочнокислой микрофлорой.

Применение активированной закваски и гидролизата ускоряет созревание сыра в 2—2,5 раза. По вкусу, запаху и консистенции сыры, выработанные ускоренным методом, отличны от того вида сыра, который вырабатывался обычным способом, так как вкусовые качества всякого сыра зависят от совокупности всех биохимических и физико-химических процессов, происходящих в сырной массе. В настоящее время в практику сыроделия внедряют активированные закваски, а гидролизат применяют на нескольких опытных заводах.

### ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ, ПРОТЕКАЮЩИЕ ПРИ ПРИГОТОВЛЕНИИ ПЛАВЛЕНЫХ И ТОПЛЕНЫХ СЫРОВ

Плавленые сыры вырабатывают из сыров различной зрелости и вида. К ним добавляют творог, вкусовые вещества и соли-плавители (двуосновной фосфорнокислый натрий, метаfosфат натрия, пиофосфат натрия, лимоннокислый натрий, виннокаменная соль). Свойства сырной массы при плавлении резко изменяются. Если обычный сыр (сырную массу) постепенно нагревать, то уже при 40°C из нее выделяется вода и вытапливается жир. Примерно при 60—65°C масса становится тестообразной и обладает пластическими свойствами. При дальнейшем нагревании сыр переходит в жидкое состояние, а при охлаждении превращается в грубую, слоистую массу.

Введение в сырную массу при нагревании солей-плавителей резко изменяет характер плавления. Выделение влаги при нагревании резко уменьшается, выделившиеся при 40°C влага и жир впитываются обратно. При дальнейшем нагревании вся масса размягчается, а при 50—60°C большая часть белков сыра плавится, переходит в растворимое состояние. Масса получает пластичность, текучесть, усиливается ее водопоглотительная способность и повышается набухаемость. При охлаждении образуется гель (С. Баркан), свойства которого зависят в значительной степени от подбора соли-плавителя.

Действие солей-плавителей на белки сыра имеет преимущественно не химический, а физический характер. Соль-плавитель в первую очередь действует на нераство-

римую в воде белковую часть сыра, вызывая пептизацию (Ш. Гонашвили).

Важны оптимальные значения рН плавленых сыров, выработанных с различными солями-плавителями. В сыре, у которого изоэлектрическая точка рН 4,6—4,7, понижение кислотности вызывает переход белка в растворимое состояние; повышение кислотности приводит к коагуляции белка.

При введении в сырную массу солей с многовалентными анионами и одновалентными катионами между ними и белками происходят обменные реакции и образуются легкорастворимые соли со щелочным вкусом. Поэтому обычно для плавления используют средние и кислые соли многовалентных кислот.

В растворах средних солей белки неодинаково адсорбируют ионы солей — из многовалентных катионов и одновалентных анионов преимущественно адсорбируются катионы, а из многовалентных анионов и одновалентных катионов — анионы. Введение средних солей в слабой степени изменяет природу белковой части сыра и таким образом приближает плавленый сыр к натуральному (С. Баркан).

Кислоты соли-плавители вызывают частичное отнятие кальция от белковой мицеллы. Введение в сырную массу соли-плавителя изменяет активную кислотность плавленого сыра. Оптимальное значение рН плавленых сыров мало зависит от зрелости исходного сыра и определяется видом соли-плавителя. Соль-плавитель подбирают в зависимости от активной кислотности сыра.

Желательно, чтобы активная кислотность соли мало отличалась от активной кислотности сырья.

Оптимальное значение рН для получения пластической однородной консистенции плавленого сыра находится в пределах 5,2—5,8. При рН ниже 5 появляется крохливость, ломкость, белок коагулирует отдельными крупинками и жир, лишенный поддерживающего влияния белковых коллоидов, может выделиться. Если рН расплавленной массы сыра будет близок к нейтральной или слабощелочной точке, то получается менее плотная, рыхлая консистенция.

Хорошие результаты получаются, если соль-плавитель согласуется с видом сырья, идущего на производство плавленого сыра. При использовании двузамещенного

фосфата натрия хорошо плавится недозревший сыр. Эта соль придает ему нежную консистенцию, острый вкус.

Соли одно- и двузамещенного лимоннокислого натрия применяют для полнозрелых и перезрелых сыров. Они повышают активную кислотность и иногда устраняют пороки горечи, мыльного вкуса. При внесении сегнетовой соли получается грубая консистенция и вследствие малой растворимости образующейся кальциевой соли иногда появляется порок — песчанистость с выделением белых кристаллов соли.

Для приготовления топленого сыра используют обезжиренный творог иногда с прибавлением масла, жирного творога, сыров. Творог переводят в плотное желеобразное состояние, снижая кислотность творога с 300 до 160—165°Т двухуглекислой содой при нагревании до 50°С.

Казеин кислого творога частично переходит в растворимую казеинонатриевую соль, изменяя начальную консистенцию творога. Для улучшения качества в топленый сыр иногда добавляют двухосновный фосфорнокислый натрий, фруктовые и ароматические эссенции.

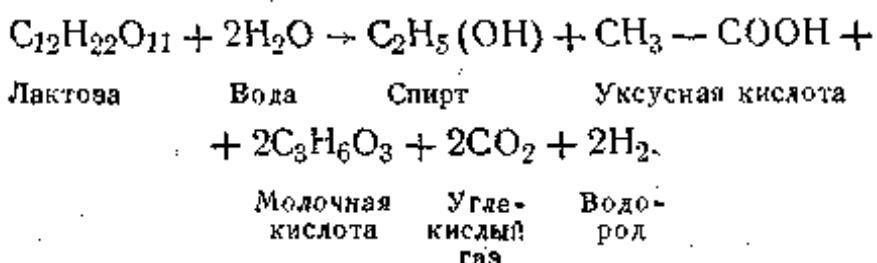
## ПОРОКИ СЫРОВ

**Вспучивание сыров.** Образование в сырной массе газов (в процессе пропионовокислого брожения), ведущих к появлению глазков, является нормальным процессом, но чрезмерное количество газа вызывает вздутие, вспучивание сыра, которое бывает особенно опасным при быстром образовании газов. Сыр может вспучиваться так сильно, что связность сырной массы нарушается и он лопается.

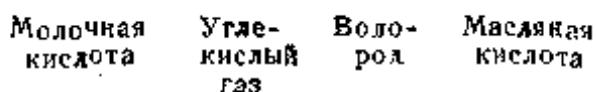
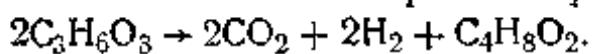
Образование большого количества газа в сырах влечет за собой появление множества мелких глазков (рисунок-сетка), пронизывающих всю сырную массу. При дальнейшем образовании газа глазки сближаются, стеники между ними утончаются в результате появляются разрывы и получается рваный брошеный рисунок. Когда брожение не останавливается на этой стадии, а продолжается дальше, ячейки сетки расширяются и масса сыра становится губкообразной (рисунок-губка).

Такое ненормальное образование газов в сырной массе происходит при попадании в молоко, а отсюда и в сыр газообразующих бактерий. Среди них чаще встре-

чаются бактерии группы коли. Они имеют вид коротких палочек, спор не образуют и сбраживают молочный сахар



В более поздней стадии созревания сыров иногда наблюдается всучивание, которое вызывается размножением анаэробных споровых палочек — маслянокислых бактерий. Они сбраживают молочную кислоту (так как к этому времени молочного сахара в сыре не остается)



**Пороки консистенции.** Пороки консистенции связаны с коллоидным состоянием сырной массы.

Сыры должны иметь однородную, эластичную консистенцию и в зависимости от вида сыра определенную степень нежности. Такая консистенция получается при нормальной связности сырной массы, т. е. когда белковый сгусток в нужной степени насыщен водой и между белковыми частицами его установилась определенная связь. Это наблюдается в том случае, если частица параказеина связана с известным количеством кальция.

Свойства соли параказеина сказываются на связности сырной массы; чем более кислая соль, тем связность меньше. Если сыр вырабатывают из молока повышенной кислотности, то в процессе обработки сырной массы кислотность нарастает и параказеинат кальция теряет значительную часть кальция. В связи с этим коллоидное состояние параказеинатов изменяется, белки сыра становятся менее гидратированными, связность их снижается и сыр приобретает ломкую и крошливую консистенцию.

При дальнейшем повышении кислотности образующаяся молочная кислота может вступать в реакцию с белками сыра, давая двойные соли мажущейся консистенции.

Недостаток молочной кислоты вызывает слишком сильное набухание белковых веществ и получается рези-

нистая, ремнистая масса. Резинистость консистенции сыра усиливается при малой жирности его. Жировые шарики, находясь в белковой массе, нарушают до известной степени связность, создавая хорошую консистенцию сыра.

В хрупкой сырной массе при созревании сыра в момент газообразования может произойти самокол, так как выделяющиеся газы, скапливаясь и встречая неэластичную массу, раскалывают ее. Трещина может дойти до поверхности сыра, тогда через нее в сырную массу попадает воздух, микрофлора. Внутри сыра может появиться плесень и начаться гниение сырной массы. Если трещина остается открытой, получается открытый свищ, если она затягивается с поверхности — внутренний.

В процессе созревания сыра белки пептонизируются, переходя из нерастворимого состояния в растворимое, поэтому количество связанной с белковыми веществами воды изменяется. Часть воды выделяется из белковой массы. В ней частично растворяются продукты распада белковых веществ. При высоком содержании воды в сыре сырное тесто может расплыться, что наблюдается в мягких сырах при перезревании.

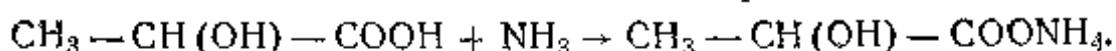
**Пороки вкуса и запаха.** Пороки вкуса и запаха возникают обычно в результате нарушения нормального течения процесса созревания. Такие пороки могут передаваться сыру от молока.

Горький вкус в сырах может появляться в первый период созревания его в холодных подвалах. Появление порока объясняется образованием в сыре некоторых пептонов с горьким вкусом. Эти пептоны — промежуточные продукты распада белков при созревании; в зрелых сырах их нет. Если при созревании распад пептонов задерживается, то в сыре остается горечь.

Если в молоко попадают некоторые бактерии (маммококки и пр.), которые выделяют активный фермент, вызывающий пептонизацию белков с образованием горьких продуктов и такая пептонизация происходит в последний период созревания сыра, то горькие продукты распада белков не успевают перейти в другие формы, и сыр имеет горький вкус.

Аммиачный запах появляется при дезаминировании белковых веществ. Аммиак из сыра выделяется уже в начале созревания под влиянием находящейся в нем ми-

крофлоры. Он не влияет на вкус сыра, но если кислотность сырной массы повышенная, то аммиак реагирует с кислотой и снижается кислотность сырной массы

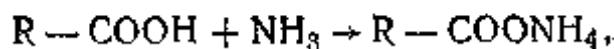


Молочная кислота

Аммонийная соль молочной кислоты

Снижение кислотности сырной массы, особенно на поверхности сыра, ведет к размножению щелочеобразующих бактерий, под влиянием которых количество аммиака в сыре возрастает и у него появляется аммиачный запах.

В мягких сырах аммиак поглощается сырной слизью, образующейся на поверхности сыра. При значительном накоплении аммиака в сыре появляется мыльный привкус, так как на поверхности сыров часть жира под влиянием плесени расщепляется на жирные кислоты, которые образуют с аммиаком соли



Жирная кислота

Аммонийная соль жирной кислоты

Мыльный привкус замечается в перезревших сырах.

Тухлый и салистый привкусы появляются в результате гнилостных процессов, протекающих в сырах при развитии гнилостной микрофлоры (анаэробные формы). Наиболее благоприятными условиями для нее является пониженная кислотность сырной массы. Тухлый запах образуется вследствие выделения сероводорода, индола, фенола и других соединений.

Салистый привкус обусловливается частично окислением жира с образованием оксикислот.

**Пороки корки.** Пороки корки появляются при неправильном хранении сыра и уходе за ним. Повышенная влажность воздуха в камерах, увлажненные стеллажи, несвоевременное переворачивание головок сыра способствуют подреванию корки в результате действия гнилостной микрофлоры.

При увлажнении поверхности корка набухает и создаются условия для развития сырной слизи и гнилостных бактерий, разлагающих молочный белок. В результате подревания сырной корки образуются гнилостные колодцы. Этому пороку подвержены сыры со слабой

непарафинированной коркой и парафинированные сыры с ненаведенной, слабой, ослизшей коркой.

Трещины на корке сыра образуются при нарушении режима влажности и вентиляции во время хранения. В сухом помещении с высокой температурой (особенно при хранении волжского и латвийского сыров) корка трескается, так как быстро высыхает поверхностный слой. Трещины образуются также при сквозняках. Слабая корка сыров с крошливым тестом может растрескаться полностью.

При неправильном уходе за твердыми сырами в процессе хранения на корке развивается плесень, которая через трещины может проникнуть в сырное тесто и вызывать порчу сыра.

Наиболее опасна осповидная плесень (Oospora). Первая стадия появления порока — образование едва заметных бархатисто-белых пятен, которые расширяются и углубляются в подкорковый слой. При высокой обсемененности этой плесенью корка на сыре может быть полностью разрушена, а качество сыра значительно ухудшится. Осповидная плесень может поражать сыры всех видов.

При недостаточной относительной влажности воздуха камер (ниже 80%) и высокой температуре (выше 8°C) образуется толстая корка, особенно у непарафинированных сыров — швейцарского, волжского, латвийского.

Если на поверхность корки попадают капли с влажных железных балок бетонного потолка или с металлических стоек и кронштейнов стеллажей, то на корке сыра появляются черные пятна, проникающие в глубь сырного теста.

Темно-бурые пятна на корке появляются также при развитии гнилостной микрофлоры. Чтобы предотвратить их образование, корку обрабатывают горячей водой.

**Пороки рисунка.** Хороший правильный рисунок обычно свидетельствует о хорошем вкусе сыра.

Отсутствие рисунка (слепой сыр) наблюдается при слабом развитии молочнокислых бактерий. Порок появляется при внесении недостаточного количества бактериальной закваски или при пониженной температуре созревания.

Щелевидный рисунок образуется в результате того,

что сыр мягкой консистенции при высокой температуре созревания оседает. Для устранения порока на сыре наводят прочную эластичную корку и выдерживают его при определенной температуре.

Сетчатый рисунок (большое количество мелких глазков) появляется при бурном развитии бактерий группы кишечной палочки. Чаще всего он встречается у сыров, выработанных из обезжиренного непастеризованного молока.

Губчатый, рваный рисунок вызывается сильным газообразованием в результате развития маслянокислых бактерий.

## ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ

### Определение свертывающей способности сычужного фермента

Посуда и приспособления: пробирки; деревянный штатив для пробирок; 3 водяные бани; пипетки на 0,5, 10 и 1 мл с делениями на 0,1 мл; секундомер или часы с секундной стрелкой.

Реактивы: 0,5%-ный раствор сычужного фермента в 50%-ном водном растворе глицерина; 0,1 н. раствор щелочи; 0,1 н. раствор кислоты; 10%-ный раствор хлористого кальция.

Методика определения следующая. В три пробирки наливают по 10 мл молока.

*Продолжительность свертывания в зависимости от температуры.* Молоко в пробирках подогревают до 20, 35 и 50°C и помещают в водяные бани. Затем быстро вливают в молоко по 0,5 мл раствора сычужного фермента, перемешивают, отмечают время по секундомеру. Через каждую минуту наблюдают за изменением молока, захватывая стеклянной палочкой немного молока и поднимают его по стенке пробирки.

Начало свертывания молока устанавливают по появлению на стекле мелких хлопьев. Время свертывания молока замечают по секундомеру или часам с секундной стрелкой. Изменяя температуру молока, можно вычеркнуть кривую зависимости от нее продолжительности свертывания.

*Продолжительность свертывания в зависимости от кислотности.* Молоко в трех пробирках нагревают до

35°C. В первую пробирку прибавляют 0,3 мл 0,1 н. раствора щелочи, во вторую — 0,3 мл молока и в третью — 0,3 мл 0,1 н. раствора кислоты. Пробирки помещают в водянную баню при 35°C. В каждую пробирку быстро вливают по 0,5 мл раствора сычужного фермента, перемешивают, отмечают время, наблюдают каждую минуту за состоянием молока и определяют продолжительность свертывания. Количество прибавляемых щелочи и кислоты можно изменять.

*Продолжительность свертывания в зависимости от содержания солей кальция.* Молоко в трех пробирках нагревают до 35°C. Во вторую пробирку прибавляют 0,1 мл 10%-ного раствора хлористого кальция и в третью — 0,2 мл. В первую пробирку раствор  $\text{CaCl}_2$  не добавляют. Пробирки ставят в водянную баню при 35°C. В молоко быстро вливают по 0,5 мл раствора сычужного фермента, перемешивают, замечают время, каждую минуту проверяют состояние молока и определяют продолжительность свертывания. Количество раствора хлористого кальция, прибавляемого в молоко, изменяют в небольших пределах.

### Определение пригодности молока для сыроделия

**Бродильная проба.** В зависимости от характера бродильной пробы молоко делят на три класса:

I класс — хорошее молоко — сгусток ровный, сыворотка и пузырьки газа не выделяются, допустимы незначительные полоски на сгустке, и не свернувшееся за 12 ч молоко;

II класс — удовлетворительное молоко — сгусток с полосками, заполненными сывороткой, стягивается в сырок с выделением сыворотки; в сгустке допустимы отдельные пузырьки газа;

III класс — плохое молоко — сгусток пронизан пузырьками газа, вспуился или состоит из крупных хлопьев, разорван, значительное выделение сыворотки.

**Посуда и приборы:** стерилизованные (предварительно нагретые до 160—180°C) пробирки емкостью 25—30 мл с металлическими колпачками (или ватными пробками); специальная водянная баня для пробирок или термостат; термометр (до 100°C).

Методика определения следующая. В пробирки наливают исследуемое молоко на 1 см ниже верхнего края, закрывают их металлическим колпачком или ватной пробкой и ставят в водянную баню при 38—40°C. Удобнее вместо водянной бани пользоваться термостатом.

Через 12 ч пробирки вынимают и осматривают — хорошие пробы еще жидкые или в них замечаются только первые признаки свертывания. Непригодным считают молоко, в пробах которого через 12 ч появился сгусток и произошло вслучивание от образовавшегося газа.

Вторичное наблюдение проводят спустя еще 12 ч. За это время молоко должно свернуться. Если молоко свернулось под влиянием развития молочнокислых бактерий, то сгусток будет иметь вид однородного желе, не выделяющего сыворотки и газов, с приятным чистым кислотным запахом и вкусом. Появление хлопьевидных или всученных сгустков, выделение газов и сыворотки указывают на наличие в молоке пептонизирующих и гнилостных бактерий.

**Сычужно-бродильная проба.** Молоко по сырчужно-бродильной пробе оценивают по пятибалльной системе:

5 баллов — сгусток нормальный, с гладкой поверхностью, упругий на ощупь, без глазков, сыворотка прозрачная, не тянется — молоко вполне пригодно для сыроварения;

4 балла — сгусток мягкий, с единичными глазками (до 10), разорван, но не всучен (не поднимается кверху) — молоко удовлетворительное;

3 балла — сгусток разорванный — пригодность молока для сырорделия сомнительна;

2 балла — молоко плохо свертывается сырчужным ферментом; сгусток не плотный, а рыхлый, оседающий на дно пробирки; сыворотка мутная — молоко для сырорделия нежелательно;

1 балл — сгусток губчатый, в виде хлопьевидной массы, всплывает кверху — молоко для сырорделия непригодно.

**Посуда и приборы:** те же, что для бродильной пробы и пипетка на 1 мл.

**Реактив:** раствор сырчужного фермента (0,5 г продажной сырчужной закваски растворяют в 100 мл воды, нагретой до 30°C).

Методика определения следующая. В сте-

рильные пробирки вливают около 20 мл молока, по 1 мл раствора сычужного фермента и перемешивают. Пробирки закрывают металлическим колпачком или ватной пробкой и ставят на 12 ч в водянную баню (или термостат) при 38—40°C.

Через 12 ч пробирки вынимают из бани и осматривают (рис. 38). Нормальное, доброкачественное молоко должно свернуться в течение 30 мин и дать совершенно однородный фарфоровый плотный сгусток. Выделившаяся сыворотка должна быть прозрачной.

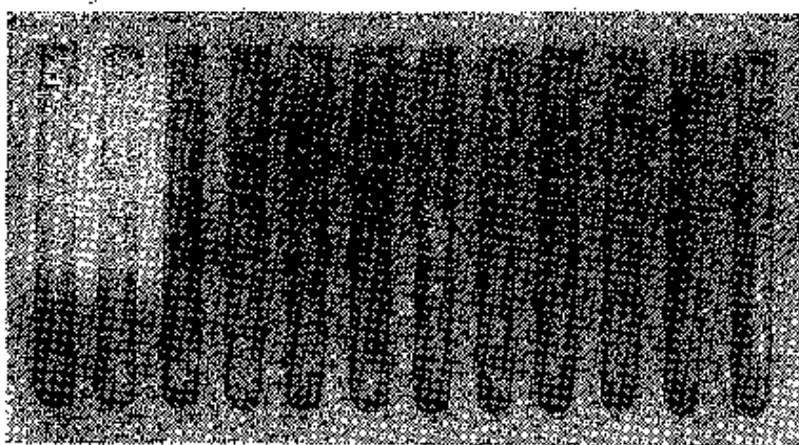


Рис. 38. Характер сгустков при сычужно-бройльской пробе.

**Проба на сычужное свертывание молока.** В зависимости от скорости свертывания молоко разделяют на 3 типа:

- I — продолжительность свертывания до 15 мин;
- II — продолжительность свертывания 16—40 мин;
- III — продолжительность свертывания более 40 мин, или молоко не свертывается.

По сычужному свертыванию для сыроределия пригодно молоко типа II.

Посуда и приборы: пробирки, пипетки на 10 и 1 мл; водяная баня; термометр (до 100°C), секундомер или часы с секундной стрелкой.

Реактив: 0,02%-ный глицериновый раствор сычужного фермента (в 100 мл 50%-ного водного раствора глицерина растворяют 1 г сычужной закваски; из полу-

ченного 1%-ного раствора сычужного фермента приготавлиают 0,02%-ный раствор, разбавляя водой в 50 раз).

Методика определения следующая. 10 мл молока в пробирке помещают в водянную баню температурой 41—42°C. В молоко, нагретое до 35°C, прибавляют 1 мл 0,02%-ного раствора сычужного фермента, перемешивают и замечают время по секундомеру (или часам). Через каждые 2—3 мин пробирки слегка наклоняют для установления начала (перед началом свертывания молоко становится гуще) и конца свертывания (при переворачивании пробирки сгусток не разрушается), отмечая время по секундомеру.

### Определение содержания воды в сыре

Содержание воды в сыре определяют так же, как в твороге.

### Определение содержания жира в сыре

Приборы и посуда: технические весы; стеклянная палочка; остальные приборы такие же, как при определении жира в молоке.

Реактивы: серная кислота плотностью 1,50—1,55; изоамиловый спирт.

Методика определения следующая. В жиромер для молока наливают 10 мл серной кислоты. На технических весах на кусочке пергамента отвешивают 2 г сыра с точностью до 0,01 г, навеску высыпают (без потерь) в жиромер с кислотой. Приставшие к воронке частички сыра сбрасывают в него сухой стеклянной палочкой. При содержании жира в сухом веществе сыра свыше 50% навеску сыра берут 1,5 г.

В жиромер доливают около 9 мл серной кислоты так, чтобы уровень жидкости был ниже основания горлышка жиромера приблизительно на 4—6 мм. Затем приливают 1 мл изоамилового спирта, закрывают жиромер пробкой, помещают в водянную баню, нагретую до 70°C, и выдерживают до растворения белков, часто взбалтывая, но не переворачивая жиромер. Далее поступают так же, как при определении жира в молоке.

Процентное содержание жира в сыре ( $x$ ) составит:

$$x = \frac{g \cdot 11}{a},$$

где  $g$  — количество жира, определенное по шкале жиромера;

$a$  — навеска сыра, г.

Жир на сухое вещество сыра ( $x_c$ ) пересчитывают по формуле

$$x_c = \frac{x \cdot 100}{c}$$

где  $x$  — содержание жира в сыре, %;

$c$  — содержание сухого вещества в сыре, %.

### Определение степени зрелости сыра (по М. Шиловичу)

Сущность метода заключается в следующем. Сыр — сложная буферная система, что обусловлено карбонатом кальция и растворимыми в воде продуктами распада белка, а также органическими кислотами и его солями (фосфатами и лактатами).

При созревании сыра количество растворимых продуктов распада белка увеличивается, а следовательно, возрастает количество аминных и карбоксильных групп. Буферные свойства растворимой части сыра также увеличиваются как при титровании кислотой, так и при титровании щелочью.

Мерой буферной способности является количество кислоты или щелочи, необходимое для изменения концентрации водородных ионов раствора на определенную величину. Показатель буферной емкости, или буферный индекс  $\Pi$ , представляет собой частное от деления количества вводимой щелочи или кислоты к вызванному им сдвигу  $pH$ . Таким образом, раствор имеет буферную емкость, равную единице, если 1 л жидкости при добавлении эквивалента кислоты или щелочи меняет  $pH$  на единицу.

Индексом  $\Pi$  пользуются для сравнения величины буферной емкости растворимой части сыра по мере его созревания. Буферная емкость растворимой части сыра при титровании кислотой выше, чем при титровании щелочью.

У всех сыров буферность зрелого сыра особенно увеличивается в зоне  $pH$  8—10. Большое увеличение буфер-

ности наблюдается и в зоне рН 10—11. Наименьшее изменение величины буферности наблюдается в зоне рН ниже 8, здесь она увеличивается от 0,041 до 0,059.

Проявление небольшой буферной емкости растворимой части белка в зоне рН 8—11 зависит от количества продуктов распада белка и глубины распада, поэтому одинаковый по зрелости сыр (по растворимому азоту) может иметь различную буферность растворимых частей.

Для определения буферности в зоне рН 8—10 применяются индикаторы, отчетливо меняющие свой цвет при рН 8 и рН 10. Индикатором для зоны рН 8 берут фенолфталеин, меняющий цвет при рН 8,3. Вводя индикатор фенолфталеин, исключают влияние на общую буферность растворимой части сыра, так называемой кислотности сыра, которая бывает различной при выработке и созревании.

Для исследования в зоне рН 10 используют индикатор тимолфталеин, область действия которого рН 9,3—10,5. При рН около 9,7 тимолфталеин окрашивается в синеватый цвет, а при рН 10 дает ярко-синее окрашивание.

Буферная емкость водной вытяжки сыра в зоне до рН 8 зависит главным образом от содержания кислот в сыре, а последующее нарастание ее обусловливается преимущественно растворимыми продуктами распада белков сыра. Исходя из этого можно судить о степени зрелости сыра по разности буферной емкости водных вытяжек сыра при рН 8 и рН 10, титруя водную вытяжку сыра 0,1 н. растворами щелочи.

Приборы и посуда: технические весы; фарфоровая ступка емкостью около 100 мл с пестиком; стеклянная воронка диаметром 6—7 см; пипетка на 10 мл; 2 конические колбы емкостью 100 мл; титровальный прибор; термометр (до 100°C); бумажный фильтр.

Реактивы: 1%-ный раствор фенолфталеина; 0,1 н. раствор едкого натра; 0,1%-ный раствор тимолфталеина (в 50%-ном растворе спирта).

Методика определения следующая. Отвешивают 5 г средней пробы сыра и переносят их в ступку. Затем прибавляют отдельными порциями 45 мл дистиллированной воды температурой 40—45°C, тщательно растирают до состояния тонкой эмульсии. Эмульсию отстаивают несколько минут и фильтруют через бумажный фильтр, стараясь не переносить жир и нерастворив-

шийся белок. Из профильтрованной водной вытяжки берут пипеткой до 10 мл раствора в 2 колбы.

В одну колбу прибавляют 3 капли раствора фенолфталеина и титруют 0,1 н. раствором щелочи до появления слабо-розового окрашивания, не исчезающего при взбалтывании. В другую колбу прибавляют 10—15 капель раствора тимолфталеина и титруют до синего окрашивания (сначала появляется слабо заметное голубоватое окрашивание, затем синее).

Титрование проводят с точностью до 0,05 мл. При индикаторе тимолфталеине на титрование расходуется больше щелочи, чем при фенолфталеине.

Разность количества миллилитров щелочи, пошедших на титрование при разных индикаторах, умноженная на 100, является показателем зрелости сыра в градусах.

Пример. На титрование с тимолфталеином пошло 2,2 мл 0,1 н. раствора щелочи, с фенолфталеином — 1,15 мл. Разность  $2,2 - 1,15 = 1,05$  мл. Градус зрелости сыра  $1,05 \cdot 100 = 105$ .

## Глава IX. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ МОЛОЧНОКОНСЕРВНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Продукты молочноконсервного производства можно долго хранить, так как в них подавляются химические и биохимические процессы и эти продукты в большинстве характеризуются высокой калорийностью, что объясняется концентрацией составных частей.

При консервировании в первую очередь нужно уничтожить бактерии и их споры или создать условия, при которых микроорганизмы не развиваются, оставаясь в неактивном состоянии (анабиоз). Достигнуть этого можно химическими, биохимическими и физическими способами. В молочной промышленности используют в основном физические способы консервирования: повышение осмотического давления в клетках микроорганизмов, (прибавляя в молоко сахарозу); воздействие высоких и низких температур; удаление из продукта значительной части влаги.

## ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ, ПРОТЕКАЮЩИЕ ПРИ ВЫРАБОТКЕ СГУЩЕННОГО МОЛОКА

### Сгущенное молоко с сахаром

Для повышения концентрации растворимых веществ при приготовлении сгущенных молочных консервов в молоко при сгущении вводят свекловичный сахар. Концентрация свекловичного сахара в сгущенном молоке доходит до 45%, а общая концентрация сахаров — около 60%.

Увеличение концентрации растворимых веществ в молоке вызывает в клетках бактерий явление осмоса, т. е. самопроизвольное проникновение молекул растворителя через полупроницаемую оболочку (мембрану). Такой оболочкой одета клетка бактерии. Если она попадает в жидкость с более высокой концентрацией растворимых веществ, то растворитель перемещается из клетки в окружающую среду.

Движение жидкости между содержимым бактериальной клетки и окружающим ее молоком определяется осмотическим давлением. При большой концентрации сахара в сгущенном молоке с сахаром будет наблюдаться переход жидкости из клетки бактерии в молоко. Протоплазма бактерии теряет воду, сжимается и отстает от стенок клетки бактерии — происходит явление плазмолиза. В плазмолизированную клетку пища не поступает. Клетка теряет способность к размножению и становится нежизнедеятельной.

Растворитель переходит через мембранный оболочку до тех пор, пока переход не будет компенсироваться встречным движением жидкости в обратном направлении. Осмос может происходить по обе стороны мембранный оболочки. Давлением со стороны растворов, т. е. гидростатическим давлением в момент равновесия системы, измеряется осмотическое давление.

Растворение грамм-молекулы вещества в 1 л растворителя вызывает осмотическое давление, равное 22,41 ат, и точка замерзания такого раствора понижается на 1,86°C. Отсюда при температуре замерзания молока (в среднем — 0,555°C) осмотическое давление при наличии полупроницаемости оболочки равно  $\frac{22,41 \cdot 0,555}{1,86} = 6,86$  ат. Такая величина осмотического давления соот-

ветствует нормальным условиям жизнедеятельности микрофлоры в молоке. Прибавление в молоко 17—18% сахара резко изменяет величину осмотического давления при сгущении молока, вызывая плазмолиз клеток.

Цельное сгущенное молоко с сахаром по ГОСТу должно содержать влаги не более 26,5, сахарозы не менее 43,5, сухих веществ не менее 28,5, в том числе жира не менее 8,5 %. Кислотность не выше 48°Т.

В получении сгущенного молока с сахаром наиболее существенны следующие физико-химические процессы производства: стандартизация сырья; предварительная тепловая обработка молока; сгущение молока с сахарным сиропом; охлаждение сгущенного молока.

Стандартизация молока как сырья заключается в составлении смеси молока, удовлетворяющей установленным нормам кислотности, содержания жира, количества сухого обезжиренного вещества и солевого состава.

Определенная кислотность молока необходима для устойчивости коллоидного состояния белков, которые при сгущении могут выпасть в виде хлопьев. Белки выпадают, когда кислотность сгущенного молока с сахаром превышает 50°Т, поэтому сгущают молоко кислотностью не выше 20°Т (рН 6,3—6,6).

Предварительное подогревание молока улучшает консистенцию сгущенного молока. Перед сгущением молоко пастеризуют при высокой температуре (90—95°C), чтобы уничтожить микроорганизмы и ферменты.

Молоко сгущают в вакуум-аппаратах при температурах 45—60°C в течение приблизительно двух часов (объем молока должен уменьшиться почти до одной трети первоначального; содержание влаги не выше 26,5%). Сахар вносят в вакуум-аппарат в виде сиропа 60—70%-ной концентрации температурой 85—90°C.

После варки сгущенное молоко охлаждается, кристаллизуется молочный сахар (рис. 39), влияющий на качество продукта. Кристаллизация молочного сахара в сгущенном молоке объясняется значительным повышением концентрации его при сгущении.

В 100 частях воды при 20°C растворяется 19,2 г молочного сахара, а количество молочного сахара в 100 г сгущенного молока достигает приблизительно 12 г. Если считать, что в сгущенном молоке с сахаром содержится около 25% воды, то в нем может раствориться не более

4,8 г молочного сахара  $\left(\frac{19,2 \cdot 25}{100}\right)$ , а остальное количество 7,2 г (12—4,8) остается в нерастворимом состоянии.

В сгущенном молоке с сахаром кристаллы сахара должны быть возможно малой величины. Величина их зависит от продолжительности и температуры кристаллизации и количества кристаллизационных центров. Чем быстрее будет кристаллизация и чем больше будет кристаллизационных центров, тем мельче образуются кристаллы.



Рис. 39. Кристаллы молочного сахара.

При охлаждении сгущенное молоко становится более вязким, растворимость молочного сахара уменьшается и раствор его в молоке переходит в пересыщенное состояние. В этот момент начинается кристаллизация молочного сахара, чем ниже температура, тем интенсивнее протекает процесс.

Обычно сгущенное молоко после выгрузки из вакуум-аппарата для получения мелких кристаллов охлаждают по ступеням — быстро охлаждают до 30°C и выдерживают при этой температуре около 1 ч для массовой кристаллизации, затем охлаждение продолжают.

Двухступенчатое охлаждение сгущенного молока проводят потому, что молочный сахар бывает в двух кристаллических формах — альфа и бета. Соотношение между количеством  $\alpha$ - и  $\beta$ -форм молочного сахара постоянно для определенной температуры, причем раство-

римость  $\alpha$ -формы ниже, чем  $\beta$ -формы, поэтому при охлаждении сгущенного молока до  $30^{\circ}\text{C}$  в первую очередь выпадает  $\alpha$ -форма. Соотношение между двумя формами молочного сахара нарушается.

Для восстановления этого соотношения  $\beta$ -форма переходит в  $\alpha$ -форму. Однако превращение  $\beta$ -формы молочного сахара в  $\alpha$ -форму требует времени. Поэтому при быстром охлаждении молока нужно время, чтобы соотношения двух форм молочного сахара выравнились.

В связи с большой вязкостью охлаждаемого сгущенного молока кристаллы образуются медленно, центров кристаллизации создается мало. Для ускорения массовой кристаллизации большое значение имеет создание центров кристаллизации внесением в сгущенное молоко затравки — старого сгущенного молока или кристаллов (3—4  $\mu\text{m}$ ) мелко растертого молочного сахара в количестве 0,15% к весу сгущенного молока. Ускоряет процесс кристаллизации также перемешивание.

При быстром охлаждении и выдержке сгущенного молока при температуре около  $30^{\circ}\text{C}$  появляется много мелких кристаллов молочного сахара. Дальнейшее охлаждение (до  $15^{\circ}\text{C}$ ) не вызывает образования крупных кристаллов, так как большая часть молочного сахара выделилась на первом этапе.

При температуре  $30^{\circ}\text{C}$  растворимость молочного сахара достигает 24,8 г в 100 г воды, при  $15^{\circ}\text{C}$  — приблизительно 17,7 г, т. е. при охлаждении от 30 до  $15^{\circ}\text{C}$  растворимость снижается примерно на 7,1 г, тогда как при охлаждении с  $60^{\circ}\text{C}$  (температура вакуума) до  $30^{\circ}\text{C}$  — на 33,9 г (58,7—24,8).

Правильно охлажденное сгущенное молоко должно содержать в 1 мл около 300 тыс. кристалликов молочного сахара.

Если во время охлаждения молока на первой ступени образуется недостаточное количество кристаллов молочного сахара, то в дальнейшем при охлаждении и хранении молока эти кристаллы, являясь единственными центрами кристаллизации, будут увеличиваться, появятся пороки (мучнистость или песчанистость).

При охлаждении сгущенного молока свекловичный сахар не кристаллизуется, хотя и приближается к точке насыщения, так как растворимость его значительно больше, чем растворимость молочного сахара (табл. 32).

Таблица 32

Растворимость свекловичного сахара в 100 г воды, г	Температура, °С	Растворимость свекловичного сахара в 100 г воды, г	Температура, °С
0	179	20	204
5	184	25	211
10	190	30	219
15	197	50	260

В сгущенном молоке, содержащем 26,5% воды, находится 43,5% свекловичного сахара, следовательно, концентрация сахарозы в воде сгущенного молока около 180%, насыщенность же сахарозы при 5°C составляет 184 г. Таким образом, если сгущенное молоко будут хранить при температуре ниже 5°C, то возможно образование кристаллов сахарозы. Кристаллы сахарозы могут образоваться в случае, если содержание ее в сгущенном молоке повысится до 46%, а содержание воды снизится до 24%.

В сгущенном молоке с сахаром при вкусовой оценке кристаллы сахара не должны обнаруживаться. Кристаллы меньше 10—12 мк не ощущаются на вкус, 12—30 мк вызывают ощущение мучнистости, а большей величины — хрустят на зубах. Кристаллы крупнее 50 мк, иногда встречающиеся в банках со сгущенным молоком, — свекловичный, а не молочный сахар.

### Сгущенное пастеризованное и стерилизованное молоко

Сгущенное пастеризованное молоко (без сахара) используют как полуфабрикат. Сохраняется оно приблизительно неделю при низких температурах (0—1°C).

Процессы, протекающие при производстве сгущенного пастеризованного молока, фактически не отличаются от процессов приготовления сгущенного молока с сахаром. Сгущение проводят до содержания сухих веществ для цельного молока 38—39%, для обезжиренного — 30—33%. При сухом остатке выше 40% вязкость сгущенного молока повышается, теряется текучесть, молочный сахар выкристаллизовывается и выпадает в осадок.

После окончания сгущения молоко немедленно охлаждают до температуры не выше 4°C.

В производстве сгущенного стерилизованного молока продукт нагревают до температуры выше 100°C. Обычно сгущенное молоко стерилизуют при 117—120°C с выдержкой в течение 20 мин. Современные установки допускают короткое нагревание до 160°C. Применение высоких температур при стерилизации влияет на коллоидные и вкусовые свойства молока, причем возможно гелеобразование.

Молоко, предназначенное для стерилизации, должно обладать термостабильностью, так как при выпаривании молока в вакуум-аппарате и последующей стерилизации его в банках оно может свернуться. Молоко свертывается в результате повышенной кислотности, большого содержания белков, отклонения от нормы солевого состава и других факторов.

Основной фактор, от которого зависит устойчивость белков молока при стерилизации, — солевой состав. Между содержанием кальция и магния в солях казеиновой, лимонной и фосфорной кислот должно существовать известное равновесие. Избыток солей той или другой группы способствует свертыванию молока, тогда как правильное соотношение между ними обеспечивает большую стойкость его.

Казеин молока наиболее устойчив к нагреванию, если он связан с определенным количеством кальция. Магний может заменить кальций в лимонных и фосфорнокислых солях, как бы дополняя его, если количества кальция недостаточно для образования соответствующих солей. Иногда в молоке с высоким содержанием кальция может быть недостаток лимонной и фосфорной кислот.

Солевое состояние отдельных партий молока различно, поэтому при одной и той же кислотности его стойкость к свертыванию не одинакова.

Для определения термостабильности молока применяют фосфатную и кальциевую пробы. При фосфатной пробе к 10 мл молока прибавляют 1 мл 6,8%-ного раствора однокалиевого фосфата; а при кальциевой 0,5 мл 1%-ного раствора  $\text{CaCl}_2$  и ставят на 5 мин в кипящую баню. Свертывание молока указывает на нестабильность его и возможность свертывания при стерилизации.

В случае необходимости в молоко вносят определен-

ное количество соли-стабилизатора (двуходисновной фосфорнокислый натрий —  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  и лимоннокислый натрий  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), которые легко растворяются и улучшают вкус продукта, а последний заглушает привкус топленого молока при стерилизации.

Лучше вносить стабилизатор в молоко перед нагреванием. Нужное количество стабилизатора устанавливают после пробной стерилизации молока в жестяных закатанных банках. По ГОСТу сгущенное стерилизованное молоко должно содержать не менее 25,5% сухих веществ, в том числе жира не менее 7,2%.

Для предотвращения отстоя сливок сгущенное пастеризованное и стерилизованное молоко гомогенизируют.

Изменения, которые происходят с другими составными частями молока при приготовлении сгущенных молочных консервов, сводятся к обычным изменениям при нагревании.

### ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ, ПРОТЕКАЮЩИЕ ПРИ ВЫРАБОТКЕ СУХИХ МОЛОЧНЫХ ПРОДУКТОВ

Сухие молочные продукты вырабатывают, удаляя влагу из сгущенного молока и молочных продуктов пленочной (контактной) или распылительной (воздушной) сушкой.

Микроскопическая картина сухого молока, полученного пленочным и распылительным способами, различна: молоко пленочной сушки состоит из угловатых кусочеков (рис. 40), распылительной сушки — из круглых частиц (рис. 41).

Перед высушиванием молоко сгущают в вакуум-аппаратах. Процесс сушки молока на пленочной сушилке не должен превышать 2 сек. За это время свойства молока изменяются — часть белка переходит в нерастворимое состояние. Количество нерастворимого белка в сухом молоке зависит от скорости движения барабана и температуры на его поверхности. Переход белков в нерастворимое состояние ускоряется почти в пять раз (точнее — в 4,46 раза) при каждом повышении нагревания барабана на 10°C (сверх 100°C).

Уменьшение растворимости белковых веществ сухого молока объясняется денатурацией их. Пока молоко смачивает барабан, температура его не превышает 100°C.

Когда вода, содержащаяся в молоке, испарится, то белки его, соприкасаясь с поверхностью барабана, температура которого обычно выше 100°C, начинают денатурировать.

При распылительном способе сушки сильно нагретый воздух, поступающий в сушильные установки (башни, камеры), охватывает тонко распыленные частицы жидкости (молоко, сыворотку, сливки и пр.), отдает часть тепла и высушивает их. Скорость сушки зависит в основном от величины частиц высушиваемого продукта, что обуславливается температурой воздуха, в котором распыляется продукт, и свойствами жидкости.

Молоко целесообразно сушить после некоторого сгущения (до 50% сухих веществ). Это сокращает расход тепла на сушку, несколько укрупняет частицы и во время сгущения в вакуум-аппарате из молока удаляется частично воздух и некоторые летучие вещества, которые могут влиять на качество сухого молока (кормовые запахи и др.).

Сухое молоко обладает большой гигроскопичностью, что объясняется наличием в нем молочного сахара в аморфном состоянии, т. е. в густом сиропообразном состоянии. Такое состояние молочного сахара в сухом

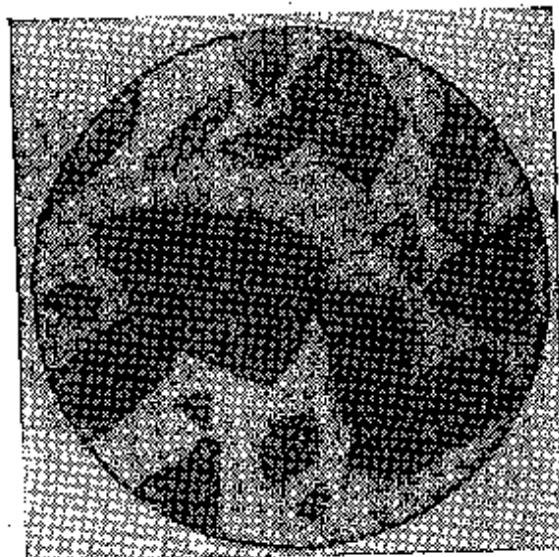


Рис. 40. Сухое молоко пленочной сушки.

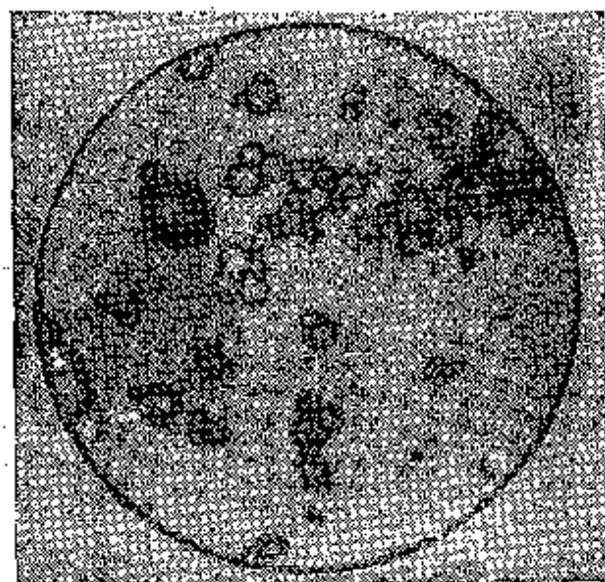


Рис. 41. Сухое молоко распылительной сушки.

молоке (особенно в обезжиренном) получается потому, что при почти мгновенной распылительной сушке в частицах молока не успевают образоваться центры кристаллизации молочного сахара.

При 50%-ной относительной влаге воздуха сухое молоко поглощает влагу, молочный сахар начинает кристаллизоваться, белки оказавшиеся в промежутках между ними, объединяются в частички, комочки, затрудняющие растворение молока. Увлажнение сухого молока вызывает реакции между альдегидной группой молочного сахара и свободной аминной группой белка с образованием окрашенных меланоидинов, отчего молоко получает коричневатую окраску и специфический запах.

Быстро растворимое сухое обезжиренное молоко двухступенчатым методом вырабатывают из сухого обезжиренного молока в аморфном состоянии очень гигроскопичен и легко впитывает влагу. Молочный порошок увлажняют, и в молочном сахаре образуются кристаллические решетки и сахар кристаллизуется. Высушенные частички молока получают пористую структуру, по которой вода попадает внутрь частиц и способствует их растворению.

При приготовлении сухих кисломолочных продуктов (сухой сметаны, сухой простокваси) используют методы распылительной сушки специально составленных смесей для отдельных продуктов. Следует только соблюдать определенный температурный режим в зоне распыления.

## ПОРОКИ МОЛОЧНЫХ КОНСЕРВОВ

**Пороки вкуса и запаха.** Салистый вкус обусловлен окислением олеиновой кислоты с переходом ее в окси-стеариновую кислоту. Катализатором этой реакции являются соли меди и железа, попадающие в молоко из аппаратуры и посуды.

Прогорклые вкус и запах чаще встречаются в сухих консервах, получаемых распылением. Появление порока объясняется гидролизом жира и окислением продуктов распада до альдегидов, кетонов и пр. Гидролиз жира происходит при наличии фермента липазы, который разрушается от повышенных температур пастеризации.

**Пороки консистенции.** Мучнистость и песчанистость вызываются нарушением режима охлаждения и кристал-

лизации молочного сахара в сгущенном молоке с сахаром — недостаточное количество затравки. Нормально в  $1\text{ mm}^3$  должно быть 400—300 тысяч кристаллов размером 5—6  $\mu\text{m}$ . Повышенная вязкость сгущенного молока при выходе из вакуум-аппарата, мешающая движению молочного сахара к центрам кристаллизации и способствующая образованию крупных кристаллов также вызывает эти пороки. Нормальная вязкость сгущенного молока в момент кристаллизации лактозы должна быть 20—30 пз.

Загустевание сгущенного молока с сахаром (потери текучести) при хранении объясняется нарушением требуемой температуры пастеризации молока; увеличенным содержанием сухих обезжиренных веществ; нарушением солевого равновесия; высокой температурой выпаривания в вакуум-аппарате (в современных аппаратах не выше 49—50°C).

Комковатая консистенция сгущенного молока с сахаром получается при выработке его из сырья повышенной кислотности, что вызывает частичную коагуляцию белков при сгущении.

Жидкая консистенция сгущенного молока объясняется пониженным содержанием в нем белков.

**Пороки цвета.** Сухое молоко при длительном хранении в негерметической таре в условиях повышенной влажности темнеет. Обычно этому пороку сопутствует специфический запах. Окраска при увлажнении сухого молока изменяется вследствие образования меланоидинов.

Цвет сгущенного молока с сахаром от светло-кремового до темно-бурового изменяется при длительном хранении. Интенсивность его зависит от температуры хранения. При температуре 30°C потемнение начинается уже через 3 месяца. Причина порока — образование меланоидинов. В этой реакции может участвовать свекловичный сахар. С изменением цвета повышается кислотность, вязкость продукта, появляется сильный привкус карамели.

## ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ

### Подготовка проб сгущенного молока

Прежде чем взять пробу для анализа сгущенного молока с сахаром, содержимое банки тщательно перемешивают лопаточкой до однородного состояния всей массы.

Если в пробе имеются крупные кристаллы сахара, то ее растирают в ступке и переносят в банку. Затем отвешивают однородную массу сгущенного молока для определения содержания воды.

Другие определения проводят в разведенных водой пробах сгущенного молока. Для приготовления таких проб в химический стакан емкостью 250 мл отвешивают (с точностью до 0,01 г) 100 г сгущенного молока, приливают около 100 мл горячей воды (примерно 70—75°C), перемешивают и после полного растворения переводят раствор через воронку в мерную колбу с притертой пробкой на 250 мл. Стакан несколько раз ополаскивают небольшими порциями воды и сливают воду через ту же воронку в мерную колбу. Раствор в колбе охлаждают до 20°C, доливают водой до метки, колбу закрывают пробкой, содержимое хорошо перемешивают.

### Определение содержания влаги

#### Сгущенные молочные продукты

В сгущенном молоке с сахаром, кофе, какао со сгущенным молоком и сахаром, сгущенном стерилизованном молоке содержание влаги определяют методом высушивания при температуре 102—105°C (арбитражный) и нагреванием в парафине (ускоренный).

**Высушивание при температуре 102—105°C.** Аппаратуру и реактивы применяют те же, что при определении сухого вещества молока.

Методика определения следующая. Стеклянный бюкс диаметром 50—55 мм, высотой 20—25 мм, с прокаленным песком (25 г) и стеклянной палочкой помещают в сушильный шкаф на 30 мин. Затем охлаждают в экскаторе и взвешивают с точностью до 0,0005 г.

Песок палочкой сдвигают в сторону и на свободную поверхность помещают около 1,5—2 г сгущенных молочных продуктов с сахаром или 2,5—3 г сгущенного стерилизованного молока. Бюкс закрывают и взвешивают с точностью до 0,0005 г. Наклонив немного бюкс на навеску наливают 5 мл горячей воды (98°C) и перемешивают ее с продуктом, а затем с песком. При определении влаги в стерилизованном молоке воду перед высушиванием не добавляют,

Бюкс помещают на кипящую водяную баню; в течение первых 5—7 мин содержимое непрерывно перемешивают. Анализ проводят так, как при определении сухого остатка молока. Вычисляют содержание влаги с точностью до 0,01 %. Расхождение между параллельными определениями не должно превышать 0,2 %.

**Высушивание нагреванием в парафине.** Вместо бюкса в опыте применяют алюминиевый стаканчик.

Реактивы: прокаленный песок или пемза, безводный парафин.

Методика определения следующая. В сухой алюминиевый стаканчик помещают около 8 г прокаленного песка или пемзы, 5 г безводного парафина и стеклянную палочку. При слабом нагревании расплавляют парафин, смешивают его палочкой с песком и дают застыть. Во взвешенный с точностью до 0,01 г стаканчик отвешивают 5 г сгущенных молочных консервов и нагревают на слабом пламени, поддерживая стаканчик щипцами. Периодически содержимое осторожно помешивают палочкой, следя, чтобы оно разбрзгивалось.

Окончание высушивания устанавливают по прекращению кипения, побурению массы, появлению слабого дыма и прекращению отпотевания холодного стекла, поднесенного к стакану. Охлаждают стакан с содержимым на керамиковой плитке и взвешивают. Содержание влаги ( $x$ ) в процентах определяют по формуле

$$x = 20 \cdot a,$$

где  $a$  — убыль веса после высушивания.

Расхождения между параллельными определениями не должны превышать 0,3 %.

### Сухие молочные продукты

В сухом молоке, сухих детских препаратах, сухих сливках, сухом масле, молочном сахаре содержание влаги определяют, применяя такие же аппаратуру и реактивы, как при определении сухого остатка молока.

Методика определения различна при высушивании до 102—105 °C и до 125 °C.

**Высушивание при 102—105 °C.** В подготовленный бюкс с песком и палочкой (см. стр. 274) отвешивают 3—4 г сухих молочных продуктов или 5 г молочного са-

хара. После смешивания навески с песком бюкс с содержимым помещают в сушильный шкаф при температуре 102—105°C. Затем анализ ведут как при определении сухого остатка молока.

Содержание влаги вычисляют по формуле

$$W = \frac{(g - g_1) 100}{g - g_0},$$

где  $W$  — содержание влаги, %;

$g_0$  — вес бюксы с песком и палочкой, г;

$g$  — вес блюксы с песком, палочкой и сухим продуктом до высушивания, г;

$g_1$  — вес блюксы после высушивания молока, г.

Содержание сухого остатка ( $C$ ) находят по формуле с точностью до 0,01

$$C = \frac{(g_1 - g_0) 100}{g - g_0}.$$

Расхождение между параллельными определениями не должно превышать 0,20%.

*Высушивание при 125°C.* Отвешивают 5 г сухого молока или сухих сливок, распределяя их равномерным слоем по всей поверхности дна блюкса. Блюкс с навеской помещают в сушильный шкаф (температура 125°C), располагая на полке на уровне резервуара термометра в центре полки. Сухое молоко сушат в течение 25 мин, а сухие сливки — 20 мин. Блюкс с навеской охлаждают в экскаторе и взвешивают. Содержание влаги вычисляют по той же формуле.

Расхождение между параллельными определениями должно быть не более 0,3%.

### Определение содержания жира

#### Сгущенные молочные консервы

Аппаратура: такая же, как для определения жира в молоке.

Реактивы: серная кислота, плотностью 1,81—1,82; 1,78—1,80; изоамиловый спирт.

Методика определения следующая. В жиромер для молока отмеривают 10 мл серной кислоты (для сгущенных молочных консервов с сахаром плотно-

стью 1,78—1,80, для сгущенного стериллизованного молока плотностью 1,81—1,82). Пипеткой вносят в жиромер 10,77 мл разведенных сгущенных молочных консервов, 1 мл изоамилового спирта. Жиромер закрывают пробкой, энергично встряхивают его 10—20 сек, переворачивая в процессе встряхивания 2—3 раза.

Чтобы в жиромер не попала клетчатка, разведенное какао со сгущенным молоком после перемешивания оставляют на 1—2 мин в покое, затем отмеривают пипеткой, не захватывая осадок.

Дальше все определения проводят так же, как в молоке. Сгущенное молоко и сгущенные сливки центрифугируют дважды; сгущенное стериллизованное молоко, кофе и какао со сгущенным молоком — трижды по 5 мин с нагреванием в водяной бане при  $65 \pm 2^{\circ}\text{C}$  перед каждым центрифугированием и перед отсчетом по 5 мин. При определении жира в кофе и какао со сгущенным молоком перед вторым центрифугированием после выдержки в водяной бане жиромер сильно встряхивают.

Содержание жира рассчитывают для всех сгущенных молочных продуктов, умножая количество по жиромеру на 2,57 (сгущенные сливки на 5,14). При параллельных определениях показания жиромеров не должны расходиться более, чем на 0,05 деления.

### Сухие молочные продукты

Методика определения следующая. Перемешивают содержимое баночки, тщательно растирают комочки.

**Жиромеры для сливок.** К 2,5 г сухого цельного молока, сухих сливок или 2 г сухого масла, отвешенных в небольшой стаканчик, приливают 4—5 мл серной кислоты плотностью 1,50—1,55. Затем смешивают стеклянной палочкой до получения однородной массы, через маленькую воронку ее переносят в жиромер, ополаскивая стаканчик небольшими порциями кислоты. Общее количество кислоты 18—19 мл.

Уровень жидкости в жиромере должен быть на 6—10 мм ниже основания горла. Добавляют 1 мл изоамилового спирта и закрывают жиромер пробкой. Затем его помещают в водяную баню ( $65 \pm 2^{\circ}\text{C}$ ) пробкой вверх и при помешивании выдерживают в бане 7—8 мин. По растворении белков центрифугируют 2 раза, нагревая по

5 мин в водяной бане ( $65 \pm 2^{\circ}\text{C}$ ) между центрифугированиями и перед отсчетом показаний жиромеров по 5 мин.

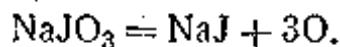
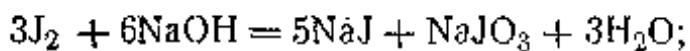
Результат умножают при навеске 2,5 г на 2, при навеске 2 г — на 2,5. Получают содержание жира в весовых процентах.

*Жиромеры для молока.* В жиромер отмеривают 10 мл кислоты (для сухих молочных продуктов без сахара серную кислоту плотностью 1,81—1,82, а с сахаром — плотностью 1,80—1,81). В небольшой стаканчик отвешивают 1,5 г сухих молочных продуктов, приливают 4 мл горячей воды ( $70$ — $75^{\circ}\text{C}$ ), тщательно перемешав стеклянной палочкой, однородную массу переносят без потерь в жиромер, ополаскивая стаканчик водой порциями до 3 мл столько, чтобы уровень жидкости в жиромере был ниже основания горла на 4—6 мм.

Дальше определение ведут как при определении в жиромерах для сливок, применяя двухкратное центрифugирование. Вычисляют содержание жира в процентах, умножая показание жиромера на соответствующий коэффициент. Расхождение в параллельных определениях не должно превышать 0,05 показания жиромера.

### Определение сахарозы в сгущенном молоке

Сущность метода состоит в том, что альдегидная группа сахара вступает во взаимодействие с иодом в щелочной среде, в которой йод является окислителем



Выделившийся атомный кислород, окисляя альдегидную группу молочного сахара, переводит его в лактобионовую кислоту ( $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{12}$ ), а глюкозу в глюконовую кислоту  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_7$ .

На сахарозу и фруктозу йод фактически не действует. Таким образом, в сгущенном молоке с сахаром йод окисляет только молочный сахар и чтобы выявить сахарозу нужно инвертировать ее на глюкозу и фруктозу. Тогда, зная, что 1 мл 0,1 н. раствора йода окисляет 17,1 мг сахарозы, можно определить содержание ее в сгущенном молоке.

Для этого определенное количество сгущенного молока с сахаром окисляют йодом. Параллельно с этим в

другой такой же пробе молока проводят инверсию сахарозы соляной кислотой и пробу окисляют йодом. Разница в количестве йода второй и первой проб показывает расход йода на окисление сахарозы и по ней устанавливают содержание ее в сгущенном молоке.

Посуда и приспособления: 2 колбы на 250 мл с притертыми или резиновыми пробками; пипетки на 26,5 и 10 мл с делениями на 0,1 мл; химические стаканы на 200, 250 мл; воронки диаметром 8—9 см; 2 бюретки на 50 мл с делением на 0,1 мл; штатив железнный для бюретки; колбы на 100 мл.

Реактивы: едкий натр 1,0 н.; 0,1 н. растворы: сернокислая медь (69,3 г меди растворяют в 1 л воды); 7,3 н. раствор соляной кислоты (к 120 мл HCl плотностью 1,19 добавляют 80 мл воды); 0,5 н. раствор HCl; 0,1 н. раствор йода (12,7 г мелко растертого йода отвешивают с точностью до 0,01 г и переносят в химический стакан 150 мл; прибавляют 20—25 г юодистого калия и 25 мл воды, когда йод полностью растворится, переливают раствор в мерную колбу емкостью 1 л и доливают водой до метки, ополаскивая ею стакан, и хорошо перемешивают); 0,1%-ный водный раствор метилоранжа, 1%-ный водный раствор крахмала; 0,1 н. раствор серноватисто-кислого натрия (24,8 г отвешивают в мерную колбу емкостью 1 л, прибавляют 0,2 г безводного углекислого натрия и растворяют в воде до метки).

Методика определения следующая. 25 мг разбавленного сгущенного молока с сахаром, кофе, какао вносят в мерную колбу на 500 мл, прибавляют до половины воды и перемешивают, затем вносят 10 мл раствора сернокислой меди, хорошо перемешивают и оставляют на 1 мин. Добавляют 4 мл 1 н. раствора едкого натра круговыми движениями еще раз перемешивают содержимое колбы и оставляют в покое на 5 мин. После этого колбу доливают водой до метки, взбалтывают содержимое и оставляют в покое на 30 мин. Жидкость фильтруют через сухой фильтр в колбу, первые 25—30 мл выливают.

В коническую колбу с притертой пробкой отмеривают пипеткой 25 мл фильтрата и 25 мл 0,1 н. раствора йода и перемешивают. Из бюретки медленно, тщательно перемешивая содержимое колбы, приливают 37,5 мл 0,1 н. раствора едкого натра.

Колбу закрывают пробкой и оставляют на 20 мин при температуре 20°C в темном месте. Затем приливают 8 мл 0,5 н. раствора соляной кислоты, смешивают и титруют выделившийся йод 0,1 н. раствором серноватистокислого натрия, приливая его медленно при постоянном помешивании, до светло-желтого окрашивания. Затем добавляют 1 мл раствора крахмала и продолжают титрование до исчезновения синевато-фиолетового окрашивания. Определяют количество раствора серноватистокислого натрия, пошедшего на титрование.

Другие 25 мл фильтрата вносят в другую коническую колбу и, закрыв ее пробкой с пропущенным через нее термометром, ртутный шарик которого должен находиться в жидкости, нагревают в водяной бане до температуры 65—70°C.

Приоткрыв пробку, приливают в колбу пипеткой 2,5 мл соляной кислоты для инверсии, перемешивают и выдерживают в водяной бане при той же температуре 10 мин при частом помешивании в течение первых трех минут. Не вынимая термометра, колбу быстро охлаждают до 20°C.

Прибавив в колбу одну каплю раствора метилоранжа, при непрерывном помешивании медленно приливают в колбу 1 н. раствор едкого натра до слабокислой реакции (окраска раствора переходит из розовой в желтовато-оранжевую). Термометр вынимают из колбы после промывания кончика его первыми порциями 1 н. раствора едкого натра.

К нейтрализованному раствору прибавляют 25 мл 0,1 н. раствора йода (той же пипеткой, что и до инверсии) и из buretki медленно приливают при постоянном помешивании 37,5 мл 0,1 н. раствора едкого натра. Закрывают колбу пробкой и оставляют на 20 мин при температуре 20°C в темном месте. В колбу приливают 8 мл 0,5 н. раствора соляной кислоты, смешивают и титруют выделившийся йод 0,1 н. раствором серноватистокислого натрия, как указано выше. Определяют количество раствора серноватистокислого натрия, пошедшего на титрование.

Содержание сахарозы ( $x$ ) вычисляют по формуле

$$x = \frac{(v - v_1) T \cdot 0,99 \cdot 100}{G},$$

где  $x$  — содержание сахараозы, %;  
 $v$  — количество раствора серноватистокислого натрия, пошедшего на титрование до инверсии, мл;  
 $v_1$  — количество раствора серноватистокислого натрия, пошедшего на титрование после инверсии, мл;  
 $T$  — титр раствора серноватистокислого натрия, выраженный в граммах сахараозы;  
0,99 — коэффициент, найденный эмпирическим путем (поправка на реакцию фруктозы с йодом);  
 $G$  — навеска продукта, соответствующая 25 мл фильтрата, взятого для титрования, г (0,5 г).

Расхождение между параллельными определениями должно быть не более 0,3% сахараозы.

### Определение растворимости сухих молочных продуктов

Сущность определения заключается в том, что при оценке качества сухих молочных продуктов большое значение имеет способность их восстанавливаться, т. е. насыщаться влагой. Степень поглощения сухим веществом влаги зависит от различных факторов и требует продолжительного времени. При контрольных исследованиях сухого молока растворимость определяют быстрым методом и судят о ней по количеству нерастворившегося осадка при смешивании сухого продукта с водой.

Посуда и приборы: центрифужные пробирки на 10 мл с делениями на 0,1 мл и резиновые пробки к ним; центрифуга для определения жира в молоке или медицинская; пипетка на 5 мл; водяная баня; термометр на 100°C; палочка стеклянная оплавленная.

Методика определения заключается в следующем. В центрифужную пробирку отвешивают сухие молочные продукты (сухого цельного молока 1,25 г; сухого обезжиренного молока 0,90 г; сухих сливок без сахара 1,60 г; сухих сливок с сахаром 2,25 г; сухого молока полужирного 1,05 г). Прибавляют 4—5 мл воды (65—70°C) и растирают стеклянной палочкой содержимое пробирки до получения однородной массы без комочеков. Палочку вынимают и ополаскивают небольшими порциями воды, удаляя остатки молочных продуктов, доливают воду до 10 мл.

Пробирки закрывают пробками, перемешивают содер-

жимое, помещают их в водяную баню ( $65 \pm 2^{\circ}\text{C}$ ) и выдерживают 5 мин. Затем сильно встряхивают 1 мин, центрифугируют 5 мин при скорости вращения 1000—1200 об/мин и измеряют объем осадка. Отсчет удобно производить, перевернув осторожно пробирку и быстро отмечая деление, на котором находится граница осадка. Если поверхность осадка скошена, то за границу принимают среднюю линию между нижней и верхней точками поверхности осадка.

Растворимость выражают в величине объема осадка. Рекомендуется проводить два параллельных определения. Объем сырого остатка, равный 0,1 мл, соответствует 1% сухого нерастворимого остатка молока.

### Определение годности молока для выработки молочных консервов

Проводят кальциевую пробу (по С. Штальберг) на свертывание белков в молоке.

Сущность метода заключается в следующем.

Устойчивость молока при воздействии высоких температур зависит главным образом от солевого баланса молока. В молоке она определяется соответствующим соотношением между казеинкальцийфосфатным комплексом и солями лимонной и фосфорной кислот.

При нарушении определенного соотношения система содержания кальция в молоке наиболее резко реагирует на эти изменения, так как она играет основную роль в устойчивости комплекса. Повышение количества кальция в молоке ведет к коагуляции белка при высоком нагревании. Установить возможность коагуляции молока в процессе обработки его при высоких температурах (стерилизации до  $120$ — $140^{\circ}\text{C}$ ) можно, прибавив в сырое молоко кальциевой соли и нагрев его до  $100^{\circ}\text{C}$ . Если молоко с определенным количеством кальциевой соли при нагревании в кипящей воде не коагулирует, то оно пригодно для стерилизации.

Посуда и аппаратура: пробирки, пипетки на 0,5 мл и 10 мл; водяная баня.

Реактив: 1%-ный раствор хлористого кальция.

Методика определения следующая. В пробирку отмеривают 10 мл молока, добавляют 0,5 мл 1%-ного раствора хлористого кальция и перемешивают.

Пробирку погружают в кипящую водяную баню на 5 мин так, чтобы молока в пробирке было немного ниже уровня воды в бане. Затем пробирку вынимают, охлаждают и осматривают ее содержимое. Коагуляция молока, даже едва заметные хлопья, показывают на пониженную теплоустойчивость молока.

### **Проверка герметичности жестяных банок**

Банки освобождают от этикеток, промывают теплой водой, протирают, особенно тщательно очищая от загрязнения фальцы и продольный шов. Затем их наполняют продуктом, закатывают, помещают в один ряд в предварительно нагретую до кипения воду, взятую примерно в четырехкратном количестве по отношению к весу банок. После погружения банок температура воды должна быть не ниже 80—85°C и поддерживаться на этом уровне при испытании; слой воды над банками должен быть 2—3 см. Банки выдерживают в горячей воде 5—7 мин. Появление пузырьков воздуха в каком-либо месте банки указывает на ее негерметичность.

## **Глава X. БИОХИМИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ ИЗМЕНЕНИЯ МОЛОЧНЫХ ПРОДУКТОВ ПРИ ХРАНЕНИИ**

### **ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ХРАНЕНИЯ НА КАЧЕСТВО МОЛОЧНЫХ ПРОДУКТОВ**

На качество молочных продуктов при хранении влияют температура, влажность и газовый состав воздуха, микрофлора и свет. Важны не только эти факторы, взятые в отдельности, но и комплекс всего режима. Например, при плюсовой температуре, особенно при относительной влажности 90—95%, на молочных продуктах развиваются плесени. Сухой воздух неблагоприятно действует на плесени, но вместе с тем при относительной влажности ниже 70% происходит усиленная усушка продуктов.

Температура воздуха в помещениях, где хранят молочные продукты, должна затормаживать влияние на развитие микрофлоры, не вызывать нарушения физического состояния продукта. В основном она должна быть близка к 0°C. Высокая температура хранения молочных продуктов неблагоприятно влияет на их качество и ведет к усушке.

Влажность в помещениях для хранения молочных продуктов должна быть такой, чтобы продукты находились в условиях равновесной влажности, т. е. не поглощали и не отдавали влагу. Если при хранении молочные продукты теряют воду, физическое состояние их нарушается. Сыры с относительно большим содержанием влаги при этом уменьшаются в объеме, делаются более плотными, нормальные процессы, происходящие в них, замедляются и качество сыров снижается.

Под действием света, особенно лучей солнца, качество молочных продуктов при хранении изменяется: ускоряется окисление жиров, уменьшается содержание витаминов.

Состояние молочных продуктов перед хранением имеет большое значение для стойкости их. Например, масло с высокой начальной балльной оценкой сохраняется лучше, чем с низкой, так как в процессе хранения накапливаются ферменты, которые в дальнейшем ухудшают качество масла.

## ИЗМЕНЕНИЯ МОЛОЧНЫХ ПРОДУКТОВ ПРИ ХРАНЕНИИ

В продуктах, выпускаемых молочными заводами (за исключением консервных), биохимические процессы не прекращены, а находятся в определенной стадии. При хранении (за исключением сыров) дальнейшее течение процессов подавляется, чтобы предотвратить ухудшение качества продукции.

### Изменение молока

Молоко обычно долго не хранят (за исключением стерилизованного), поэтому глубоких химических изменений состава его не происходит. Изменение молока при хранении зависит в первую очередь от размножения микробов, находящихся в нем.

Чистое пастеризованное молоко в бутылках может храниться при температуре 4°—5°C без заметного изменения кислотности и вкуса до четырех дней, а молоко повышенной пастеризации (6%-ной жирности, топленое) — до 6—7 суток, молоко высокой пастеризации (до 140°C) с асептическим розливом выдерживает хранение 10 дней в комнатных условиях.

При хранении в спокойном состоянии в молоке отстает жир, что объясняется разницей плотности жира и остальных частей молока. Часть жира в молоке находится в виде отдельных шариков, часть в форме комочеков большой или меньшей величины.

В одной пробе нормального молока при общем числе жировых шариков 4,5 млрд. в 1 мл

Отдельных шариков . . . . .	4 млрд.	250 млн.
Маленьких комочеков . . . . .		249 млн.
Больших комочеков . . . . .		1 млн.

Скорость отстаивания (скорость подъема) зависит от величины комочеков.

Диаметр жировых комочеков, мк	Скорость подъема при 20°C, мм/ч
20—22	26,0
34—36	102,0
75—80	323,0
100—120	720,0
240—260	2880,0

Жировые шарики молока диаметром 2—4 мк за 1 ч поднимаются при 20°C только на 0,6—2,7 мм, однако уже после 1—2 ч отстаивания отделяется заметный слой сливок. Это обусловлено тем, что мелкие жировые шарики слипаются в комочки.

Нагретое до 60°C молоко отстаивается хуже ненагретого, что связано с уменьшением комкования жировых шариков при нагревании до высокой температуры. Например, при выдерживании молока в кипящей воде в течение 10 мин разъединяется до 50% всех мелких слипшихся шариков и до 94% больших.

Склейванию жировых шариков молока в комочки способствуют белковые вещества (глобулин молока). Склейвающая сила их невелика, и комочки распадаются в воде при встряхивании или центрифугировании.

Под влиянием различных факторов (света, воздуха, температуры и пр.) при хранении изменяются в первую очередь витамины (С, А) и молочный жир. Активность действия кислорода воздуха на молоко зависит от интенсивности освещения и температуры. Изменение содержания витамина С при хранении молока в стеклянных бутылках приведено в табл. 33.

Таблица 33

Продолжительность хранения, ч	Содержание витамина С, % к начальному количеству	
	солнечное освещение	рассеянный свет
Начало	100	100
1	46	70
6	34	62
24	24	50

Витамин А при хранении молока окисляется. В результате хранения пастеризованного молока при 8—10°C в течение 3 суток содержание витамина А снизилось на 22% по сравнению с исходным сырым молоком и на 13% по сравнению с пастеризованным.

### Изменение кисломолочных продуктов

Кисломолочные продукты содержат молочную кислоту, поэтому кислая реакция подавляет развитие гнилостной микрофлоры. Изменения кисломолочных продуктов протекают под влиянием посторонней микрофлоры или связаны с нарушением температурного режима и сроков хранения. Они носят микробиологический и физико-химический характер. При развитии газообразующих бактерий возможно вспучивание кисломолочных продуктов.

Простокваша хранят 3—5 дней при температуре 4—8°C. Через 2—3 дня в результате синерезиса на поверхности сгустка выделяется сыворотка (особенно усиленно при повышении температуры хранения), сгусток сжимается. По стандарту не допускается больше 5% сыворотки к общему объему простоквashi.

Молочнокислые стрептококки постепенно вымирают, а количество молочнокислых палочек увеличивается, поэтому кислотность простоквши повышается. Качество продукта ухудшается. При длительном хранении на поверхности сгустка может развиться молочная белая плесень.

Кефир и кумыс хранят не более 3—5 дней. При длительном хранении в продуктах продолжается размножение дрожжей и жизнедеятельность уксуснокислых бактерий, окисляющих спирт в уксусную кислоту.

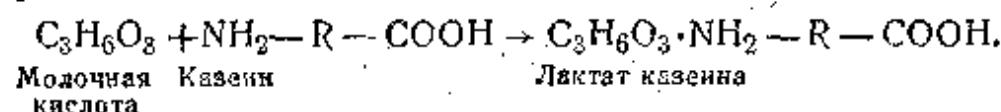
Сметану хранят около 4 месяцев при 0—2°C с интенсивной циркуляцией воздуха. Творог хранят не более 10 дней при температуре 0—1°C и относительной влажности 80—85 %. Замороженный творог хранят при —18°C до 6 месяцев.

Нежелательные изменения творога и сметаны (повышение кислотности, неприятный запах и горький вкус) могут вызвать психрофильные микроорганизмы. Ухудшают качество продуктов дрожжи и молочная плесень, которая усиленно размножается на поверхности сметаны, творога и тары.

Дрожжи вызывают спиртовое брожение, вспучивание сметаны. Они могут расщеплять жиры, белки и углеводы. При большом количестве дрожжей и гнилостной микрофлоры творог приобретает неприятный запах, вплоть до тухлого. В твороге нередко образуют пятна розового цвета от развивающейся плесени.

Развитие в твороге микрококков (аэробных) вызывает пептонизацию белков. С поверхности он становится ослизлым вследствие образования растворимых азотистых соединений, а на поверхности может развиваться молочная плесень.

При высокой кислотности в твороге образуются растворимые лактаты казеина.



Консистенция творога становится мажущейся.

## Изменение сгущенного молока

Изменения сгущенного молока в процессе хранения, как правило, обусловлены нарушением технологического режима производства.

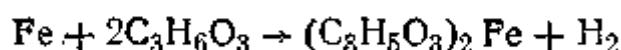
Если при производстве сгущенного молока применяют аппаратуру с медными частями, то медь, попадающая в продукт, вызывает окисление непредельных жирных кислот и образование оксикислот, которые придают молоку салистый привкус.

При недостаточно высоком нагревании молока перед сгущением в нем может остаться липаза, которая вызывает в сгущенном молоке распад молочного жира (омыление).

Повышение температуры в вакууме при окончании варки может стать фактором, обусловливающим интенсивное загустевание сгущенного молока при хранении. Степень загустевания со временем усиливается. Сущность загустевания объясняется переходом белков молока в желеобразное состояние, что связано с их малой устойчивостью. Молоко может загустевать при высоком содержании альбумина и казеина.

Если концентрация сахара в сгущенном молоке недостаточна или в сгущенное молоко попадает большое количество микрофлоры, способной переносить высокую концентрацию сахаров, то эта микрофлора вызывает в молоке различные изменения. Образуются местные уплотнения — «пуговки», выделяются газы и вызывают вздутие банок — бомбаж.

Иногда чисто химические процессы, вызывая в консервах повышение активной кислотности, также могут привести к бомбажу; например, если жесть внутри банок не полностью покрыта полудой или лаком, молочная кислота может действовать на нее



В некоторых случаях на дне банок со сгущенным молоком без сахара появляется песчанистый, зернистый осадок, состоящий из трехзамещенных фосфорнокислых солей кальция, магния. Он образуется в результате нагревания молока при стерилизации, когда двухзамещенный фосфорнокислый кальций или магний переходит в трехзамещенный. Вместе с образующимися нерастворимыми кальциевыми солями в осадок выпадает сконгулировавшийся альбумин.

Содержание витаминов А и С в сгущенном молоке при хранении уменьшается (табл. 34).

Таблица 34

Продолжительность хранения, месяцы	Потери в сгущенном молоке, % к начальному количеству			
	с сахаром		стерилизованном	
	витамин С	витамин А	витамин С	витамин А
1	13,2	3,9	7,9	3,8
3	20,0	8,1	34,7	5,4
6	30,0	—	42,6	10,4
9	33,8	16,3	—	—
12	—	—	—	—
24	—	—	—	—

### Изменение сухих молочных продуктов

В процессе хранения сухого молока изменяется жир (осаливается и прогоркает), что влияет на вкус и запах. Интенсивность процесса зависит от температуры. При изготовлении сухого молока из молока повышенной кислотности готовый продукт получает неприятный кисловатый вкус и быстро прогоркает.

Сухое молоко, полученное распылительной сушкой, прогоркает быстрее, чем полученное пленочной сушкой. Это объясняется отчасти тем, что при распылительной сушке может сохраняться в сухом молоке липаза. Кроме того, сухое молоко при распылении насыщается воздухом, кислород которого окисляет жир.

Изменение качества сухого молока зависит также от содержания в нем ферментов. Если нагревать молоко перед сгущением в течение 30 мин до 63, 83 и 93°C, то продукт, полученный из молока, нагретого до 93°C, будет более стойким к окислению.

На стойкость сухого молока при хранении влияет влажность. Лучше всего оно сохраняется с влажностью до 4 %. Если влага находится в связанном состоянии, она не влияет на изменение составных частей молока. Когда даже незначительная часть влаги остается в свободном состоянии, то в ней растворяются сконцентрировавшиеся при высушивании молочная кислота, соли и другие вещества. Они вступают в реакцию с белками, которые денатурируют и растворимость сухого молока падает.

В сухих молочных продуктах внутреннее парциальное давление водяного пара обычно ниже, чем в воздухе, поэтому они обладают гигроскопичностью. Соприкосновение сухого молока в течение некоторого времени с воздухом вызывает повышение влажности сухого молока до установления равновесной влажности. С этим связана необходимость хранения сухого молока в герметической таре.

Гигроскопичность цельного сухого молока ниже, чем обезжиренного, так как жир обладает меньшей гидрофильностью, чем белки. Сухое молоко распылительной сушки также характеризуется меньшей гигроскопичностью по сравнению с молоком пленочной сушки.

При хранении под влиянием температуры, технологии производства и т. д. в сухом молоке уменьшается содержание витаминов (табл. 35). Потери витаминов зависят от различных факторов: температуры хранения, технологии производства, доступа воздуха и др.

Таблица 35

Продолжительность хранения, месяцы	Потери при хранении сухого молока распылительной сушки, % к начальному количеству	
	витамина С	витамина А
1	—	—
3	14,1	—
6	22,3	—
9	29,3	—
12	35,9	—
24	65,5	40,0

### Изменение масла

Изменения, происходящие в сливочном и топленом масле при хранении, зависят от свойств масла, его молочного жира и условий хранения.

Температурный режим хранения влияет на микробиологические, ферментативные и химические процессы, протекающие в масле. При положительной температуре масло нельзя долго хранить. При температуре  $-12 \div -16^{\circ}\text{C}$  в нем фактически прекращается жизнедеятель-

ность микроорганизмов и оно может храниться до года без изменения сортности.

**Изменение жира.** Фермент липаза вызывает омыление (гидролитическое расщепление) молочного жира, и кислотность масла с накоплением жирных кислот нарастает.

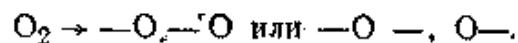
Вредны не жирные кислоты, выделяющиеся при омылении жира, а продукты их окисления (альдегиды, кетоны и др.), так как они вызывают прогоркание масла.

Кислотность в топленом масле при хранении в запаянных металлических банках на холодильниках при  $-5^{\circ}\text{C}$  нарастает медленно: через 1—2 года повышается на  $1-2^{\circ}\text{K}$ . При хранении масла в негерметичной таре, особенно при положительной температуре, гидролиз жира может произойти через 2—3 месяца и кислотность резко повысится.

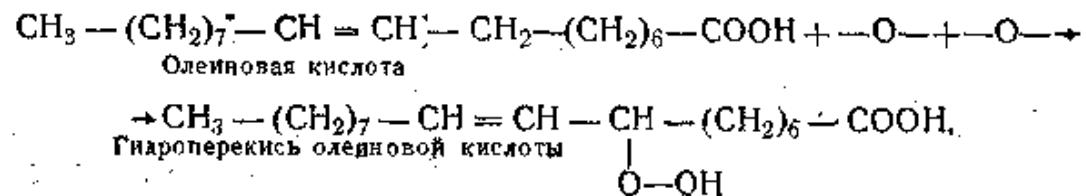
Скорость процесса омыления молочного жира в значительной степени зависит от технологии получения жира. Молочный жир, вытопленный при 85°C из свежеприготовленного сливочного масла, гидролизуется при хранении значительно медленнее, чем жир, вытопленный из того же масла, но при температуре 60°C, так как высокая температура нагревания разрушает липазу.

Прогоркание жиров происходит главным образом под действием кислорода воздуха, света и ферментов. Каждый из этих факторов, действуя отдельно, вызывает определенное изменение жира. Повышенная температура и некоторые металлы (железо, медь) ускоряют прогоркание.

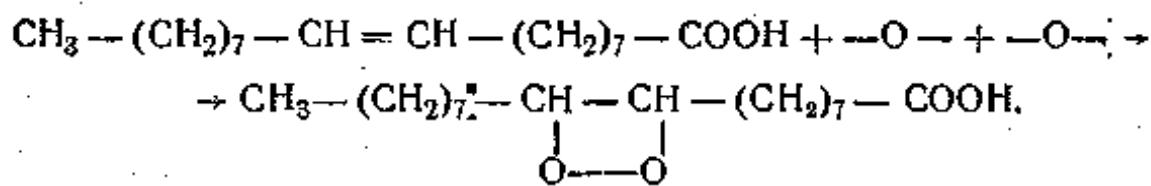
Кислород воздуха непосредственно не действует на жир, но под влиянием солнечной, тепловой энергии и других факторов может переходить в активное состояние



В первую очередь обычно кислород воздуха окисляет ненасыщенные жирные кислоты по месту углеродного атома, смежного с двойной связью



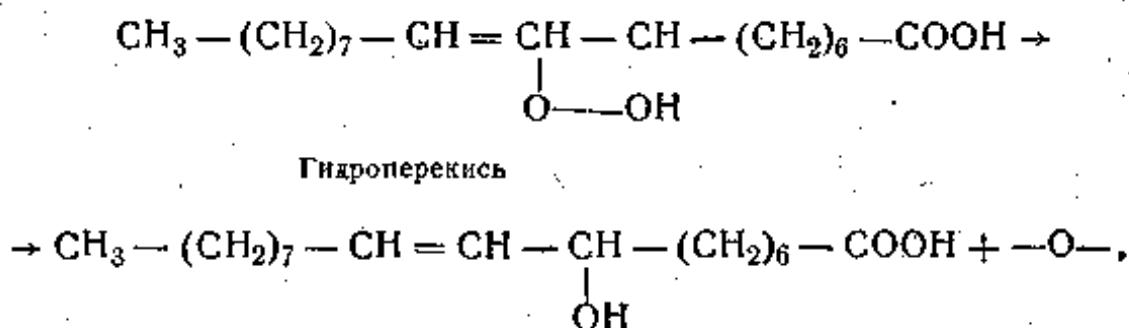
При повышенных температурах в результате окисления может образоваться перекись другого строения (насыщение двойной связи)



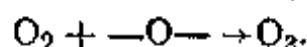
Перекись олеиновой кислоты

Образование перекисных соединений является первой стадией прогоркания жира. Они образуются как с жирными кислотами, выделившимися при омылении жира, так и с кислотными группами, находящимися в жирах.

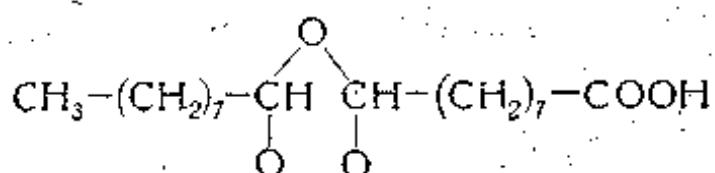
Гидроперекиси разлагаются, выделяют атомарный кислород



который с молекулярным кислородом воздуха образует озон



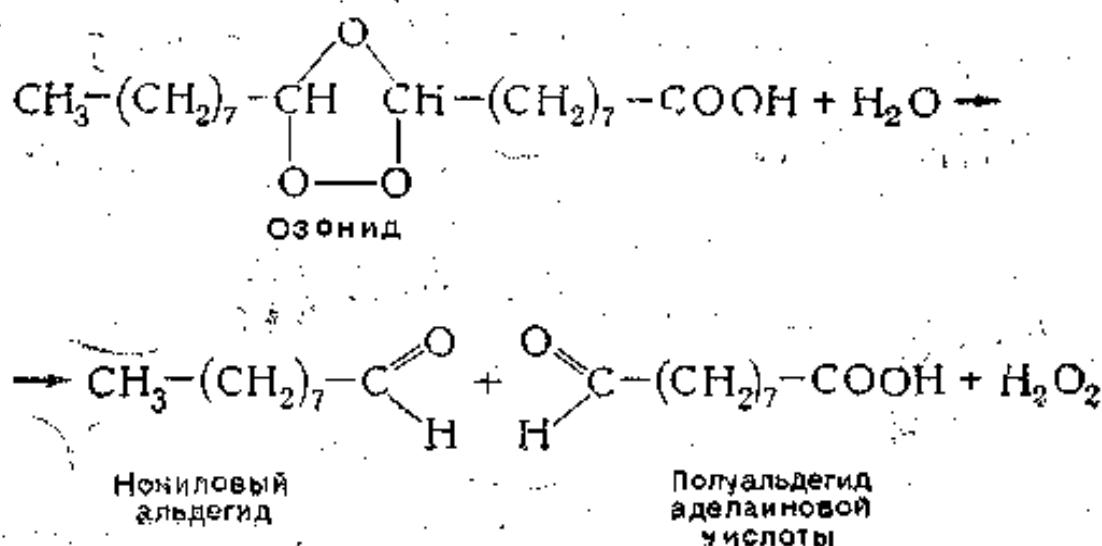
Озон может окислять ненасыщенную жирную кислоту (например, олеиновую) в озонид



Озон может образоваться также из кислорода воздуха под действием световых лучей, особенно коротких лучей спектра, чем и объясняется более энергичный про-

цесс прогоркания масла, находящегося под воздействием фиолетовых и ультрафиолетовых лучей.

Озонид в присутствии воды разлагается с образованием альдегидов



Альдегиды придают молочному жиру характерный вкус и запах (совместно с другими образующимися при порче жиров веществами) прогорклого жира.

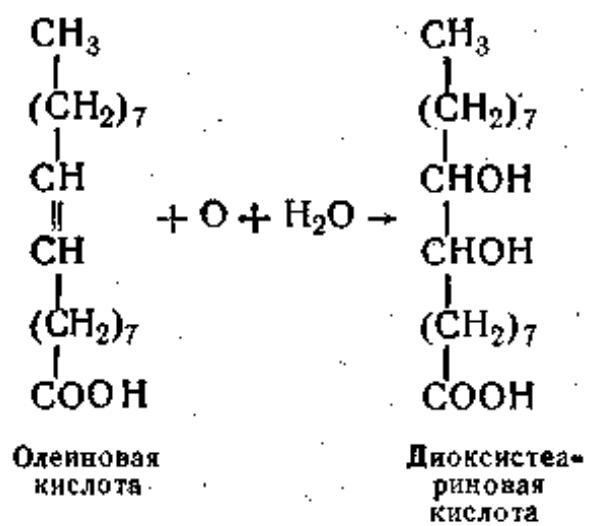
Выделившиеся при омылении жирные кислоты под воздействием ферментов микроорганизмов могут окисляться по типу  $\beta$ -окисления, в результате чего появляются кетонокислоты, дающие в конце концов кислоты с меньшим числом углеродных атомов.

Таким образом, характерной особенностью прогорклого жира является появление альдегидных и кетонных групп (окисление жира при участии микрофлоры), поэтому при определении прогоркания масел проводят реакции на перекиси, альдегиды и кетоны.

При исследовании масел, хранившихся более 50 лет, обнаруживается большое разнообразие в изменении жира: встречаются образцы с эфирными запахами — масляноэтиловым, масляноамиловым, напоминающими душистые эссенции и пр.

На запах и вкус прогорклого масла влияют летучие кислоты, образующиеся при разложении жиров.

Получающаяся в процессе порчи жиров перекись водорода может реагировать с ненасыщенными жирными кислотами и образовывать (с олеиновой кислотой) диоксистеариновую кислоту с салистым вкусом и запахом



Осаливание масла наблюдается после вытапливания его высокотемпературным паром. Полученный жир, хранящийся даже в темноте при доступе воздуха, приобретает салистый запах и вкус. Особенно сильно изменяется молочный жир под воздействием солнечных лучей. Масло становится белым (разрушается каротин) и приобретает салистый вкус и запах.

Осаливание и прогоркание ускоряются при наличии в масле ничтожного количества солей меди и железа, которые являются катализаторами окислительных процессов. Слабая степень осаливания масла выражается иногда олеистым привкусом.

В целом прогоркание масла — процесс чрезвычайно сложный, сопровождающийся образованием большого числа различных соединений, часть которых является вредной для организма. Он может протекать в масле без выделения жирных кислот, т. е. без гидролиза жира.

**Изменение нежировых составных частей масла.** Изменения сливочного масла обычно начинаются с плазмы масла, содержащей белки, молочный сахар, минеральные соли. Кислотность плазмы при хранении увеличивается значительно быстрее кислотности жира (А. Титов), особенно в сливочном масле, выработанном в масложиготовителе (рис. 42).

При хранении сливочного масла на воздухе при положительных температурах на поверхности его появляется буроватая окраска (порок штафф). Постепенно интенсивность окраски усиливается и иногда доходит в глубину до 0,5 см. Штафф образуется при развитии на поверхности масла аэробной микрофлоры и под воздействием кислорода воздуха.

Топленое масло при хранении иногда приобретает оливково-фисташковый цвет, в результате окисления каротина, окрашивающего молочный жир в желтый цвет. При  $-10^{\circ}\text{C}$  появляется оливковая окраска топленого масла через 7—8 месяцев хранения, а при  $-18^{\circ}\text{C}$  уже

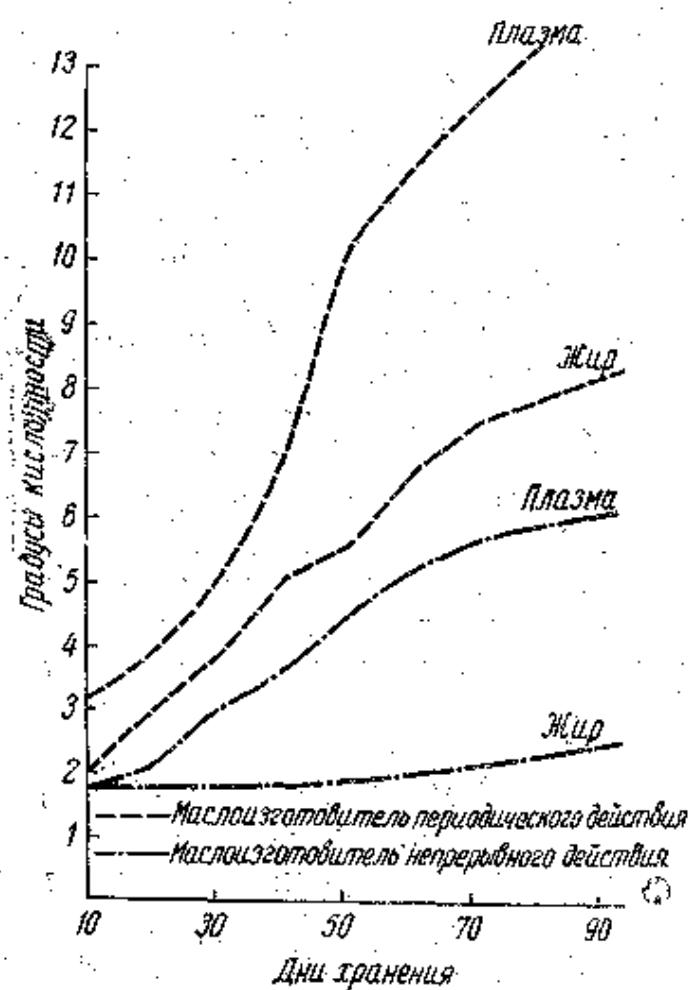


Рис. 42. Изменение кислотности сливочного масла при хранении.

через 3—5 месяцев. Оливковая окраска не влияет на вкусовые качества масла и безвредна.

Появление оливковой окраски у сливочного масла препятствуют содержащиеся в нем природные защитные антиокислительные вещества, которые отсутствуют в топленом.

Стойкость сливочного масла зависит от степени дисперсности (раздробленности) плазмы. Высокая степень

дисперсности плазмы масла создает большую поверхность соприкосновения плазмы и жира. В плазме масла находятся естественные защитные вещества, которые предохраняют жир от окисления.

Газовая фаза сливочного масла вследствие наличия в ее составе кислорода является фактором, обусловливающим развитие в масле микробиологических и химических процессов. Чем больше газа содержится в масле, тем оно менее прочно.

**Повышение стойкости масла.** Для предотвращения окислительных процессов в масле в него иногда добавляют антиокислители (лецитин, витамин Е, витамин С, плазма масла). Механизм действия антиокислителей основан на разрыве ими цепи реакции самоокисления жира и прекращения тем самым окисления.

Добавление в сливочное масло специальных культур дрожжей повышает стойкость его при хранении в условиях положительной температуры. Это объясняется задержкой окислительных процессов в масле и угнетающим действием дрожжей на гнилостную микрофлору; вероятно, в результате выделения ими углекислого газа и изменения окислительно-восстановительного потенциала масла, а также выделения дрожжами антибиотических веществ.

### Изменение сыров

Биологические и химические процессы созревания продолжаются и при хранении сыров. Для каждого вида сыра установлен определенный срок реализации, так как длительное созревание ухудшает качество сыра, усиливает пороки.

Хранить сыры можно при температуре, близких к 0°C, но не ниже —5°C. При температуре 2—8°C обычно хранят молодые сыры, не достигшие полной вкусовой зрелости, хотя при этой температуре допускается также кратковременное хранение зрелых сыров. Полностью созревшие сыры можно хранить при температуре —5°C. Относительная влажность воздуха 85—90%.

В процессе хранения зрелые сыры чаще всего усыхают. Биохимические процессы, продолжающиеся, но замедленно, при хранении, вызывают дальнейший распад белковых веществ и усиливают реакции взаимодействия

между образовавшимися веществами в сырной массе. Накапливаются новые соединения, меняющие вкус и аромат сыра. Сыр становится более острым, в нем появляются признаки окисления жира — прогорклость, иногда салистость, посторонние привкусы.

## Глава XI. НОВЫЕ МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ МОЛОКА И МОЛОЧНЫХ ПРОДУКТОВ

### ЭЛЕКТРОННОЕ МИКРОСКОПИРОВАНИЕ

Работы на электронном микроскопе с молоком в Советском Союзе начались в 1954 г. в МТИММП. Электронное микроскопирование дает возможность не только измерять величину и форму частиц вещества, но пользуясь увеличением до 200.000 раз определять и исследовать как структуры веществ, так и в ряде случаев видеть молекулы соединений. Особенную большую роль электронная микроскопия играет в изучении строения белковых веществ, в частности молочных белков.

Электронная микроскопия позволяет исследовать структуру масла, сыра, молока, молочных консервов и других молочных продуктов. Благодаря электронной микроскопии узнали клеточное строение микробов, вирусов, белковых кристаллов, что в перспективе открывает познания биологических макромолекул, связанных с жизненными процессами.

**Устройство электронных микроскопов.** Электронные микроскопы значительно отличаются от оптических — у них вместо световых лучей и стеклянных линз используются быстро летящие электронные лучи и электронные линзы, представляющие магнитные поля, которые концентрируют электроды и направляют движение потока их. В Советском Союзе изготавливается несколько типов электронных микроскопов, из них наибольшее распространение получили просвечивающий электронный микроскоп ЭМ-5.

Электронный микроскоп ЭМ-5 представляет собой настольную модель. Колонна микроскопа (рис. 43) расположена вертикально. Основные части электронного микроскопа следующие: электронная пушка, камера исследуемого объекта, система электромагнитных линз,

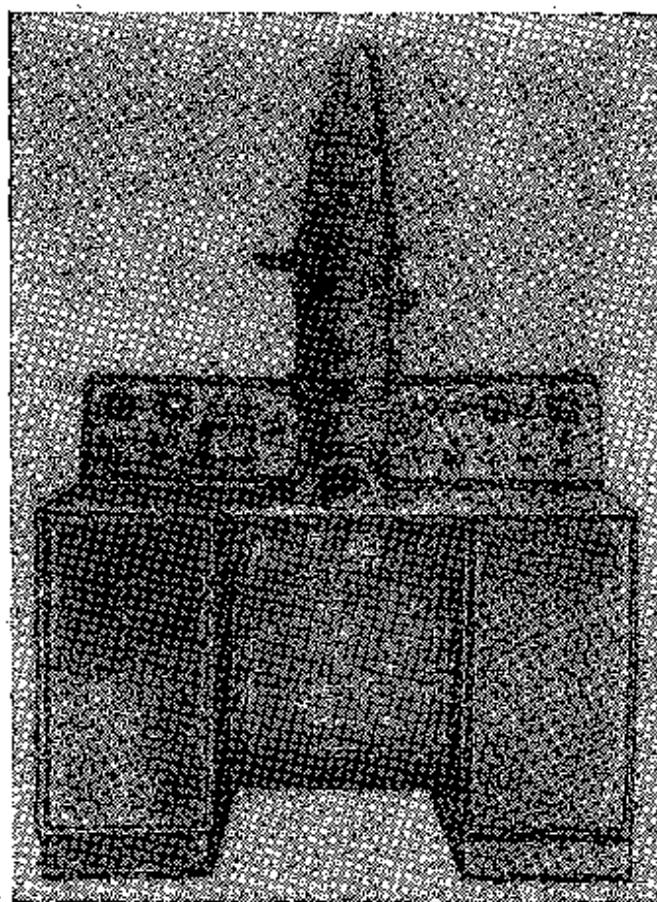


Рис. 43. Электронный микроскоп ЭМ-5.

флуоресцирующий экран и фотокамеры. Все части микроскопа помещены внутри камеры, снабженной соответствующей аппаратурой для использования ими. Внутри камеры поддерживается глубокий вакуум.

Исследование в электронных микроскопах жидких продуктов требует размещения их на тончайших пленках (специально приготавляемых из коллодия) — подложках, опорой для которых служат специальные сетки, изготавливаемые из меди.

Для лучшей резкости препаратов применяют еще метод оттенения, т. е. осаждение на пленке слоя металла

(хрома, вольфрама и др.), путем испарения его в вакууме микроскопа.

**Применение электронного микроскопа.** Рассмотрим использование электронного микроскопа для изучения строения белков молока. Свежее сборное молоко очищают от механического загрязнения и полностью обезжирают центрифугированием. Добавляют раствор формалина и выдерживают в холодильнике при 5—7°C в течение суток. Затем молоко разбавляют в 300—500 раз дистиллированной водой.

К этому времени готовят коллоидную пленку — подложку на медной сети, толщиною около 400—500 Å для чего применяют раствор коллодия в эмилацетате.

Микрофотографии производят при увеличении в 15—20 тысяч раз с последующим фотоувеличением в 2 раза. Структуру молочных продуктов определяют на тончайших срезах, сделанных на ультрамикротомах, из соответствующим образом подготовленных продуктов (сыра, масла и др.).

С помощью электронного микроскопа установлена структура оболочки жирового шарика, изменение молекул белков молока при скисании, сушке, строение масла, сыра и пр.

### КОЛОРИМЕТРИЯ

Многие вещества, растворяясь в воде или других растворителях, дают окрашенные растворы, интенсивность которых зависит от количества растворенных веществ, на этом и основан метод колориметрии. Степень поглощения света зависит от количества окрашенного вещества в растворе и толщины слоя раствора, через который проходит луч.

Таким образом, если в два совершенно одинаковых цилиндра со стеклянным дном налить окрашенный раствор до одного уровня и снизу пропустить луч света через толщу раствора, то интенсивность окраски сверху будет одна и та же. Стоит только в одном из цилиндров снизить уровень раствора, как интенсивность окраски в нем увеличивается (уменьшается число молекул через которые проходит луч). Такая же картина получается при снижении в одном из цилиндров концентрации вещества.

Сравнивать окраски можно визуально или применяя оптические приборы — фотометры.

**Визуальный метод.** Сущность его состоит в уравнивании окрасок двух растворов различной толщины слоев. При достижении одинаковой интенсивности окраски концентрация в них веществ будет обратно пропорциональна толщине слоев жидкости, что определяют в специальных колориметрах, например в колориметре Дюбоска.

Колориметр Дюбоска (рис. 44) имеет два толстостенные стакана 1 с плоским дном из бесцветного стекла. В стаканы наливают приготовленные растворы — в правый стандартный раствор, в левый исследуемый. Уровень раствора в правом стакане устанавливают на постоянной высоте (например на 20 см), а в левом произвольно (также около 20 см). Свет от зеркальной поверхности 6 проходит через донышки стаканов, сквозь слой жидкости, затем через стеклянные столбики 2, в призмы 5 и в окуляр 3, в котором поле зрения прямой линией делится пополам.

Выдвигая и вдвигая винтом 4 левый стеклянный столбик 2, изменяют высоту слоя жидкости между дном стакана и стеклянным цилиндром, добиваясь получения одинаковой интенсивности окраски обоих полей (правого и левого).

Высоту слоя жидкости в левом стакане в миллиметрах отсчитывают по шкале. Десятые доли миллиметра находят по нониусу (с точностью до 0,1 мм). Установку на равенство яркости проводят несколько раз и вычисляют среднее из полученных отсчетов. Концентрацию исследуемого раствора ( $C_x$ ) вычисляют по формуле

$$C_x = \frac{CH}{H_x},$$

где  $C$  и  $H$  — концентрации и высота слоя стандартного раствора, мм;

$H_x$  — высота слоя исследуемого раствора, мм.

Концентрация стандартного раствора известна, следовательно по нему рассчитывают концентрацию исследуемого раствора.

**Фотоэлектрическая колориметрия.** В фотометрическом методе глаз человека заменяется фотоэлементом. Фотоэлементы под действием света дают электрический ток,

сила которого прямо пропорциональна интенсивности падающего на фотоэлемент света.

Сущность такого фотоэффекта заключается в отрывании электронов с поверхности тел под действием све-

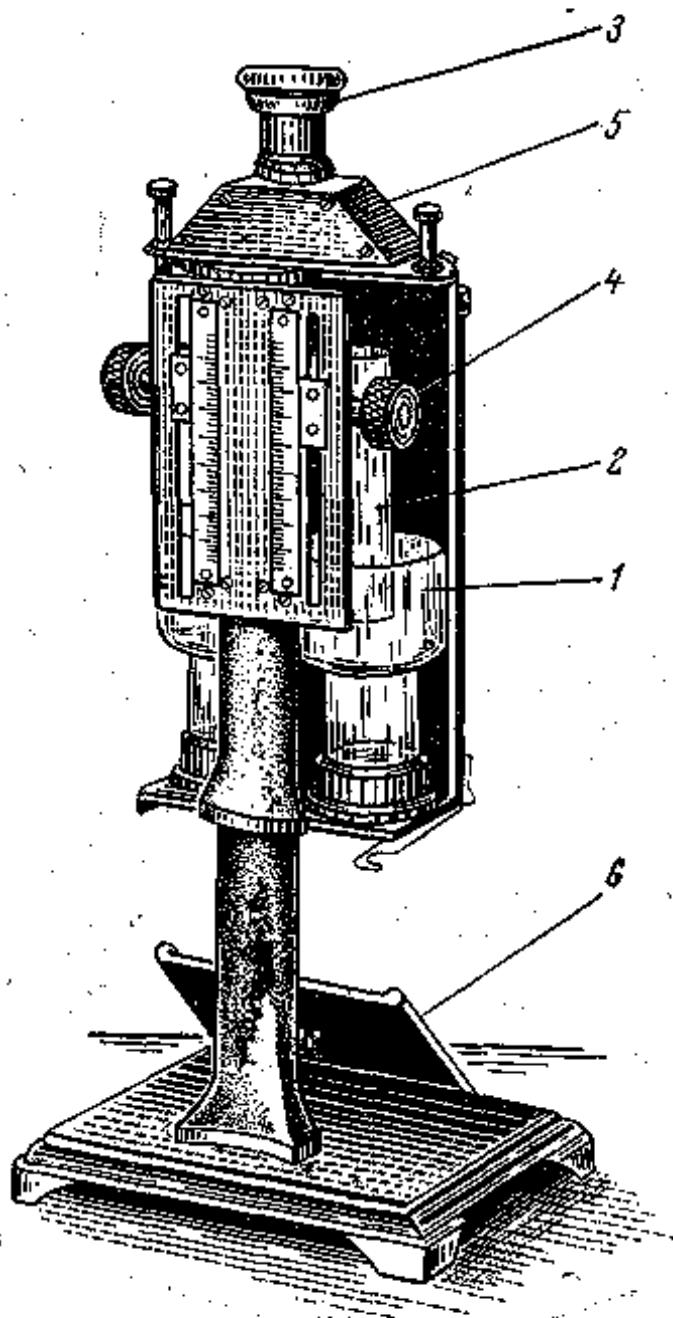


Рис. 44. Колориметр Дюбоска.

товой энергии. Луч света представляет собой поток квантов энергии разной величины. Когда луч попадает на поверхность металла, кванты энергии поглощаются атомами веществ и внутренняя энергия последних увеличивается. При этом электроны атомов переходят на

более высокие энергетические уровни. Если квант энергии будет достаточно велик, электрон выйдет из поля притяжения ядра и покинет поверхность металла, чем и обусловит внешний эффект (электрический ток). Каждый металл характеризуется определенным значением кванта энергии, способным оторвать электрон. Фотоэлемент преобразует световую энергию в электрическую, которая отклоняет стрелки гальванометра пропорционально силе падающего света.

Для проведения фотометрических измерений применяют фотоэлектроколориметры, называемые сокращенно ФЭК. Известен целый ряд ФЭКов, обозначаемых цифрами или буквами. ФЭК-М, ФЭК-Н-52, ФЭК-Н-54 и т. д. В основу приборов ФЭК положен принцип уравнивания интенсивности двух световых пучков при помощи щелевой диафрагмы и двух фотоэлементов. В качестве примера рассмотрим схему и общий вид ФЭК-Н-54 (рис. 45).

Световые пучки от лампы 1, отразившись от зеркала 3, проходят через светофильтры 4, кюветы 5, установленные в гнездах 13, призмы 6 и попадают на фотоэлементы 10. Последние включены на гальванометр по дифференциальной схеме, так, что при равенстве интенсивностей падающих на фотоэлемент световых пучков, стрелка гальванометра 12 стоит на нуле.

Левый световой поток проходит дополнительно через компенсирующие клинья 7 и 8, которые дают возможность плавно его ослаблять, причем один используется для грубой настройки (рукоятка 16), второй для точной (рукоятка 17). Правый световой поток проходит через щелевую диафрагму 9, и при вращении связанных с ней двух отсчетных барабанов 11 меняет свою ширину и тем самым меняет величину светового потока, падающего на правый фотоэлемент 10. Имеется рукоятка диафрагмы 14 и рукоятка для перестановки светофильтров.

Отсчетные барабаны находятся на одной оси и каждый из них имеет две шкалы. Цвет шкалы светопропускания — черный, а шкалы оптической плотности — красный. Шкала светопропускания на левом барабане градуирована от 0 до 100% таким образом, что 100% светопропускания соответствует максимальному раскрытию щелевой диафрагмы, а процент пропускания — полному закрытию. Шкала оптической плотности градуирована от 0 до 2,5.

Шкала правого барабана нанесена таким образом, что 30% пропускания соответствуют максимальному раскрытию диафрагмы, шкала оптической плотности градуирована от 0 до 0,52.

Точность колометрических измерений увеличивается наличием в приборе светофильтров. Светофильтры являются окрашенными стеклами, избирательно поглощаю-

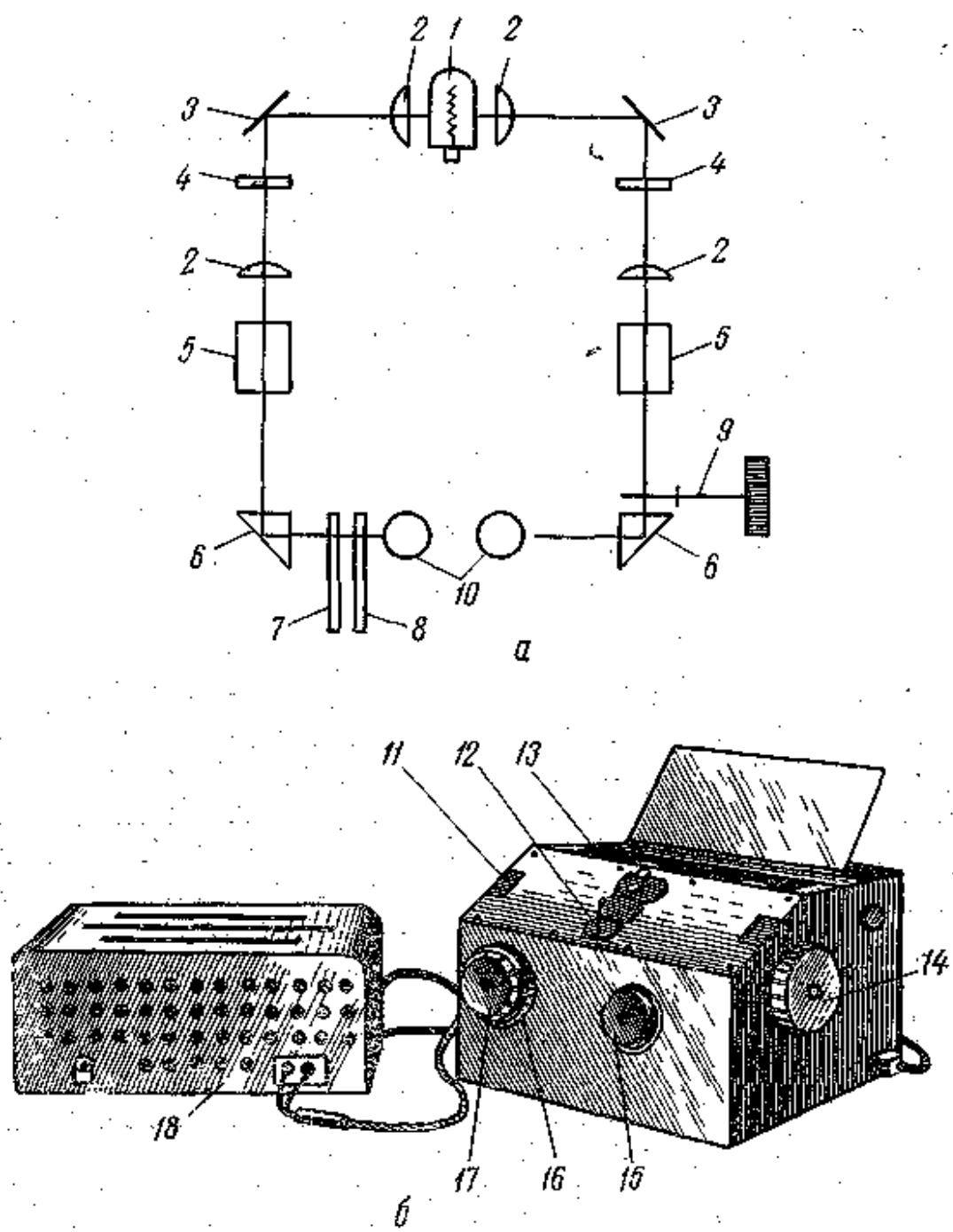


Рис. 45. Фотоэлектроколориметр ФЭК-Н-54:

*a* — схема; *b* — общий вид.

щими лучи определенной длины волны. Светофильтры подбираются таким образом, чтобы пропускаемый ими свет поглощался исследуемым веществом. Прибор снабжен несколькими одинаковыми наборами кювет с различной толщиной слоев. Питающее устройство ФЭК-54 состоит из лампового стабилизатора — 18, соединяющегося с основным прибором многожильным кабелем.

Для определения концентрации вещества в растворе предварительно строят калибровочную кривую для данного вещества в виде графика. По горизонтальной оси (ось абсцисс) откладывают концентрации растворов, а по вертикальной (ось ординат) — найденные значения оптической плотности, соответствующие каждой концентрации. Постройка градуировочной кривой ведется по цифрам, полученным точно таким же методом и на том же приборе, на котором проводится работа с исследуемым раствором. По заранее градуированной кривой определяют содержание вещества.

### **Определение жира, белков и молочного сахара в молоке фотоэлектрическим методом (и с применением автоматики)**

Работники ВНИАВТОМАТПРОМ Грузии Касарадзе, Цицуашвили и Гвердцители получили в 1959 г. авторское свидетельство на фотоэлектрический жиромер.

Методика определения очень простая. Из исследуемого молока отбирают среднюю пробу 10 мл, прибавляют к ней две капли насыщенного раствора щелочи (КОН или NaOH), тщательно взбалтывают и заливают в кювету, после чего через молоко пропускают луч света и интенсивность его улавливают фотоэлементом, переводящим его в электрический ток.

Изучение этого вопроса показало, что лучи света, прошедшие через слой молока, рассеиваются как молочным жиром, так и мицелами белка, от которых можно освободиться растворением их.

Нужную длину волны получают, пропуская луч через соответствующий светофильтр. Наибольшее значение имеет величина диаметра жировых шариков, для однородности которых молоко нужно гомогенизировать. От-

существие этого приема в методике анализа и приводило к ошибочным результатам, так как разнородность величины жировых шариков в отдельных пробах молока при одной и той же жирности дает различную рассеянность света.

В 1962 г. в Дании выпустили фотометрический прибор «Милко-Тестер» (рис. 46), который дает результаты, совпадающие с методом Гербера при затрате на одно определение всего около 30 сек. На передней панели прибора расположены столик для установки пробы, например, бутылки с молоком.

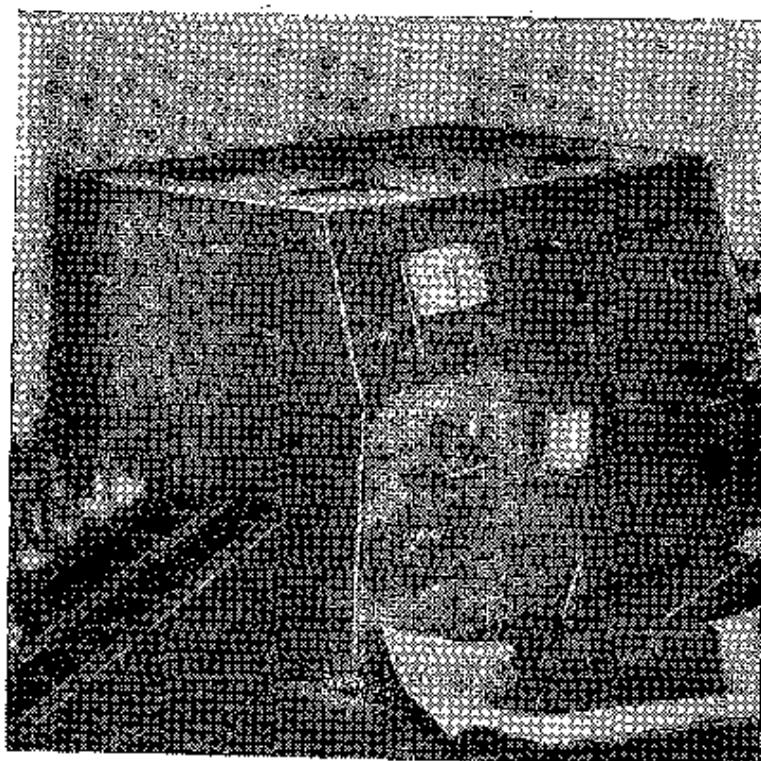


Рис. 46. Прибор «Милко-тестер».

Проба засасывается из стандартной склянки для проб и нагревается в термостатной ванне до 60°C. Затем молоко гомогенизируется в патентованном четырехступенчатом гомогенизаторе и разбавляется жидкостью, которая растворяет белки молока. Смесь пропускается через кювету, где фотоэлемент, действующий на гальванометр, измеряет пропускание света. Световой луч фотоэлементом преобразуется в фототок и измеряется микроамперметром со шкалой в процентах жира.

Во избежание свертывания пробы и засорения молокопроводов прибором можно исследовать только свежее молоко ( $\text{рН}$  не менее 6,4).

### СПЕКТРОФОТОМЕТРИЯ

Спектрометрические методы исследования отличаются от колориметрических тем, что в спектрофотометрии используется поглощение монохроматического света, т. е. света определенной длины волны, точнее очень узкого интервала длин волн, что значительно увеличивает чувствительность и точность количественного определения.

Спектрофотометры типа СФ-4 дают возможность работать не только с окрашенными растворами, поглощающими свет в видимой области спектра (400—760 нм), но и с «бесцветными» для глаза растворами, которые поглощают излучение в ультрафиолетовой (185—400 нм) или ближней инфракрасной (760—1110 нм) областях спектра.

Кварцевый фотоэлектрический спектрофотометр СФ-4 отечественного производства служит для измерения оптических плотностей и коэффициентов пропускания жидких и твердых веществ. По приемам работы он близок к приборам ФЭК.

### ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ

Потенциометрические определения ( $\text{рН}$ ) в молочной промышленности проводятся главным образом при измерении кислотности молока и молочных продуктов.

Для измерения  $\text{рН}$  используют потенциометр ПМ-68 с электродной системой избирательного действия, электродвижущая сила которых зависит от активности ионов водорода в растворе.

При измерении  $\text{рН}$  молока и молочных продуктов наибольшее распространение получили электродные системы (рис. 47), в которых применяется стеклянный электрод и в качестве второго проточный хлоросеребряный электрод (вспомогательный).

Стеклянный электрод представляет собою трубку 1 со впаянным на конус полым шариком из литиевого электродного стекла 2. При погружении электрода в исследуемую жидкость происходит обмен ионами, в результате которого ионы лития в поверхностных слоях стекла

замещаются ионами водорода и стеклянный электрод приобретает свойства водородного электрода.

Между поверхностью стекла и исследуемым раствором возникает разность потенциалов, величина которой определяется активностью ионов водорода в растворе.

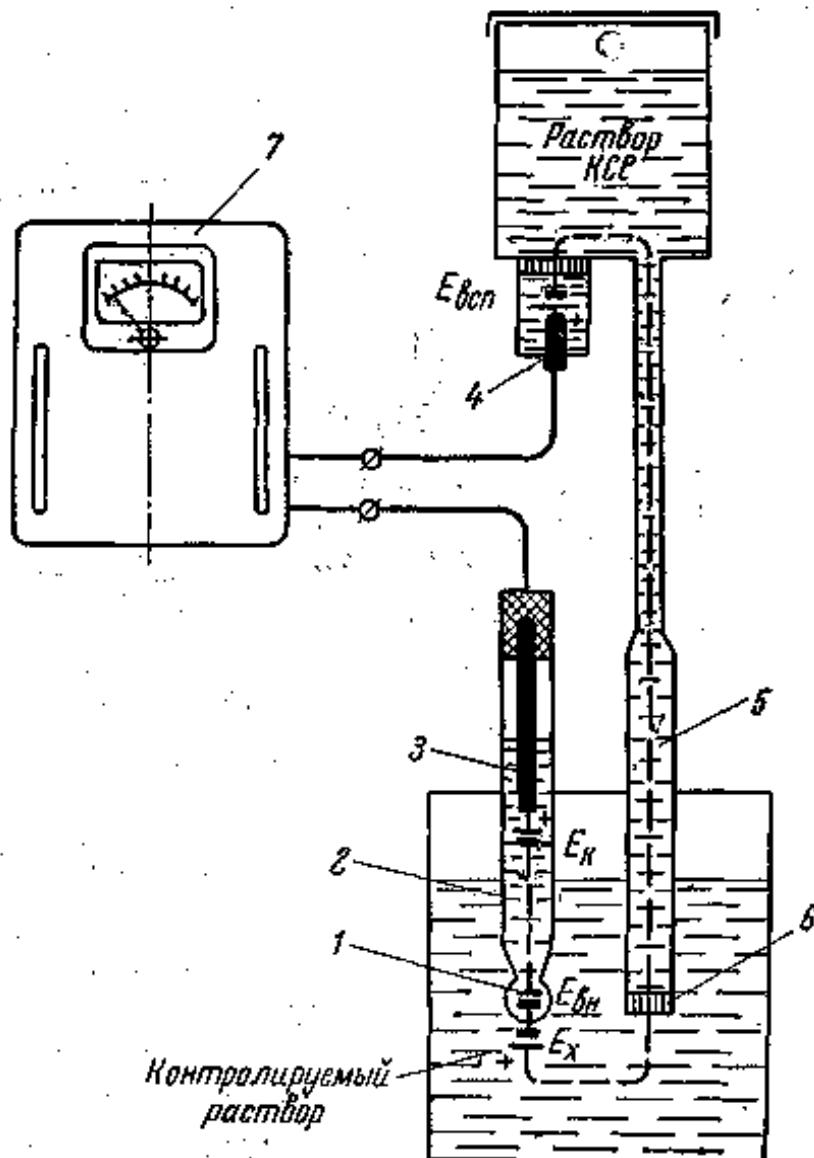


Рис. 47. Электродная система.

Для создания электрической цепи при измерении рН применяются контактные электроды. Первым (стеклянным) электродом является внутренний контактный электрод 3, осуществляющий электрический контакт с раствором, заполняющим внутреннюю часть стеклянного электрода. Вторым электродом служит внешний вспомогательный электрод 4, соединяющийся с исследуемым раствором.

В качестве вспомогательного пользуются галогено-серебряным электродом. Для защиты электрода его помещают обычно вне исследуемого раствора и соединяют с ним трубкой 5, заполненной насыщенным раствором хлористого калия и заканчивающейся пористой перегородкой 6. Раствор хлористого калия непрерывно протекает через пористую перегородку, предотвращая про-

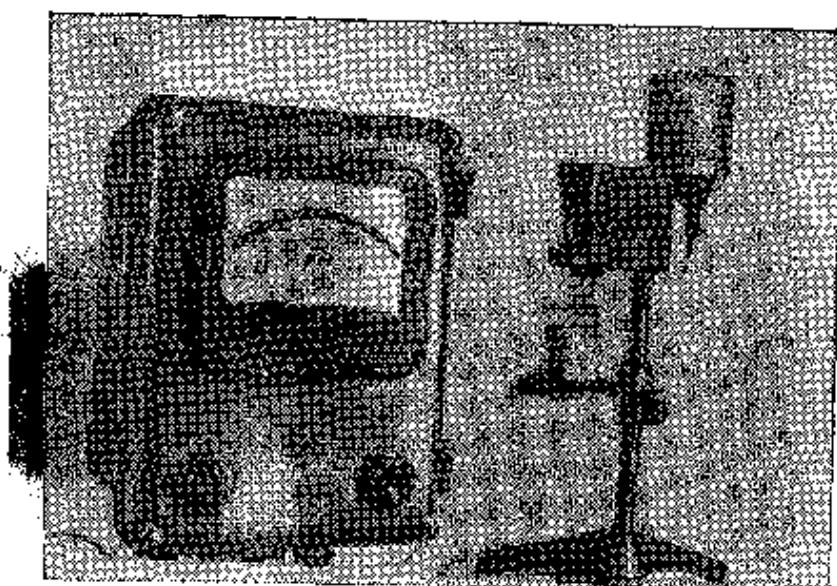


Рис. 48. Прибор для определения рН.

никновение из исследуемого раствора в систему электрода посторонних ионов, которые могут изменить величину э.д.с. электрода 4. Электродвижущая сила, возникающая на наружной поверхности стеклянного электрода, определяется величиной рН, отсчитываемой на шкале прибора 7.

В химический стакан емкостью около 100 мл (рис. 48) наливают исследуемое молоко температурой 20°C и погружают в него электроды. Через 10 сек производят отсчет по шкале прибора. После этого пробу молока выливают и делают отсчет с новой пробой. Чтобы сопоставить полученную величину рН для сборного молока с градусами (табл. 36) титруемой кислотностью пользуются формулой

$$pH = 6,68 - 0,058(T_m - 17),$$

Где 6,68 — средняя величина pH для сырого сборного свежего молока;  
 $T_m$  — кислотность молока при 20°C, °T;  
 17 — средняя величина титруемой кислотности сборного молока.

Таблица 36

Титруемая кислотность, град	Предел pH сырого молока	Среднее значение pH
16	6,7—6,74	6,72
17	6,69—6,65	6,68
18	6,64—6,58	6,62
19	6,57—6,52	6,55
20	6,51—6,46	6,49
21	6,45—6,40	6,43
22	6,39—6,35	6,37
23	6,34—6,30	6,32
24	6,29—6,24	6,26
25	6,23—6,19	6,21
26	6,18—6,14	6,15
27	6,13—6,09	6,11
28	6,09—6,04	6,06
29	6,03—5,99	6,01

Для пастеризованного сборного молока pH = 6,65—0,05 ( $T_{mp}$  -16); для топленого сборного молока pH = 6,54—0,055 ( $T_{mt}$  -17); для сборных сливок: pH = 6,64—0,06 ( $T_{sl}$  -16).

### ХРОМАТОГРАФИЯ

Хроматография в настоящее время является одним из лучших физико-химических методов разделения и анализа сложных смесей веществ. Особенное значение его увеличилось с применением газовой хроматографии. В исследованиях молочной промышленности он также находит применение.

Сущность метода хроматографии — разделение жидких или газообразных веществ смеси, находящихся между двумя несмешивающимися жидкими средами, из которых одна неподвижная и обладает абсорбционными свойствами, вторая подвижная, захватывающая вещества смеси.

Различают несколько форм хроматографии: распределительную на бумаге, колоночную, ионообменную, газожидкостную и тонкослойную. Метод хроматографии за исключением двух последних форм не требует сложного оборудования, легко выполним в обычных лабораторных условиях.

**Распределительная хроматография.** Она проводится

на фильтровальной бумаге (целлюлоидной), на которой неподвижной фазой является слой адсорбированной воды на поверхности фильтровальной бумаги и прочно ею удерживаемый. Подвижной фазой служит растворитель исследуемых веществ, предварительно насыщенных водой, но не растворяющийся в ней. Растворитель, двигаясь по бумаге, при вертикальном положении на пути своего движения избирательно распределяет растворенные в нем вещества.

Подготовленная для хроматографии фильтровальная бумага раз-

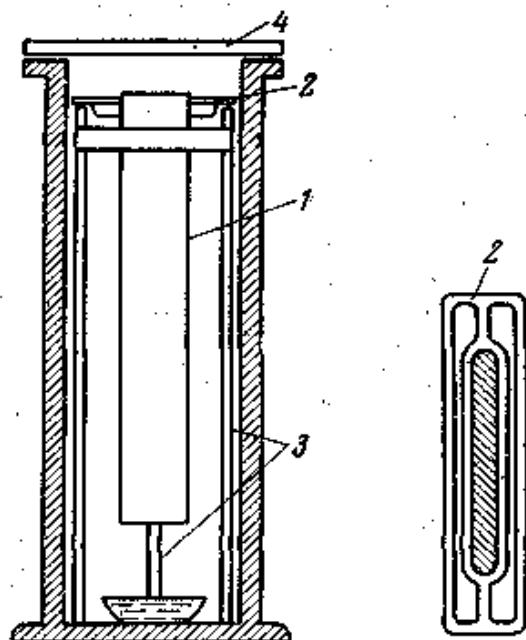


Рис. 49. Простейшая установка для хроматографии на бумаге:

1 — полоса бумаги; 2 — кювета для подвижного растворителя; 3 — подставка для кюветы; 4 — пришлифованная крышка.

резается на полоски ( $20 \times 45$  см), и, отступя от верхнего узкого края (5—7 см), на нее микропипеткой капают 1—2 капли исследуемого раствора. При наличии нескольких растворов капли наносят по одной горизонтали на расстоянии одна от другой не менее 3 см. Пятно подсушивают и бумажки верхним концом до подсущенных капель опускают в ванночку, которая находится в хроматографическом сосуде (рис. 49), или специальной камере — ящике со стеклянной стенкой.

Полоски бумажек закрепляют в ванночке, подвешивая так, чтобы они свободно висели в хроматографиче-

ском сосуде, не касаясь стенок и дна. После этого ванночки наполняют органическим растворителем для исследуемого вещества, хроматографический сосуд или камеру герметически закрывают. Растворитель смачивает полоску бумаги и передвигаясь захватывает растворимые вещества из нанесенных на бумагу капель. Протекая по бумаге, он избирательно осаждает отдельные вещества по пути движения.

Коэффициент скорости перемещения вещества на фильтровальной бумаге обозначается символом  $R_f$ . Он выражает отношение расстояния оседания (адсорбции) данного вещества (центра пятна) от точки нанесения исследуемого раствора к расстоянию от той же точки линии продвижения растворителя. Коэффициент скорости передвижения каждого вещества при определенной температуре для данной бумаги и растворителя является величиной постоянной.

Чтобы обнаружить осевшие на фильтровальной бумаге вещества, бумажную ленту после прохождения растворителя до конца, снимают, подсушивают и обрабатывают соответствующими реактивами. Например, при определении аминокислот — ингидрином и затем раствором азотнокислой меди, отчего в местах, где осели аминокислоты, появляются яркие алые пятна.

При одинаковой методике, одном качестве бумаги, одних и тех же реактивах положение пятен различных аминокислот или других веществ бывает на определенных местах. Место расположения пятен отдельных веществ контролируется проведением хроматографии с растворами этих же химически чистых веществ, которые наносят на ту же бумагу примерно в такой же концентрации, как в исследуемом растворе. Места расположения пятен однородных кислот (исследуемого раствора и контрольного) по горизонтали должны совпадать.

При количественном разделении веществ после просушки хроматограммы и обработки ее реактивами пятна на бумаге аккуратно вырезают ножницами. Каждое пятно отдельно измельчают и помещают в пробирки с 85 %-ным этиловым спиртом.

После этого спиртовой экстракт сливают в кюветы одного из фотоэлектроколориметров ФЭК и колорируют при определенной длине волн, устанавливая количество по калибровочному графику, построеному

следующим образом. Берут кавески химически чистого исследуемого вещества в количестве от 2,5 до 12,5 мкг и последовательно проводят весь цикл хроматографического анализа. На основании данных оптической плотности вычерчивают калибровочный график, по которому в дальнейшем определяют количество вещества в исследуемых растворах.

Разделение веществ при бумажной хроматографии может происходить как при нисходящем потоке растворителя, так и восходящем, когда бумажная лента опущена в растворитель и движение жидкости происходит вверх в силу капиллярности бумаги. Такой восходящий метод разделения совершается медленнее (до суток), но более отчетливо.

Для растворов, в которых сравнительно мало растворимых веществ, применяют круглую хроматографию. Она отличается от обычной бумажной хроматографии тем, что для нее используются круглые фильтры из хроматографической бумаги, на которой растворители про-двигаются горизонтально от середины к краям. От середины круглого фильтра вырезают узкую полоску («язык»), загибают его вниз и погружают в растворитель, который засасывается вверх и проходит через на-несенные на круглом фильтре пятна исследуемого ра-створа. В остальном хроматографирование проводят также, как при обычной бумажной хроматографии.

**Колоночная (адсорбционная) хроматография.** Она основана на разделении растворенных веществ в колонке, содержащей какой-либо адсорбент, с последующим извлечением из нее адсорбировавшихся веществ, путем вымывания (элюатный способ). Таким образом при колоночном способе исследуемый раствор пропускают че-рез колонку, заполненную известным адсорбентом. Со-ставные части раствора в силу различной способности удерживаются адсорбентом, распределяются в ней сту-пенчато.

В верхней части колонки (рис. 50) сосредотачиваются наиболее легко адсорбируемые вещества. Однако четкая граница между ними не всегда бывает, особенно при большом числе их в растворе. Адсорбировавшиеся со-ставные части исследуемого раствора отличаются при пропускании через колонку чистого растворителя. Выте-кающий из нее раствор собирают фракционно в подстав-

ляемые под колонку колбочки и анализируют (степенью кислотности или другими показателями).

Метод колоночной хроматографии для определения летучих кислот (Гарпер И., Аристова В.) нашел применение в сыроделии. Сущность его состоит в следующем. Навеску сыра в ступке растирают с подготовленным порошкообразным адсорбентом силикагелем (кремневая кислота) и хлороформом с доведением всей массы до кашеобразного состояния. Затем полученную массу переносят в колонку, представляющую трубку со стеклянным прямым краном (предварительно закрытым) и стеклянной сеткой, на которую кладут немного стеклянной ваты. Подлив хлороформа, поднимают уровень его в колонке несколько выше уровня массы.

Силикагель адсорбируют кислоты сыра. Извлекают адсорбировавшиеся на силикагеле кислоты, пропуская через колонку растворитель — бутиловый спирт в хлороформе различной концентрации, учитывая, что для выделения отдельных кислот из смеси их, необходим для каждой «пределный объем» растворителя. Количество растворителя для выделения многих кислот изучено, и обычно указывается в методе анализа.

Таким образом, для определения жирных кислот (главным образом летучих) в колонку с адсорбированными кислотами, приливают нужное количество растворителя, открывают кран колонки и собирают вытекающуюся жидкость порциями по 3—5 мл в отдельные колбочки и оттитровывают 0,01 н. раствором щелочи.

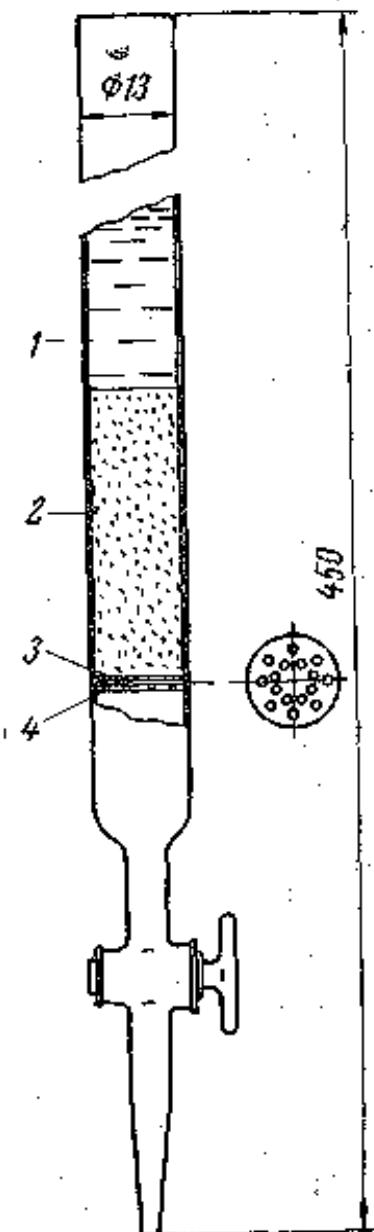


Рис. 50. Хроматографическая колонка:

1 — растворитель; 2 — силикагель; 3 — фильтр; 4 — сито.

Если выделившиеся кислоты не известны, то добавляют к навеске образцы чистых кислот и по ним устанавливают исследуемые.

При анализе жиров их омыляют щелочью, жирные кислоты, растворимые в воде, перегоняют с водяным паром, нерастворимые — с парами этилового спирта, после чего проводят хроматографическое разделение.

**Ионообменная хроматография.** Она основана на способности некоторых твердых адсорбентов вступать в обменную реакцию с составными частями исследуемой смеси. При этом адсорбент должен вступать в обменную реакцию только с каким-либо одним веществом. В качестве ионообменивающих веществ применяют как естественные, так и искусственные вещества — иониты. Выпускают очень активные синтетические смолы иониты как для катионного, так и анионного обмена.

Аппаратура для ионообменных реакций, такая же как и для колоночной хроматографии, т. е. колонка.

**Газожидкостная хроматография.** Она дает возможность разделить из смеси свыше сотни составных частей за очень короткое время. Газовая хроматография отличается от бумажной и колоночной тем, что подвижной фазой ее является газ, а растворенные вещества перемещаются по колонке в виде газа или пара, частично растворенного или адсорбированного в неподвижной фазе.

В газожидкостной хроматографии, имеющей место в молочной промышленности, частички твердого носителя в колонке покрыты тонким слоем жидкости в которой по разному растворяются отдельные составные части смеси. Далее в колонке хроматографа они передвигаясь с различными скоростями, попадают в специальный детектор, где и анализируются. В результате этого получается график в виде пик, которые сравниваются с пиками известных веществ.

**Тонкослойная хроматография.** Она отличается от бумажной тем, что перемещение составных частей раствора осуществляется в тонком слое адсорбента, нанесенного на стеклянную пластинку.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
<b>Г л а в а I. Составные части молока</b>	<b>8</b>
Вода	8
Молочный жир	9
Фосфатиды и стерины	14
Азотистые вещества молока	16
Белковые вещества молока	16
Гидролиз белков молока	22
Небелковые азотистые соединения	23
Молочный сахар (лактоза)	24
Соли и зола молока	27
Газы молока	29
Сухое вещество молока	29
Ферменты	30
Общие свойства ферментов	30
Ферменты молока	33
Витамины	39
Витамины молока	41
Содержание витаминов в молочных продуктах	47
Пигменты молока	48
Лабораторные работы	48
<b>Г л а в а II. Физические свойства молока</b>	<b>75</b>
Физическое состояние составных частей молока	75
Плотность	76
Осмотическое давление и точка замерзания	78
Электропроводность	80
Вязкость	81
Поверхностное натяжение	82
Оптические свойства	83
Тепловые свойства молока	84
Лабораторные работы	87
<b>Г л а в а III. Образование молока, изменение состава и свойств его под влиянием различных факторов</b>	<b>93</b>
Образование молока	93
Изменение состава и свойств молока в течение лактации	98
Влияние некоторых факторов на состав молока	101
Кислотность молока и ее изменения	105

Изменение свойств молока под влиянием молочнокислых бактерий . . . . .	109
Изменение гигиенических свойств молока . . . . .	110
Биологическая полноценность молока и влияние различных факторов на нее . . . . .	112
Состав и свойства молока различных сельскохозяйственных животных . . . . .	113
Пороки молока . . . . .	117
Лабораторные работы . . . . .	120
<b>Г л а в а IV. Биохимические и физико-химические процессы при обработке молока . . . . .</b>	<b>132</b>
Охлаждение молока . . . . .	132
Замораживание молока . . . . .	133
Нагревание молока . . . . .	136
Консервирование молока . . . . .	139
Центрифугирование и перекачивание молока . . . . .	140
Лабораторные работы . . . . .	141
<b>Г л а в а V. Биохимические и физико-химические процессы при выработке цельномолочных продуктов . . . . .</b>	<b>148</b>
Процессы, протекающие при выработке питьевого молока . . . . .	148
Процессы, протекающие при выработке сливок . . . . .	148
Процессы, протекающие при выработке мороженого . . . . .	150
Лабораторные работы . . . . .	156
<b>Г л а в а VI. Биохимические и физико-химические процессы при выработке кисломолочных и диетических продуктов . . . . .</b>	<b>161</b>
Брожение молочного сахара . . . . .	161
Коагуляция казеина . . . . .	165
Процессы, протекающие при выработке кисломолочных продуктов . . . . .	167
Простокваша . . . . .	167
Ацидофилин и ацидофильное молоко . . . . .	169
Кефир . . . . .	169
Кумыс . . . . .	173
Сметана . . . . .	174
Творог . . . . .	177
Лабораторные работы . . . . .	179
<b>Г л а в а VII. Физико-химические процессы при получении масла . . . . .</b>	<b>187</b>
Состав и структура масла . . . . .	187
Процессы получения масла . . . . .	189
Масло, выработанное в маслозаводителе . . . . .	189
Масло, выработанное в маслообразователе . . . . .	194
Топленое масло . . . . .	196
Физико-химические свойства масла . . . . .	196
Пороки масла . . . . .	200
Лабораторные работы . . . . .	202
<b>Г л а в а VIII. Биохимические процессы в сыротделении . . . . .</b>	<b>221</b>
Процесс свертывания молока . . . . .	221
Свертывание молока молочной кислотой . . . . .	222
Свертывание молока сычужным ферментом . . . . .	222
Физико-химические изменения сгустка, сырных зерен и сырной массы . . . . .	232
Процесс созревания сыров . . . . .	236
Особенности созревания некоторых сыров . . . . .	241

Твердые сыры . . . . .	241
Мягкие сыры . . . . .	244
Рассольные сыры . . . . .	246
Кисломолочные сыры . . . . .	246
Ускорение созревания сыра . . . . .	247
Физико-химические процессы, протекающие при приготовлении плавленых и топленых сыров . . . . .	249
Пороки сыров . . . . .	251
Лабораторные работы . . . . .	256
<b>Г л а в а IX. Физико-химические процессы молочноконсервного производства . . . . .</b>	<b>263</b>
Физико-химические процессы, протекающие при выработке сгущенного молока . . . . .	264
Сгущенное молоко с сахаром . . . . .	264
Сгущенное пастеризованное и стерилизованное молоко .	268
Физико-химические процессы, протекающие при выработке сухих молочных продуктов . . . . .	270
Пороки молочных консервов . . . . .	272
Лабораторные работы . . . . .	273
<b>Г л а в а X. Биохимические и химические изменения молочных продуктов при хранении . . . . .</b>	<b>283</b>
Влияние условий хранения на качество молочных продуктов . . . . .	283
Изменения молочных продуктов при хранении . . . . .	284
Изменение молока . . . . .	284
Изменение кисломолочных продуктов . . . . .	286
Изменение сгущенного молока . . . . .	287
Изменение сухих молочных продуктов . . . . .	289
Изменение масла . . . . .	290
Изменение сыров . . . . .	296
<b>Г л а в а XI. Новые методы изучения молока и молочных продуктов . . . . .</b>	<b>297</b>
Электронное микроскопирование . . . . .	297
Колориметрия . . . . .	299
Спектрофотометрия . . . . .	306
Потенциометрия . . . . .	306
Хроматография . . . . .	309

**Георгий Сергеевич Инихов**  
**БИОХИМИЯ МОЛОКА И МОЛОЧНЫХ ПРОДУКТОВ**

Редактор *Т. В. Тихонова* Техн. редактор *Н. И. Матюшина*  
Корректоры *Е. Л. Курильская, А. М. Трофимова*

---

Т-01967 Сдано в набор 22/X—1969 г. Подписано в печать 30/I—1970 г.  
Формат 84×108<sup>1</sup>/<sub>32</sub>. Объем 10 п. л. = 16,8 усл. л. Уч.-изд. л. 16,76.  
Заказ 5157 Тираж 25 000 экз. Цена 65 коп.  
Изд. № 4873 Тем. план 1970 г. п/№ 53 Бум. машиномелов.

---

Московская типография № 8 Главполиграфпрома  
Комитета по печати при Совете Министров СССР,  
Хохловский пер., 7

## ИЗДАТЕЛЬСТВО «ПИЩЕВАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ»

В 1970 г. выйдут в свет и поступят в продажу следующие книги:

БОГДАНОВА Г. И. и др. Производство цельномолочной и сметано-творожной продукции. 16,5 л., 15000 экз., 50 коп.

В книге рассмотрены состав, свойства и пищевая ценность молока, описана его первичная обработка, а также технология питьевого молока, кисломолочных продуктов, сливок, сметаны, творога, продуктов из пахты и сыворотки. Приведены технологические схемы и описано оборудование. Дано обоснование режимов производства.

Книга является учебным пособием для подготовки кадров массовых профессий молочной промышленности.

ЛИПАТОВ Н. Н. Сепарирование в молочной промышленности. 20 л., 5000 экз., 2 р. 15 к.

В книге рассмотрены конструкции молочных сепараторов и физико-химические факторы сепарирования. Изложены основные гидравлические закономерности сепарирования. Большое внимание уделено распределению жидкости и выделяемых фракций в барабанах сепараторов. Приведены основы расчета процесса сепарирования и очистки молока, а также технологические основы процесса сепарирования молока и некоторых молочных продуктов.

Книга предназначена для специалистов молочной промышленности.

БАЗЛОВ Б. И., ВАЛОВИЧ А. А. Внутризаводской транспорт в молочной промышленности. 20 л., 10000 экз., 1 р. 15 к.

В книге изложены основные положения по механизации внутризаводской транспортировки. Подробно рассматривается устройство внутризаводского транспорта и приводится методика его расчета.

Особое внимание уделяется пневматическому и аэрозольному транспорту на молочноконсервных заводах, вопросам механизации работ на сыродельных и маслодельных заводах и складах готовой продукции.

Книга предназначена для инженерно-технических работников молочной промышленности.

**ТАРАСОВ Ф. М. Гидродинамика и теплообмен в аппаратах молочной промышленности.** 8 л., 8000 экз., 80 коп.

В книге рассмотрены теория и практика теплообмена применительно к тепловой обработке молока в непрерывно движущемся потоке. Приведены новейшие теоретические и экспериментальные данные о конвективном теплообмене при вынужденном течении жидкости в различных формах каналов. Освещены результаты новых исследований поля скоростей и поля температур, а также полученные автором уравнения по конвективному обмену.

Даны наиболее выгодные расчетные параметры при проектировании современных поточных теплообменников.

Книга рассчитана на научных и инженерно-технических работников молочной промышленности и представляет интерес для специалистов пищевой и химической промышленности.

**ЛАЗАРОВИЧ Г. С., и др. Бухгалтерский учет на предприятиях мясной и молочной промышленности.** 25 л., 8000 экз., 95 коп.

В книге приведен порядок документального оформления и учета операций, осуществляемых на предприятиях мясной и молочной промышленности, составления калькуляций себестоимости основных видов вырабатываемой продукции.

Методические основы бухгалтерского учета, принципы оценки хозяйственных средств и калькулирования продукции, применение корреспонденции счетов, построение синтетического и аналитического учета изложены с учетом специфических особенностей мясной и молочной промышленности. Для пояснения отдельных положений учета и калькуляций себестоимости готовой продукции приведены примеры, в которых будут даны условные цифровые показатели. Изложен порядок ведения учетных регистров по журнально-ордерной форме счетоводства с иллюстрацией примеров.

Книга предназначена в качестве учебника для техникумов.

**Предварительные заказы (без денежных переводов) следует направлять местным книготоргам и книжным магазинам.**