

ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ МОЛОКА ПРИ ХРАНЕНИИ И ОБРАБОТКЕ

1. Изменение молока при охлаждении и замораживании.
2. Изменение молока при механических воздействиях.
3. Изменение молока при тепловой обработке.

- При транспортировании, предварительной обработке и хранении молоко подвергается воздействию ряда факторов, в результате чего могут произойти изменения его основных компонентов. Изменения касаются главным образом жира, белков, солей и ферментов молока.
- Стабильность эмульсии молочного жира в плазме может нарушиться при механической и тепловой обработке. Денатурацию белка могут вызвать замораживание, тепловая и механическая обработка молока.
- Солевое равновесие молока изменяется при нагревании и охлаждении молока. Некоторые ферменты могут активизироваться при механической обработке, почти все ферменты разрушаются при нагревании молока. Тепловая обработка вызывает также частичное разрушение витаминов.



Изменение молока при охлаждении и замораживании

- Охлаждение и замораживание применяют для увеличения продолжительности хранения сырого молока до переработки. Низкие температуры предотвращают развитие микрофлоры, но могут вызвать нежелательные изменения жировой и белковой фаз.



Охлаждение

- Сырое молоко охлаждают для увеличения продолжительности бактерицидной фазы. Температура 8-10°C является предельной для кратковременного хранения сырого молока (до 1 суток). Для более длительного хранения (до 2-5 суток) молоко охлаждают до 3-5°C.
- При охлаждении молока жир переходит из жидкого состояния в твердое, в результате повышается его вязкость и плотность. Вследствие кристаллизации высокоплавких глицеридов изменяются состав и свойства белковых оболочек жировых шариков.
- Механические воздействия (при транспортировке, очистке, перемешивании, перекачивании и т.п.) могут привести к повреждению оболочек и повышению степени дестабилизации жировой фазы. В таком молоке активнее происходят липолиз и окисление липидов.

Липолиз

- Может быть вызван активированием нативных липаз и накоплением липолитических ферментов психротрофными бактериями (при хранении пастеризованного молока). Различают два вида липолиза, вызываемого нативными липазами: спонтанный (самопроизвольный) и индуцированный (наведенный).
- *Спонтанный липолиз* происходит при охлаждении молока. В процессе охлаждения плазменная липаза самопроизвольно адсорбируется оболочками жировых шариков и вызывает гидролиз жира. Обусловлен индивидуальными особенностями животного, рационом кормления, периодом лактации и другими факторами.
- *Индукцированный липолиз* происходит при активировании липаз с одновременным разрушением оболочек жировых шариков в результате получения и обработки молока. Прогорканию молока способствуют нарушения правил доения, центробежная очистка, перекачивание, гомогенизация и длительное хранение

Длительное хранение



- При длительном низкотемпературном хранении молока уменьшается средний диаметр казеиновых мицелл, увеличивается содержание γ -казеина и протеозо-пептонной фракции. Молоко медленнее свертывается сычужным ферментом, увеличивается вязкость, прочность сгустка, снижается интенсивность синерезиса сычужных и кислотных сгустков.
- В процессе хранения в плазме молока повышается количество ионов кальция. Поэтому с увеличением продолжительности хранения термоустойчивость молока снижается. Для длительного хранения молоко перед стерилизацией следует пастеризовать и затем охладить до 4–6 °С.
- Хранение сырого молока при 4 °С не вызывает заметного снижения содержания витаминов. Исключение составляет витамин С – он разрушается на 18 % при хранении в течение 2 суток и на 67 % при хранении в течение 3 суток.

Замораживание

- Изменение состава и свойств молока под влиянием низких температур зависит от температуры и скорости замораживания.
- Молоко замерзает при температуре ниже минус 0,54 °С. В интервале от минус 0,54 до минус 3,5 °С в лед превращается основная часть (80— 85 %) воды, процесс льдообразования практически заканчивается при температуре минус 30 °С.
- Замораживание молока при любых температурах происходит неравномерно. Вначале замерзает слой чистой воды на границе раздела фаз (на стенках, вверху и на дне сосуда), а в оставшейся жидкой части концентрируются компоненты молока, в том числе электролиты (соли кальция и др.), которые могут вызвать нежелательные изменения белков и жира.

Медленное замораживание

- При медленном замораживании незамерзшими остаются вся связанная вода (3–3,5 %) и часть свободной влаги молока. В этой части воды повышается концентрация белков, солей и молочного сахара. В концентрированном растворе увеличивается вероятность столкновения и укрупнения частиц казеина. Концентрация электролитов в незамерзшей части молока может достичь такого предела, при котором они начинают снижать заряд казеиновых мицелл, вызывая их агрегацию.
- При льдообразовании из коллоидных частиц белка может удаляться гидратационная вода, т. е. происходит обезвоживание и денатурация белковых молекул с потерей их стабильности. Этому способствуют также понижение рН молока и кристаллизация лактозы.
- Таким образом, в медленно замороженном молоке происходят физико-химические изменения белков, приводящие к частичной или полной их коагуляции. Оттаявшее после замораживания молоко быстрее свертывается сычужным ферментом по сравнению с обычным.

Быстрое замораживание

- При быстром замораживании молока при температуре ниже минус $22\text{ }^{\circ}\text{C}$ остается незамерзшей около 3–4 % воды, т. е. почти вся свободная влага переходит в лед, а в жидком состоянии находится лишь связанная влага, которая не обладает свойством растворять соли, поэтому денатурационных изменений белков не происходит.
- При высоких температурах замораживания ($-5\dots-10\text{ }^{\circ}\text{C}$) может разрушаться жировая эмульсия. В процессе охлаждения жировые шарики отвердевают (форма их становится угловатой), свойства оболочечного вещества изменяются под влиянием незамороженной части плазмы. В результате этих изменений нарушается целостность оболочек жировых шариков, т. е. происходит частичная дестабилизация жировой фазы с выделением свободного жира.
- Быстрое замораживание молока при низких температурах (ниже минус $22\text{ }^{\circ}\text{C}$) предотвращает нарушение жировой эмульсии. Предварительно проведенная гомогенизация молока повышает стабильность жировой фазы.

2 Изменения молока при механических воздействиях

- Механические воздействия при транспортировании, центробежной очистке молока, сепарировании, перекачивании, перемешивании и гомогенизации в основном сопровождаются изменением степени дисперсности жира: дробление крупных жировых шариков или, наоборот, их агрегирование и даже слияние.
- Механическая обработка может вызвать образование пены, снижающей устойчивость жировой дисперсии молока и коллоидных частиц белков.



© MBPHOTO | photo: V.LUZHNYY | edit+compose+retouch: A.IVANOV

Центробежная очистка



- Очистка молока не вызывает существенных изменений его составных частей. Общие потери азотистых веществ не превышают 2,5 %, потери жира и изменение размера жировых шариков незначительны. Титруемая кислотность молока уменьшается на 0,5–4 °Т.
- Кислотность молока в результате бактофугирования понижается на 1–2 °Т, а при совмещении бактофугирования с тепловой обработкой – на 3–4 °Т.
- При 8–10 °С может вызвать частичное подсыивание жира и снижение жирности молока на 0,1–0,2 %.

Сепарирование

- Предварительная обработка молока (перекачивание, перемешивание, пастеризация и т. д.) отрицательно влияет на степень обезжиривания, так как при обработке могут происходить дробление жировых шариков и частичное подсыживание жира.
- Длительное хранение молока (при низких температурах) перед сепарированием приводит к повышению кислотности, вязкости и плотности молока и тем самым снижает степень его обезжиривания.
- Степень обезжиривания зависит от температуры молока. Оптимальной температурой сепарирования принято считать 35–45 °С, более высокие температуры применяют только при получении высокожирных сливок.
- Менее интенсивное дробление жировых шариков наблюдается при сепарировании холодного молока (1–5 °С). Однако сепарирование при низких температурах приводит к снижению производительности сепаратора, так как вязкость молока повышается.

Перекачивание и перемешивание

- При перекачивании молока и сливок насосами уменьшаете количество мелких жировых шариков (диаметром до 2 мкм) происходит диспергирование крупных (диаметром 4–6 мкм выше) шариков с увеличением числа средних (диаметром 2–4 мкм).
- Происходит частичная дестабилизация жира (при работе некоторых насосов молочный жир сбивается в комочки).
- Центробежные насосы оказывают большее разрушающее действие по сравнению с ротационными.



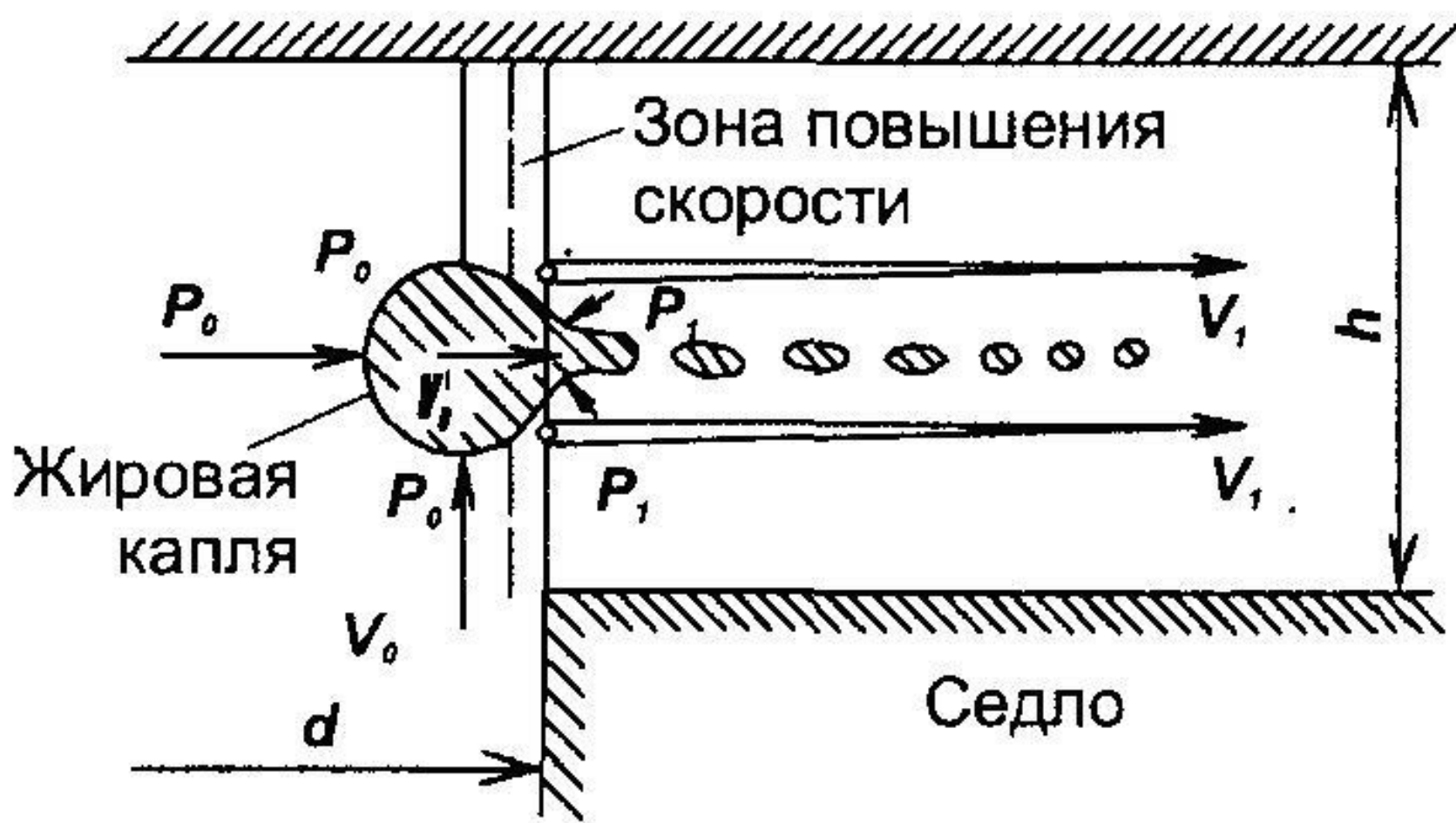
Мембранные методы обработки

- К мембранным методам обработки — разделения смесей с помощью специальных полупроницаемых мембран, имеющих поры размером менее 0,5 мкм, относится ультрафильтрация (УФ).
- В процессе ультрафильтрации на мембране задерживаются только высокомолекулярные вещества (жировые шарики, казеин, сывороточные белки, коллоидный фосфат кальция, связанные с белками витамины, металлы), а вода и низкомолекулярные соединения (лактоза, растворимые соли и др.) проходят через поры мембраны в фильтрат.
- Продолжительность сычужной свертываемости УФ-концентрата несколько выше продолжительности свертывания неконцентрированного молока. Образующиеся сычужные сгустки хуже отделяют сыворотку.

Гомогенизация

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

Клапан





- В процессе гомогенизации резко возрастает общая поверхность жировых шариков, происходит перераспределение оболочечного вещества (оболочки шариков гомогенизированного молока отличаются по составу от оболочек шариков негомогенизированного молока).
- Фосфолипидов и оболочечных белков, имеющих в молоке, недостаточно для того, чтобы покрыть увеличивающуюся поверхность жировых шариков. Поэтому дефицит оболочечного вещества компенсируется (полностью или частично) за счет адсорбирования белков плазмы (казеина и сывороточных белков). Это приводит к стабилизации жировой эмульсии.

Гомогенизированные сливки

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

- Диаметр казеиновых мицелл уменьшается, часть их распадается на фрагменты и субмицеллы, которые адсорбируются поверхностью жировых шариков.
- Изменяется солевой баланс молока: в плазме увеличивается количество кальция в ионно-молекулярном состоянии, часть же коллоидных фосфатов и цитратов кальция адсорбируется поверхностью жировых шариков.
- В результате гомогенизации изменяются физико-химические и технологические свойства молока. С повышением давления гомогенизации увеличивается вязкость молока, понижаются поверхностное натяжение и пенообразование.
- После гомогенизации снижается термоустойчивость молочных эмульсий, особенно эмульсий с высоким содержанием жира. Скорость сычужного свертывания гомогенизированного молока повышается, увеличивается прочность полученных сгустков и замедляется их синерезис.

3 Изменение составных частей молока при тепловой обработке

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



Изменения белков

- Наиболее глубоким изменениям при нагревании молока подвергаются сывороточные белки. Сначала происходит их денатурация, которая сопровождается разворачиванием полипептидных цепей. При этом освобождаются ранее «скрытые» группы – сульфгидрильные, гидроксильные и др.
- Затем денатурированные белки при взаимодействии SH-групп образуют дисульфидные связи (—S—S—), с помощью которых агрегируют при частичной или полной потере растворимости и уменьшении гидратации. В первую очередь агрегирует денатурированный β -лактоглобулин.
- Агрегированные частицы сывороточных белков молока имеют небольшие размеры и сильно гидратированы, они остаются в растворе, и лишь небольшая их часть в виде хлопьев оседает на поверхности нагревательных аппаратов.



- Денатурация сывороточных белков начинается при сравнительно низких температурах нагревания молока (62 °С). Степень денатурации белков (с потерей их растворимости) зависит от температуры и продолжительности ее воздействия на молоко.
- Из сывороточных белков наиболее чувствительны к нагреванию иммуноглобулины, сывороточный альбумин и β -лактоглобулин.
- α -Лактальбумин – термостабильный белок. Он полностью теряет растворимость при нагревании молока до 96 °С и выдерживании при этой температуре в течение 30 мин. Высокая термоустойчивость α -лактальбумина объясняется его способностью к *ренатурации*.

Казеин

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

Изменение сычужной свертываемости

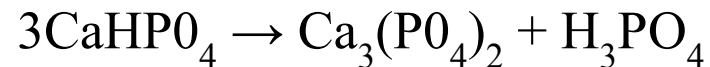
- Изменение состава и структуры казеиновых мицелл влияет на скорость получения сычужного сгустка. Продолжительность свертывания молока сычужным ферментом после тепловой обработки (при 85 °С и выше) увеличивается в несколько раз по сравнению с продолжительностью свертывания сырого молока (стерилизованное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

Влияние на структурно-механические свойства

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

Соли

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



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

Молочный сахар

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

- Дальнейший нагрев сопровождается переходом лактозамина в лактулозамин. Затем после отщепления от него амина образуются различные альдегиды (ацетальдегид, фурфурол, оксиметилфурфурол и др.). Эти вещества непосредственно влияют на вкус и запах продуктов, а также могут вступать в дальнейшую реакцию с аминами, образуя коричневые меланоидины.
- В реакцию с лактозой вовлекается главным образом незаменимая аминокислота лизин. Образовавшиеся комплексы трудно расщепляются пищеварительными ферментами, т. е. необходимый лизин «блокируется» и плохо усваивается организмом (таким образом уменьшается количество доступного лизина и снижается биологическая ценность продукта).
- Стерилизация молока также вызывает распад лактозы с образованием углекислого газа и кислот — муравьиной, молочной, уксусной и др. При этом кислотность молока увеличивается на 2-3 °Т.

Молочный жир

- Молочный жир – наиболее устойчивый к тепловому воздействию компонент молока. При пастеризации глицериды молочного жира химически почти не изменяются. В результате стерилизации лишь незначительно изменяется жирнокислотный состав глицеридов – на 2–3 % снижается содержание ненасыщенных жирных кислот. При длительном хранении стерилизованного молока в комнатных условиях могут происходить гидролиз и окисление липидов молока.
- При тепловой обработке молока изменениям подвергаются оболочки жировых шариков. Даже при низких температурах (63 °С) происходит переход белков и фосфолипидов с поверхности жировых шариков в плазму молока. При пастеризации нарушенные оболочки жировых шариков восстанавливаются за счет казеина и сывороточных белков. Поэтому степень дестабилизации жира весьма незначительна. Однако жировые шарики теряют способность агглютинироваться (склеиваться) и отстой сливок замедляется.
- При стерилизации молока происходят денатурация оболочечных белков и разрушение части оболочек жировых шариков, в результате чего некоторые жировые шарики сливаются и наблюдается вытапливание жира. Для повышения устойчивости жировой эмульсии стерилизованного молока в технологическую схему производства обычно включают процесс гомогенизации.

Витамины и ферменты

- Тепловая обработка молока вызывает в той или иной степени уменьшение содержания витаминов, причем потери жирорастворимых витаминов меньше потерь водорастворимых.
- Потери витаминов зависят от температуры нагревания и продолжительности выдержки. Наибольшие потери происходят при стерилизации молока в автоклавах. УВТ-стерилизация способствует большему сохранению витаминного состава молока.
- При хранении пастеризованного и стерилизованного молока наблюдается дальнейшее уменьшение содержания витаминов. Наиболее устойчив при хранении витамин В₂, менее устойчивы С, В₁, А, В₁₂. Особенно большим изменениям подвержен витамин С. Он быстро разрушается при хранении пастеризованного охлажденного молока. Так, потери его на вторые сутки хранения составляют 45 %, на третьи – 75 %.

- При тепловой обработке инактивируются ферменты. Наиболее чувствительны к нагреванию амилаза, щелочная фосфатаза, каталаза и редуктазы. Так, амилаза и щелочная фосфатаза разрушаются полностью при длительной пастеризации (63 °С в течение 30 мин). Сравнительно устойчивы к нагреванию кислая фосфатаза, ксантиноксидаза, бактериальные липазы и пероксидаза. Они теряют свою активность при нагревании молока до температуры выше 80–85 °С.
- При нарушении режимов пастеризации молока и сливок возможны случаи неполной инактивации термостабильных ферментов. Наибольшую опасность представляет липаза, так как этот фермент вызывает прогоркание молочных продуктов. Некоторые ферменты (фосфатаза, пероксидаза и др.) обладают свойством реактивации в процессе хранения молока и молочных продуктов. Это явление наблюдается главным образом после кратковременной высокотемпературной обработки сырья (90 °С и выше).