

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
МИКОЛАЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ АГРАРНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Факультет технології виробництва і переробки продукції тваринництва,  
стандартизації та біотехнології

Кафедра технології переробки, стандартизації і сертифікації продукції  
тваринництва

# БІОХІМІЯ МОЛОКА І МОЛОЧНИХ ПРОДУКТІВ

Курс лекцій  
для здобувачів вищої освіти  
ступеня «магістр» спеціальності 204 «ТВППТ»  
денної форми навчання

МИКОЛАЇВ

2017

УДК 577.1 : 637.1/3  
К77

**Автор:** О. С. Крамаренко

Рекомендовано до друку рішенням науково-методичної комісії факультету технології виробництва і переробки продукції тваринництва, стандартизації та біотехнології Миколаївського національного аграрного університету від університету від «27» квітня 2017 р., протокол № 8.

**Рецензенти:**

- І. М. Рожков - д-р біол. наук, професор кафедри біологічних основ фізичного виховання та спорту, Миколаївський національний університет ім. В. О. Сухомлинського;
- С. С. Крамаренко - д-р біол. наук, професор кафедри генетики, годівлі тварин та біотехнології, Миколаївський національний аграрний університет.

**Крамаренко О. С.**

К77 **Біохімія молока і молочних продуктів** : курс лекцій / О.С. Крамаренко. – Миколаїв: МНАУ, 2017. – 96 с.

У курсі лекцій наведено хімічний склад молока, фізичні та хімічні властивості складових частин молока, зміна властивостей молока під впливом різних факторів, а також біохімічні та фізико-хімічних процеси, які відбуваються в молоці під час технологічної обробки і на окремих стадіях технологічних процесів при виробництві різних молочних продуктів.

Використання курсу лекцій «Біохімія молока та молочних продуктів» дасть змогу здобувачам вищої освіти вивчити технологічні процеси виробництва молочних продуктів, що дасть змогу фахівцям здійснювати випуск високоякісної продукції та комплексно використовувати складові частини молока.

Курс лекцій розрахований на здобувачів вищої освіти ступеня «магістр» спеціальності 204 «ТВППТ» денної форми навчання

**УДК 577.1 : 637.1/3**

© Миколаївський національний аграрний університет, 2017  
© Крамаренко О. С., 2017

## З М І С Т

Лекція №1.....	4
Лекція №2.....	36
Лекція №3.....	51
Лекція №4.....	56
Лекція №5.....	63
Лекція №6.....	69
Лекція №7.....	75
Лекція №8.....	85
Список використаної та рекомендованої літератури.....	93

## Лекція № 1

**Тема:** Хімічний склад молока

### План лекції

1. Загальне поняття про молоко;
2. Вода молока;
3. Загальне поняття про суху речовину молока та методи її визначення;
4. Молочний жир;
5. Білки молока;
6. Молочний цукор;
7. Мінеральні речовини молока;
8. Ферменти молока;
9. Вітаміни молока;
10. Гормони, імунні тіла, пігменти та гази.

### 1. Загальне поняття про молоко.

Молоко – це біологічна рідина, яка виробляється молочною залозою самок ссавців. Воно є повноцінною і незамінною їжею для новонароджених тварин, а також необхідне для харчування людини будь-якого віку, оскільки містить усі необхідні для життєдіяльності організму речовини.

Коров'яче молоко має білий з жовтуватим відтінком колір, своєрідний, злегка солодкуватий смак і слабкий приємний запах. Молоко містить воду і сухі речовини (сухий залишок). Сухий залишок молока складається з жиру, білків, молочного цукру, мінеральних солей та інших речовин, які знаходяться в незначній кількості, проте мають важливу харчову цінність (вітаміни, ферменти, імунні тіла тощо). Сухі речовини молока утворюють з водою складну полідисперсну систему.

Дисперсну систему класифікують за середнім розміром часточок дисперсної фази. Найбільшу ступінь дисперсності мають молекулярні та іонодисперсні розчини. Розрізняють моно- і полідисперсні системи. Монодисперсні системи складаються з часточок приблизно однакового розміру; полідисперсними називають дисперсні системи, які складаються з часточок різного ступеня дисперсності. У молоці, як полідисперсній системі, окремі компоненти сухих речовин знаходяться в різному стані. Так, молочний цукор і значна частина мінеральних солей розчинені у водній частині молока у вигляді дрібненьких часточок розміром 1-0,5 мкм і менше та утворюють молекулярні й іонодисперсні розчини. Ці часточки не відокремлюються після фільтрування, відстоювання чи центрифугування. Білки знаходяться в колоїдному стані і мають часточки розміром 5-100 мкм. Крім того, білки в розчині набухають. Завдяки малій величині колоїдні часточки після набухання рівномірно розподіляються в

розчиннику, в спокійному стані молока не відстоюються і не відокремлюються простим центрифугуванням та фільтруванням, їх можна відокремити лише за допомогою ультрацентрифуги.

Жир розподілений у молоці у вигляді жирових кульок розміром 1-20 мкм і утворює емульсію (окремі жирові кульки в теплом молоці) або суспензію (жирові кульки в твердому стані в охолодженому молоці). Жирові кульки досить легко відокремлюються під час відстоювання або центрифугування у вигляді вершків. Отже, молоко – це складна суміш хімічних речовин, розподілених у водній частині, які мають різну ступінь дисперсності. Подібне визначення компонентів молока певною мірою умовне, тільки в присутності всіх компонентів у молоці створюються умови для утворення відносно стійкої колоїдної системи. Наприклад, при відсутності білка в молоці жир і вода можуть легко розділитися на дві фази, а при відсутності деяких мінеральних солей білок може випадати в осад.

## **2. Вода молока**

Усі фізіологічні процеси в організмі – травлення, дихання, обмін речовин, окисно-відновні реакції, різні виділення та інші відбуваються за участю води, тобто вона виконує основну транспортну роль, як для переносу поживних речовин, пластичного матеріалу, так і виводу продуктів розпаду. Для нормального перебігу життєвих процесів в організмі ссавців і людини, які в перший період після народження вживають переважно молоко, вміст води в ньому має велике значення.

Стабільна колоїдна система молока дає змогу пастеризувати його, стерилізувати і розливати в тару. При переробці молока на молочні консерви, кислотний сир вода після необхідних технологічних операцій стає баластом і її видаляють з продукту. У молоці розрізняють вільну, зв'язану, кристалізаційну воду та воду набухання. Крім кристалізаційної, всі види води мають важливе значення для молочної промисловості. Більша частина води в молоці (96-97 %) знаходиться у вільному стані.

Вільна вода в технології молока має першочергове значення, оскільки багато фізико-хімічних і мікробіологічних процесів зв'язані з її наявністю. Вона є розчинником органічних і неорганічних сполук молока (лактози, мінеральних елементів, кислот, ароматичних речовин і ін.). Як розчинник вільна вода приймає участь у всіх біохімічних процесах, при виробництві молочних продуктів. Її легко можна видалити. Так, при нагріванні до 100 °С і вище вона переходить у пароподібний стан. На цьому ґрунтується консервування молока та молочних продуктів після їх висушування. Вологу можна видаляти і шляхом заморожування, тобто вітрифікація об'єкту.

У невеликій кількості (2-3,5 %) в молоці міститься зв'язана, або адсорбційна вода. Ця вода недоступна для мікроорганізмів, тому її вміст у

сухих продуктах не створює умов для їх розвитку. Зв'язують воду більшість білкових речовин, фосфатиди і полісахариди. Д. Ллойд пояснює здатність цих речовин зв'язувати воду наявністю в них гідрофільних груп – амінних, амідних, карбоксильних, гідроксильних. На практиці, для видалення вільної води, або переведення її в зв'язану додають вологозв'язуючі компоненти (цукор, солі, багатоатомні спирти і ін.).

Згідно класифікації П.А. Ребіндера зв'язана вода ділиться на три групи: вода хімічного, фізико-хімічного і механічного зв'язку. Форми зв'язку відрізняються природою і величиною енергії (міцності) зв'язку.

Найбільш міцним зв'язком є хімічний зв'язок води в хімічних сполуках і кристалогідратах, який важко порушується при нагріванні. Із кристалогідратів молочного цукру її можна видалити при нагріванні гідратної форми цукру до температури 125 – 130 °С.

Фізико-хімічний зв'язок води характеризується середньою міцністю, вона утворюється внаслідок протягування диполів води полярними групами молекул білків (фосфоліпідів, олігосахаридів і ін.). При адсорбуванні води диполі розміщуються декількома шарами навколо гідрофільних центрів молекул білку, утворюючи так звану гідратну (водну) оболонку. Від інтенсивності і міцності гідратної оболонки залежить стабільність міцел казеїну.

Перший (мономолекулярний) шар оболонки є орієнтовані нерухомі молекули води, зв'язаний з білком найбільш міцно, наступний (дифузний) шар – з меншою енергією зв'язку.

Воду першого шару називають зв'язаною водою, або вологою мономолекулярної адсорбції; воду інших шарів – водою полі молекулярної адсорбції, властивості якої ближче до властивостей вільної води. По кількості вологи мономолекулярної адсорбції за звичай судять про гідрофільність білків (або інших компонентів) харчових продуктів. Але як точно визначення її неможливе, під «гідрофільністю білків» частіше розуміють їх здатність зв'язувати всю воду, тобто вологу моно- і полімолекулярної адсорбції.

Зв'язана вода за своїми властивостями значно відрізняється від вільної води. Вона не замерзає при низьких температурах (- 400 °С), не розчиняє електроліти, густина її в двоє перевищує цей показник вільної води, не видалається із продукту при висушуванні, недоступна для мікроорганізмів і ін. В молочних продуктах практично вся вода зв'язана з іншими компонентами і відрізняється лише формою зв'язку. В капілярно-пористих продуктах (сухе молоко, сир, казеїн) волога заповнює макро- і мікрокапіляри, а також утримується поверхнею продукту (волога змочування). Така волога дуже слабо зв'язана з продуктом і легко видалається при заморожуванні або нагріванні.

Кристалізаційна вода ( $C_{12}H_{22}O_{11} \times H_2O$ ) – особлива форма зв'язаної води, причому в компонентах молока майже не зустрічається, за винятком молочного цукру, який кристалізується з однією молекулою води.

Вода набухання – знаходиться в ліофільних колоїдах, від навантаження якої залежить консистенція багатьох продуктів – кислого сиру, кисломолочних продуктів, морозива тощо.

### **3. Загальне поняття про суху речовину молока та методи її визначення**

Під терміном «суха речовина» розуміють загальну масу речовин, одержаних після висушування молока, незалежно від того, в якому стані вони в ньому перебувають. У середньому в коров'ячому молоці міститься 12,5 % сухої речовини, проте її кількість залежить від віку тварин, рівня годівлі та інших факторів і становить 10-16,5 %.

У молоці найбільших змін від різних факторів зазнає вміст жиру. Вміст інших компонентів молока (білків, молочного цукру, мінеральних солей) відносно постійний. Тому якість молока часто характеризують ще за однією ознакою – сухим знежиреним молочним залишком (СЗМЗ). У середньому СЗМЗ становить 8,7 % і коливається в межах 8,5-10,5. Цей показник визначають як аналітичним методом, так і за допомогою формули. Оскільки аналітичний метод на виробництві використовувати із за його тривалості недоцільно, то користуються розрахунковим методом, який базується на двох способах:

а) із загальної кількості сухої речовини віднімають вміст жиру;

$$СЗМЗ = С - Ж.$$

б) Суху речовину молока розраховують за стандартною формулою:

$$С = (4,9 Ж + а) : 4 + 0,5$$

$С = (1,31Ж) + (26,5*а) : 100$  П; (формула проф. М.І.Книги, для молока корів України).

$$СЗМЗ = Ж : 5 + а : 4 + 0,76; СЗМЗ = С - Ж.$$

де С – суха речовина молока, %; Ж – вміст жиру, %; а – густина молока в градусах ареометра, °А.

Встановлено, що між густиною молока, вмістом у ньому жиру і сухою речовиною існує зв'язок, на основі якого Флейшман наприкінці минулого століття вивів математичну формулу (для Німеччини). Останнім часом було виведено аналогічні формули для окремих зон.

Показники сухої речовини і сухого знежиреного молочного залишку зумовлюють харчову цінність молока, витрати його при виробництві молочних продуктів – сиру, масла, консервів. Тому в зоотехнічній практиці продуктивність окремих тварин, стад і порід великої рогатої худоби оцінюють не тільки за величиною надою і жирністю молока, а й за вмістом у ньому сухої речовини.

#### 4. Молочний жир

Порівняно з іншими компонентами їжі жири мають найбільшу енергетичну цінність, забезпечують організм людини жиророзчинними вітамінами, фосфатидами, поліненасиченими жирними кислотами, які беруть участь в обмінних процесах. Вміст жиру в молоці коливається від 2,8 до 5%.

Харчові речовини в травному каналі корів піддаються складним змінам. У результаті бродіння в рубці та інших відділах передшлунків утворюється значна кількість летких жирних кислот (оцтової, масляної, пропіонової), які є «попередниками» молочного жиру. Оцтова кислота – постійне джерело жиру молока. Чим більше нагромаджується цієї кислоти в рубці, тим вищий вміст жиру в молоці, і навпаки, якщо при бродінні більше синтезується пропіонової кислоти, а частка оцтової зменшується, то вміст жиру в молоці знижується і збільшується кількість білків.

«Попередники» молочного жиру всмоктуються спочатку в лімфу, а потім у кров, яка переносить їх до молочної залози, де в секреторних клітинах альвеол відбувається синтез жиру. Джерелом утворення жиру молока може бути нейтральний жир крові, який виробляється з жиру корму та жиру, який утворюється в печінці. У молоці з-під корови або в нагрітому молоці жир рідкий (у вигляді крапель) і утворює з водною частиною (плазмою) емульсію, у холодному – жир твердий (у вигляді кульок) і знаходиться у вигляді суспензії. При охолодженні молока з-під корови або нагрітого, коли частина гліцеридів кристалізується (переходить у твердий стан), а частина залишається в рідкому стані, виявляються одночасно дві фази – емульсія і суспензія. Спочатку кристалізуються легкоплавкі гліцериди, після ( $<14\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) – більш тугоплавкі, а потім ( $<10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) більша частина гліцеридів переходить у твердий стан. Оскільки жир не розчиняється в плазмі молока, то часточки його при переході з рідкого стану в твердий намагаються зайняти найменший об'єм і набувають форми кульок.

Середній діаметр жирових кульок 3-4 мкм (коливання від 0,1 до 10, інколи до 20 мкм). Величина їх має велике технологічне значення у виробництві масла. Чим крупніші жирові кульки, тим краще вони відділяються при сепаруванні і тим менший відхід жиру у відвійки, краще збиваються вершки, а вміст жиру в сколотинах знижується. В 1 мл коров'ячого молока кількість жирових кульок коливається від 1 до 12 млрд (в середньому 3 – 5 млрд). Кількість їх значно змінюється протягом лактації. Так, на початку лактації в молоці менше жирових кульок, вони крупніші, ніж наприкінці. У молоці жирномолочних корів більше крупних жирових кульок, але дрібні кульки містять більше високомолекулярних жирних кислот. Жирові кульки молока можна побачити під мікроскопом при збільшенні у 300 – 700 разів (рис. 1.2.). У спокійному стані жирові кульки спливають на поверхню молока й утворюють шар вершків. В



емульсії жирові кульки намагаються злитися, однак цьому великою мірою перешкоджають білкові оболонки, що покривають жирові кульки. Про наявність оболонок навколо жирових кульок свідчить те, що сірчаний ефір, який добре розчиняє жир, не відділяє його з молока, і тільки після руйнування оболонок кислотою або лугом ефір розчиняє жир.

Молочний жир – це суміш гліцеридів (складних ефірів. гліцерину і жирних кислот). Гліцерин з кислотами утворює три складних ефіри залежно від того, скільки гідроксильних груп (одна, дві або три) реагує з кислотами. Якщо з кислотами реагує одна гідроксильна група, то утворюється моногліцерид, дві-дигліцерид, три – тригліцерид:

Якщо всі гідроксильні групи гліцерину взаємодіють з молекулами однієї і тієї ж самої кислоти, то одержують однокислотний (гомогенний) тригліцерид, якщо з двома або трьома різними кислотами, то гетерогенні, або змішані, тригліцериди.

Чистий молочний жир – це переважно суміш гетерогенних тригліцеридів. Молочний жир відрізняється від жирів тваринного і рослинного походження за вмістом у ньому 147-150 різних жирних кислот, тоді як в інших жирах їх тільки 5-7. Більшість жирних кислот ненасичені і вони легко засвоюються організмом. Насамперед це стосується таких низькомолекулярних кислот, як масляна, капронова, каприлова і капринова. Перші три з них мають високу біологічну цінність, вміст їх становить 7-8 %, тоді як в інших жирах виявляють тільки їх сліди. У молочному жиру є деякі поліненасичені жирні кислоти – лінолева, ліноленова, арахідонова. Вважають, що ці кислоти є акцепторами кисню в регулюванні окисно-відновних процесів у клітині.

Виникнення захворювань, пов'язаних з порушенням водного, вуглеводного і жирового обміну, багато дослідників пояснюють систематичною нестачею цих кислот в організмі. Крім того, арахідонова кислота, що міститься в молочному жирі, виконує проти-склеротичну роль. Її немає в жирах рослинного походження, в малих кількостях міститься в інших тваринних жирах.

Властивість молочного жиру мати підвищену кількість летких кислот використовують для виявлення сторонніх домішок жиру, тому що навіть незначна домішка інших жирів у складі коров'ячого масла змінює число летких розчинних у воді жирних кислот. Фізичні властивості насичених жирних кислот залежать від їх молекулярної маси. Із збільшенням молекулярної маси температура плавлення і кипіння їх збільшується, а густина і розчинність зменшуються. Насичені жирні кислоти з великою молекулярною масою, наприклад лауринова, міристинова, пальмітинова, стеаринова, характеризуються високою точкою плавлення, застигання, майже не розчиняються у воді і надають маслу твердої консистенції. При надмірній кількості цих кислот у маслі воно кришиться і має невиражений смак.

Вміст окремих жирних кислот зазнає різких коливань. Склад молочного жиру особливо залежить від виду, породи, стадії лактації тварин, раціону та пори року. Так, при згодовуванні коровам лляної макухи кількість масляної кислоти в молоці зменшується, а олеїнової, навпаки, різко збільшується, внаслідок чого знижується температура плавлення жиру. Рівень племінної роботи і зона розведення значно впливають на жирномолочність корів однієї і тієї самої породи.

Оболонки жирових кульок. Наявність оболонок було доведено після одержання з промитих різними способами жирових кульок білкової речовини. Ще в 1933 р. Л. Пальмер встановив, що оболонка жирових кульок – це лецитиново-білковий комплекс. Завдяки великій активності поверхні порівняно з іншими речовинами плазми молока ліпопротеїни (жиробілки) покривають жирові кульки, причому білкова поверхня повернута у бік плазми молока, а фосфоліпідна – до жиру. Цей протеїново-фосфоліпідний комплекс, або ліпопротеїн, є специфічним емульгатором, який стабілізує жирові емульсії в молоці, вершках, сметані та інших молочних продуктах. Наприклад, дві рідини, які не змішуються між собою, – масло і воду, струшувати разом, то вони утворюють рідину, що нагадує молоко. У такій емульсії маленькі кульки масла протягом деякого часу знаходяться у вигляді суспензії, а згодом рідини знову розділяються. Такі суміші називаються нестійкими емульсіями.

Прикладом постійних емульсій є молоко і вершки. Якщо до емульсії додати колоїд певного типу, то він утворить оболонку навколо кульок жиру або масла і перешкоджатиме їх з'єднанню, стабілізуючи таким чином емульсію. Колоїди, які виконують таку дію, називаються емульгаторами. Тому молоко є емульсією масла у воді з добавкою казеїну як емульгатора. Наприклад, майонез – це емульсія масла, оцту, в якій емульгатором є колоїд жовтка яйця.

Відомо, що в оболонці жиру концентруються деякі речовини, які не омилуються, – вітамін А, каротиноїди і холестерин. На зовнішній поверхні білкової оболонки адсорбовані альбуміни, глобуліни і казеїн. Цим можна пояснити більший вміст білка у вершках порівняно з молоком. Завдяки наявності оболонок жирові кульки не зливаються в окремі краплі жиру.

Чисельні аналітичні дослідження показали, що оболонка жирових шариків складається із ліпідів і білків. Ці компоненти певним чином орієнтовані на стабілізацію жирової емульсії молока. Не дивлячись на те, що склад і фізико-хімічні властивості оболонок вивчені достатньо, організація компонентів в оболонці точно не встановлена. Існує декілька моделей структурної організації оболонок. Останнім часом все частіше проводиться аналогія між складом і структурою оболонок жирових кульок і біологічних мембран (плазматичної, ендоплазматичного ретикулума, мітохондрій секреторних клітин молочної залози, мембран еритроцитів і ін.).

Біологічні мембрани складаються в основному із білків і ліпідів у співвідношенні 1 : 1; 1 : 4. Більшість мембран мають товщину 6 – 10 нм і трьох шаровий склад із них 2,5 – 3,5 нм в 2-х шарах належить білкам і такої ж товщини шар по середині належить ліпідам.

Ліпіди в мембранах представлені в основному фосфоліпідами (40 – 90%). Будова мембрани показана на рис.1.1.



Внутрішня частина мембрани

Рис. 1.1. Структура плазматичної мембрани.

1 – подвійний шар фосфоліпідів; 2 – глобула; 3 – глобула білку заглиблена в фосфоліпідний шар; 4 – глобула білку пронизує мембрану.

Основні мембранні білки за звичай нерозчинні, але їх можна стабілізувати в воді за допомогою детергентів. Молекули білків і ліпідів, що входять до складу біологічних мембран, здатні переміщуватися відносно одна до іншої, тобто мембрани знаходяться в стані безперервної організації.

Білкові компоненти оболонки по розчинності в воді (розчинених сольових розчинах) діляться на дві фракції. Одна – структурні білки погано розчинні у воді, містить до 14 % азоту, по амінокислотному складу відрізняється від білків молока (містить менше лізину, валіну, лейцину, глютамінової і аспаргінової кислот і більше аргініну).

До ферментів жирових кульок відносяться ксантин-оксидаза, лужна і кислотна фосфатази, холін естераза, нуклеотидаза, АТФаза. Більша частина їх ідентична ферментам клітинних мембран.

В оболонці жирових кульок крім ліпідів і білків виявлені мінеральні елементи. Установлено, що з оболонкою зв'язано від 5 до 25% нативної міді молока, і 28 – 59% нативного заліза. Зокрема в 1 г оболонки складає від 5 до 25 мкг, заліза – 70 – 150 мкг. Поки залишається не вивченим питання, як підтримується структура оболонки жирових кульок (рисунок 1.2.).

Вважають, що між структурними компонентами оболонки існують гідрофобні і електростатичні взаємодії, а ковалентні зв'язки особливої ролі не грають.

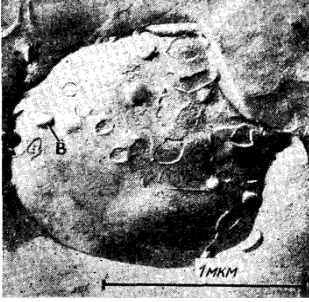


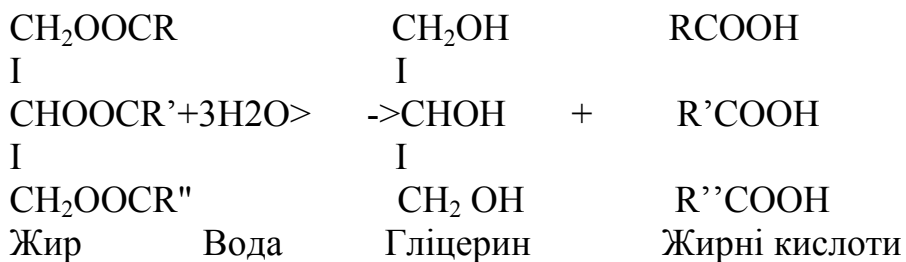
Рис. 1.2. Структура оболонки кульки жиру:

а – модель будови оболонки (по Г. І. Клебанову и П. Ф. Дьяченко); б – оболонка під електронним мікроскопом (по Е. Кноопу); В – ліпопротеїдна частинка.

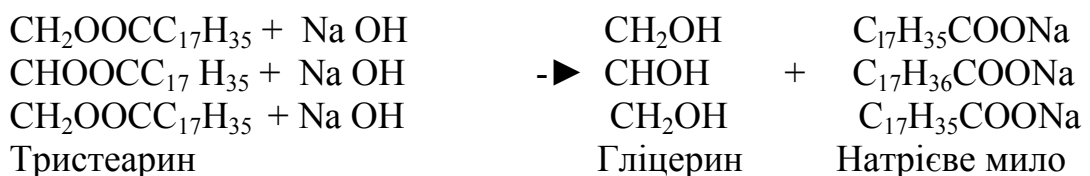
Склад і структура оболонок кульок жиру після охолодження, зберігання і обробки молока відрізняються від складу і структури нативних оболонок. Зокрема, в процесі охолодження, і зберіганні сирого молока на внутрішній мембрані адсорбуються імуноглобуліни і ліпаза (на відміну від плазменної ліпази її називають мембранною), при механічній і тепловій обробці – також казеїн і денатурований 3-лактоглобулін. Великих змін набувають оболонки в процесі гомогенізації (розглядатиметься нижче).

Молочний жир як складний ефір – сполука нестійка. Склад його змінюється під дією високої температури, світла, ферментів (ліпаз), кислот, лугів. Зміна складу жиру закінчується його омиленням (розщепленням на гліцерин і жирні кислоти), осалюванням (окисленням ненасичених жирних кислот), згіркненням (окисленням, відновленням тощо).

Гідроліз у жирах відбувається під час дії ліпаз на тригліцериди при підвищеній температурі з виділенням вільних жирних кислот. Він може також здійснюватися під дією ферментів, лугів тощо:



Омилення, або лужний гідроліз, відбувається внаслідок дії на жир водних розчинів лугів. Реакцію омилення лугом можна записати так:



Солі лужних металів і жирні кислоти з великою молекулярною масою називають милами. Реакція солі лужних металів і жирних кислот з великою молекулярною «омилення» застосовується в промисловості для виробництва мила.

Окислення (осалювання) відбувається у результаті перетворення рідких ненасичених жирних кислот на тверді насичені. Цей процес здійснюється під дією сонячних променів, підвищеної температури або каталізаторів, внаслідок чого у місці подвійних зв'язків приєднується кисень, водень або галогени. При осалюванні молочний жир змінює колір (відбувається знебарвлення каротиноїдів), набуває неприємних запаху і смаку (утворюються пероксиди, гідро- і двоосновні кислоти).

Згіркнення жиру характеризується неприємним специфічним запахом, інколи гірким смаком. Воно відбувається під дією різних факторів, насамперед кисню повітря, а також ферментів, мікроорганізмів, важких металів тощо. При цьому утворюються пероксиди, гідропероксиди, альдегіди і кетони.

Полімеризація жиру виникає під час розривання подвійних зв'язків і приєднання двох молекул гліцеридів, які мають залишки ненасичених жирних кислот, внаслідок чого поверхня молочного жиру при тривалому зберіганні темніє.

Визначення якостей молочного жиру ґрунтується на його хімічних властивостях. При цьому найважливішими є такі: кількість летких, розчинних у воді жирних кислот, або число Рейхерта Мейселя; число омилення; кількість ненасичених жирних кислот, або йодне число.

Число Рейхерта-Мейселя показує, вміст у жиру летких розчинних у воді карбонових кислот (масляної і капронової). Воно виражає скільки мілілітрів 0,1 н. розчину лугу витрачено на нейтралізацію летких, розчинних у воді жирних кислот, які одержано при відгонці 5 г жиру. Для молочного жиру воно дорівнює 20-35, в середньому 24-25., для інших жирів – близько 1.

Число Поленске – характеризує наявність в 5 г жиру низькомолекулярних летких нерозчинних у воді жирних кислот (каприлової, капрінової і частково лауринової).

Число омилення означає, скільки міліграмів їдкового калію (KOH) потрібно для омилення і нейтралізації вільних кислот, які містяться в 1 г жиру. Для молочного жиру воно становить 224-235, для інших жирів – 185-200.

Йодне число показує, скільки грамів йоду витрачається на насичення ненасичених жирних кислот, що містяться в 100 г жиру. Величина йодного числа має велике значення для характеристики складу і властивостей жиру, а отже, і масла. Від і співвідношення кислот у складі тригліцеридів молочного жиру (залежать технологічні, фізичні та органолептичні

властивості вершкового і топленого масла, а також їх стійкість під час зберігання. Йодне число може коливатися від 24 до 46, при середньому значенні 32-34. Така величина йодного числа молочного жиру може бути показником його натуральності, тому що рослинні жири, як правило, мають йодне число, що дорівнює 75-180, а свинячий жир – 46-64. Йодне число змінюється залежно від згодовуваних тваринам різних видів кормів, породи, сезонних факторів та індивідуальних особливостей тварин.

Із фізичних властивостей молочного жиру практичне значення має температура плавлення і застигання, які залежать від наявності ненасичених і рідких низькомолекулярних жирних кислот. Чим більше їх у молочному жирі, тим нижчі точка плавлення та густина жиру.

Температура плавлення – це температура, при якій жир переходить з твердого стану в рідкий. Температура плавлення жиру коров'ячого молока становить 27-34 °С.

Температура застигання – це температура, при якій розплавлений жир стає твердим. Для молочного жиру вона становить 17-21 °С.

Під густиною розуміють відношення маси речовини до її об'єму. За одиницю маси приймають 1 мл дистильованої води при 4 °С. Густиною молочного жиру визначають при 100 °С, а потім перераховують на температуру 20 °С. У 1979 р. З. Х. Диланян запропонував спосіб визначення густини жиру при 20 °С. Густиною визначають ареометром, враховуючи зміну густини о-дихлорбензолу при розчиненні в ньому певної наважки жиру. При 100 °С густина молочного жиру становить 0,863-0,869 г/см<sup>3</sup>, а при 20 °С – 0,918-0,925 г/см<sup>3</sup>.

Жироподібні речовини. У молоці знаходиться деяка кількість жироподібних речовин – ліпоїдів. До них належать фосфатиди (0,06 %) і стерини (сліди).

Фосфатиди. До складу фосфатидів входять гліцерин, дві жирні кислоти і фосфорна кислота з холіном або аміноетиловим ефіром. Якщо третій залишок гліцерину заміщений фосфорною кислотою з холіном, то утворюється лецитин, а якщо, наприклад з коламіном, то кефалін. Кількість фосфатидів у молоці незначна – від 0,0364 до 0,1163 (в середньому 0,0629 %), у вершках їх більше (0,256-0,493 %). Основними кислотами у фосфатидах є олеїнова, стеаринова і пальмітинова. Фосфатиди беруть участь в утворенні молока як попередник молочного жиру. Вони є добрими емульгаторами й утворюють стійку емульсію жиру в молоці. При збиванні вершків на масло більша частина фосфатидів переходить у сколотини і приблизно вдвічі менше – в масло.

Лецитин – складний ефір гліцерину, жирних кислот і фосфорної кислоти у сполучі з азотовмісною речовиною – холіновим залишком. У чистому вигляді це біла воскоподібна речовина, яка швидко темніє на повітрі у зв'язку з окисленням насичених жирних кислот. Лецитин має емульгуючі властивості, сприяє стабілізації жирової емульсії в молоці,

входить до складу оболонки жирових кульок, виявляє бактерицидні властивості. Залежно від концентрації його емульсія здатна затримувати розвиток різних бактерій.

Кефалін-відрізняється від лецитину тим, що фосфорна кислота зв'язує не холін, а аміноспирт – коламін. Крім того, до його складу входять стеаринова й олеїнова кислоти.

Із стеринів молоко містить холестерин та ергостерин, кількість яких не перевищує 0,06 %. Холестерин молока за хімічним складом – це одноатомний ароматичний спирт. За властивостями і впливом на біохімічні процеси в організмі холестерин є антагоністом лецитину і бере участь у регулюванні клітинного обміну. Подібний за властивостями і ергостерин. Особливе його значення полягає в тому, що під дією сонячно-і о або ультрафіолетового випромінювання він посилює D-вітамінну активність молока.

Показник заломлення характеризує здатність жиру заломлювати промінь світла, який проходить через нього. Чим більше в складі жиру ненасичених і високомолекулярних жирних кислот, тим вище показник його заломлення. Показник заломлення можна перерахувати в так зване число рефракції. Для молочного жиру воно становить 40 – 45, для яловичого – 45 – 50, свинячого – 49 – 52. Числа жирів знаходяться в певній залежності між собою, зміна одного числа викликає зміну іншого.

## 5. Білки

Одним із найцінніших компонентів молока є білки, які містять у достатній кількості всі незамінні амінокислоти для людського організму. Крім того, в природі повноцінного замітника молочного білка немає. Тому, на думку гігієністів з харчування, молоко може замінити будь-який харчовий продукт, проте ні один продукт не замінить молока.

Загальний вміст білків у молоці коливається від 2,9 до 4%. Білки молока різнобічні по будові, фізико-хімічним властивостям і біологічним функціям. В молоці знайдена ціла система білків серед яких виділяють дві головних групи: казеїни і сирова точні білки. Основна частина білків молока (78 – 85%) представлена казеїнами (казеїном).

Компонентами білків сироватки є  $\beta$  – лактоглобулін і  $\alpha$ -лактоглобулін, а також альбумін сироватки крові, імуноглобуліни, протеозо-пептони і лактоферін.

До білків молока слід віднести ферменти, деякі гормони (пролактин і ін.) і білки оболонки жирових кульок. Біологічна функція всіх білків молока доки ще не з'ясована. Відомо, що казеїнати є власне харчовими білками. Вони максимально розчіпляються харчовими протеїназами в нативному стані, в той час як звичайні глобулярні білки набувають цю здатність лише після денатурації. Казеїн має здатність звертатися в шлунку

новонародженого з утворенням згустків високого ступеня дисперсності. Крім того він є джерелом кальцію і фосфору, а також цілого ряду фізіологічно активних пептидів.

Не менш важливими біологічними функціями володіють білки сироватки. Зокрема імуноглобуліни виконують захисну функцію, є носіями пасивного імунітету, лактоферін і лізоцим – відносяться до ферментів молока, мають антибактеріальні властивості. Білок сироватки  $\alpha$ -лактоглобулін має специфічну функцію: він необхідний для синтезу лактози.

Дослідження ферментативної дії на казеїн і його фракції протеїназ, проведені в Інституті харчування Академії медичних наук України, дало змогу відкрити одну з унікальних властивостей білків молока – їх легку асиміляцію.

Відомо, що всі глобулярні білки, крім казеїну, в нативному стані погано гідролізуються протеїназами і що дія їх значно збільшується тільки під час денатурації. Ці білки в нативному стані максимально атакуються протеїназами.

Властивості казеїнів дали змогу сформулювати гіпотезу про них як про виключно харчові білки. З харчової точки зору заслуговує на увагу амінокислотна композиція казеїну, в якому високий вміст проліну, валіну й аргініну.

Білки – високомолекулярні комплексні органічні сполуки, які складаються з вуглецю, водню, кисню, азоту, сірки, інколи з фосфору. Всі ці елементи входять у структурні частинки білку – амінокислоти, які зв'язані між собою пептидним зв'язком, таб. 1.1.

Таблиця 1.1. Хімічний склад білків молока

Елементи	Білки молока, %			Елементи	Білки молока, %		
	казеїн	альбумін	глобулін		казеїн	альбумін	глобулін
Вуглець	53,5	52,51	51,86	Водень	7,13	7,1	6,96
Кисень	22,14	23,04	24,62	Фосфор	0,71	–	0,24
Азот	15,8	15,43	15,44	Сірка	0,72	1,92	0,86

У молоці виявлено близько 20 амінокислот. У процесі перетравлювання їжі білки під дією ферментів розщеплюються на амінокислоти, які кров'ю переносяться до тканин, де відбувається їх перебудова на білки, м'язи, шкіру та органи тіла.

Організм людини може синтезувати дванадцять амінокислот, проте його потреба ще у восьми інших амінокислотах задовольняється за рахунок харчових продуктів. Порівняння вмісту незамінних амінокислот у білках молока з потребою організму людини в цих речовинах свідчить про те, що ці потреби повністю задовольняються за рахунок білків молока. Так,



вживання 0,3 л молока забезпечує добову потребу людини в основних незамінних амінокислотах. Збільшення використання в їжу людини молочних білків за останні роки відбувається за рахунок підвищеного вживання молока, кисломолочних напоїв, сиру, кислотного сиру; виробництва вершків і сметани із зниженим вмістом жиру і збагачених білками; виробництва продуктів на основі білків сироватки, казеїнатів. Білкових речовин у молоці в середньому міститься 3,3 % (від 2 до 4,5 %). Високий вміст білків відмічається в молоці корів джерсейської (до 4,5 %) і червоної горбатівської (3,6 %) порід. Відносно мало їх у молоці корів чорно-рябої (3,3 %) і червоної степової (3,2 %) порід. Якщо раціон корів за загальною поживністю і перетравним протеїном неповноцінний, кількість білка в молоці може зменшитися до 2 %.

До основних білків молока належать казеїн, альбумін і глобулін. Казеїн легко відділяється під час коагуляції слабкими кислотами або сичужним ферментом, внаслідок чого у розчині залишаються альбумін і глобулін. Оскільки вони не коагулюють з сичужним ферментом, їх називають білками сироватки.

Альбумін-добре розчиняється у напівнасиченому розчині сульфату амонію, а глобулін -у ньому не розчиняється. При нагріванні до 90 °С білки сироватки денатурують і при підкисленні до рН = 4,6 разом з казеїном випадають в осад. Харчова цінність білків сироватки вища на 20-30 % порівняно з казеїном. Це пов'язано з тим, що білки сироватки вміщують, як правило, більшу кількість амінокислот, ніж казеїн. На основі вище сказаного можна зробити висновок про те, що харчова цінність білків сироватки приблизно-1, тоді як індекс казеїну дорівнює 0,8. Цей більш низький показник визначається переважно невеликим дефіцитом у ньому білка сірковмісних амінокислот. Оскільки білки сироватки мають «надлишок» цих амінокислот, то при поєднанні казеїну і білків сироватки в молоці вони доповнюють один одного. Білки сироватки застосовують для виробництва сухих дитячих і дієтичних молочних продуктів та у фармацевтичній промисловості при виготовленні білкових препаратів. Завдяки тому що вони мають високу здатність утворювати піну, їх широко використовують в кондитерській і хлібопекарській промисловості. Якщо загальну кількість білків прийняти за 100, то на казеїн припадає 82 %, альбумін – 12 % і глобулін – 6 %.

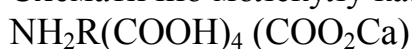
Склад та властивості казеїну. Кількість казеїну в молоці складає 2,3 – 2,9%. В практиці під казеїном розуміють суміш білків (казеїнів), осаджуваних із знежиреного молока при підкисленні до рН 4,6. Очищений казеїн виділяється із молока за допомогою оцтової кислоти, являє собою аморфний білий порошок, без запаху смаку і нерозчинний у воді, розчинний в слабих розчинах лугів, солей лужних і лужноземельних металів та мінеральних кислот. Він може бути розділений на фракції, які різняться по складу та властивостях. Елементарний середній склад

нефракційного казеїну в (%) наступний: вуглець – 53; водень – 7,1; азот – 15,63; кисень – 22,6; сірка – 0,82; фосфор – 0,85.

Казеїн молока за своїм хімічним складом – неоднорідний білок. Він складається з  $\alpha$ -,  $\beta$ - і  $\gamma$ -фракцій. У свою чергу,  $\alpha$ -фракція складається з  $\alpha$ -казеїну – фракції чутливої до дії іонів кальцію, і К-казеїну – фракції, нечутливої до дії іонів кальцію. Оскільки до складу казеїну входить фосфор, то казеїн належить до групи фосфопротеїдів(табл. 1.2.).

Окремі фракції казеїну по-різному взаємодіють з сичужним ферментом,  $\alpha$ - і  $\beta$ -фракції, які найбагатші на фосфор, добре зсідуються сичужним ферментом, а  $\gamma$ -фракція коагуляції цим ферментом не піддається. Співвідношення фракцій у казеїні залежить від різних факторів. Так, годівля корів силосом без сіна сприяє різкому збільшенню в молоці  $\gamma$ -казеїну (до 20%). Казеїн, виділений з молока кислотою та оброблений спиртом, є білим аморфним порошком без смаку і запаху. У спирті та ефірі він не розчиняється, трохи розчиняється у воді і добре в розчинах деяких солей. Він надає молоку білого кольору і зумовлює його непрозорість. Часточки казеїну складаються з двох. основних компонентів – кальцієвої солі казеїну (казеїнату кальцію) і фосфатного комплексу, утворюючи казеїнкальційфосфатний комплекс (ККФК), до складу якого входять також магній, калій, натрій і цитрати.

Схематично молекулу казеїну можна записати так:



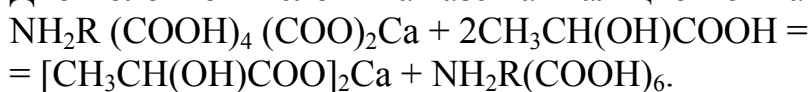
Таблиця 1.2. Хімічний склад казеїну

Фракція казеїну	Масова частка, %			Фракція казеїну	Масова частка, %		
	N	P	S		N	P	S
$\alpha$	15,54	1,01	0,72	$\beta$	15,35	0,60	0,86
$\alpha$ .	15,10	1,01		$\gamma$	15,81	0,11	1,03
К	15,40	0,30					

Казеїн має вільні амінні ( $\text{NH}_2$ ) і кислотні ( $\text{COOH}$ ) групи. У казеїні карбоксильних груп майже вдвічі більше (144), ніж амінних (83), тому його кислотні властивості переважають над лужними.

Під дією кислот, ферментів, солей кальцію казеїн коагулює. Найбільш поширеним видом кислотної коагуляції казеїну є зсідання молока під дією молочної кислоти, яка утворюється в результаті молочнокислого бродіння.

Дію молочної кислоти на казеїнат кальцію можна записати так:



Кальцієва сіль Казеїн (казеїнова кислота) молочної кислоти

При рН свіжого молока (рН 6,6) казеїн має від'ємний заряд. Рівність позитивних та негативних зарядів (ізоелектричний стан білка) настає в

кислому середовищі при рН 4,6 – 4,7. Що підтверджує перевагу в складі казеїну дікарбонові кислоти. Крім того, від'ємний заряд і кислі властивості казеїну підсилюють гідроксильні групи фосфорної кислоти. Казеїн належить до фосфопротеїдів – в своєму складі містить фосфорну кислоту (органічний фосфор), приєднану моноєфірним зв'язком до залишків серину.

Своїми полярними групами і пептидними групами головних ланцюгів казеїну зв'язує значну кількість води – понад 2 г на 1 г білку. Гідрофільні властивості казеїну залежать від структури, заряду молекул, рН середовища, концентрації в ній солей, а також інших факторів. Здатність казеїну зв'язувати воду має велике практичне значення при виготовленні молочних продуктів. Казеїн має амфотерні властивості.

Суть кислотної коагуляції полягає у втраті заряду молекулами казеїну при наближенні його до ізоелектричної точки (це таке значення рН, при якому на поверхні молекул казеїну знаходиться однакова кількість позитивних і негативних зарядів).

Ізоелектрична точка казеїну настає при рН = 4,6-4,7. При цьому молекули білка є електронейтральними і втрачають рухомість в електричному полі. При рН = 4,6-4,7 казеїн коагулює і випадає в осад, а кальцій переходить у сироватку.

При виробництві сиру широко використовують сичужне зсідання молока. Воно відбувається у дві стадії: хімічного перетворення казеїну на параказеїн і сичужного зсідання. Перша стадія відбувається без участі кальцієвих солей і згусток не утворюється. У другій стадії параказеїн взаємодіє з іонами кальцію, в результаті чого формується згусток. При сичужному зсіданні в осад випадає казеїнофосфат – кальцієвий комплекс у такому вигляді, в якому знаходиться в молоці без відщеплення кальцієвих солей. При цьому рН молока не змінюється і заряд білків зберігається. Параказеїн під час дозрівання сирів піддається гідролізу, утворюючи альбумози, пептони, пептиди, амінокислоти та інші форми азоту. Крім того, коагуляція казеїну проходить під дією на молоко хлориду кальцію з одночасним його нагріванням. Коагуляція казеїну настає моментально при 85°C і концентрації хлориду кальцію в молоці 0,12-0,15 %. При цьому осаджується не тільки казеїн, а й білки сироватки – альбуміни і глобуліни. Тому кальцієва коагуляція дає змогу не тільки повністю виділити білки з молока, а й підвищити біологічну цінність одержаного згустку. (табл. 1.3.).

Новим способом виділення різних білків з молока є гель-фільтрація, тобто пропускання молока крізь фільтри, що мають пори різних діаметрів.

При температурі 85 °С казеїн денатурується. З казеїну виділяється речовина, яка нагадує сірководень. Вона поглинається молочним жиром, надаючи молоку при пастеризації присмак горіха.

Казеїн – високопоживний білок, хоч він перетравлюється важче, ніж альбумін і глобулін. Його використовують переважно для виробництва

сичужного і звичайного кисломолочного сиру та кисломолочних продуктів. Нині розроблено спосіб одержання з казеїну молока антибіотиків – казеїцидинів. Уже в малих дозах (10-100 мкг/мл) вони виявляють високу протимікробну активність до деяких хвороботворних мікроорганізмів.

Білки сироватки. Після виділення з молока казеїну в сироватці залишається значна кількість розчинних білків, відомих під загальною назвою сироваткові. До їх складу входять альбуміни, глобуліни і низькомолекулярні білки, які мають важливе імунобіологічне значення для організмів людини і тварин. При електрофорезі білків виділяють фракції, які мають різну рухливість в електричному полі. Білки сироватки відрізняються від казеїну амінокислотним складом.

Таблиця 1.3. Використання білків молока та масова частка в казеїні кальцію і фосфору при різних способах коагуляції, %

Коагуляція	Використання білків	Масова частка в казеїні	
		кальцію	фосфору
Сичужна	85,6	1,99	1,24
Кислотна	90,2	1,03	0,88
Хлоркальцієва			
при температурі 85 °С	94,9	2,65	1,49

Альбумін. У молекулі альбуміну замість фосфору знаходиться сірка. Під дією кислоти і сичужного ферменту він в осад не випадає. На практиці альбумін виділяють нагріванням. Так, при нагріванні до 72-75 °С він випадає з молочної сироватки у вигляді тонких ніжних пластівців і стає денатурованим. Часто під час нагрівання молока на стінках устаткування утворюється білковий пригар, до складу якого входить альбумін. Ізоелектрична точка альбуміну знаходиться при рН = 4,55. У молоці вміст альбуміну коливається від 0,4 до 0,6 %; в молозиві його значно більше – до 12 %. Альбумін є повноцінним білком, який повністю забезпечує підростаючий організм необхідними амінокислотами. Перетравність молочної альбуміну майже вдвічі вища, ніж альбуміну курячого яйця. Він, на відміну від інших білків молока, містить більшу кількість триптофану (близько 7 %).

За допомогою ультрацентрифугування та електрофорезу виділено три фракції альбуміну: а-альбумін – лактоальбумін з найменшою молекулярною масою; в-альбумін – має властивості лактоглобуліну; у-альбумін – ідентичний альбуміну сироватки крові. Альбумін використовують для виготовлення альбумінового крему, пасти, сирків, зеленого сиру та інших продуктів.

Глобулін. Вміст цього білка в молоці до 0,2 %, проте в молозиві його 8-15 %. Глобулін має важливе значення для новонароджених тому, що виявляє сильні бактерицидні властивості і підвищує резистентність організму. При нагріванні глобуліну до 70-75 °С в слабнокислому середовищі він зсідается. Ізоелектрична точка глобуліну знаходиться при рН = 5,4.

Нині відомо кілька форм глобуліну: в-лактоглобулін, еуглобулін і псевдоглобулін. Останні дві форми глобуліну входять до складу білків плазми крові і є носіями імунних властивостей; кількість їх значно збільшується в молозиві.

Білок оболонок жирових кульок. Встановлено, що оболонки жирових кульок складаються з суміші фосфоліпідів і білків, які називаються ліпопротеїнами і визначають стабільність жирової емульсії в молоці. Білок оболонок повністю осаджується при доливанні розчину хлориду кальцію і при нагріванні до 100 °С або при підкисленні середовища соляною кислотою до рН 3,9-4. У білках оболонок міститься 12-12,5 % азоту, 1,5-2,5 сірки і 0,3-0,4 % фосфору. Білок становить 64-71 % усієї речовини оболонки. В 100 г жиру міститься близько 0,1 г білка оболонки, в якому кальцію, магнію і неорганічного фосфору немає. При збиванні вершків на масло ліпопротеїнові оболонки жирових кульок переходять у склотини.

Низькомолекулярні білки. До них відносять протеази, пептони, поліпептиди. Ці білки не осаджуються з молочних підкислених відвійок при нагріванні до 90-100 °С протягом 20 хв, але осаджуються трихлороцтовою кислотою. У молоці міститься близько 4 % низькомолекулярних білків від усіх білків молока.

Ферменти, імунні і бактерицидні речовини належать до білків, які знаходяться в молоці у невеликих кількостях. До цієї групи білкових речовин відносять ферменти, а також білки, які мають протибактерицидні властивості (лактеніни I і II, лізоцим та інші інгібітори росту бактерій).

Небілкові азотисті речовини. З цих речовин у молоці є сечова кислота, сечовина, креатин, креатинін, ксантин, гуанідин, гіпурова кислота, пуринові основи, амінокислоти й аміак. Вони являють проміжні і кінцеві азотистого обміну в організмі тварин і потрапляють в молоко безпосередньо із крові. Їх загальна кількість складає 30 – 60 мг/%, або біля 5% всього азоту молока.

Для молочної промисловості важливе значення мають вільні амінокислоти – триптофан, тирозин, глютамінова кислота та інші, тому що вони є одним з основних джерел азотного живлення молочнокислих бактерій, які використовують при виробництві кисломолочних продуктів і сирів. До небілкових азотистих речовин належать пігменти кормового походження – хлорофіл, ксантофіл та каротин. Їх загальна кількість складає 30 – 60 мг/%, або біля 5% всього азоту молока. Кількість небілкового азоту в коров'ячому молоці становить 0,1-0,2%.

Сечовина – є головним кінцевим продуктом азотистого обміну жуйних. Нормальний вміст сечовини в крові і молоці становить 15 – 30 мг/%. При надлишковому надходженні з кормом білків і інших азотистих речовин рівень сечовини в крові і молоці підвищується. Особливо це спостерігається при годівлі тварин зеленими кормами, або при згодовуванні великої кількості карбаміду.

Пептиди і амінокислоти – відносяться до, проміжних продуктів азотистого обміну, їх в молоці знаходиться біля 5-мг/%. Ці сполуки молока є одними із основних джерел азотистої поживи мікроорганізмів заквасок. Тому, послаблення весною розвитку молочнокислих бактерій обумовлено наряду з іншими причинами і низьким вмістом в молоці вільних амінокислот. По даних Т.Тихомирової, їх кількість весною складає 2,7 мг/%, а літом – в два рази менше.

Креатин, креатини і аміак – міститься в молоці в межах 2,5 – 4,5 мг/%. В свіжовидоєному молоці вміст аміаку невеликий, але при зберіганні – він підвищується внаслідок розвитку побічної мікрофлори.

Оротова, сечова і гіпурова кислоти. Високий вміст оротової кислоти в молоці жуйних є специфічною особливістю. В коров'ячому молоці її вміст становить 2- 8 мг/%, для порівняння в овечому цей показник становить 30, в молоці інших ссавців 0,2 – 0,3 мг/%.

Ферменти – К. Шахен і ін. виділили та ідентифікували понад 20 нативних ферментів у молоці одержаного при нормальних умовах від здорових корів. Одні із них (лактозосинтаза, лужна фосфатаза, лізоцим і ін.) синтезуються безпосередньо у секреторних клітинах молочної залози, інші (каталаза, протеїн аза, рибонуклеаза, альдолаза і ін.) поступають в молоко із крові тварини.

Крім нативних ферментів в молоці присутні чисельні внеклітинні і внутріклітинні ферменти, які виробляються мікрофлорою молока і бактеріальних заквасок.

Ферменти, що зустрічаються в молоці і молочних продуктах, мають велике практичне значення. Так, на дії ферментів класу гідролаз, оксидоредуктаз, трансфераз і ін. базується виробництво кисломолочних продуктів і сирів. Багато протеолітичних, ліполітичних і ін. ферменти викликають глибокі зміни складових частин молока під час вироблення і зберігання молочних продуктів, що може привести до зниження їх харчової цінності і виникнення вад молока. Крім того, по наявності деяких нативних і бактеріальних ферментів можна робити висновки про санітарно-гігієнічний стан сирого молока та ефективності його пастеризації.

Оксиредуктази. До них відносяться:

Дегідрогенази – вони каталізують дегідріування відповідних субстратів. Багато дегідрогеназ (редуктаз) накоплюється в сирому молоці при розвитку в ньому бактерій. Вони виробляються молочнокислими

бактеріями і дрожжами бактеріальних заквасок, приймають активну участь в молочнокислому і спиртовому бродінні.

Оксідази – до них відноситься ксантиоксидаза, яка виробляється клітинами молочної залози, і оксидази амінокислот. Які виділяються мікроорганізмами молока.

Пероксидаза – нативна пероксидаза молока виробляється клітинами молочної залози. Частина – може вивільнятися із лейкоцитів. і має антибактеріальні властивості. Вона інактивується при температурі 800С, має здатність до ре активації.

Каталаза – виробляється клітинами молочної залози, а також бактеріями і лейкоцитами. В молозиві і молоці одержаному від хворих тварин кількість її різко збільшується. На цьому базуються тести на мастити і ін. захворювання.

Гідролази і ферменти інших класів. В молоці виявлені ліпази, фосфатази, β-галактозидаза, лізоцим, протеїназа, рибонуклеаза і ін.

Ліпаза – в нормальному молоці кількість її незначна. Фермент зв'язаний в основному з казеїном і імуноглобулінами. Біля 1 – 10% знаходиться в оболонках жирових кульок. В молоці схильному до згіркнення, внаслідок охолодження проходить перерозподіл ліпази з білків на оболонку жирових кульок. Внаслідок цього настає гідроліз жиру, виділяються низькомолекулярні жирні кислоти (масляна, капронова, капрілова і ін.) і молоко гіркне. Спонтанне згіркнення молока внаслідок гідролізу жиру під дією ліпази (ліполіз) характерно для стародійного і маститного молока. Ліполіз в звичайному молоці може наступати після первинної технологічної обробки – перекачування, перемішування, гомогенізація і ін.

Ліпази, які виділяються, інактивуються при 80 – 900С.

Фосфатази – є лужна і кислотна. Вони чутливі до температури і розрушаються повністю при температурі 72 – 740С. Тому по визначенні їх у молоці судять про якість пастеризації, або додаванні у пастеризоване молоко сирого.

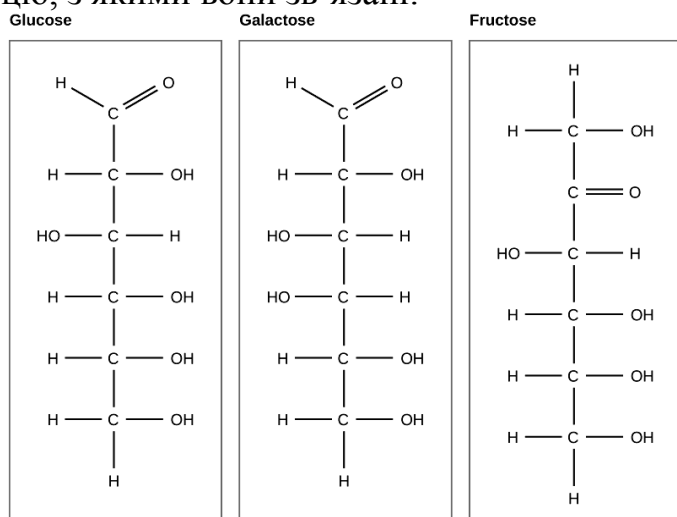
Інші ферменти майже не використовуються в практиці переробки молока, тому на їх не будемо зупинятися.

## **6. Молочний цукор**

У сухій речовині молока найбільше міститься вуглеводів із яких переважають молочний цукор та лактоза. Частина моносахаридів молока зв'язана з білками молока. Похідні моносахаридів – фосфорні ефіри і амінопохідні – містяться в молоці як у вільному так і зв'язаному станах. В молоці знайдені глюкозо-1 фосфат, глюкозо-6 фосфат, галактозо-1 фосфат, фруктозо 1,6 діфосфат і інші моно- і діфосфати цукрів.

Для організму вуглеводи є джерелом енергії. Вони входять до складу клітин і тканин людини, забезпечують нормальну роботу м'язів, серця,

печінки та інших органів, підтримують на певному рівні концентрацію цукрів у крові, є стимулятором нервової системи. Використовується молочний цукор і як сировина у фармацевтичній промисловості. Молочний цукор – це дисахарид, який при гідролізі розщеплюється на глюкозу й галактозу ферментом лактазою і є не тільки джерелом енергії, а й одним з факторів, що регулює кальцієвий обмін. Утворені під час гідролізу молочного цукру глюкоза і галактоза мають однаковий хімічний склад, але різне розміщення атомів водню і гідроксильних груп біля атомів вуглецю, з якими вони зв'язані:



Глюкоза                      Галактоза                      Фруктоза

У залозистій тканині вим'я галактоза і глюкоза утворюють дисахарид – лактозу. У чистому вигляді молочний цукор – це кристалічний порошок білого кольору, кристали якого мають довжину 10-20 нм і більше. Гідрат лактози приблизно в шість разів менш солодкий, ніж сахароза. Розчинність у воді лактози підвищується при нагріванні. Так, при 20 °С у 100 мл води розчиняється 19 г лактози, а при 80 °С – 104 г. У розчиненому вигляді молочний цукор одночасно перебуває в двох ізомерних а- і в-формах, які відрізняються між собою деякими фізичними і хімічними властивостями. Зміна властивостей триває доти, поки не утвориться рівновага: в:а = 1,59 при 20 °С. При температурі нижче за 93,5 °С а-форма виявляє меншу розчинність, ніж в-форма, що має важливе значення для кристалізації молочного цукру під час виробництва згущеного молока з цукром. Молоко, нагріте вище 100°С, має коричневе забарвлення. Це пояснюється утворенням меланоїдинів у результаті реакції між амінокислотами білків і карбонільною групою молочного цукру. При нагріванні лактози до 110-130 °С вона втрачає кристалізаційну воду, а при подальшому нагріванні до 185 °С відбувається її карамелізація.

За харчовою цінністю молочний цукор не відрізняється від бурякового і майже повністю засвоюється організмом (близько 98 %). Він

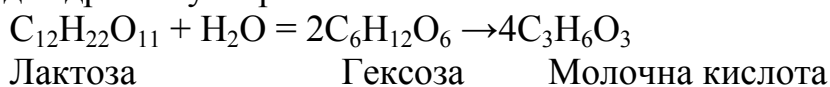


має важливе значення під час годівлі молодняка тварин. Вміст лактози в молоці становить 4,7-4,8 %.

Молочний цукор відіграє важливу роль у технології молочних продуктів. Під дією мікроорганізмів і їх ферментів, що вносяться в молоко як закваски, процес бродіння молочного цукру можна спрямувати у бажаному напрямі.

Залежно від кінцевих продуктів розщеплення розрізняють такі види бродіння.

Молочнокисле бродіння викликається ферментами молочнокислих бактерій. Спочатку під дією ферменту лактози молочний цукор приєднує частину води і розпадається на гексози – галактозу і глюкозу. Із гексоз утворюється піровиноградна кислота, яка відновлюється за участю лактодегідрози з утворенням молочної кислоти:

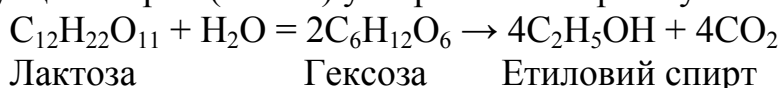


Отже, з однієї молекули молочного цукру утворюється чотири молекули молочної кислоти. Молочнокисле бродіння відбувається в анаеробних умовах, проте може відбуватися і в аеробних, оскільки молочнокислі бактерії є факультативними. Молочна кислота, яка нагромаджується в молоці, викликає зсідання білка та змінює його властивості. Це бродіння є основою виробництва кисломолочних продуктів, сирів і кисловершкового масла.

Пропіоновокисле бродіння відбувається при дозріванні твердих сирів під дією ферментів, які виділяють пропіоновокислі бактерії, внаслідок цього в сирній масі з'являються вічка – результат нагромадження вуглекислого газу. Продуктами цього бродіння є пропіонова та оцтова кислоти, оксид вуглецю (IV), вода:

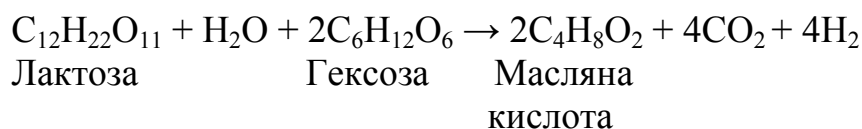


Спиртове бродіння. Молочний цукор піддається спиртовому бродінню, хоча процес протікає повільніше, ніж серед інших дисахаридів. Тільки деякі види дріжджів можуть інвертувати молочний цукор із продукції інверсії (гексоз) утворювати спирт і вуглекислий газ:



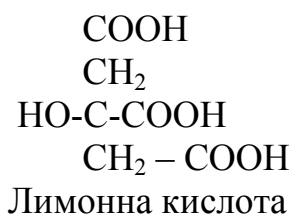
Спиртове бродіння разом з молочнокислим відбувається при виробництві кумису, кефіру, айрану, в результаті чого в цих продуктах нагромаджується від 0,2 до 3 % спирту.

Маслянокисле бродіння відбувається під дією ферментів спороутворюючих маслянокислих бактерій:



У результаті цього бродіння утворюються масляна кислота, пероксид водню та водень. Цей вид бродіння небажаний у виробництві молочних продуктів, оскільки вони псуються, набувають неприємних смаку і запаху, сири, крім того, спучуються. Це бродіння відбувається в антисанітарних умовах одержання молока і при забрудненні його споровими бактеріями, які потрапляють у молоко з часточками гною при недбалому доїнні, при згодовуванні дійним коровам недоброякісного корму.

Лимонна кислота – один з компонентів молока. Її вміст у молоці коливається від 0,1 до 0,2 %. Вона є триосновною кислотою:



На стійкість молока, при його тепловій обробці (пастеризації, кип'ятінні, стерилізації, згущенні), впливає кількісний вміст мінеральних солей і кислот, в тому числі лимонної. Аромат масла, кисляку, сметани, кефіру та інших кисломолочних продуктів зумовлюється багатьма речовинами, зокрема діацетилом, що утворюється з лимонної кислоти під час бродіння, в якому беруть участь молочнокислі бактерії. Лимонна кислота відіграє важливу роль у мінеральному обміні, сприяє виділенню з організмів важких і радіоактивних металів.

## 7. Мінеральні речовини

У молоці міститься близько 1 % мінеральних речовин, хоч після озолення залишається лише 0,7-0,8 % золи. До складу молока входить до 80 елементів періодичної системи Д. І. Менделєєва, їх поділяють на макрота мікроелементи. До макроелементів належать кальцій, магній, натрій, калій, фосфор, сірка, хлор, а до мікроелементів – залізо, алюміній, хром, свинець, миш'як, олово, титан, ванадій, срібло, мідь, кобальт, марганець, цинк, йод, селен, молібден, нікель та ін.

У молоці містяться також солі неорганічних і органічних кислот, із яких найбільше значення мають солі фосфорної і лимонної кислот, казеїн. Солі молока знаходяться у вільному стані, а частина їх хімічно зв'язана з іншими частинами молока. Наприклад, казеїнат кальцію утворює з трикальційфосфатом комплексну сіль, яка знаходиться в колоїдному стані. Друга частина гідрофосфатів знаходиться у вигляді розчину, якщо

одночасно в ньому є легкорозчинні електроліти (NaCl, KCl, молочний цукор, білки і цитрат натрію) та органічні сполуки. Наявність у молоці солей органічних кислот лужних і лужноземельних металів забезпечує колоїдну рівновагу системи. Нестача або надлишок якої-небудь із солей порушує цю рівновагу, що має важливе значення при виробництві молочних продуктів. Так, правильне співвідношення цитратів і фосфатів, а також солей кальцію та магнію забезпечує стабільність молока як колоїдної системи при його згущенні, стерилізації і висушуванні. Порушення колоїдної рівноваги приводить до коагуляції – утворення згустку.

Для визначення вмісту мінеральних речовин у молоці його, як правило, спалюють при 550-600 °С. Такий спосіб точного уявлення про мінеральний склад молока не дає, оскільки під час спалювання мінеральні солі частково окислюються та випаровуються.

Більше половини всіх мінеральних речовин молока становлять солі кальцію і фосфору. Кальцію в молоці в середньому 125-130 мг/л, вміст його залежить від породи, фізіологічного стану тварини, годівлі, сезону року; 25 % всього кальцію знаходиться в розчинній формі і 75 % – в колоїдній, тобто зв'язаній з казеїном.

Учені встановили, що не всі форми кальцію в харчових продуктах добре засвоюються організмом. Тільки разом з білками він засвоюється найкраще. Так, у молоці більша частина кальцію зв'язана з білком казеїну.

Тому для дитячого організму, який формується і розвивається, молоко і білкові молочні продукти повинні бути джерелом кальцію. Від вмісту кальцію в молоці залежать якість і властивості молочних продуктів, оскільки з ним зв'язані величина міцел казеїну, зсідання молока та утворення сичужного згустку, структура та консистенція сирного тіста. Кальцій має важливе значення і у виробництві плавлених сирів. Він зв'язує солі, що сприяють плавленню сиру, і утворює кальційфосфатні або цитратні комплекси: казеїнат кальцію перетворюється на пластичний казеїнат натрію, в якому жир краще емульгується, формуються характерна консистенція сиру, його смакові властивості. Отже, вивчення різних форм кальцію важливе для характеристики молока як продукту харчування і сировини для промисловості.

Фосфору в молоці в середньому 95-105 мг/л. Він входить до складу білка всіх клітин організму. Найбільше фосфору міститься в клітинах молочної залози, де він регулює процес утворення багатьох компонентів молока. За даними Г. С. Ініхова, 70-77 % загального фосфору в молоці – це неорганічний фосфор у вигляді солей, решта його перебуває в органічному стані – зв'язаний з казеїном, а також входить до складу білкових оболонок жирових кульок. Найбільш цінна форма фосфору – казеїнкальційфосфатний комплекс, зв'язок у якому між казеїном і фосфором досить міцний. Білок, в якому міститься фосфор, досить стійкий

проти дії протеолітичних ферментів, тоді як дефосфорилізований білок внаслідок ферментативного гідролізу легко розщеплюється. Фосфор, який знаходиться в оболонці жирових кульок, має велике значення для їх стабільності.

Неорганічний фосфор необхідний для розвитку молочнокислих бактерій. При зберіганні молока за будь-якої температури, частина фосфору перетворюється з неорганічних сполук («неорганічний фосфор») на органічні, завдяки життєдіяльності мікроорганізмів. Висока температурна обробка молока зменшує вміст у ньому розчинного фосфору: він випадає в осад у вигляді фосфату кальцію. Фосфат кальцію необхідний для побудови кісткової, мозкової та нервової тканин. Встановлено, що співвідношення кальцію і фосфору в їжі має бути оптимальним, тільки тоді вони задовільно засвоюються. Саме у такому співвідношенні і містяться кальцій і фосфор у молоці.

До мікроелементів молока належать залізо, алюміній, хром, свинець, миш'як, олово, титан, марганець, йод та ін. Кількість цих речовин у молоці незначна, однак вони мають надзвичайно велике значення для життєдіяльності організму. Наприклад, йод нормалізує функцію щитовидної залози, марганець бере участь в окисно-відновних процесах, мідь і залізо – у синтезі гемоглобіну, кобальт входить до складу вітаміну В який підвищує використання рослинного білка тваринним організмом. Повноцінна годівля корів неможлива без урахування вмісту мікроелементів у раціонах. Вміст мікроелементів у молоці має певне значення і для технологи виробництва деяких молочнокислих продуктів.

## **8. Ферменти**

Ферменти – це складні органічні речовини, що утворюються в тваринних та рослинних організмах і сприяють прискоренню біологічних процесів, які в них відбуваються. Їх відмінність від каталізаторів небіологічного походження полягає в тому, що молекула ферменту є складним білком з великою молекулярною масою. Кожний фермент має заздалегідь визначену специфічність, тобто каталізує тільки один визначений процес з великою швидкістю. Завдяки цим властивостям ферментів в одній клітині здійснюється до 2 тис. реакцій, які проходять у суворій послідовності. Наприклад, щоб розщепити казеїн до амінокислот, його треба кип'ятити у 20%-му розчині соляної кислоти протягом 20-24 год. Цей самий процес в організмі людини відбувається за 3-4 год при температурі тіла 36-42 °С, або приблизно в 10 разів швидше. Нині відомо близько 1000 ферментів, а вивчено властивості тільки 80.

У сирому молоці містяться ферменти, які є продуктами життєдіяльності молочної залози. Присутність їх у молоці має важливе значення під час обробки і переробки його на молочні продукти. У молоці можуть також знаходитися ферменти, які виробляються організмом хворої

тварини або є продуктами життєдіяльності бактерій, що попадають у молоко під час його видоювання. Деякі з ферментів можуть бути показниками якості молока. Так, збільшення кількості нативних ферментів, які виділяються секреторними клітинами разом з молоком, вказує на порушення секреції вим'я (каталазна проба). Фосфатазна і пероксидазна проби дають уявлення про якість пастеризації молока.

Гідролази і фосфорилази. Ліпаза каталізує гідроліз жиру на гліцерин і жирні кислоти. Фермент (нативна ліпаза) утворюється в організмі тварини і з кров'ю надходить у молочну залозу, а з неї в молоко. Цей фермент (бактеріальна ліпаза) виробляється і мікроорганізмами – плісєнями, мікрококами, сарцинами, які попали в молоко.

Ліпаза може бути причиною чітко виражених вад смаку і запаху молока та молочних продуктів. У свіжому молоці молочний жир, як правило, самовільній дії ліпази не піддається. При сильному перемішуванні молока з утворенням піни, при гомогенізації, перекачуванні його насосом, швидкій зміні температур дія ліпази активізується і вона викликає ліполіз. У молоці ліпаза руйнується при температурі понад 80 °С. Тому це використовують в маслоробстві для пастеризації вершків. Оскільки в молоці міститься нативна ліпаза, будь-яка механічна дія на сире молоко повинна бути по можливості мінімальною, щоб не зруйнувати оболонки жирових кульок і не активізувати дію ліпази. Поява гіркуватого смаку в пастеризованому молоці і продуктах, виготовлених із нього, пояснюється присутністю ліпаз, виділених бактеріями. Масло, яке містить цей фермент, зберігати не можна.

Фосфатаза – фермент, який викликає гідроліз ефірів фосфорної кислоти. Різновидів фосфатаз є кілька, в тому числі лужна (оптимальна активність при рН м 9,0) і кисла (оптимальна активність при рН < 4,5) фосфатаза. Лужна фосфатаза знаходиться переважно на поверхні жирових кульок. При сепаруванні 60 % її переходить у відвійки. Концентрація кислої фосфатази в молоці в 40 разів менша, ніж лужної. Кисла фосфатаза зв'язана з білками сироватки і при сепаруванні вона переходить майже на 90 % у відвійки. Активність її дещо нижча (близько 20 %), ніж активність лужної фосфатази. Пастеризація молока при 63 °С протягом 30 хв., або при 73 °С протягом 15-20 с повністю інактивує лужну фосфатазу і на 20-25 % кислу фосфатазу. Повне руйнування лужної фосфатази використовується в молочній промисловості як проба на пастеризацію молока і молочних продуктів (фосфатазна проба). Однак зазначимо, що навіть короткочасне зберігання молока і молочних продуктів викликає часткове відновлення активності ферменту.

Карбогідрази – ферменти, які каталізують гідроліз і синтез ди- і полісахаридів. Сюди належить найбільш поширений фермент лактаза, яка міститься в молоці і розщеплює лактозу на глюкозу і галактозу. Вона попадає в молоко з молочної залози, а також утворюється бактеріями,

дріжжями, пліснявою. У дорослих людей активність лактози часто знижується до рівня, при якому лактоза не засвоюється, і в них може виникнути алергія на молоко. Причиною цього є захворювання травного каналу або тривале невживання людиною молока. Однак переважна більшість людей вживають необхідну кількість молока, не відчуваючи при цьому жодного неприємного відчуття.

Амілаза каталізує гідроліз крохмалю до мальтози. Очевидно, цей фермент бере участь у перетворенні глікогену на молочний цукор.

Ферменти розщеплення. До цих ферментів належить каталаза, яка розщеплює пероксид водню на воду і молекулярний кисень. Вона попадає в молоко з молочної залози і бактеріальних клітин.

Для визначення вмісту цього ферменту в молоці використовують спеціальний прилад – каталазник. Вміст каталази в молоці виражають каталазним числом, яке визначають за кількістю кисню, який виділяється з 15 мл молока, змішаного з 5 мл 1 %-го розчину пероксиду водню, протягом 2 годин при 25 °С. Із свіжого молока виділяється в середньому 2,5 мл кисню, тобто каталазне число дорівнює 2,5. Слід зазначити, що кількість каталази збільшується при різних патологічних процесах.

Каталазна проба – один з діагностичних заходів при визначенні захворювання корів на мастити. Молоко і молозиво, одержані від хворих на мастит тварин, мають каталазні числа, які досягають 15. Фермент руйнується при нагріванні до 75-80 °С.

До окисно-відновних ферментів належать пероксидаза і редуктаза. Пероксидаза каталізує окисно-відновні реакції, в яких бере участь пероксид водню. Дія її полягає у перенесенні кисню пероксиду на окислювану речовину, причому цей фермент, розщеплюючи пероксид водню, вивільняє атомарний кисень в активному стані. Найбільше цього ферменту міститься у свіжонадоєному молоці корів, овець та кіз. Пероксидаза утворюється в організмі тварин і переходить у молоко з крові. Вміст у молоці пероксидази від кількості в ньому бактерій не залежить, тому що бактерії, зокрема молочнокислі, пероксидази не виділяють. Цим скористалися для розробки методу, за допомогою якого можна визначити, нагрівалося молоко чи не нагрівалося (пероксидазна проба). Руйнування пероксидази залежить від тривалості нагрівання при тій чи іншій температурі. Так, пероксидаза руйнується при 80 °С за 2 с, при 77 °С – за 30 с, при 75 °С – за 2 хв.

Редуктаза – належить до відновних ферментів, здатних відновлювати метиленовий синій. Редуктаза виробляється в молоці мікроорганізмами і лейкоцитами. Нагрівання молока до 75 °С протягом 5 хв руйнує фермент. Чим більше мікроорганізмів у молоці, тим більше редуктази і тим швидше відбувається знебарвлення метиленового синього. На цьому ґрунтується спеціальна методика постановки редуктазної проби і шкала залежності

тривалості знебарвлення метиленового синього від кількості бактерій і санітарно-гігієнічної якості молока.

Пробу на редуктазу широко застосовують для визначення бактеріального обсіменіння молока. Редуктазна проба дає змогу визначити кількість мікробів у молоці з точністю до 80 %. Біохімічні перетворення основних компонентів молока здійснюються під дією ферментів і мають певну назву. Наприклад, розщеплення вуглеводів ферментами називається гліколізом, молочного жиру – ліполізом, молочного білка – протеолізом. Правильний перебіг ферментативних процесів у молоці і молочних продуктах має значення для одержання високоякісної продукції. Вади молока і молочних продуктів зумовлюються переважно ферментами. Чутливість деяких ферментів можна використати для гігієнічної перевірки температурного режиму теплової обробки молока. Вони можуть відігравати важливу роль у ветеринарній діагностиці, особливо якщо хвороба знаходиться ще в інкубаційній формі. Велике значення має використання ферментів для сироварної, молочноконсервної промисловості, де слід керувати процесами, які відбуваються в цих продуктах при їх виробництві та зберіганні.

## 9. Вітаміни

Вітаміни відіграють важливу роль у харчуванні, обміні речовин, рості і розвитку людини та тварин. Вони беруть участь в окисно-відновних процесах організму. З усіх продуктів харчування молоко містить достатню кількість різних вітамінів і є постійним джерелом їх для організму. Багато вітамінів разом з білками утворюють ферменти. Синтезуються вітаміни переважно рослинами і частково мікрофлорою травного каналу жуйних тварин. За фізичними властивостями вітаміни поділяють на жиророзчинні та водорозчинні.

Жиророзчинні вітаміни. Вітамін А (ретинол,  $C_{20}H_{29}OH$ ). Кількість його в молоці залежить від вмісту каротину в кормах. Вітамін А відіграє велику роль у рості і розвитку організму, оскільки при відсутності його в їжі виникає захворювання очей та знижується стійкість організму проти різних інфекційних захворювань. У процесі пастеризації і зберігання молока кількість вітаміну А зменшується до 20 %, однак при виробництві кисломолочних продуктів вміст його збільшується на 10-33 %. При виробництві сиру він повністю переходить у готовий продукт. У 1 кг молока в середньому міститься 0,13-0,16 мг вітаміну А, а в молозиві його у 5-10 разів більше.

Вітамін D (кальциферол, антирахітичний). У молоці міститься у вигляді вітаміну D<sub>3</sub>, в якому близько 0,005 мг/л вітаміну й (коливання від 0,0007 до 0,12 мг/л). Цей вітамін бере участь у будові кісток, а його нестача призводить до розвитку рахіту в дітей, а в дорослих викликає слабкість кісток і суглобів. Пасовищне утримання корів сприяє

збільшенню цього вітаміну в молоці у кілька разів, а при дії на молоко ультрафіолетовими променями його кількість різко збільшується, досягаючи 0,02-0,05 мг/л. Багато вітаміну D в молозиві.

Вітамін D досить стійкий і витримує нагрівання до високої температури. При переробці молока цей вітамін не руйнується, а переходить з жиром у продукт.

Вітамін E (токоферол,  $C_{29}H_{50}O_2$ , антистерильний) має антиокисні властивості, сприяє засвоєнню вітаміну A. Його відсутність порушує утворення статевих гормонів гіпофізу і призводить до неплідності. Вітамін E міститься переважно в зелених кормах, тому молоко корів, які його поїдають, більш багате на цей вітамін. У молозиві його міститься до 0,45 мг/л. Вітамін стійкий проти дії температури (не руйнується при нагріванні до 170 °C протягом 3 год), кислот, лугів, проте під впливом кисню поволі окислюється.

Вітамін K ( $K_1$  – філохінон,  $C_{20}H_{39}$  і  $K_2$  – фарнохінон,  $C_{30}H_{49}$ , антигеморагічний). Його вміст у молоці залежить від наявності в раціоні корів зелених кормів та сіна з конюшини.

Вітамін F – це група поліненасичених жирних кислот (ліноленової, лінолевої, арахідонової), які сприяють активізації фізіологічної дії тіаміну, аскорбінової кислоти, каротину. У молоці вітаміну K міститься 1,6 -2 г/кг.

Водорозчинні вітаміни. Вітамін B<sub>1</sub> (тіамін,  $C_{12}H_{17}N_4OS$ , аневрин). В молоці його в середньому міститься 0,045 мг/л (коливання від 0,2 до 0,07 мг/л). На вміст вітаміну B<sub>1</sub> в молоці корми майже не впливають. Він синтезується мікроорганізмами в рубці жуйних тварин. У кисломолочних продуктах вітаміну B<sub>1</sub> міститься на 20-30 % більше, ніж у молоці.

Вітамін B<sub>2</sub> (рибофлавін,  $C_{17}H_{20}O_6N$ , в молоці називають лактофлавіном) надає зеленувато-жовтого кольору сироватці та жовтого молочному цукру-сирцю, входить до складу ферментів, бере участь у вуглеводному і білковому обміні. У молоці його міститься від 0,1 до 0,25 мг/л (в середньому 0,15-0,20 мг/л), а в молозиві його в 3-4 рази більше. Надходить вітамін B<sub>2</sub> у молоко з корму та з рубця, де синтезується мікрофлорою кишок. Протягом лактації та при пастеризації його кількість у молоці майже не змінюється. В кисломолочних продуктах його більше, ніж у молоці.

Вітамін B<sub>3</sub> (пантотенова кислота,  $C_9H_{17}O_5N$ ) стимулює ріст молочнокислих бактерій. Пантотенова кислота входить до складу коферменту A, за участю якого відбувається синтез жирних та лимонної кислот, багатьох амінокислот. У 1 кг молока міститься 2,7 мг вітаміну B<sub>3</sub>, у відв'їках – 3,6, у сколотинах – 4,6, у молочній сироватці – 4,4 мг.

Вітамін B<sub>6</sub> (піридоксин,  $C_8H_{11}NO_3$ ) має важливе значення для білкового і ліпідного обмінів, бере участь у гемопоезі. У молоці його міститься від 0,05 до 0,17 мг/л.



Вітамін В12 (ціанокобаламін,  $C_{63}H_{88}CON_{14}O_{14}P$ ) є важливим засобом для лікування злоякісної анемії, бере участь в обмінних процесах організму. Молоко належить до важливих джерел вітаміну В12, вміст якого залежить від умов годівлі корів. При недостатній кількості кобальту в кормі після добавки кобальту або інших мінеральних речовин підвищується вміст вітаміну В12 в молоці. При високій температурі нагрівання (до  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) цей вітамін не руйнується.

Вітамін РР (нікотинова кислота, ніацин,  $C_6H_5NO_2$ ) має велике значення для організму як складова частина ферментів, які беруть участь у клітинному диханні. Вміст нікотинової кислоти в молоці коливається від 0,2 до 0,5 мг/л, причому взимку молоко містить її більше, ніж у літку. Триптофан молока є попередником провітаміну РР, з якого в організмі синтезується вітамін РР. Він є найбільш термостійким вітаміном і не руйнується під дією світла, кисню повітря, окислювачів та лугів. При нагріванні до кипіння та автоклавуванні не інактивується. Добова потреба людини становить 15-25 мг. Під час росту, вагітності, фізичної праці, при нестачі білків в їжі, вживанні антибіотиків потреба у вітаміні РР збільшується. Нікотинова кислота в організм людини надходить тільки з їжею. В 1 кг молока міститься близько 1 мг вітаміну РР (коливання від 0,7 до 1,1 мг/л).

Вітамін Н (біотин,  $C_{10}H_{16}O_3N_2S$ ) запобігає виникненню у тварин захворювань шкіри, сприяє розвитку деяких дріжджів. У середньому в молоці його міститься 0,047 мг/кг (у літку вдвічі більше). Коливання вмісту біотину в молоці зумовлюється розвитком мікрофлори. При зберіганні молока при температурі нижче  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$  спостерігаються випадки збільшення у ньому вмісту біотину, що пояснюється розвитком гнильної мікрофлори, яка може синтезувати цей вітамін. Під час пастеризації та ультра пастеризації біотин не руйнується, крім того, він не окислюється киснем повітря.

Фолієва кислота ( $C_{19}H_{19}N_7O_6$ ) входить до складу вітамінів групи В і є комплексом фолієвої, фолінової та деяких інших кислот. Вона синтезується в рослинах та в організмі тварин мікрофлорою рубця. Відіграє важливу роль в обміні білків, у біосинтезі та в обміні нуклеїнових кислот, в утворенні метіоніну і біотину з холіну. Вміст цього вітаміну в молоці становить 0,05 мг/л.

Холін ( $C_5H_{14}NOX$ ) є складовою частиною фосфатиду лецитину і регулює жировий та білковий обміни в організмі. Він є основним джерелом реактивних метильних груп і бере участь у процесах трансметилування, сприяє біосинтезу метіоніну, який певною мірою може замінити холін. При його нестачі в організмі відбувається жирове переродження печінки. Холін синтезується в рослинах, в організмі жуйних тварин та деякими мікроорганізмами. Кількість холіну в молоці досягає 6-48 мг. У молозиві його в 5-6 разів більше, ніж у молоці.

Вітамін С (аскорбінова кислота, антискорбутний,  $C_6H_8O_6$ ) бере участь в усіх окисно-відновних процесах організму, впливає на діяльність нервової системи. Він дуже чутливий до окислення, руйнується при високій температурі (під час пастеризації руйнується до 30 %) та в лужному середовищі, від ультрафіолетового випромінювання. Якщо видоєне молоко негайно охолоджують, то збереження вітаміну С поліпшується, і чим глибше охолодження молока, тим більше в ньому залишається вітаміну С. Кількість вітаміну С в коров'ячому молоці коливається від 1 до 2,5 мг/л, а в кобилячому – від 8 до 30 мг/л. Узимку в молоці вітаміну С менше, ніж улітку. Вітамін синтезується в організмі тварин.

### **10. Гормони, імунні тіла, пігменти та гази.**

Гормони виділяються залозами внутрішньої секреції і попадають у кров. Вони необхідні для нормальної діяльності організму та для регуляції одержання і виділення молока. Деякі із них:

Пролактин – гормон передньої частки гіпофіза, стимулює виділення молока, а гормон жовтого тіла яєчників – прогестерон гальмує його. Інший гормон яєчників – фолікулін стимулює ріст і розвиток залозистої тканини молочної залози.

Тироксин – гормон щитовидної залози, регулює в організмі білковий, вуглеводний і жировий обміни, підвищує жирність молока. У молоці виявлено також адреналін (гормон надниркових залоз), інсулін (гормон підшлункової залози), окситоцин (гормон гіпоталамусу). Оскільки в практиці переробки молока роль гормонів не враховується, тому їх вивчення проводиться лише на ознайомлюю чому рівні.

Імунні тіла. Організм тварин здатний боротися з хвороботворними мікробами завдяки наявності в крові імунних тіл. До них належать антитоксини, аглютеніни, опсоніни (білі кров'яні тільця), преципітини та ін. Імунні тіла попадають у молоко з крові, особливо багато їх у молозиві. Наявність імунних тіл у молозиві має профілактичне значення, тому що вони захищають організм новонародженого від дії хвороботворних мікробів, сприяють утворенню в молодому організмі захисних властивостей – імунітету. Вони зумовлюють також бактерицидні властивості молока.

Антибіотики. У молоко антибіотики попадають природним шляхом – при синтезі їх у молочної залозі і при рості, розмноженні мікроорганізмів, які здатні виробляти відповідні речовини. До них належать так звані лактеніни (речовини білкового походження), які утворюються в молочної залозі і зумовлюють бактерицидні властивості сирого молока. Лактеніни здатні затримувати ріст молочнокислих та інших бактерій. Із молока виділено лактенін I та лактенін II. Крім лактенінів I і II у молоці є й інші

інгібітори, які близькі за своєю природою до глобулінів (лізоцим, лейкоцити).

Стрептококові форми молочнокислих бактерій, ацидофільна паличка та деякі дріжджі здатні продукувати антибіотичні речовини, завдяки чому деякі види кисломолочних продуктів мають лікувальні властивості. У чистому вигляді виділено дві антибіотичні речовини – нізин (у кристалічному стані) та диллокопцин (перший з фільтрату культури *Stv. lactis*, а другий – з культури *Stv. cremoris*).

Пігменти. Каротин і ксантофіл забарвлюють молоко у жовтий колір. Пігмент лактофлавін (вітамін В2) зумовлює жовто-зелене забарвлення сироватки молока. Улітку в молоці пігментів більше, ніж узимку.

Гази у молоці такі самі, як і в крові. В 1 кг свіжого молока близько 50-80 мл газів. Найбільше в молоці вуглекислого газу (55-73 %), азоту (23-32 %) і кисню (4-11 %). При зберіганні та нагріванні молока кількість газів значно зменшується.

У сироватці також багато газів – близько 170 мл в 1 л. Вміст газів у молоці, більший за норму, свідчить про забруднення його газоутворюючими мікробами.

## Лекція № 2

**Тема:** Фізико-хімічні і органолептичні властивості молока

### План лекції:

1. Кислотність, бактерицидні властивості та окисно-відновний потенціал;
2. Густина, в'язкість та поверхневий натяг молока;
3. Осмотичний тиск, температура замерзання і питома електропровідність молока;
4. Теплофізичні властивості молока;
5. Органолептичні властивості молока;
6. Склад і властивості молока інших с.-г. тварин.

### 1. Кислотність, бактерицидні властивості та окисно-відновний потенціал.

Свіже природне молоко, одержане від здорових тварин, характеризується певними фізико-хімічними і органолептичними властивостями, які не є постійними і залежать від багатьох факторів зовнішнього та внутрішнього середовища. Тому за цими властивостями можна судити про якість сировини і її придатність до переробки.

Кислотність – один з важливих біохімічних показників молока. Відомо, що реакція розчинів буває кислою, лужною або нейтральною. Кислу реакцію розчину зумовлює надлишковий вміст водневих іонів, лужну – надлишковий вміст гідроксильних іонів, а нейтральну – однакова кількість водневих і гідроксильних іонів або кількість їх невелика з перевагою одних іонів над іншими. Кислотність молока поділяється на титровану (загальну) і активну (концентрація водневих іонів).

Титрована кислотність. Свіжонадоєне молоко має амфотерні властивості (червоний лакмусовий папірець у молоці синіє, а синій – червоніє). Якщо кислотність молока визначена за допомогою лугу, то це не свідчить, що воно містить кислоти. У тільки що надоеному молоці молочної кислоти немає, вона утворюється пізніше – після розщеплення молочного цукру, а кислі властивості молока зумовлюються білками, фосфатами, невеликою кількістю лимонної кислоти та деякими іншими компонентами молока, які містяться в ньому у незначній кількості. Наприклад, кислотність молока 17 °Т, то сироватка цього самого молока після осадження значної частини білків дорівнює 12-14 °Т, тобто на частку казеїну, який випав в осад, припадає всього 3-4 °Т. При виділенні кальцієвих солей з молока кислотність його зменшується до 8-9 °Т.

Титровану кислотність виражають в умовних градусах або градусах Тернера. Під умовними градусами розуміють кількість мілілітрів 0,1 н. розчину NaOH (або KOH), необхідних для нейтралізації 100 мл молока,

розбавленого вдвічі водою в присутності індикатора – фенолфталеїну. Інколи титровану кислотність перераховують на молочну кислоту. Для цього число градусів титрування множать на 0,009 – кількість грамів молочної кислоти, яка еквівалентна 1 мл 0,1 н. розчину луку.

Титрована кислотність свіжонадоєного молока, як правило, 16-18 °Т. Проте є дані, що свіжонадоєне молоко не тільки від окремих корів, а й від цілої череди має підвищену кислотність. Професор Г.С. Ініхов вважає, що підвищена кислотність молока від череди залежить від складу кормів, які тварини поїдають на мокрих пасовищах з кислими злаками. На таких випасах спостерігається недостатність кальцію в кормах, внаслідок чого в молоці утворюється більш кислий казеїнат кальцію. На думку Г.С. Ініхова, кислотність молока знижується з переходом тварин на нормальну годівлю, проте в окремих корів підвищеною кислотність молока може бути тривалий час. У деяких випадках додавання до корму кальцієвих солей сприяє зниженню кислотності молока.

Кислотність молока змінюється також і в період лактації. За даними Г.С. Ініхова, досить висока кислотність молока в перші дні після отелення зумовлюється великою кількістю в ньому білків і солей. Так, кислотність молозива в перший день після отелення становила 49,5 °Т, на одинадцятий день поступово знижується до 21,8 °Т. У перший місяць лактації кислотність молока в середньому досягає 20 °Т, а наприкінці дев'ятого місяця – знижується до 13-15, інколи до 6-8 °Т.

Захворювання тварин також викликає зміну кислотності молока. Так, при прихованому маститі кислотність молока знижується до 8-12°Т. За несприятливих умов зберігання молока в ньому розвиваються молочнокислі мікроорганізми, які викликають бродіння лактози, внаслідок чого накопичується молочна кислота, яка зумовлює збільшення кислотності. Отже, титрована кислотність молока є показником його санітарно-гігієнічного стану, критерієм свіжості.

Активна кислотність молока характеризується концентрацією вільних іонів  $H^+$  і виражається величиною рН. Вона коливається в межах 6,3-6,9 (в середньому рН = 6,5.6,6). Ця величина рН відповідає приблизно 0,0000025 г вільних іонів  $H^+$  в 1 кг молока. При такому співвідношенні іонів  $H^+$  компоненти молока, які перебувають у рівновазі, зумовлюють його слабо кислу реакцію. Однак точної відповідності між концентрацією іонів  $H^+$  в молоці і кислотністю не відмічається. Наростання титрованої кислотності не викликає негайного зниження величини рН. Молоко може стояти 20 годин при кімнатній температурі і величина рН майже не змінюється. Якщо кислотність молока підвищується до 22 °Т, тільки тоді починається повільне зменшення величини рН (табл. 2.1).

Відсутність залежності між титрованою та активною кислотністю пояснюється тим, що концентрація активних іонів  $H^+$  в молоці зумовлюється переважно фосфатами молока і незначною мірою залежить

від інших компонентів, тоді як за допомогою титрованої кислотності можна виявити всі кислі сполуки молока. Постійна кількість фосфатів у молоці і відношення дигідрофосфатів до гідрофосфатів створює певною мірою стійку концентрацію іонів  $H^+$  в молоці. При наявності у молоці фосфатів інших слабких кислот та їх солей (цитрати, казеїнати та ін.) молоко стає буферним розчином, в якому підтримується певна концентрація іонів  $H^+$ . У таких розчинах значення рН не залежить від абсолютної концентрації кислот, а залежить тільки від співвідношення концентрації кислот і солей. Визначають активну кислотність за допомогою рН-метрів.

Буферна ємність визначається кількістю 0,1 н. розчину лугу або кислоти, яку треба долити до 100 мл молока, щоб змінити величину рН на одиницю. Так, при титруванні 0,1 н. розчином КОН 100 мл свіжого молока, яке має рН = 6,6 і титровану кислотність 17 °Т, для одержання рожевого забарвлення потрібно долити 17мл 0,1 н. розчину NaOH. При цьому рН молока зміниться з 6,6 до 8,2, тобто на 1,6 одиниці рН. Для зсідання 100 мл молока треба додати 5 мл 0,25 н. розчину HCl, причому рН зміниться з 6,6 до 4,6, тобто на 2 одиниці. Отже, буферна ємність молока, визначена за допомогою лугу, при рН = 6,6 становить 1,6 одиниці, а з використанням кислоти – 2 одиниці. Тому буферна ємність молока щодо кислот вища, ніж щодо лугів, причому вона непостійна і змінюється залежно від значення рН. Найбільша буферна ємність молока спостерігається при рН = 4,6, при інших значеннях рН вона знижується.

Буферність біологічних рідин має велике значення, тому що, використовуючи її, організм має надійну захисну систему від можливої різкої зміни рН, яке може негативно вплинути на нього. Значення буферності розповсюджується і на молоко. Буферність молока використовується в технології приготування молочних продуктів. Буферні властивості молока створюють умови, за яких можуть розвиватися молочнокислі та інші бактерії, незважаючи на високу титровану кислотність. Наприклад, при титрованій кислотності сиру 300 °Т рН залишається на рівні 5, оскільки завдяки великій кількості білків сир має високу буферну ємність.

Бактерицидні властивості – здатність свіжонадоєного молока попереджувати розвиток у ньому мікроорганізмів називається бактерицидною властивістю. Вона зумовлюється наявністю в молоці бактерицидних речовин, які утворилися в організмі тварини. Бактерицидні речовини містяться тільки у свіжонадоєному молоці, а в топленому і пастеризованому їх немає, тому що вони руйнуються при нагріванні до 65-70 °С. Бактерицидні властивості молока (Р. Б. Давидов) характеризуються наявністю в ньому імунних тіл (антитіл), лактеніну I і лактеніну II, лізоциму, лейкоцитів.

Період, протягом якого виявляються бактерицидні властивості молока, називається бактерицидною фазою. Збереження бактерицидних властивостей молока залежить від часу його одержання до охолодження (чим коротший цей проміжок і ефективніше охолодження, тим довше зберігаються бактерицидні властивості молока), температури охолодження (чим вона нижча, тим довше зберігаються властивості свіжого молока); кількості мікробів, які попали в молоко після видоювання корови (чим менше забруднене молоко, тим довше воно зберігає бактерицидні властивості)

Таблиця 2.1 Залежність між титрованою і активною кислотністю

Тривалість зберігання молока при кімнатній температурі, год	Кислотність, °Т	pH	Тривалість зберігання молока при кімнатній температурі, год	Кислотність, °Т	pH
0	16,5	6,0	23	22,0	5,9
4	17,0	6,0	26	32,5	5,3
6	17,5	6,0	30	43,5	4,8
21	19,0	6,0	46	66,0	4,8

Тривалість продовження бактерицидної фази має велике практичне значення, оскільки з подовженням її молоко довше зберігається у свіжому натуральному стані. Збереження натуральних властивостей молока без підвищення кислотності можливе при його охолодженні після видоювання до температури 10 °С. Крім того, одержане при суворому дотриманні санітарних умов молоко зберігається свіжим майже вдвічі довше, ніж одержане без дотримання цих умов (табл. 2.2.).

Таблиця 2.2. Тривалість бактерицидної фази залежно від санітарних умов одержання молока

Температура молока, °С	Тривалість бактерицидної фази	
	молока, одержаного при суворому дотриманні санітарних умов	молока, одержаного без достатнього дотримання санітарних умов
37	3	2
30	5	2,5
16	13	7,5
13	36	18

Окисно-відносний потенціал  $E$  – є кількісна величина окислювальної або відновлюваної здатності молока.  $E$  – нормального свіжого молока, визначається потенціометричним методом дорівнює 0,25- 0,35 В (250-300 мВ).

Підсилення відновлюючих властивостей молока, тобто зниження окисно-відновного потенціалу, викликають теплова обробка та мікроорганізми. Зокрема, молочнокислі бактерії при розвитку в молоці знижують величину  $E$  до 60-120 мВ, а в твердих сирах до 150-170 мВ. На зміні величини окисно-відновного потенціалу базується редуктазна проба.

Підвищенню окисно-відновного потенціалу, тобто підсилення окисних властивостей молока, сприяють метали (мідь та залізо) і аерація. Від величини окисно-відновного потенціалу залежить інтенсивність протікання в молочних продуктах біохімічних процесів і накоплення в них ароматичних речовин.

## 2. Густина, в'язкість та поверхневий натяг молока

Густина – характеризується відношенням маси молока при 20 °С до маси такого самого об'єму води при 4 °С, тобто при її максимальній густині і найменшому об'ємі. Виражається густина молока в грамах на сантиметр кубічний ( $\text{кг}/\text{м}^3$ ) і градусах ареометра. Показник густини використовується для перерахунку молока, вираженого в літрах, у кілограми і, навпаки, для визначення натуральності молока, розрахунку кількості сухої речовини, сухого знежиреного молочного залишку та інших компонентів.

Залежно від породи худоби, умов годівлі та інших факторів густина молока коливається від 1,026 до 1,032  $\text{г}/\text{см}^3$  (середня густина 1,03  $\text{г}/\text{см}^3$ ). Середня величина густини заготовленого молока в 1975 році по СРСР становила 1028,5  $\text{кг}/\text{м}^3$ . Густина свіжонадоєного молока дещо нижча, ніж охолодженого, це пояснюється фізичним станом жиру і вмістом у ньому газів, що слід враховувати при аналізах. Густина знежиреного молока вища, ніж незбираного, і досягає 1,033-1,038  $\text{г}/\text{см}^3$ , вершків близька до 1  $\text{г}/\text{см}^3$  і залежно від їх жирності коливається від 1,005 до 1,025  $\text{г}/\text{см}^3$ . Густина молока залежить від його компонентів, причому білки, вуглеводи і солі підвищують її, а жир, навпаки, занижує. Густину компонентів молока подано в табл. 2.3.

Таблиця 2.3. Густина компонентів молока

Компоненти молока	Густина, $\text{г}/\text{см}^3$	
	середня	коливання
Молочний жир	0,9225	0,918-0,927
Суша речовина	1,3730	1,296-1,450
Білки	1,3908	1,335-1,448
Молочний цукор	1,6103	1,5925-1,628



Величина густини молока змінюється протягом лактації і залежить від факторів зовнішнього та внутрішнього середовища. При фальсифікації молока водою, додавання кожних 10% зменшує густину на три одиниці.

В'язкість – це властивість рідин чинити опір при переміщенні однієї частини рідини щодо іншої. За одиницю вимірювання в'язкості у Міжнародній системі одиниць (СІ) прийнято паскаль-секунда (Па с). На практиці найчастіше застосовують пуаз (П), проте найкраще користуватися не пуазами, а санти-пуазами сП ( $0,01 \text{ П} = 1 \text{ сП}$ ). В'язкість молока визначають в абсолютних або у відносних величинах. У молоці визначають здебільшого відносну в'язкість (щодо води). Якщо в'язкість води прийняти за 1, то в'язкість молока коливається в межах 1,3-2,2 сП. В'язкість молока має велике значення в технології молочних продуктів, оскільки перешкоджає відстоюванню жиру.

В'язкість молока змінюється від температури. При нагріванні вона зменшується, тому при сепаруванні молоко підігрівають до 35-45 °С. В'язкі вершки важче збиваються на масло, проте в'язке молоко утворює кращий згусток при виробництві кисломолочних продуктів і гальмує виділення сироватки. В процесі зберігання і обробки молока (перекачування, гомогенізація, пастеризація і ін.) в'язкість молока підвищується. Це пояснюється збільшення ступеня диспергування жиру, збільшення білкових частин, адсорбцією білків на поверхні жирових кульок і ін.

В'язкість молока визначають не раніше ніж через 6 годин після його видоювання за допомогою віскозиметра при 20 °С.

Поверхневий натяг – це сила, яка діє на поверхні рідини і намагається стягнути її поверхневий шар. Поверхневий натяг визначається в ньютонках на метр. Поверхневий натяг води при 20 °С дорівнює  $72,8 \times 10^{-3} \text{ Н/м}$ , сирого натурального молока –  $49 \times 10^{-3}$  (від 45 до  $60 \times 10^{-3} \text{ Н/м}$ ). Поверхневий натяг молока має важливе значення під час виробництва масла. На думку деяких учених, концентрація ліпопротеїнів навколо жирових кульок і міцний зв'язок їх з жиром утруднюють утворення масла. Поверхневий натяг молока визначають за допомогою сталагмометра при 20 °С.

### **3. Осмотичний тиск, температура замерзання і питома електропровідність**

Температура замерзання молока нижча від температури замерзання води і становить від -0,54 до -0,57 °С. Температура замерзання молозива становить -0,57...-0,58 °С. Температура замерзання натурального молока – величина досить постійна, тому за цим показником визначають його натуральність. Метод визначення температури замерзання молока (кріоскопія) застосовується для контролю молока при фальсифікації його водою (табл.2.4).

Визначення температури замерзання молока проводять за допомогою спеціального приладу, використовуючи термометр Бекмана.

Осмотичний тиск молока як біологічної рідини майже не відрізняється від тиску крові. Він залежить переважно від вмісту молочного цукру на 50%, та іонами солей – переважно хлоридами. Жир в осмотичному тиску участі не бере. Осмотичний тиск – величина постійна і змінюється лише при деяких захворюваннях, а також при доливанні до молока води. У здорових корів осмотичний тиск в середньому становить 668 кПа.

Таблиця 2.4. Залежність температури замерзання молока від кількості долитої води

Температура замерзання молока, °С	Долито до молока води, %	Температура замерзання молока, °С	Долито до молока води, %
-0,55	0,0	-0,49	10,9
-0,54	1,8	-0,48	12,7
-0,53	3,6	-0,47	14,5
-0,52	5,4	-0,46	16,4
-0,51	7,3	-0,45	18,2
-0,50	9,1	-0,44	20,0

Температура кипіння. Нормальне молоко при тиску 760 мм рт. ст. кипить при 100,2-100,5 °С.

Електропровідність – це здатність молока проводити електричний струм. Зумовлюється електропровідність наявністю в молоці вільних іонів та електрично заряджених частинок. Компоненти молока мають різні електричні заряди. Так, молочний цукор електронейтральний, іони різних солей мають позитивні або негативні заряди, білки – негативний, жирові кульки мають як власний заряд, так і несуть заряд білків, якими вони оточені.

За даними С.С. Перова, середня електропровідність молока при 18 °С становить  $43,91 \times 10^{-4}$  (від  $39,38$  до  $51,29 \times 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \times \text{см}^{-1}$ ).

Величина електропровідності залежить від періоду лактації. Найнижчу електропровідність має молозиво ( $30 \times 10^{-4}$ ), а молоко наприкінці лактації, навпаки, досить високу (до  $65 \times 10^{-4}$ ). При захворюванні тварин електропровідність молока підвищується, доходячи при маститі і туберкульозі до  $130 \times 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ , при розбавлянні молока водою – знижується, а при добавлянні до нього соди різко підвищується.

#### 4. Теплофізичні властивості молока

Для проведення розрахунків затрат тепла чи холоду при переробці молока необхідно знати його теплофізичні властивості. Найбільш

важливими із них є питома теплоємність, коефіцієнт теплопровідності і температуропровідності які зв'язані між собою співвідношенням:

$$a = \lambda / (c\rho),$$

Де:  $a$  – коефіцієнт температуропровідності,  $\text{м}^2/\text{с}$ ;

$\lambda$  – коефіцієнт теплопровідності,  $\text{Вт}/(\text{м} \times \text{К})$ ;

$c$  – питома теплоємність,  $\text{Дж}/(\text{кг} \times \text{К})$ ;

$\rho$  – густина продукту,  $\text{кг}/\text{м}^3$ .

Теплофізичні властивості молока і молочних продуктів залежать від температури, вмісту сухих речовин (головним чином від кількості і дисперсності жиру), води і ін.

Питома теплоємність – це кількість теплоти, яка необхідна для нагрівання 1 кг маси на 1 °С. За одиницю вимірювання питомої теплоємності в системі одиниць СІ прийнято джоуль на кілограм-кельвін –  $\text{Дж}/(\text{кг} \times \text{К})$ . Теплоємність молока і молочних продуктів залежить від вмісту в них води, складу продукту та фізичного стану жиру. Питома теплоємність молока дорівнює 3,81-3,88  $\text{кДж}/(\text{кг} \times \text{К})$ .

Теплопровідність – це властивість тіла передавати теплоту. Коефіцієнт теплопровідності означає кількість теплоти, що проходить за одиницю часу крізь одиницю плоскої поверхні речовини (одиницю товщини) при різниці температур поверхні речовини на 1 °С. У системі одиниць СІ за одиницю вимірювання прийнято ват на метр-кельвін –  $\text{Вт}/(\text{м} \times \text{К})$ .

Коефіцієнт температуропровідності – залежить від температури, жирності, вологості, і пористості харчових продуктів. Температуропровідність характеризує швидкість зміни температури речовини, виражається метрах квадратних за годину ( $\text{м}^2/\text{год}$ . в СІ –  $\text{м}^2/\text{с}$ ). Коефіцієнт температуропровідності при 20 °С рівняється близько  $13 \times 10^{-8}$   $\text{м}^2/\text{с}$ . Його значення збільшується з підвищенням температури молока, що пояснюється збільшенням при цьому величини теплопровідності і зменшення об'ємної теплоємності з якою він зв'язаний. Коефіцієнт температуропровідності вершків зменшується із збільшенням жирності і збільшується з підвищенням температури.

Коефіцієнт температуропровідності  $a = \lambda / CV$   $\text{м}^2/\text{год}$ , є відношення теплопровідності до добутку теплової теплоємності  $C$  на об'ємну масу. Чим вище коефіцієнт температуропровідності, тим швидше відбувається нагрівання і охолодження продукту.

Оптичні властивості. Променезаломлюваність молока трохи більша, ніж води, оскільки воно густіше за воду. За даними досліджень, коефіцієнт променезаломлюваності молока коливається від 1,347 до 1,3615. Цей показник переважно визначають не в молоці, розчин якого каламутний, а в сироватці, одержаній після осадження білків молока розчином хлориду кальцію. Коефіцієнт сироватки дорівнює 1,3433-1,3466, що відповідає числу рефракції 37,5- 41,2.

Величина променезаломлювання перебуває у прямій залежності від концентрації розчинених у молоці речовин. Число рефракції використовують для визначення якості молока, молочного жиру та вмісту в ньому молочного цукру.

### **5. Органолептичні властивості молока**

Свіжонадоєне коров'яче молоко характеризується такими органолептичними властивостями: кольором, смаком і запахом, консистенцією.

Колір нормального молока – білий, з жовтуватим відтінком, знежиреного – білий, трохи з синюватим відтінком.

Смак і запах – чисті, без сторонніх, невластивих свіжому молоку ознак. За несприятливих умов одержання та зберігання молоко набуває сторонніх запахів – хлібного, затхлого, аміачного, силосного, рибного, нафтопродуктів. При поїданні коровами на пасовищі або в сіні полину, цибулі, часнику, гірчиці, м'яти молоко стає гірким. Хворі на мастит і туберкульоз корови, а також корови наприкінці лактації продукують солоне молоко. Крім того, у процесі життєдіяльності деяких мікроорганізмів молоко набуває мильного, гіркої смаку. Металевий присмак молоко має після зберігання у погано лудженому або іржавому посуді.

Консистенція натурального молока нетягуча, однорідна, без слизу і пластівців білка. Молоко, розбавлене водою або знежиреним молоком, а також одержане від корів, хворих на туберкульоз і катаральне запалення вим'я, має досить рідку, водянисту консистенцію. Забруднення молока мікроорганізмами, які виробляють ферменти, а також захворювання вим'я маститом надають йому сирнисту консистенцію речовини на 1 °С. У системі одиниць СІ за одиницю вимірювання прийнято ват на метр-кельвін – Вт/(м × К).

### **6. Склад і властивості молока інших с.-г. тварин**

Молоко багатьох сільськогосподарських тварин використовують у їжу як у незбираному вигляді, так і у вигляді молочних продуктів. Такі з них, як бринза (з овечого молока) і кумис (з кобилячого молока) мають значне поширення. Тому вивчення характерних особливостей молока, наприклад, овець, кіз, кобил, буйволиць становить практичний інтерес (табл. 2.5.).

За складом білків молоко поділяють на альбумінове і казеїнове. До тварин, які продукують казеїнове молоко, належать велика рогата худоба, вівці, кози та олені, альбумінове – коні та осли. У казеїновому молоці міститься не менш як 75 % всіх білкових речовин казеїну, в альбуміновому – не більш як 60 % альбуміну (табл. 2.6.).

Молоко овець використовують для харчування здавна. У нашій країні молоко від овець одержують у Закарпатті, Карпатах, Криму та в деяких південних областях. Найбільшу кількість овечого молока вживають у Греції, де воно становить майже половину всього валового виробництва. Такі країни, як Австралія, Нова Зеландія, Іспанія, Англія, є країнами інтенсивного вівчарства. Хімічний склад овечого молока в середньому такий, %: суха речовина – 18,2, жир – 6,7, білки, в тому числі казеїн – 4,6, альбумін та інші білкові речовини – 1,5, молочний цукор – 4,8, зола – 0,92, кислотність – 26 °Т, густина – 1,0344 г/см<sup>3</sup>.

Надій молока від вівці за лактацію, яка триває 5-7 міс, становить 60 – 250 кг, проте є дані, що від вівці-рекордистки остфрисляндської породи за лактацію надоїли 1238 кг молока жирністю 7,3 %. Найбільшу молочну продуктивність мають вівці романівської, достатньо високу – цигайської, балбас та каракульської порід.

Таблиця 2.5. Склад молока ссавців

Ссавці	Масова частка, %				
	сухих речовин	жиру	білка	цукру	золи
Корова	12,5	3,8	3,3	4,7	0,7
Вівця	17,9	6,7	5,8	4,6	0,8
Коза	13,0	4,1	3,5	4,6	0,8
Буйволиця	18,7	8,7	4,3	4,9	0,8
Зебу	16,4	7,7	4,3	3,6	0,8
Ячиха	18,0	6,5	5,0	5,6	0,9
Верблюдиця	13,6	4,5	3,5	4,9	0,7
Кобила	10,0	1,0	2,0	6,7	0,3
Олениця	36,7	22,5	10,3	2,5	1,4
Лосиця	33,5	11,0	15,0	5,3	1,6
Лама	13,5	3,2	3,9	5,6	0,8
Ослиця	10,0	1,4	1,9	6,2	0,5
Мулиця	10,8	1,9	2,6	5,7	0,6
Свиня	17,6	6,4	6,1	4,0	1,1
Собака	23,0	9,3	9,7	3,1	0,9
Кішка	18,4	3,3	9,1	4,9	0,6
Кролиця	10,5	10,4	15,5	1,9	2,6
Слониха	32,2	19,6	3,1	8,8	0,6
Дельфін	51,2	45,0	5,6	1,4	0,6
Кит	54,3	42,0	12,0	1,5	0,9

Примітка. У молоці жінки вміст сухих речовин становить 12,6 %, жиру – 3,8, білку – 1,6, цукру – 7, золи – 0,2 %.

Молоко вівці має білий колір з сіруватим відтінком, що є наслідком відсутності у ньому каротину, хоча вміст вітаміну А в молоці досить високий. Свіжонадоєне молоко має специфічний смак і запах, зумовлені наявністю капронової і капрілової кислот. Молоко вівці характеризується високою біологічною цінністю. Так, в 1 кг молока міститься 0,28 мг вітаміну В<sub>1</sub>, 1,59 – В<sub>2</sub> і 2-3 мг вітаміну В<sub>12</sub>. В молоці вівці є мікроелементи, мг: залізо – 3,2-5,85, мідь – 0,11-0,27, марганець – 0,23-0,45, кобальт – 0,01-0,03, магній – 87,8-149. Завдяки високій буферній ємності молоко вівці зсідається при вищій кислотності (120-140 °Т), ніж коров'яче.

Від сичужного ферменту молоко вівці зсідається поволі (на 30-50 %), утворюючи менш еластичний згусток. Середній діаметр жирових кульок – 3-6 мкм. Оскільки вміст сухої речовини і білка в молоці досить високий, економічно найвигідніше його переробляти на сири – бринзу, рокфор, качкавал, пекаріно, кобійський та ін. На виробництво 1 кг сиру витрачається майже в півтора рази менше овечого молока, ніж коров'ячого.

У Середній Азії з молока овець виготовляють також масло, яке має м'яку консистенцію та злегка сальний присмак.

Таблиця 2.6. Відносний вміст білків у молоці різних видів тварин

Білки	Казеїнове молоко				Альбумінове молоко	
	корова	вівця	коза	самки оленя	кобила	віслиця
Казеїн	80	79	76	81	60	62
Альбумін і глобулін	20	21	24	19	40	38

Молоко кози за складом і властивостями подібне до коров'ячого. У світі нараховується приблизно 400 млн кіз. Близько 3% світового виробництва молока – це козяче. Козівництво широко розповсюджено в Швейцарії, Франції, Новій Зеландії та в деяких інших країнах. Особливо популярні кози як молочні тварини в Індії, Африці, південній Європі та західній Азії. За рік коза дає молока в 13-15 разів, а інколи і в 20 разів більше, ніж її маса, при середньому вмісті білка 4,6 %.

В Україні розводять мінгрельську і зааненську молочні породи кіз. Так, у Полтавській області створено ферму зааненських порід кіз. Це великі (жива маса 50-60, інколи 80 кг) скоростиглі тварини, які за лактацію (до 10 міс.) дають до 1000 кг молока жирністю 4-4,2 %. Як правило, надій молока від кози за 5-8 міс. лактації становить 150-250 кг. Деякі вівці-рекордистки дають до 1400 кг молока жирністю 7-8 %.

Хімічний склад козячого молока в середньому такий, %: суха речовина – 13,4, жир – 4,4, загальний білок – 3,3, в тому числі казеїн – 2,6,

альбумін – 0,7, молочний цукор – 4,9, мінеральні речовини – 0,8, густина – 1,031 г/см<sup>3</sup>.

Козяче молоко, на відміну від коров'ячого, зсїдається в шлунку людини у вигляді дрібних нещільних пластівців, завдяки чому воно легко засвоюється організмом. Крім того, порівняно з коров'ячим молоком, воно має більший вміст жиру і менші розміри жирових кульок, які легко всмоктуються кишками. Козяче молоко більш багате на солі кальцію, що попереджує у дітей розвиток рахіту. Козяче молоко значно багатше на білки порівняно з коров'ячим, зокрема багатше на альбумін, який є носієм триптофану.

При дії реагентів на козяче молоко білки його випадають в осад у вигляді пухкої маси, ніжної структури, подібної до тоненьких пластівців, які утворюються з грудного молока і легко засвоюються (100 %) організмом. Повноцінні білки при розщепленні дають необхідні для організму незамінні амінокислоти. Усі ці амінокислоти є в молоці, причому лізин, триптофан, фенілаланін містяться переважно в альбуміні, якого більше в козячому молоці, ніж у коров'ячому, чим і пояснюється більша ефективність харчування козячим молоком як здорових, так і хворих дітей.

Молочний жир кози за числовими константами мало відрізняється від молочного жиру корови. В 1 кг молока кіз міститься вітамінів: А – 0,6-1 мг, D – 0,6, E – 0,9, каротину – 0,4, С – 7-23, В<sub>6</sub> – 0,2-0,9 мг, В<sub>12</sub> – в середньому 1, заліза – 1 мг, незамінних амінокислот – 13 г. Молоко кіз вживається в їжу в натуральному вигляді, а також переробляється на сир та кисломолочні продукти. Люди, у яких коров'яче молоко викликає алергію, як правило, непогано переносять козяче, яке є добрим профілактичним і лікувальним засобом при шлунково-кишкових захворюваннях і дієтичним продуктом харчування для людей, хворих на виразку шлунка.

Молоко буйволиць. Молочне буйволівництво розвивається насамперед в таких країнах, як Туреччина, Італія, Індія, Болгарія, Румунія. Буйволів розводять також в Азербайджані, Грузії, Вірменії та в інших країнах узбережжя Чорного моря. Розведення буйволів заслуговує на певну увагу, тому що вони добре переносять жаркий клімат і несприйнятливі до захворювання на піроплазмоз. Буйволиці за 7-10 міс лактації дають 760-1800 кг молока, а від окремих тварин надоюють до 4000 кг молока жирністю 8,5-9%. Буйволяче молоко густе, приємне на смак і запах. Хімічний склад молока буйволиці в середньому такий, %: суха речовина – 17,8, жир – 7,7, білок – 4,5, в тому числі казеїн – 3,9, альбумін і глобулін – 0,6, лактоза – 4,7, мінеральні речовини – 0,8, кислотність – 18 °Т, густина – 1,028 – 1,037 г/см<sup>3</sup>. У казеїні і білках сироватки молока буйволиць виявляють такі самі фракції, які є в коров'ячому, проте кількісне їх співвідношення дещо інше. Порівняно з коров'ячим у молоці буйволиць більше глютамінової та аспарагінової кислот, лейцину й

ізолейцину. Крім того, в 1 кг молока буйволиць міститься 0,165 мг вітаміну А і 14,22 мг вітаміну С.

Молоко буйволиць використовують у свіжому вигляді, а також для виробництва кисломолочних продуктів, сиру, масла, яке має білий колір. Температура плавлення і застигання жиру молока буйволиць вища, ніж коров'ячого. Для виготовлення молочних продуктів молоко буйволиці краще використовувати в суміші з коров'ячим.

Молоко кобили. Табунне конярство переважно розповсюджено в степових і гірських районах Киргизстану, Башкортостану та в інших країнах. Від коней одержують м'ясо і молоко. Кобиляче молоко – це біла з голубуватим відтінком солодка рідина. Хімічний склад молока кобили в середньому такий, %: суха речовина – 10,4, жир – 1,3, білок – 2,1, в тому числі казеїн – 1,1, альбумін і глобулін – 1,0, молочний цукор – 6,7, мінеральні речовини – 0,3, вітамін С – 100 мг/кг, кислотність – 6 °Т, густина – 1,032 г/см<sup>3</sup>.

Лактаційний період кобили триває 6-12 міс. Надій за лактацію залежно від породи коливається від 1177 до 2586 кг, інколи досягає 3000 кг. Молозивний період – 3-4 дні. У молоці кобили порівняно з коров'ячим менше жиру, білка та мінеральних речовин, проте вміст вітаміну С в 5-7 разів більше. Крім вітаміну С в ньому є велика кількість інших вітамінів, мкг/кг: А – 125 – 300, Е – 650-1000, В<sub>1</sub> – 390, В<sub>2</sub> – 373, В<sub>12</sub> – 2,52, пантотенова кислота – 1600, біотин – 11,2.

У молоці кобили молочного цукру міститься близько 68 % сухої речовини, він легше розщеплюється ферментами, ніж лактоза коров'ячого молока. Співвідношення казеїну до альбуміну 1:1, в коров'ячому молоці 5:1. За цією ознакою молоко кобили називають альбуміновим, а коров'яче – казеїновим. З мінеральних речовин найбільший процент припадає на кальцій і фосфор (співвідношення 2:1).

При скисанні молоко кобили щільного згустку не утворює, казеїн випадає в осад у формі надзвичайно ніжних дрібних пластівців, які майже не змінюють консистенції його, нагадуючи жіноче молоко. Казеїн кобилячого молока в сухому вигляді відносно легко розчиняється у воді.

Жир у кобилячому молоці перебуває у вигляді кульок дещо меншої величини, ніж в коров'ячому. Високе йодне число вказує на високий вміст ненасичених жирних кислот, в тому числі поліненасичених, внаслідок чого молочний жир кобилячого молока швидко окислюється. Завдяки високому вмісту цукру кобиляче молоко використовують для виготовлення цінного дієтичного і лікувального кисломолочного продукту – йогурту, кумису.

Молоко ослиці і самки мула. За хімічним складом, органолептичними і фізичними властивостями молоко ослиці подібне до кобилячого. У ньому міститься, %: сухої речовини – 10,3, жиру – 1,6, білка – 2, молочного цукру – 6,2, мінеральних речовин – 0,5 %. При кислотному і сичужному зсіданні виділяються дрібні пластівці, згусток не утворюється.



Молоко ослиці має високі біологічні властивості, містить багато імунних глобулінів, вважається лікувальним продуктом харчування для дітей, в тому числі і для грудних, які знаходяться на штучному харчуванні, використовують для виготовлення кумису.

У самки мула молоко подібне до молока ослиці. Хімічний склад його такий, %: суха речовина – 8,4, жир – 1,6, молочний цукор – 4,8, мінеральні речовини – 0,4, білок – 1,6.

Молоко верблюдиці. Розводять верблюдів у Середній Азії, Азербайджані і Вірменії. Використовують їх як робочу і молочну худобу. Лактаційний період у верблюдиці триває 15-24 міс, за лактацію одержують близько 2000 кг молока.

Молоко одно- (дромадери) і двогорбих (бактріани) верблюдиць трохи відрізняється одне від одного за хімічним складом, %:

	Одногорбі	Двогорбі
Суха речовина	13,64	14,88
Жир	4,47	5,39
Білки	3,5	3,8
в тому числі		
казеїн	2,7	2,9
альбумін	0,89	0,97
Молочний	4,95	5,10
цукор		
Зола	0,7	0,69
Кислотність °Т	15,5	17,0

Молоко верблюдиці має білий колір без жовтуватого відтінку. Його використовують у свіжому вигляді та для приготування кисломолочних продуктів (сузбе – кисломолочний сир, айран, катик, чал – кисла сироватка, шубат), сиру і масла. Сир і кисломолочні продукти з цього молока мають високу якість. Щоб масло не набувало небажаних властивостей, беруть одну частину верблюжого і три частини коров'ячого молока.

Молоко самок зебу, яка, північного оленя, антилоп-останнім часом дедалі більше використовується в харчуванні населення. Зебу – широко розповсюджений вид тварин. Зебувидну худобу розводять в Азербайджані, Таджикистані, Туркменії, Індії, Бразилії, Пакистані. Надої самок зебу досягають 2000 кг за лактацію. Зебувидна худоба використовується також для схрещування з породами молочного напряму продуктивності – червоною степовою, швіцькою. Продуктивність гібридних тварин становить 3000 кг молока жирністю 4,8 %. Вміст сухих речовин у молоці зебу досягає 15-19 %, жиру – 7-10, білків – 4-5 %. Кислотність молока – 19-20 °Т, густина – 1,031-1,033 г/см<sup>3</sup>. Молоко самок зебу використовують як в натуральному вигляді, так і для виготовлення молочних продуктів.

Молоко яків. Цих тварин розводять у Таджикистані, Киргизстані та в деяких інших країнах. Надій молока за лактацію досягає 220-250 кг жирністю 6,5-7 %. Яків використовують для схрещування з симентальською породою та місцевою худобою. Надої гібридних тварин за 300 днів лактації досягають 2000-2500 кг молока, жирністю 4,2-4,6 %. Молоко самок яка переробляють на молочні продукти так само, як і коров'яче.

Молоко оленів. Оленів розводять на Крайній Півночі. Молочна продуктивність самки оленя за лактацію, яка триває близько 5 міс, становить 25-60 кг. Молоко самки північного оленя різко відрізняється від молока інших сільськогосподарських тварин, %: вміст сухої речовини – 36,7, жиру – 22,5, білка – 10,3, казеїну – 8,7, мінеральних речовин – 1,4, молочного цукру – 2,5. Молоко використовують у їжу в натуральному вигляді та для виробництва масла.

Молоко антилопи канни. Антилопа канна була завезена в Асканію-Нову в 1896 р. Цю африканську бикоподібну антилопу масою до 700 кг акліматизували в заповіднику. У стаді знаходяться канни, які за лактацію дають по 500-600 кг молока, тобто до 7 кг за день, жирністю близько 14 %. У перерахунку на коров'яче молоко 4 %-ї жирності це майже 2300 кг. Крім того, біологічні властивості цього молока зовсім інші, ніж коров'ячого. Так, імунні глобуліни в ньому становлять 37 % усієї білкової фракції, лізоцимна активність у півтора рази вища, при кімнатній температурі може зберігатися 7 днів, а в холодильнику втричі довше, його можна використовувати для лікування виразки шлунка та дванадцятипалої кишки, термічних опіків, різних захворювань шкіри.

У перспективі планується налагодити утримання канн на мініфермах при санаторіях, особливо там, де лікують шлунково-кишкові захворювання.

## Лекція № 3

**Тема:** Молоко як полідисперсна система

### **План лекції:**

1. Фаза дійсного розчину молока
2. Колоїдна фаза
3. Фаза емульсії

### **1. Фаза дійсного розчину молока.**

Молоко є складною полідисперсною системою. Дисперсні фази знаходяться: в іонно-молекулярному стані (фаза дійсного розчину), у вигляді колоїду (колоїдна фаза), великодисперсних частинок різної величини (фаза емульсії). Але провести чітку межу між дисперсними фазами і дисперсним середовищем молока неможливо, так як водянні розчини одних речовин є дисперсним середовищем для інших.

При синтезі молока між окремими дисперсними фазами устанавлюється тісний взаємозв'язок, який приводить до утворення єдиної системи рівноваги молока. Наприклад, розчин солей стабілізує міцели казеїну, казеїн в свою чергу підвищує розчинність колоїдного фосфату кальцію, деякі білкові речовини стабілізують жирову емульсію і ін. Як наслідок, будь-які зміни у складі та стані складових частин молока під дією будь-яких факторів (температура, рН і ін.) можуть привести до порушення всієї рівноваги у молоці.

Тому, інженер-технолог молочної промисловості повинен мати чітку уяву про взаємозв'язок між складовими частинами молока. В одних випадках (виробляючи питне молоко, вершки, консерви) йому важливо вибрати такі режими обробки і переробки молока, які б не порушували цей взаємозв'язок і єдність полідисперсної системи молока. При виробництві інших видів молочних продуктів (масло, сир, кисломолочний сир, молочний цукор) необхідно навпаки, здійснити найбільш повне виділення одного або декількох компонентів із полідисперсної системи молока.

У вигляді дійсного розчину, або іонно- і молекулярно-дисперсного розчину в молоці (молочній сироватці) містяться солі кальцію, натрію, калію, магнію, молочний цукор, а також водорозчинні вітаміни, небілкові азотисті сполуки, органічні кислоти альдегіди і ін. Розміри молекул і іонів складають <1 нм, молекул лактози 1 – 1,5 нм. Всі солі натрію і калію (хлориди, гідро-, дигідрофосфати і цитрати) дисоційовані практично в цілому і містяться в молоці в іонному стані, наприклад солі натрію.

Хлориди калію і натрію зумовлюють осмотичний тиск і електропровідність молока, фосфати входять до складу його буферної системи. Фосфати кальцію мають невелику розчинність і незначну ступінь

дисоціації, лише невелика частина їх міститься в фазі істинного розчину, а велика-в фазі колоїдного розчину. Між ними установлюється рівновага.

Зрушення рівноваги в ту чи іншу сторону залежить від рН молока, температури і інших факторів. Співвідношення цих форм фосфатів кальцію відіграє важливу роль в стабілізації білкових частин молока. Зокрема, фосфати кальцію в формі дійсного розчину є джерелом утворення іонів кальцію, від кількості (активності) яких залежить розмір і стійкість міцел казеїну при тепловій обробці, а також швидкість сичужної коагуляції. По концентрації окремих іонів в молоці не можна судити про їх активність, що пояснюється дією іонів один на другий, а також їх взаємодія з дисперсним середовищем (водою) і дисперсними фазами інших дисперсних систем молока.

Відомо, що в розчині електролітів між іонами діють сили притягання і відштовхування. В концентрованих розчинах сильні міжіонні взаємодії приводять до взаємного зв'язку іонів, що в свою чергу впливає на величину осмотичного тиску, температуру замерзання і електропровідність розчину.

Під активністю іона розуміють ту умовну концентрацію його, в якій він приймає участь в хімічних реакціях.

Молочний цукор, розчиняючись у плазмі молока, утворює молекулярний розчин. Він існує у вигляді гідратних  $\alpha$ - і  $\beta$ - форм, які знаходяться у рівновазі.

Рівновага між ними залежить від температури, але за звичай здвигнута в бік  $\beta$ -форми, так як остання більш розчинна у воді (молоці), ніж  $\alpha$ -форма (табл. 3.1.).

Таблиця 3.1. Розчинність лактози у воді в залежності від температури

Температура,	Розчинність лактози, г на 100 мл води			Константа рівноваги
	Всієї	$\alpha$ -форми	$\beta$ -форми	
0	11,9	4,5	7,4	1,65
10	15,1	5,8	9,3	1,62
20	19,2	7,4	11,8	1,59
30	24,8	9,7	15,1	1,57
40	32,6	12,8	19,8	1,54
50	43,7	17,4	26,3	1,51
60	58,7	23,7	35	1,48
70	78,2	31,9	46,3	1,45
80	104,1	42,8	61,3	1,43

Насичення розчину лактозою і випадання її в кристалічній формі спостерігається при згущенні молока і наступним охолодженням молока з цукром, а також при згущенні молочної сироватки в процесі одержання молочного цукру.

## 2. Колоїдна фаза

У колоїдно-дисперсному стані в молоці знаходяться сироваткові білки, казеїн, і більша частина фосфатів кальцію. За властивостями і внутрішній структурі колоїдні системи ділять на незворотні або ліофобні і зворотні або ліофільні. Ліофобні системи не мають агрегативної і термодинамічної стійкості, їх частини не зв'язують воду, стабілізуються за рахунок виникнення подвійного електричного шару на межі розділу фаз. Системи втрачають стійкість при додаванні малих кількостей електроліту.

Ліофільні (гідрофільні) колоїдні системи мають агрегативну і термодинамічну стійкість, їх дисперсна фаза зв'язує значну кількість води і створює навколо частинок розвинуту сольватну (гідратну) оболонку. Стабільність структури залежить від наявності гідратної оболонки і заряду на поверхні частинок. Гідрофільні колоїдні системи коагулюють при додаванні великої кількості електроліту.

Характеристика дисперсної фази. Розміри колоїдних частинок молока у нм:  $\beta$ -лактоглобулін – 20-50,  $\alpha$ -лактальбуміну – 15-20, міцел казеїну – 40-300, фосфату кальцію – 10-20. Частинки сирова точних білків представлені окремими макромолекулами, а також їх димерами і полімерами.

Виділити білки можна шляхом зменшення їх розчинності – введенням в молочну сироватку великої кількості електроліту, тобто – висолюванням. При нагріванні молока до високих температур сирова точні білки денатурують, потім агрегатують і частково коагулюють.

Казеїн в молоці міститься в вигляді мономерів, (так званий розчинний казеїн) і в формі полімерів (субміцелярний і міцелярний казеїн). Міцели казеїну мають властивості гідрофільного золю, який при певних умовах може зворотно перейти в гель.

Структура міцел казеїну – до кінця не установлена, але відомо декілька її моделей. Всі моделі міцел казеїну можна розділити на дві групи: моделі «оболонка-ядро» і модель «пористої структури». В моделях першої групи міцели являють собою щільну, компактну глобулу, гідрофобне ядро якої складається із  $\alpha_2$ - і  $\beta$ - казеїну, покрите гідрофільною оболонкою із захисного  $\chi$ -казеїну. До складу субміцел і міцел не входить  $\gamma$ -казеїн – він знаходиться у вільному стані.

В моделях другої групи міцели прийнято розглядати як рихлі пористі утворення типу клубка, сітки, передбачаючи рівномірне розподілення трьох фракцій казеїну по всій масі міцели.

В даний час більшість вчених одержали моделі пористої структури міцел. За допомогою електронного мікроскопа встановлено, що міцели казеїну мають пошти сферичні форму із середнім діаметром 70 – 100 нм, с коливанням від 40 до 300 нм.

Субміцели являють собою агрегати із 10-12 субодиниць – основних фракцій казеїну ( $\alpha$ - ,  $\beta$ - ,  $\chi$ - ), з'єднаними між собою гідрофільними. А також електростатичними і водневими зв'язками і кальцієвими місточками. Співвідношення між фракціями ( $\alpha$ - ,  $\beta$ - ,  $\chi$ - ) можуть бути різні (3:2:1, 2:2:1 і ін.). З'єднання субміцел і відносно стійкі міцели проходить на думку багатьох авторів за допомогою колоїдного фосфату кальцію, і можливо за рахунок цитрату кальцію та гідрофобних взаємодій.

Пориста структура дозволяє проникають в глибину міцел – воді, карбоксилпептидазі, хімозину і іншим ферментам. Міцелярний казеїн сильно гідратований – містить 2-3,7 г і більше на 1 г білку, що значно перевищує показник глобулярних білків із щільною оболонкою. Тобто, вода не лише окружає міцелу казеїну у вигляді гідратної оболонки, але і заповнює більшу частину її об'єму.

В свіжому молоці міцели казеїну стійкі, не коагулюють при механічній обробці і нагріванні до високих температур. Зниження їх стійкості і коагуляція спостерігається при зниженні рН молока, підвищення концентрації іонів кальцію, внесення сичужного ферменту і ін.

Нативні міцели казеїну мають на поверхні від'ємно заряджені групи  $\text{COO}^-$  ,  $\text{PO}_3^{2-}$  і навкруги них еквівалентна кількість позитивно заряджених іонів кальцію, тобто подвійний електричний шар. Крім того, полярні групи казеїну зв'язують молекули води, які у вигляді добре розвинутої гідратної оболонки окружають міцели. Таким чином, у свіжому молоці сили електричного відштовхування між міцелами превалюють над силами молекулярного притягання і колоїдна система знаходиться у рівновазі. Для коагуляції міцел казеїну необхідно фактори для зниження електричного заряду, одним із таких факторів є зниження рН завдяки додаванню різних ферментів, або утворення молочної кислоти при молочнокислому бродінні.

### **3. Фаза емульсії**

Молоко – типова природна емульсія жиру у воді. Жирова фаза знаходиться в плазмі молока у вигляді дрібних капель (кульок жиру) більш менш правильної форми, які навкруги захищені ліпопротеїдною оболонкою.

Розмір та кількість жирових кульок в молоці непостійні і залежать від багатьох факторів. В 1 мл молока міститься 1,5 – 3 млрд. жирових кульок, їх середній діаметр становить – 2-2,5 мкм з коливаннями від 0,1 до 10 мкм і більше.

Стабільність жирової емульсії молока можна пояснити наступними факторами: виникнення електричного заряду на поверхні капельок жиру.

створення на межі розділу фаз структурно-механічного бар'єру. Останній є найбільш сильний фактор стабілізації концентрованих емульсій, до яких належать високо жирні вершки.

Із вище викладеного виходить, що для забезпечення стійкості жирової емульсії молока і вершків в процесі виробництва молочних продуктів необхідно намагатися зберегти оболонки жирових кульок непошкодженими і не знижувати їх ступінь гідратації. Для цього необхідно уникати механічних пошкоджень, довготривала дія високої температури, а також широко використовувати методи диспергування жиру шляхом гомогенізації.

## Лекція № 4

**Тема:** Змінив молоці при обробці

### План лекції

- 1.Зберігання і транспортування молока;
- 2.Механічна обробка молока;
- 3.Теплова обробка молока.

### 1. Зберігання і транспортування молока.

При обробці молока та його зберіганні можуть проходити структурні зміни його основних компонентів – жиру і білків. Можуть змінюватися властивості і інших компонентів молока, а також його фізико-хімічні, органолептичні і технологічні показники.

Протягом тривалого зберігання молока на фермах при температурі 3-5 °С протягом 2-5дів і транспортуванні на молокозаводи, в тій чи іншій мірі проходять зміни всіх складових частин молока і його властивостей. Більш піддаються змінам жир і білки, значно менше змінюються – солі, вітаміни. Порушення структури ліпідних і білкових компонентів часто супроводжується погіршенням органолептичних і технологічних властивостей молока. Внаслідок переходу жиру із рідкого стану в твердий при зберіганні частково підвищується в'язкість і густина молока, титрована кислотність збільшується на 0,5 – 2 °Т і ін.

Жир. В процесі і транспортуванні молока порушується структура оболонки жирових кульок, а також проходить гідроліз жиру під дією нативних і бактеріальних ліпаз – ліполіз. Гідроліз жиру приводить до згірнення молока. Він може викликатися нативними ліпазами молока і ліпазами психотропних мікроорганізмів. При зберіганні молока при низьких плюсових температурах бактеріальні ліпази відіграють незначну роль в ліполізі. Гідролітичне згірнення молока може бути зумовлене діяльністю психотропних бактерій лише при вмісті їх в кількості понад  $10^6$ - $10^7$  клітин в 1 мл. Нативні ліпази, вступають в контакт з жиром при певних умовах, викликають гідроліз жирів. При цьому розрізняють два види ліполізу: спонтанний (самовільний) і індукований (наведений).

Спонтанний ліполіз проходить при охолодженні молока, схильного до згірнення. В процесі охолодження плазменна ліпаза зв'язується з оболонками жирових кульок і викликає їх гідроліз. Чутливість молока до ліполізу обумовлюється зоотехнічними факторами. Спонтанний ліполіз характерний для стародійного молока і молока одержаного від хворих маститом корів.

Індукований ліполіз виникає при руйнуванні оболонки жирових кульок в процесі одержання і обробки молока з одночасним активуванням ліпази. Згірненню молока сприяють численні фактори – головним серед



яких є доїння. Установлено, що при доїнні вручну, виникнення ліполізу в 1,5-2 рази нижче в порівнянні із машинним.

Крім того, порушення будови жирових кульок настає внаслідок сильної механічної дії на молоко (транспортування молока, перемішування, багаторазове перекачування і ін.). Наприклад, транспортування молока на віддаль 10 і 50 км в цистернах заповнених на 100, 75 і 50% сприяє підвищенню кількості СЖК відповідно на 5, 12, 20% відповідно. Вміст СЖК в молоці до кінця першої доби зберігання при 3 – 5 °С збільшується в середньому на 30%. А в кінці другої доби на 50%. Згіркнення молока настає при вмісті СЖК понад 20 мг/%. Ступінь впливу певних видів кислот на смак молока по що невияснена до кінця.

Молочні продукти, які вироблені із ліполітичного молока, мають вади смаку і запаху. На практиці, природність молока для переробки визначають в основному органолептично. Деякі вчені рахують. Що згірклий присмак молока зумовлює масляна кислота, інші вважають – капронова і лауринова. Можливо, що всі жирні кислоти від C<sub>4</sub> до C<sub>12</sub> в рівній мірі впливають на смак молока.

Білки. Їх розпад (протеоліз) можуть викликати нативні протеази молока при його зберіганні, а також протеолітичні ферменти побічної мікрофлори. Нативні протеази молока, мають специфічність по відношенню до β-казеїну пов'язаний головним чином з міцелами казеїну, і лише невелика кількість знаходиться в плазмі. При низьких температурах (3-5 °С) проходить перехід β-казеїну і протеаз із міцел казеїну в плазму молока, внаслідок чого під дією ферментів β-казеїн розпадається на γ-казеїни та компоненти протеозо-пептонової фракції. Внаслідок протеолізу в сирому молоці при тривалому зберіганні (дві доби і більше) збільшується кількість γ-казеїну і протеозо-пептонної фракції, це веде до негативного впливу на сичужне звертання молока, синеретичні властивості білкових згустків, термостійкість молока і інші технологічні властивості.

Вітаміни і солі. При зберіганні і транспортуванні молока не спостерігається помітного зниження кількості вітамінів, а також можливе перерозподіл мінеральні речовини.

## **2. Механічна обробка молока.**

Механічна обробка молока, без неї неможлива організація переробки, супроводжуються ступенем дисперсності і стабільності жирової фази. В залежності від конструкції апаратів і умов роботи на них, а також від кислотності молока, при його механічній обробці можливе подрібнення великих жирових кульок, або навпаки – агрегуванням, скупчення жирових кульок внаслідок дестабілізації жирової емульсії. Негативним явищем при механічній обробці молока є піна. При гомогенізації молока в'язкість підвищується.

Жир – суттєво не змінюється після механічної обробки молока. Втрати жиру і розміри жирових кульок незначні. Також незначні зміни жирових кульок при бактофугуванні в поєднанні з пастеризацією. Ступінь знежирення молока при сепаруванні залежить від фізико-хімічних властивостей молока, кислотності, густини, ступеня диспергування жиру і ін. Тривале зберігання молока перед сепаруванням, при низьких плюсових температурах, веде до підвищення кислотності і в'язкості молока, механічне перемішування та перекачування веде до подрібнення жирових кульок – все це негативно позначається на знежиренні молока.

Ступінь знежирення молока підвищується із збільшенням його температури. Утворення піни молока веде до часткової дестабілізації жирових кульок і білку. Виділення на поверхні білка вільного жиру приводить до утворення жирових грудочок внаслідок злипання кульок. Ступінь дестабілізації жиру підвищується із збільшенням жирності вершків.

При перекачуванні молока проходить диспергування жирових кульок (діаметр 4 мкм і більше) з одночасним зменшенням кількості дрібних кульок (діаметр менше 2 мкм) і збільшенням числа середніх. Ступінь диспергування жирових шариків збільшується із зростанням напору в лінії нагнітання. Більше диспергують жир відцентрові насоси, менше – діафрагмові.

При гомогенізації молока не проходить скупчень кульок і відстою жиру, але у вершках можуть утворюватися агрегати і скупчення жирових кульок, що пояснюється різким збільшенням поверхні площі жирових кульок і проходить зміна складу оболонки. Нативних оболонкових компонентів недостатньо для того щоб покрити збільшену поверхню жирових кульок. Тому дефіцит оболонкової речовини компенсується за рахунок адсорбування білків молочної плазми – казеїну і сирова точних білків ( $\beta$ -лактоглобуліну і ін.). Як наслідок, в гомогенізованому молоці і вершках формуються нові оболонки жирових кульок із нативних оболонкових компонентів казеїну і білків сироватки.

В молоці з низьким вмістом жиру, ці процеси проходять значно швидше, що приводить до відновлення і навіть підвищенню стабільності жирової емульсії. Зокрема, гомогенізація молока при тискові 10 – 15 МПа знижує кількість дестабілізованого жиру в молоці, порівняно з початковим в 1,5-2 рази.

При гомогенізації вершків, особливо з підвищеним вмістом жиру, формування нових оболонки жирових кульок іде повільніше ніж в молоці і частина жиру залишається незахищеним. Для утворення нових жирових кульок необхідно мати у вершках співвідношення СЗМЗ/жир вище 0,65 – 0,85. У вершках із дестабілізованими жировими кульками видавлюється рідкий жир, і за його допомогою, а також при участі субміцел казеїну в

процесі биття кульок утворюються агрегати і скупчення. Можуть утворюватися вторинні кульки великого діаметру.

Білки, солі і ферменти. Загальні втрати азотистих речовин при відцентровій очистці не перевищують 2,5%. Також незначні втрати білків при бактофугуванні і сепаруванні. Потрапляння повітря в молоко в процесі перекачування може знижувати стабільність білку, але ступінь диспергування незначна і не відбивається на ступені сичужного звертання.

В процесі гомогенізації змінюються структура і властивості білків. Діаметр міцел казеїну зменшується, частина їх розпадається на субміцели, які адсорбуються поверхнею жирових кульок. З підвищенням тиску в молоці при гомогенізації і особливо у вершках відбувається агрегація субміцел казеїну, а також змінюються структурно-механічні і синеретичні властивості кислотного і сичужного згустків: підвищується міцність згустку і уповільнюється синерезис.

На солі і ферменти молока більш значний вплив має гомогенізація: в плазмі молока збільшується кількість кальцію в іонно-молекулярному стані, а частина колоїдного фосфату і цитрату кальцію адсорбується поверхнею жирових кульок.

Після гомогенізації часто спостерігається активування ферментів молока – ксантиноксидази, ліпази і ін. Активування ліпази в гомогенізованому молоці може проходити утворенням вільних жирних кислот, підвищенням титрованої кислотності і згіркненням молока.

При механічній обробці підвищується в'язкість молока і вершків, що зумовлено збільшенням загальної площі жирових кульок, утворення агрегатів жирових кульок і адсорбцією білків на їх оболонках.

### **3. Теплова обробка молока.**

Відомо, що теплову обробку молока (пастеризацію і стерилізацію) використовують для його знезараження, підвищення стійкості при збереженні молочних продуктів і запобігання їх порчі. Разом з тим, в процесі теплової обробки молока проходить зміна властивостей його складових. Тому при всіх видах теплової обробки намагаються зберегти початкові властивості молока, його харчову і біологічну цінність.

Білки сироватки в процесі пастеризації і стерилізації піддаються порівняно глибоким змінам. Спочатку проходить їх денатурація. Із них термолабільними є імуноглобуліни і сирова точний альбумін. Зокрема денатурація  $\beta$ -лактоглобуліну закінчується при нагріванні молока 85 °C і витримці його при цій температурі протягом 30 хв., а  $\alpha$ -лактоглобуліну – при 96 °C. Внаслідок структурних змін, викликаних денатурацією білка звільняються раніше скриті функціональні групи SH-, аміногрупи лізину, гідроксильні групи серину і ін. Внаслідок вивільнення названих функціональних груп молоко набуває специфічного присмаку пастеризації і ін.

Практичний інтерес викликає теплова агрегація  $\beta$ -лактоглобуліну і  $\alpha$ -лактальбуміну. В першу чергу агрегує денатурований  $\beta$ -лактоглоблін – його агрегація починається при 70 °С і сильно залежить від рН молока. Агреговані частинки  $\beta$ -лактоглобуліну мають невеликі розміри, сильно гідратовані, тому не коагулюють. Лише невелика частина агрегатів мікроскопічних розмірів осідає разом з іншими термолабільними сироваточними білками на поверхні нагрівальних приладів.

При високих температурах теплової обробки, денатурований  $\beta$ -лактоглобулін крім агрегування комплексується з  $\alpha$ -лактальбуміном і з  $\kappa$ -казеїном міцел казеїну. Утворення комплексу  $\beta$ -лактоглобулін –  $\kappa$ -казеїн знижує термостійкість казеїну.

Електронно-мікроскопічні дослідження канадських вчених показали, що при температурі молока понад 70 °С на початковій стадії взаємодії  $\beta$ -лактоглобуліну з  $\kappa$ -казеїном на поверхні міцел казеїну утворюються волокнисті шипи. При подальшому підвищенні температури до 90 °С навколо міцел казеїну на віддалі 50-80 нм із агрегованого  $\beta$ -лактоглобуліну формується оболонка.

Казеїн – на відміну від звичайних глобулярних білків є дуже термостійким – для його коагуляції необхідна температура 130 °С протягом 2-8 хв. Але теплова обробка при високих температурах змінює склад і структуру казеїнаткальційфосфатного комплексу (ККФК). Від нього відокремлюються захисні глікомакропептиди, органічний фосфор і кальцій; на поверхні міцел казеїну осаджується денатурований  $\beta$ -лактоглобулін, колоїдний фосфат кальцію і ін. Перераховані зміни викликають як дезагрегацію так і агрегацію міцел казеїну. Внаслідок переваги процесу агрегації збільшуються розміри частинок казеїну і в'язкість молока.

Зміна структури і розміру міцел казеїну впливає на технологічні властивості молока. Наприклад: швидкість одержання сичужного згустку, структурно-механічні і синергетичні властивості кислотного і кисло-сичужного згустків.

Між активною кислотністю свіжого молока і його термостійкістю немає прямої залежності. При підвищенні рН молока шляхом внесення лугу або солей ця залежність проявляється дуже швидко. По характеру зміни термостійкості молоко ділять на два типи – А і Б (є і проміжні типи). Обидва типи молока мають максимальну термостійкість при рН 6,5-6,7. При підвищенні рН до 6,7-6,9 молоко типу А становиться менш термостійким, у молоці типу Б ця властивість відсутня. Подальше збільшення рН супроводжується підвищенням термостійкості того і іншого типу молока. Зниження рН молока, особливо внаслідок молочнокислого бродіння вуглеводів, негативно відбивається на його термостійкості. Утворення молочної кислоти викликає зменшення

від'ємного заряду міцел казеїну і порушення сольового балансу молока: частина колоїдних солей кальцію переходить в іонно-молекулярний стан, а фосфати кальцію набувають кращу розчинність і велику ступінь дисоціації.

Таким чином, основними причинами низької термостійкості казеїну є порушення сольового і білкового складу, а також підвищена кислотність.

Солі. При тепловій обробці в першу чергу змінюються солі кальцію. Такі зміни можуть бути незворотними. Частина гідро фосфатів і дигідрофосфатів кальцію, які знаходяться в іонно-молекулярній формі, переходить в погано розчинний фосфат кальцію, останній осаджується на міцелах казеїну у вигляді колоїду. Частина фосфату кальцію випадає на поверхні теплообмінних апаратів, утворює разом з денатурованими білками сироватки відкладення – так званий молочний камінь і молочний пригар.

Склад молочного каменю залежить від складу молока, що нагрівається, швидкості нагрівання, типу апаратури і ін. Його склад наступний (%): вода – 2,7 – 14; білок – 8-56; жир – 2-5; мінеральні речовини – 20-73. З підвищенням температури нагрівання (пастеризації) в молочному камені збільшується вміст мінеральних речовин. В молочному пригарі, на відміну від молочного каменю, міститься більше води, білків і жиру.

При пастеризації і стерилізації в молоці знижується кількість іонно-молекулярного кальцію на 11 – 50%. Тому, для згортання пастеризованого молока, для відновлення в ньому сольового балансу вводять хлористий кальцій.

Лактоза в процесі нагрівання ізомеризується, тобто утворюється лактулоза, яка при взаємодії із амінокислотами утворює меланоїдини, що веде до зміни присмаку і кольору молока. Механізм утворення меланоїдинів до кінця невияснений.

Жир – суттєво не змінюється тригліцериди при пастеризації молока, але тривала дія високих температур (стерилізація) – приводить до незначного гідролізу тригліцеридів і зміни їх жирнокислотного складу.

В процесі високотемпературної теплової обробки молока і вершків також приводить до утворення лактонів і металактонів із відповідно звільнених оксі- і кетокислот.

Оболонки жирових кульок піддаються змінам навіть при невисоких температурах нагрівання. В них спостерігається перехід білків і фосфоліпідів з поверхні жирових кульок в плазму молока. При пастеризації дисперсність жиру підвищується, змінюється склад оболонок, який швидко відновлюється. Але денатурація білкових компонентів оболонок жирових кульок, веде до втрати властивості склеюватися, внаслідок чого відстій вершків уповільнюється.

Вітаміни і ферменти – при тепловій обробці в той чи іншій мірі втрачаються. Це залежить від температури і тривалості нагрівання.

При тепловій обробці інактивується велика частина нативних і бактеріальних ферментів молока. Найбільш чутливі до нагрівання амілаза, лужна фосфатаза, каталаза і нативна ліпаза. Деякі ферменти здатні до ре активації – тобто довільному відновленню функції, особливо це спостерігається при короткочасній високотемпературній обробці, особливо у високо жирній сировині.

## Лекція №5

**Тема:** Біохімічні зміни компонентів молока в процесі переробки

### План лекції

1. Бродіння молочного цукру
2. Гідроліз і окислення ліпідів
3. Розпад білків і зміна амінокислот

### 1. Бродіння молочного цукру

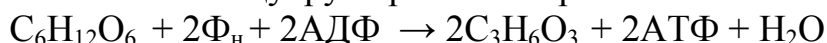
При одержанні і зберіганні молоко обсіменяється мікроорганізмами. При виробництві багатьох молочних продуктів у молоко і вершки вносять різного роду закваски, які приводять до глибокого розпаду молочного цукру, ліпідів, білків і ін.

Вивчення біохімічних властивостей і активності мікроорганізмів, які входять до складу заквасок, дозволяє краще їх використовувати при формуванні смаку і аромату продуктів, підвищити їх біологічну цінність і якість.

В основі виготовлення цілого ряду продуктів лежить розпад молочного цукру, цей процес називають бродінням. Існує декілька типів бродіння лактози, які відрізняються утворенням кінцевих продуктів.

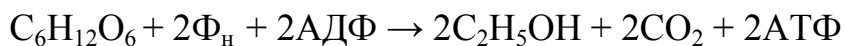
До утворення пірвіноградної кислоти всі процеси ідуть по одній схемі – Ембдена-Мейергофа. Подальші перетворення ідуть в різних напрямках і визначаються специфічними особливостями даного виду мікроорганізмів і умовами середовища.

Найбільш поширеним при виробництві молочних продуктів є молочнокисле бродіння молочного цукру. Процес молочнокислого бродіння молочного цукру виражається рівнянням:



Наряду з молочною кислотою можуть утворюватися і побічні продукти бродіння. По характеру продуктів зброджування глюкози молочнокислі бактерії є – гомоферментативні і гетеро ферментативні. Перші – утворюють молочну кислоту (понад 90%) і лише незначну частину побічних продуктів, другі – біля 50% глюкози перетворюють у молочну кислоту, а іншу частину перетворюють у етиловий спирт, оцтову кислоту і CO<sub>2</sub>.

Спиртове бродіння – має місце при виробництві кефіру, кумису, курунги і ін. кисломолочних продуктів. Збудником спиртового бродіння є дріжджі. Вони зброджують глюкозу з утворенням етанолу і вуглекислоти, а також можуть утворюватися в невеликих кількостях і інші спирти (ізобутиловий, пропілів, гліцерин і ін.).



Пропіоновокисле бродіння – збудником якого є пропіоновокислі бактерії, які перетворюють глюкозу і молочну кислоту в пропіонову і оцтову кислоти. Одночасно утворюється невелика кількість янтарної кислоти. Якщо бродіння починається з глюкози, тоді процес до утворення піровиноградної кислоти іде аналогічно гомоферментативному молочнокислому бродінню. Якщо бродінню піддається молочна кислота, то шляхом дегідратування (за допомогою лактатдегідрогенази) вона також перетворюється в піровиноградну кислоту. В подальшому одна частина піровиноградної кислоти піддається окислюючому декарбоксілюванню з утворенням ацетил-КоА, який через ацетилфосфат переходить в оцтову кислоту.

Друга частина піровиноградної кислоти шляхом карбоксилювання перетворюється в щавелевооцтову кислоту, яка відновлюється до яблучної, яка в свою чергу відновлюється до янтарної, а остання – в пропіонову. Пропіоновокисле бродіння вуглеводів і молочної кислоти відіграє важливу роль в процесі дозрівання твердих сирів з високою температурою другого нагрівання.

Маслянокисле бродіння проходить в молочних продуктах під дією маслянокислих бактерій, які зброджують як цукор так і молочну кислоту. Відомо декілька типів маслянокислого бродіння, які різняться кінцевими продуктами, в одному із типів бродіння – є масляна, оцтова і вуглекислота та водень. При іншому типі такими продуктами є – бутиловий, ізопропіловий спирти, етанол і ацетон.

Таким чином, в процесі маслянокислого бродіння наряду з масляною кислотою утворюється ряд побічних речовин, які як правило мають різкий, неприємний запах, а також велика кількість газів, які нерідко є причиною вспучування сирів. Все це є небажаним для молочної промисловості.

## **2. Гідроліз та окислення жирів**

В процесі зберігання та первинної обробки молока молочний жир і інші ліпідні компоненти (головним чином фосфоліпіди) піддаються біохімічним і хімічним змінам з утворенням різних хімічних речовин, які впливають на органолептичні властивості продукту.

Молочний жир – в молочних продуктах змінюється починаючи від вироблення і найбільш інтенсивно проходять в процесі зберігання, особливо при несприятливих умовах. Вони можуть мати як біохімічну природу (проходити під дією ферментів), так і хімічну (під дією високих температур, кисню повітря, світла). Перетворення молочного жиру зводиться в основному до двох хімічних процесів – гідролізу і окислення.

Гідроліз – процес розщеплення тригліцеридів молочного жиру на гліцерин і жирні кислоти при взаємодії з водою. Гідроліз підсилюється під



дією лі політичних ферментів, високих температур, вологості, а також світла. Продуктами біохімічного розчеплення жирів є: ди-; моно гліцериди і вільні жирні кислоти, переважно масляна, капронова, капрілова, капронова і лауринова.

Ферментативний гідроліз жиру (лі поліз) в сирому молоці небажаний, так як при цьому утворюються масляна і інші низькомолекулярні жирні кислоти. Які викликають вади смаку молока і молочних продуктів.

Ліполітична активність заквасочних культур вивчена значно гірше, ніж ліполітична активність побічної мікрофлори.

Окислення жиру – це глибокий процес розпаду жиру з утворенням перекисів, альдегідів, кетонів, оксікислот і інших сполук. Окислення веде до появи в молочних продуктах небажаних присмаків і запахів. Іноді окислення жиру викликається ферментами (ферментативне), але частіше проходить хімічним шляхом – під дією кисню повітря і світла (перекисне окислення).

Перекисне (неферментативне) окислення проходить внаслідок взаємодії жиру з молекулами кисню. Окисленню піддаються в першу чергу вільний жир, незахищений оболонкою, а із жирних кислот переважно окислюються ненасичені. Суттєву роль в початковій стадії перекисного окислення грають перекисні радикали – радикали, один із атомів яких має вільну валентність. Теорія вільних радикальних ланцюгових реакцій окислення ліпідів розроблена акад. Н.Н. Семеновим на основі теорії перекисного окислення Баха – Енглера.

Згідно сучасній уяві утворення вільних радикалів, які приводять до зародження (ініціюванні) ланцюга окислення, проходить при відриві атома водню від реагуючої молекули речовини (жир, жирна кислота). Ініціатором ланцюгових реакцій можуть бути метали, кисень, ферменти, різного виду випромінювання, гідро перекиси. Активний радикал вступає в реакцію з молекулярним киснем утворюючи при цьому перекисний радикал, який з вільними радикалами вільний радикал. Молекули гідролперекисів в свою чергу розпадаються з утворенням нових вільних радикалів. Коли концентрація гідроперекисів підвищується, проходить їх розпад з утворенням іще більшої кількості радикалів. Ці радикали сприяють зародженню нових ланцюгів окислення, тим самим викликаючи самоприскорення процесу окислення жиру.

Окислюючі зміни жиру в продуктах уповільнюються, якщо їх зберігати при низьких температурах, в темноті, без доступу кисню повітря, а також при відсутності в них вільного жиру і металів, які прискорюють процес окислення. Затримку окислюючої порчі продуктів викликають і так звані антиоксиданти

Дія дійсних антиоксидантів полягає у взаємодії з ведучими ланцюгами окислення. Внаслідок цього проходить обрив ланцюгів

окислення і на який то час затримується самоокислення жиру. Активні вільні радикали замінюються на малоактивні радикали антиоксиданту, останні піддаються димеризації, або вступають в реакцію з іншими радикалами, утворюючи неактивні продукти.

Існують синтетичні і природні антиоксиданти. Перші – сполуки фенольного типу, другі – токоферолі, які містять рухливий атом водню, який може взаємодіяти із вільними радикалами.

Фосфоліпіди – до них належить лецитин, кефалін і ін., вони є нестійкими ліпідними компонентами молока і молочних продуктів. Вони піддаються зміні як при гідролізі так і при окисленні. Продукти гідролітичного розщеплення можуть втягуватися в різні вторинні реакції. Зокрема, ненасичені жирні кислоти окислюються киснем повітря з утворенням перекисних і карбонільних сполук, часто викликаючи погіршення органолептичних властивостей молочних продуктів. Азотисті основи (холін, етаноламін) під дією бактеріальних ферментів розпадаються до три метиламіну, ацетальдегіду і аміаку, які впливають на смак і запах молочних продуктів.

Для більшості молочних продуктів (тверді сири, кисломолочні продукти, масло і ін.) гідроліз фосфоліпідів не бажаний, так як зумовлює появу згірклого і інших побічних присмаків. При їх виробленні слід використовувати бактеріальні закваски з низькою фосфоліпазною активністю. Для покращення смаку м'яких сирів (рокфор і ін.), навпаки, вигідно використовувати культури мікроорганізмів, які мають високу фосфоліпазну активність.

Оскільки фосфоліпіди є структурним компонентом жирових кульок, їх гідроліз і окислення викликає дестабілізацію жирової фази.

### **3. Розпад білків і зміна амінокислот**

В сирому молоці, при його зберіганні та молочних продуктах при їх виробництві, дозріванні та зберіганні проходить протеоліз (розпад) білків, з утворенням різних азотистих сполук. Активно проходить протеоліз в багатьох молочнокислих продуктах і особливо в сирах, адже в основі їх дозрівання лежать протеолітичні зміни білків.

Продуктами розпаду білків в молочних продуктах являються пептиди різної молекулярної маси і амінокислоти. Останні можуть піддаватися подальшим ферментативним змінам з утворенням органічних кислот, альдегідів, амінів і інших сполук, багато із яких мають сильно виражені смакові властивості. Розпад білків і амінокислот під впливом ферментів молочнокислих, пропіоновокислих бактерій і дріжджів має позитивне значення – молочні продукти збагачуються розчинними в воді азотистими і безазотистими сполуками, внаслідок чого готовий продукт набуває певної консистенції, характерний смак і запах, а також легко перетравлюється в шлунково-кишковому тракті людини.

Навпаки, розклад білків і органічних кислот гнильними і іншими побічними мікроорганізмами викликає порчу молочних продуктів, так як супроводжується утворенням небажаних, часто дурнопахучих і отруйних речовин.

Білки – їх ферментативний розпад починається в процесі зберігання сирого молока. В пастеризованому і стерилізованому молоці він може тривати під дією термостійких нативних і бактеріальних протеїназ молока. При виготовленні заквасок, кисломолочних продуктів і сирів протеоліз здійснюють молочнокислі, пропіоновокислі бактерії і дріжджі, а також вторинна побічна мікрофлора. В процесі життєдіяльності мікроорганізми виробляють цілий комплекс ферментів, в тому числі різні протеолітичні. Глибина і ступінь розщеплення білків молока залежить від багатьох факторів, головними серед яких є склад і активність ферментів. Гідроліз білків молока (казеїну) ферментами молочнокислих паличок і стрептококів виявляється в перші години і доби їх культивування.

Різні види і штами молочнокислих бактерій мають неоднакову протеолітичну активність. Молочнокислі палички характеризуються більш високим ступенем гідролізу казеїну ніж коки. Тому, при виробництві продуктів, за звичай використовують комбінації із різних видів і штамів молочнокислих бактерій, а разом із ними можуть розвиватися і інші бактерії (пропіоновокислі, оцтовокислі) і дріжджі. Протеолітичну активність комбінації культур визначає їх характер взаємовідносин. При симбіозі культури із слабою протеолітичною активністю стимулюються культурами з більш високою активністю, при цьому загальна ступінь гідролізу білків збільшується.

Вивчення протеолітичної активності біокультур має велике практичне застосування в плані прискорення виробництва кисломолочних продуктів і сирів, шляхом підбору бактерій для заквасок. При цьому можна забезпечити в готовому продукті певний вміст амінокислот, що особливо важливо при формуванні смакових якостей.

Головним компонентом заквасок для кисломолочних продуктів. І сирів – молочнокислі бактерії (стрептококи і палички), які після внесення в свіже молоко швидко розмножуються, цьому сприяє рН молока 6,8. Потім поступове йде зброджування лактози до рН 4,6-4,7, при цих показниках настає зворотання молока. Оптимум дії протеаз молочнокислих стрептококів рН 6-7,5, протеаз молочнокислих паличок рН 5,7-6, при рН 5 активність протеолізу знижується на 50%. Як наслідок, по мірі сквашування, а також під час дозрівання і зберігання в кисломолочних продуктах створюються несприятливі умови для дії протеолітичних ферментів, особливо для протеаз молочнокислих стрептококів.

При виробництві кисломолочних продуктів які сприяють розвитку молочнокислих бактерій, які здійснюють подальше розкладання білків.

При цьому здатність молочнокислих бактерій до гідролізу казеїну збільшується в два рази і більше.

Амінокислоти – амінокислоти, які утворилися внаслідок розпаду білків і не використані мікроорганізмами, піддаються подальшим ферментативним перетворенням. Здатність розкласти вільні амінокислоти мають дріжджі, пропіоновокислі бактерії, мікрококи і гнильні бактерії. До процесів дисиміляції амінокислот відносяться реакції дезамінування, переамінування, декарбоксілювання і ін.

Процес дезамінування амінокислот в залежності від умов середовища може проходити окисним, гідролітичним і відновним шляхом. При цьому утворюються різні кето-, оксі- і карбонові кислоти та аміаку. Продукти дезамінування амінокислот – кислоти і альдегіди використовуються мікроорганізмами в різних напрямках. Аміак іде в основному на синтез амідів дикарбонових кислот – глютаміну і аспарагіну, а також використовується для прямого амінування деяких кетокислот, які є важливими продуктами проміжного обміну вуглеводів.

Важливим біохімічним процесом, який здійснюється мікроорганізмами при виробництві молочних продуктів є декарбоксілювання амінокислот, внаслідок якого утворюється вуглекислий газ і відповідний амін. Крім вищеназваних процесів можливі і інші ферментативні і не ферментативні зміни амінокислот (декарбоксілювання разо із амінуванням і переамінуванням і ін.).

Під дією ферментів гнильних мікроорганізмів і деяких інших бактерій сірковмісні амінокислоти розкладаються з виділенням сірководню, меркаптанів, сульфідів.

## Лекція № 6

**Тема:** Біохімічні і фізико-хімічні процеси при виробництві кисломолочних продуктів

### План лекції:

1. Коагуляція казеїну
2. Гелеутворення
3. Фактори, що впливають на властивості згустків
4. Формування біохімічних властивостей кисломолочних продуктів

### 1. Коагуляція казеїну

Основні біохімічні процеси, що проходять при виробництві кисломолочних продуктів це – молочнокисле і спиртове бродіння лактози, коагуляція казеїну, гелеутворення, внаслідок чого утворюється консистенція, смак і запах готових продуктів.

Кисломолочні продукти прийнято ділити на: продукти в основі виробництва яких лежить молочнокисле бродіння, і продукти із змішаним бродінням (кисломолочне і спиртове), крім того вони різняться інтенсивністю протеолізу, температурою і способом звертання молока і ін. Більш активно протеоліз проходить в продуктах змішаного бродіння.

При виробництві кисломолочних продуктів найважливішими є утворення гелю, тобто перехід колоїдної системи молока із вільно дисперсного стану у зв'язанодисперсний.

Коагуляцію казеїну при молочнокислому бродінню викликає молочна кислота, кислотне звертання білків молока. При виготовленні продуктів кислотно-сичужним способом на казеїн спільно діють молочна кислота і внесений сичужний фермент.

Суть кислотної коагуляції закладається в наступному. Молочна кислота знижує від'ємний заряд міцел казеїну, так як Н-іони затримують дисоціацію вільних карбоксильних груп і кислотних груп фосфорної кислоти казеїну: групи  $\text{COO}^-$  переходить в  $\text{COOH}$ , а  $\text{PO}_3^{-2}$  – в  $\text{H}_2\text{PO}_3$ . Внаслідок цього переходу досягається рівність позитивних і негативних зарядів, тобто настає ізоелектричний стан казеїну (при рН 4,6-4,7), при цьому макромолекули білку втрачають свою розчинність і стійкість. Крім цього, порушується структура ККФК – від нього відщеплюється фосфат кальцію і органічний кальцій, які переходять в плазму молока і дестабілізують міцели казеїну, внаслідок чого настає їх диспергування.

### 2. Гелеутворення

Численними дослідженнями, на основі фізико-хімічних властивостей доказано, що при поступовому зниженні рН молока і наближення його до ізоелектричної точки (рН 5,2-5,3) частинки казеїну при стиканні

утворюють нерозчинні у воді агрегати і нитки, одночасно з їх утворенням спостерігається і розкладання. Потім процес агрегування починає переважати і проходить формування однієї просторової сітки молочного згустку, в петлі якої захоплюється дисперсне середовище з кульками жиру і іншими складовими молока (рис. 6.1.). Тобто настає процес гелеутворення – зворотного перетворення золя в гель.

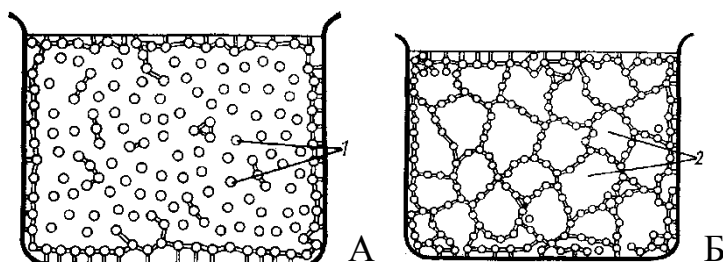


Рис. 6.1. Види контактів в просторових дисперсних структурах

А – початок утворення структурної сітки; Б – просторова структура згустку; 1 – частинки білку; 2 – петлі структури, заповненої дисперсним середовищем.

Характер згустків кисломолочних продуктів – різний. В одних випадках він міцний (добре або погано відокремлює сироватку), в інших – рівний, і ніжний (сметаноподібний), або слабо слизовий. При механічному перемішуванні створюються умови для одержання пластівців подібного згустку, так як ланцюжок агрегированих частинок казеїну розпадаються і вся структура порушується.

За характером зв'язків між частинками казеїну кислотні і кислотно-лужні згустки відносяться до структур змішаного типу – коагуляційно-конденсаційним.

Згідно даних П.А. Ребіндера, при структуроутворенні дисперсних систем можуть утворюватися два типи просторових структур – коагуляційні (тиксотропно-зворотні) і конденсаційні (незворотньо-розпадаючі). Структури відрізняються природою зв'язків і контактів між частинками дисперсної фази.

Для структур коагуляційного типу характерні явища тиксотропії і синерезису. Тіксотропія – здатність структури після розпаду внаслідок якого-небудь механічного впливу відновлюється в часі. Синерезис – самовільне ущільнення структури за рахунок перегрупування частинок і збільшення контактів між ними, тобто зжимання гелю і випресовування із нього дисперсного середовища (рис. 6.2.).

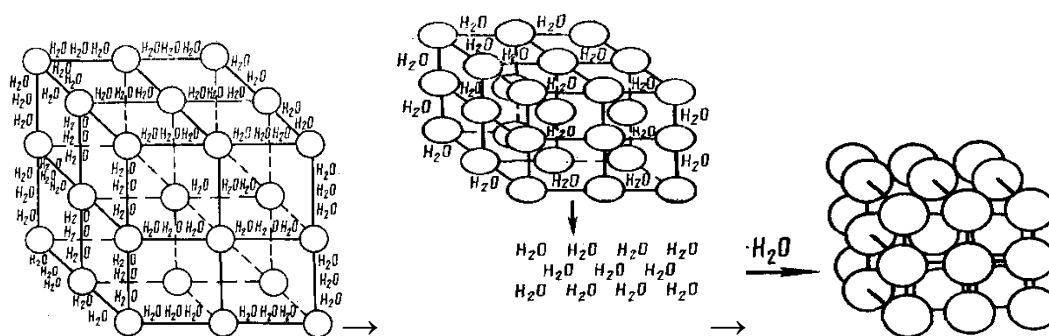


Рис. 6.2. Схематичний показ синерезису

Структурні системи, які виникають в молоці при виробництві кисломолочних продуктів, як структури змішаного типу повинні мати незворотно розпадаючі і тіксотропно-зворотні зв'язки.

Під час формування згустків при виробництві кисломолочних напівків термостатним способом та просто кваші в соновному утворюються незворотно-розпадаючі зв'язки. Тіксотропно-зворотних зв'язків в них мало, а в ацидофільному молоці вони взагалі відсутні. Сметана характеризується меншою втратою в'язкості при розпаді структури та великою кількістю тіксотропно-зворотніх зв'язків в порівнянні з кисломолочними напівками та кисляком. Разом з тим, при виробництві кисломолочних напівків резервуарним способом дуже важливо отримати згусток з максимальною кількістю тіксотропно-зворотніх зв'язків. При виробництві кисломолочного сиру навпаки – необхідно одержати згусток міцний, який має незначну кількість тіксотропно-зворотніх зв'язків і легко відділяючий сироватку.

Щоб одержати продукт або згусток із певними структурно-механічними і синеретичними властивостями, необхідно уміти контролювати процес гелеутворення і керувати ним.

### 3. Фактори, які впливають на властивість згустків.

Структурно-механічні (реологічні) і синеретичні властивості білкових згустків, міцність, еластичність, пластичність, пружність, хрупкість і здатність відділяти сироватку – залежать від складу молока та бактеріальних заквасок, режими теплової і механічної обробки, способу і тривалості коагуляції білків молока і інших факторів.

Склад молока і бактеріальних заквасок. Склад молока, в першу чергу сухих речовин, кількість казеїну і розмір міцел казеїну, зумовлюють швидкість кислотної коагуляції білків, зумовлюючи міцність одержаних згустків. Крім того, від складу молока залежить розвиток молочнокислих бактерій закваски, тобто швидкості накопичення молочної кислоти.

Тривале зберігання сирого молока при низьких температурах викликає зміну структури і складу міцел казеїну внаслідок збільшується

в'язкість і міцність кислотних згустків, що утворюються, синерезис уповільнюється. Як наслідок, молоко яке зберігалось при низьких температурах, доцільно направляти на виробництво кисломолочних напоїв, а не використовувати для виробництва кисломолочного сиру.

Для покращення структурно-механічних властивостей кислотних згустків і консистенції кисломолочних продуктів (особливо продуктів пониженої жирності)

Рекомендують в початковому молоці збільшувати вміст сухих речовин. В якості білкових добавок в даний час використовують казеїнат натрію, казецити і особливо широко – коприципітати. Коприципітати одержують із знежиреного молока шляхом спільного осадження казеїну і білків сироватки, що зумовлює їх високу біологічну цінність. В залежності від потрібного вмісту в коприципітаті кальцію білки осаджуються за допомогою термокальцієвої або термокислотної коагуляції (коагуляція хлоридом кальцію або соляною кислотою при нагріванні).

Термокальцієва коагуляція білків вперше розроблена і теоретично обґрунтована П.Ф. Дяченко. Механізм дії іонів кальцію полягає в зв'язуванні вільних ОН-груп фосфорної кислоти ККФК, внаслідок чого знижується негативний заряд міцел казеїну. Електронейтральні частинки білку далі агрегують, а утворення кальцієвих місточків прискорює цей процес. Хлорид кальцію являється сильною дегідратуючою сполукою, тому викликає додаткову дестабілізацію казеїну, зменшуючи розчинну здатність середовища. Підвищення температури підсилює незворотній процес осадження казеїну. Внаслідок цього коагуляцію білків іонами кальцію зазвичай здійснюють при нагріванні молока до 90 – 95 °С. Разом з казеїном осаджуються денатуровані білки сироватки. Таким чином, термокальцієва коагуляція забезпечує максимальне осадження білків молока. Ступінь використання білків при даному методі складає 96-97 %, в той час як при кислотній коагуляції – 90-95 %, при сичужній – 85,6 %.

Склад бактеріальних заквасок є важливим фактором, визначальним густина і інші структурно-механічні властивості кислотних білкових згустків. Введення до складу бактеріальних заквасок енергійних кислото утворювачів сприяє одержанню міцного згустку з інтенсивним відділенням сироватки, а мало енергійних кислото утворювачів (аромат утворюючих стрептококів) – більш ніжного згустку. Таким чином, шляхом звичайної комбінації різних видів молочнокислих бактерій можна одержати продукт потрібної консистенції.

Режим пастеризації та гомогенізації – в значній мірі впливає на структурно-механічні властивості згустків і процес синерезису. З підвищенням температури пастеризації збільшується міцність кислотного і кислотно-сичужного згустків. Це можливо пояснити збільшенням вмісту в згустках денатурованих білків сироватки (головним чином  $\beta$ -



лактоглобуліну), які підсилюють стійкість їх просторової структури і волого утримуючу здатність.

Шляхом регулювання режимів теплової обробки молока можна одержати згустки з потрібними реологічними властивостями. Для збільшення міцності згустків і попередження відділення сироватки при зберіганні кисломолочних продуктів, кисляку і сметани високі температури пастеризації сировини доцільно використовувати (85-95 °С). При виробництві кисломолочного сиру, для кращого відділення сироватки та зменшення втрати білку з нею необхідно пастеризувати молоко при 78-80 °С. (Табл. 6.1.)

Таблиця 6.1. Міцність згустку, при різних температурах пастеризації, Па

Згусток	Температура пастеризації, °С			
	72–74	80	85	90
Кислотний	62	64,5	68	72
Кислотно-сичужний	75.1	77,6	79,0	80,3

Гомогенізація сировини сприяє підвищенню в'язкості згустків і зниження ступені та швидкості відділення ними сироватки, що пояснюється збільшенням дисперсності жиру з одночасною адсорбцією на поверхні жирових кульок білків плазми, які перешкоджають синерезису згустку. В'язкість кисломолочних продуктів підвищується пропорційно тиску гомогенізації сировини.

Просторову структуру перших – підтримують слабкі зв'язки, структуру других – додатково стабілізують кальцієві місточки. Кислотно-сичужні згустки краще відділяють сироватку, так як в них швидше порівняно з кислотними проходить ущільнення просторової структури білку (табл. 6.2.).

Таблиця 6.2. Показники згустку при різних способах коагуляції молока

Спосіб коагуляції	Міцність згустку, Па	В'язкість згустку, Па*с*10 <sup>-3</sup>	Кількість виділеної сироватки, %, за період, хв.		
			5	15	25
Кислотний	44,5	171	67,8	72.3	74.1
Кислотно-сичужний	90,5	327	71.5	77.1	77.2

Спосіб і тривалість коагуляції білків молока – суттєво впливає на структурно-механічні і синеретичні властивості згустку. Згустки, що утворюються при коагуляції білків, складаються із більш дрібних частин, мають меншу в'язкість і міцність, ніж згустки, які одержані при кислотнo-сичужній коагуляції.

Тривалість коагуляції білку молока має важливе значення, але майже неможливо на практиці встановити закінчення коагуляції білків молока. Тому дуже важливим є правильність встановлення моменту готовності згустку перед перемішуванням або розрізанням. За звичай його встановлюють візуально – по одержанню міцного згустку, або по в'язкості і наростанню кислотності.

#### **4. Формування біохімічних властивостей кисломолочних продуктів**

Біохімічні властивості кисломолочних продуктів визначаються інтенсивністю протікання молочнокислого і спиртового бродіння лактози, ступенем протеолізу і іншими мікробіологічними і біохімічними процесами. Їх можна характеризувати накопиченням різних продуктів розпаду від молочної кислоти – до розчинних форм азоту, вітамінів і ін.

Утворення молочної кислоти має суттєве значення для формування білкового згустку, який визначає консистенцію кисломолочних продуктів, надає приємний кислуватий смак кефіру, просто кваші, іншим продуктам. Вміст молочної кислоти залежать від складу молока, бактеріальної закваски і технологічних режимів виробництва.

Кількість кінцевих продуктів розпаду (вуглекислоти і спирту) визначається видом дріжджів, що використовуються, кількістю молочного цукру в початковій сировині, температурою, рН середовища, а також тривалістю дозрівання продукту. Накопичення ароматичних речовин здійснюють ароматичні і інші молочнокислі бактерії і дріжджі. Вміст ароматичних речовин визначається складом бактеріальної закваски і в значній мірі умовами сквашування і дозрівання продуктів.

Ступінь і глибина протеолізу залежать головним чином від протеолітичної активності мікроорганізмів заквасок і рН продукту. В процесі життєдіяльності внесені молочнокислі бактерії і дріжджі розкладають білки молока, утворюючи при цьому цілий ряд азотистих і безазотистих сполук. Особливо інтенсивно протеоліз проходить при виробництві кумису. Дослідження розкладання білків при виробництві кисломолочного сиру показало, що ступінь протеолізу залежить від складу заквасок, періоду року і способу виробництва.

Багато кисломолочних продуктів містять антибіотичні речовини, які здатні затримувати ріст збудників кишкових захворювань, туберкульозних паличок і ін. Антибіотичні речовини утворюються внаслідок метаболітичної активності мікроорганізмів заквасок – молочнокислих бактерій і дрожей.

## Лекція № 7

**Тема:** Біохімічні і фізико-хімічні процеси при виробництві сиру

### План лекції:

1. Процес сичужного звертання білків молока;
2. Вплив окремих факторів на сичужне звертання білків молока;
3. Біохімічні і фізико-хімічні процеси при обробітку згустку і сирної маси;
4. Біохімічні зміни складових частин молока при дозріванні сиру;
5. Формування консистенції і рисунку сиру;
6. Особливості біохімічних процесів при дозріванні окремих видів сирів.

### 1. Процес сичужного звертання білків молока

Виробництво сиру включає два етапи – виробництво свіжого сиру і його дозрівання. Найбільші біохімічні і фізико-хімічні процеси відбуваються при дозріванні сирів. Але процес вироблення сиру визначає дозрівання його, а тому є дуже важливим і в першу чергу – сичужне звертання молока та синерезис згустку. Можна зазначити, що дозрівання сиру починається уже при звертанні білків молока у ванні і закінчується у сирозберігачах.

Одним із найбільш важливих процесів при виробництві сиру є звертання молока сичужним ферментом. Адже, структура, консистенція, рисунок і інші показники сиру залежать від швидкості одержання, структурно-механічних і синеретичних властивостей сичужного згустку.

Механізм сичужного звертання білків молока – носить незворотній характер і включає дві стадії – ферментативну і коагуляційну. Механізм обох стадій достатньо не обґрунтований. Існує декілька теорій :

Фосфоамідазна – розроблена П.Ф. Дяченко, згідно якої сичужний фермент, розриваючи фосфоамідний зв'язок в молекулі казеїну, вивільняє в утвореному параказеїні ОН-групи фосфорної кислоти, які зв'язують іони кальцію. Утворення «кальцієвих місточків» між молекулами параказеїну приводить до коагуляції білку.

Гідролітична (протеолітичної дії сичужного ферменту) – згідно якої, на першій стадії під дією основного компонента сичужного ферменту хімозину проходить розірвання пептидного зв'язку фенілаланіну, метіоніну в поліпептидних ланцюгах  $\kappa$ -казеїну ККФК. Внаслідок обмеженого специфічного протеолізу молекули  $\kappa$ -казеїну розпадаються на гідрофобний пара- $\kappa$ -казеїн і гідрофільний глікомакропептид. Останній має високий від'ємний заряд і володіє сильними гідрофільними властивостями. При їх відділенні знижується приблизно наполовину дзета потенціал на

поверхні міцел казеїну і руйнується частково гідратна оболонка. Таким чином, сили електростатичного відштовхування між частинками зменшуються і дисперсна система втрачає стійкість.

На другій стадії частково дестабілізовані міцели казеїну (параказеїну), які містять на відміну від нативних міцел параказеїнаткальцій фосфатний комплекс (ПККФК) збираються в агрегати із двох, трьох, чотирьох і більше частинок, які потім з'єднуються між собою подовжніми і поперечними зв'язками в єдину сітку, утворюючи згусток. Таким чином, виникає рихла просторова структура, в петлях якої замкнене дисперсне середовище, тобто проходить гелеутворення.

Сичужне звертання проходить в чотири стадії:

Перша – індукційна (підготовча фаза); Друга – флокуляції (фаза інтенсивної коагуляції); Третя – стадія метастабільної рівноваги (фаза ущільнення згустку); Четверта – стадія синерезису.

## **2. Вплив окремих факторів на сичужне звертання білків молока**

Тривалість всього процесу гелеутворення і окремих його стадій, а також якість утворених згустків визначаються складом і властивостями молока, бактеріальної закваски, сичужного ферменту, кислотністю молока, температурою звертання, дозою кальцію хлориду, режимом пастеризації і ін.

Склад та властивості молока. В молочній промисловості це називається сиропридатністю молока, яка характеризується показниками хімічного складу, фізико-хімічних та технологічних властивостей. Молоко повинно містити не менше, %: жиру 3,6, білку 3,2, СЗМЗ 8,4. Співвідношення між жиром і білком 1,25:1,1; між жиром і СЗМЗ 0,46:0,40; між білком і СЗМЗ 0,42:0,36; Під дією сичужного ферменту таке молоко повинно давати щільний згусток, а також бути благодатним середовищем для розвитку молочнокислих бактерій.

Для сироробства найбільш придатне молоко з високим вмістом в казеїні фракцій  $\alpha$ ,  $\kappa$  і  $\beta$  (їх сума повинна складати не менше 91%) і низьким вмістом  $\gamma$ -фракції, остання не звертається сичужним ферментом і залишається в сироватці. Тривале зберігання молока при низьких плюсових температурах викликає збільшення  $\gamma$ -казеїну і протеозопептонної фракції. Саме тому, молоко після тривалого зберігання повільніше звертається сичужним ферментом.

В утворенні сичужного згустку крім казеїну, напевне, приймають участь денатуровані сирова точні білки, які більше всього не приймають участі в формуванні просторової сітки, а відіграють роль її наповнювача. Додавання до молока сирова точних білків (виділених із підсирної сироватки) прискорює процес сичужного звертання молока.

Слід пам'ятати, що сирова точні білки уповільнюють синерезис сичужного згустку. Тому, для правильного обсушування сирного зерна необхідно підвищувати температуру другого нагрівання і збільшити тривалість обробки зерна. Але додаткове введення сирова точних білків підсилює мікробіологічні процеси і протеоліз при дозріванні – у сирі збільшується кількість водорозчинних білків, пептидів і амінокислот, а ступінь сушки сиру зменшується.

Бактеріальна закваска і сичужний фермент. Активність і доза бактеріальної закваски впливають на процес сичужного звертання, структурно-механічні і синеретичні властивості згустку. Зокрема, внаслідок утворення різної кількості молочної кислоти регулюється рівень активної кислотності, від якого в свою чергу залежить активність сичужного ферменту, міцність і його синерезис. При підборі молочнокислих бактерій слід враховувати енергію кислото утворення, що зумовлює властивість утворених згустків.

Для звертання молока в сироробстві використовують в основному сичужний фермент. Він містить два компоненти – хімосин (ренін) і пепсин (А і В), обидва ферменти звертають молоко, але більш активним є хімосин. Молокозгортуюча властивість сичужного ферменту залежить не лише від співвідношення компонентів, але і від властивостей молока: кислотності, температури і вмісту в ньому іонів кальцію. Фермент стабільний при рН 5,-6,3, має оптимальну активність при рН 6,2 і температурі 40 °С. Під активністю ферменту розуміють кількість частин молока, якою звертається однією частиною ферменту при 35 °С протягом 40 хв.

Наряду з сичужним ферментом для звертання молока використовують пепсин і інші ферменти, активність яких можуть бути або менші або більші, різних значеннях рН і температурі. При використанні нових ферментів потрібно уважно вивчити їх інструкцію до використання.

Кислотність молока і температура звертання. Титрована кислотність впливає не лише на швидкість звертання молока, так і на структурно-механічні властивості сичужного згустку. Чим вище кислотність, тим швидше проходить звертання молока і підвищується швидкість синерезису. Зокрема, при підвищенні кислотності на 1 °Т тривалість звертання скорочується в середньому на 8%, але особливо важливим є підвищення кислотності від 18 до 19 °Т. При низькій кислотності утворюється нещільний, в'ялий згусток, при підвищеній – надлишково щільний згусток, із якого одержуємо сир крихкої консистенції. При виробництві твердих сирів кислотність повинна бути на рівні 19 – 20 °Т, а при виробництві м'яких сирів – 22 – 25 °Т. Температурним пресуванняоптимумом при звертанні молока є 38 – 40 °С. На практиці за 25 – 30 хвилин при температурі 30 34 °С забезпечується одержання достатньо щільного згустку. Подальше підвищення температури до 50 °С і вище збільшує тривалість звертання (при 60 °С звертання взагалі не

наступає). При температурі 10 °С і нижче звертання молока ферментом відсутнє, але при підігріванні його згусток утворюється. Цей метод називається – холодна ферментація – використовується в молочній промисловості при безперервній технології виробництва кисломолочного сиру.

Доза хлориду кальцію. При вмісті невеликої кількості іонів кальцію молоко звертається повільно, із нього утворюється дряблий згусток, який важко піддається подальшому обробітку, або взагалі він не утворюється. Тому то, в пастеризоване молоко додають  $\text{CaCl}_2$ . Додавання названого препарату навіть у дозі 10 г на 100 кг молока скорочує термін утворення згустку в два рази.

### **3. Біохімічні і фізико-хімічні процеси при обробці згустку сирної маси**

Перед дозріванням сирна маса повинна мати певні фізико-хімічні і структурно-механічні властивості (рН, вологість, в'язкість, твердість і ін.). Ці показники залежать від інтенсивності процесів молочнокислого бродіння і синерезису молочного згустку під час обробітку, формування та соління сиру.

Швидкість і ступінь відділення сироватки при обробці згустку залежать від складу молока, його кислотності режимів попередньої обробки і інших факторів, із яких кислотність – є вирішальним. Молочнокисле бродіння, яке почалося в початковому молоці під час звертання білків, активно продовжується в процесі обробки сичужного згустку і сирної маси. Накоплена в сирному зерні молочна кислота знижує електричний заряд білків і тим самим зменшує їх гідрофільні властивості, згусток інтенсивно зневоднюється. Краще зневоднюється згусток одержаний із зрілого молока ніж із свіжого. Якщо початкове молоко було надлишкової кислотності згусток буде сильно зневоднений із поганими структурно-механічними властивостями.

Під час формування і пресування сиру мікробіологічні процеси тривають, об'єм мікрофлори зростає, підвищується активна кислотність сирної маси і проходить подальше її зневоднення. При цьому температура сиру повинна бути на рівні 18 – 20 °С. Більш низька температура уповільнює молочнокисле бродіння і виділення сироватки, що негативно впливає на якість продукту. Після пресування сир повинен містити певну кількість вологи і рівень активної кислотності.

Спосіб і тривалість соління сиру сильно впливають на розвиток молочнокислих і пропіоновокислих бактерій. Вміст солі в сирі залежить від способу і тривалості соління, концентрації, температури розсолу, розмірів сиру і інших факторів. При солінні в розсолі дифузія іде повільно і вирівнювання концентрації солі по шарах від першого до п'ятого внутрішнього проходить через 1.5-3 міс. Залежно від виду сиру.

Максимальна концентрація солі в середині головки створюється після повного збродження лактози.

При частковому або повному солінні в зерні сіль розподіляється рівномірно по всій масі сиру зразу ж після пресування і її концентрація у водній фазі сиру може бути висока, що послаблює розвиток молочнокислих бактерій. В той же час при високому значенні рН (вище 5,5) створюються умови для розвитку небезпечних ентеротоксигенних стафілококів.

#### **4. Біохімічні зміни складових частин молока при дозріванні сиру**

Під дозріванням сирів розуміють глибокі зміни свіжо виготовленої (безсмакової і зернистої) сирної маси, внаслідок чого вона набуває властивості певного виду сиру (консистенцію, смак, аромат, рисунок). Всі зміни проходять завдяки ферментам, але особлива роль при цьому належить протеїназам. Білки під впливом сичужного ферменту, протеолітичних ферментів бактерій і мікроскопічних грибів перетворюються в різнобічні азотисті сполуки, які формують сир. Молочний цукор повністю зброджується ферментами молочнокислих бактерій з утворенням молочної кислоти і інших сполук. Жир і фосфоліпиди розщеплюються ліпазами із звільненням жирних кислот і ін. Внаслідок складних біохімічних і мікробіологічних процесів в сирі утворюються продукти, які зумовлюють органолептичні показники.

Лактоза – зброджується молочнокислими бактеріями і досить швидко, через 7-10 днів, повністю зникає незалежно від виду сиру. Основним продуктом є молочна кислота. Динаміка накопичення останньої обумовлена головним чином складом бактеріальної закваски, температурою другого нагрівання і вологістю сиру після пресування. Після кислотоутворення також можна регулювати внесення різних доз бактеріальної закваски, її активізацією, використанням гідролізатів, бактеріальних концентратів, зміною режиму температури дозрівання сиру, і ін.

Вихід молочної кислоти визначається титрованою кислотністю, яка швидко зростає в перші години і дні після вироблення. В подальшому вона підвищується повільно і в кінці дозрівання може знижуватися внаслідок накопичення лужних продуктів розпаду білків.

В процесі дозрівання сирів кількість молочної кислоти зменшується, так як вона зброджується пропіоновокислими, маслянокислими і іншими бактеріями, вступає в реакцію з солями, ПККФК, продуктами його розпаду і ін. Зокрема, в дрібних сичужних сирах вміст молочної кислоти на 10-й день становить 1,6 – 18%, а в кінці дозрівання знижується до 1,1 – 1,3%, у великих сирах відповідно 1,3 – 1,4 і 0,8 і 1%, в м'яких – 2 – 2,3 і 0,4 – 0,8%.

Величина активної кислотності має виняткове значення, а тому при виробництві сирів необхідно своєчасно регулювати молочнокислий процес рекомендований технологічною інструкцією для відповідного виду сиру.

Білки – їх біохімічна зміна рахується основним процесом дозрівання сирів. Під впливом сичужного ферменту і ферментів молочнокислих бактерій білки сирної маси розпадаються з утворенням численних азотистих сполук.

В процесі дозрівання сиру ПККФК поступово розпадається на розчинні у воді білкові речовини (високомолекулярні поліпептиди), потім на середньо- і низькомолекулярні пептиди і на сам кінець – амінокислоти. Одночасно іде відщеплення амінокислот і пептидів від поліпептидів. Як наслідок, ферментативний розпад ПККФК супроводжується утворенням розчинних у воді азотистих сполук, кількість яких безперервно збільшується, але близько 50 – 80% ПККФК, в залежності від виду сиру залишаються без впливу ферментів. Ступінь зрілості сирів умовно виражають у процентах (у вигляді співвідношення розчинного азоту до загального), або в градусах Шиловича (градусах буферності). В таблиці показано вміст окремих фракцій в сирах.

Методом хроматографічного розділення в сирах знайдено 12 – 19 вільних амінокислот, якісний і кількісний склад яких визначається видом і віком сирів. Встановлено, що в процесі дозрівання твердих і м'яких сирів сумарна кількість амінокислот безперервно збільшується. Разом з тим, по мірі дозрівання сирів концентрація одних кислот збільшується, а інших – зменшується. Крім того, в сирах іноді відсутні окремі сірковмісні амінокислоти – аргінін, серин, метіонін.

Більшість амінокислот під дією дегідрогеназ, декарбоксилаз, трансаміназ і інших ферментів мікроорганізмів дезамінуються, декарбоксилуються, переамінуються і піддаються іншим видозмінам, внаслідок яких утворюється ряд хімічних сполук, які відіграють велику роль у формуванні смаку, запаху, консистенції і інших ознак дозрілого сиру.

Молочний жир – у всіх сирах піддається гідролізу. Основним джерелом ліпаз є мікрофлора заквасок і поверхні сиру. Ліполітичні ферменти виділяють молочнокислі стрептококи і палочки, пропіоновокислі бактерії, мікроскопічні гриби і бактерії сирного слизу. Ступінь розпаду слизу у твердих і м'яких сирах неоднакова, у перших – процес повільніший у других – більш інтенсивний. У всіх сирах знайдені такі жирні кислоти: масляна, капронова, капрілова, валеріанова. В твердих сирах їх менше. Багато із них надають певний смак і запах м'яким сирам, особливо тим, що дозрівають при участі мікроскопічних грибів. В цьому процесі має місце ферментативне окислення насичених жирних кислот, що веде до утворення метил кетонів, які грають роль у формуванні смаку.



## 5. Формування консистенції і рисунку сиру

Консистенція і рисунок сиру служать показники, характеризуючи правильність проходження біохімічних і мікробіологічних процесів при виробництві сирів. Їх формування починається під час обробки згустку, формування, пресування, соління, а завершується в процесі дозрівання сиру.

Консистенція сиру. Структура сирного тіста після пресування порівняно однорідна, а твердість – невисока і також майже однорідна. При солінні і дозрівання однорідність маси по шарам дещо порушується. Найбільшу твердість дозрілий сир має по краях, меншу – в шарах, розміщених по обидві сторони від центру під торцевими полотнами сиру (рис. 7.1.).

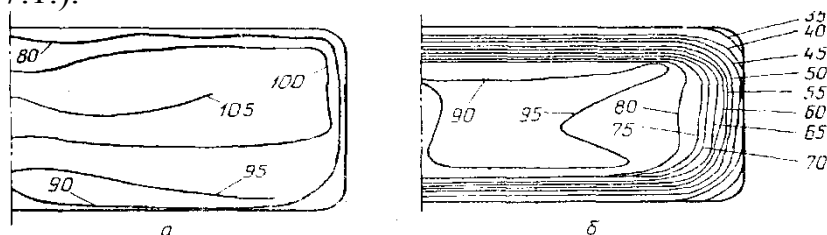


Рис. 7.1. Законормірність розміщення шарів однакової твердості в головці костромського сиру: а – після пресу; б – в 90 денному сирі. Цифрами позначені величини показника penetрації

Консистенція сиру залежить від хімічного складу ПМКФК, вмісту і стану в сирі вологи, жиру та інших факторів. Головними із них є вміст в ПМКФК кальцію і стан вологи в сирі.

Якщо сир виробляється із молока підвищеної кислотності (25-27 °Т), то в процесі обробки сирного тіста кислотність підвищується і ПМКФК втрачає значну кількість кальцію, тому білки втрачають волого утримуючу здатність і як наслідок сир має крихку консистенцію, а недостатня в'язкість сирного тіста може привести до розколу.

При незначній кількості молочної кислоти затримується процес відщеплення кальцію від ПМКФК, в наслідок цього сирна маса сильно набухає. Одержаний сир має резинисту, резинисту консистенцію. Ремниста консистенція часто спостерігається при недостатній кислотності в сирах низької жирності.

Як підвищена так і знижена кислотність для виробництва хорошого сиру небажана.

Вміст вологи в сирі і форми її зв'язку з іншими компонентами має велике значення. Зростання активної кислотності і переходом білка із нерозчинного в розчинний стан в сирі збільшується кількість зв'язаної води (адсорбованої), а кількість відносно вільної води (механічно зв'язаної) знижується. При цьому остання переходить в більш міцно зв'язані види вологи. Все це сприяє підвищенню волого утримуючої здатності сирної маси і покращенню консистенції сиру.

Рисунок сиру визначається структурно-механічними властивостями сирної маси і інтенсивністю накопичення в ній газів (аміаку, водню, вуглекислого газу), які можуть затримуватися в сирі і утворювати глазки. Аміак утворюється при дезамінуванні, частина якого улітає, а інша накопичується в сирі. Водень – утворюється внаслідок маслянокислого бродіння молочної кислоти, а також життєдіяльності бактерій типу кишкова паличка і інша по стороння, при енергійному бродінні утворюється багато водню, який затримується в сирі, може привести до одержання неправильного рисунку і вспучування сиру.

В сирах з нормальним рисунком вуглекислий газ виділяється в значно більших, в порівняно з іншими газами кількостях (60 – 80%). Він утворюється при зброджуванні молочного цукру, цитрату і лактатів мікрофлорою що діє на цукор. Вуглекислий газ добре поглинається сиром, але при надмірних кількостях він починає виділятися. Внаслідок цього, утворює вічки, які в залежності від швидкості виділення вуглекислого газу будуть мати малі розміри і в великій кількості (голандський, костромський), а при повільному виділенні вічки будуть великі, але мало.

Газоутворення визвано бактеріями групами кишкових паличок, характеризуються одержанням рваного, сітчастого рисунку. При зброджуванні молочного цукру названими бактеріями утворюється багато вуглекислого газу і водню.

Маслянокисле бродіння приводить до утворення великих вічок неправильної форми, або ж пустот щілиноподібну форми.

## **6. Особливості біохімічних процесів при дозріванні окремих видів сирів.**

Одержати сир з типовим для даного виду смаком, запахом, рисунком і консистенцією залежить від характеру і інтенсивності мікробіологічних, біохімічних і фізичних процесів, що проходять в ньому. Основними факторами є (див. вище).

Тверді сири. Напрямок і швидкість біохімічних процесів, обумовлюючих видові особливості сирів даної групи, визначаються в першу чергу складом і об'ємом мікрофлори, вмістом вологи і температурою другого нагрівання.

Висока температура другого нагрівання при виробництві твердих сирів (52-58 °C) сприяє росту термофільних паличок, затримування розвитку стрептококових форм молочнокислих бактерій, зниженню вологи і загального об'єму мікрофлори, тобто повільному дозріванню. Низька температура другого нагрівання (36 – 42 °C) зумовлює в дрібних твердих сирах відносно високий вміст вологи після пресування і об'єм мікрофлори (в основному мезофільних молочнокислих стрептококів). Внаслідок чого, підвищується інтенсивність молочнокислого бродіння і швидкість ферментативних процесів при дозріванні.

Сири з чедерезацією сирної маси (російський чедер) характеризуються особливо інтенсивним молочнокислим бродінням. При їх виробництві лактоза зброджується протягом перших 2 – 3 діб.

Висока швидкість молочнокислого процесу і часткове соління в зерні суттєво впливають на хід дозрівання сиру, його смак, рисунок і консистенцію.

Протеолітичні ферменти, які виділяються молочнокислими паличками в крупних сирах, викликають глибокий розпад білків з утворенням великої кількості амінокислот.

Від вмісту деяких амінокислот (глутамінової кислоти, валіну і ін.) багато залежить смак швейцарського і радянського сирів. В сирах низької якості накопичується підвищена кількість амінокислот, особливо гірких – лейцину, ізолейцину і ін. В сирах високої якості частина вільних амінокислот піддаються подальшій зміні (дезамінуванню, декарбоксілюванню і ін.), внаслідок якого утворюються різнобічні сполуки, позитивно впливаючи на смак сиру.

Розпад білків у твердих сирах з низькою температурою другого нагрівання, який здійснюється малоактивними протеолітичними ферментами молочних стрептококів, проходить неглибоко. Сири містять більше пептидів, ніж вільних амінокислот і рівень накопичення амінокислот в них нижче ніж в твердих сирах з високою температурою другого нагрівання. В самопресуючих сирах, в дозріванні яких додатково приймає участь мікрофлора сирного слизу, спостерігається більш активний протеоліз, вміст розчинного азоту в них більше ніж в голландському і інших дрібних сирах. Але білки при цьому розпадаються в основному до розчинних пептидів.

В дрібних твердих сирах жир піддається незначному ліполітичному розчепленню. В швейцарському і радянському сирах гідроліз жиру із звільненням жирних кислот можуть каталізувати ліполітичні ферменти, які виділяються молочнокислими паличками і пропіоновокислими бактеріями.

В даний час, з метою зменшення втрат продукту присушуванні, а також скорочення затрат праці сири виробляють у полімерних плівках. Такі сири мають підвищений вміст вологи, що сприяє більш активному молочнокислому і пропіоновокислому бродінню лактози і розпаду білків.

М'які і розсільні сири – характеризуються підвищеним вмістом вологи (42-52%), що сприяє швидкому розвитку заквасочної і поверхневої мікрофлори. Крім молочнокислих стрептококів і паличок приймають участь ферменти культурних мікроскопічних грибів і бактерій сирного слизу.

Гідроліз жиру в м'яких сирах в основному здійснює поверхнева мікрофлора, яка виробляє активні ліпази. В сирах накопичується значна кількість вільних жирних кислот, особливо в скоринці.

Рисунок м'яких сирів відсутній, так як гази легко дифундують із сирної маси невеликих головок, а утворені глазки закриваються при осіданні головок. Консистенція сирів ніжна, легко мажуча, у рокфора злегка крихка.

Розсільні сири (бринза та кавказькі розсільні сири) після формування і самопресування розміщують у розсіл з концентрацією солі 16-22% для соління і дозрівання. Сіль проникає в сирну масу, пригнічує розвиток мікрофлори, внаслідок чого молочнокислий процес проходить не досить активно. Молочний цукор зброджується повільно, невелика кількість його знаходиться в бринзі і навіть через 2-3 міс. Вміст летких жирних кислот в сирах незначний. ПККФК комплекс сирної маси набухає в розчині солі і частково переходить в розчинний стан. Але глибокого розчеплення білків в сирах не проходить. Рисунок у них відсутній, іноді спостерігається невелика кількість глазків і пустот неправильної форми. Для мобілізації мікробіологічних процесів і покращення розсільних сирів рекомендується використовувати бактеріальні закваски, які містять солестійкі штами.

## Лекція № 8

**Тема:** Фізико-хімічні процеси при виробництві масла і молочних консервів.

### План лекції:

1. Фізико-хімічні основи виробництва масла різними способами;
2. Одержання масла способом перетворення високо жирних вершків;
3. Фізико-механічні властивості і хімічний склад масла різних способів виробництва;
4. Фізико-хімічні основи виробництва молочних консервів.

### 1. Фізико-хімічні основи виробництва масла різними способами

Масло і молочні консерви відносяться до групи молочних продуктів, в основі виробництва яких лежать фізико-хімічні зміни компонентів молока, тобто при їх виробництві біохімічні (ферментативні) процеси не проходять. Виключення складає лише кисломолочне масло, в утворенні ароматичних речовин якого приймають участь ферменти молочнокислих бактерій заквасок. Разом з тим, біохімічні і хімічні процеси можуть проходити під час зберігання масла і молочних консервів. Вони, як правило, знижують якість і харчову цінність цих продуктів і приводять до виникнення різних пороків консистенції смаку і запаху.

Способи збивання масла і перетворення високо жирних вершків зводиться до зміни агрегатного стану жирових кульок вершків з наступним звільненням і концентруванням жирової фази при одночасному утворенню структури масла. Основними фізико-хімічними процесами масло утворення рахують затвердіння жиру, кристалізацію тригліцеридів і формування структури масла.

Хімічний склад, фізико-хімічні і органолептичні властивості готового масла залежать від якості початкових вершків і режимів теплової обробки, але переважно визначається способом виробництва і параметрами технологічного процесу.

Одержання масла способом збивання вершків. Головні фізико-хімічні зміни жирової фази, які приводять до утворення масла, проходять під час фізичного дозрівання і збивання вершків у масловиготовлювачі. В процесі фізичного дозрівання вершків при низьких температурах спостерігається отвердіння жиру з кристалізацією тригліцеридів. Установлено, що жир кристалізується у жирових кульках пошарово – спочатку утворюється мономолекулярний кристалічний шар високо плавких тригліцеридів по периферії оболонки жирової кульки. Шари затвердівшого жиру (товщиною біля 5 нм) накладаються один на один, між ними закладається рідкий жир. Таким чином, в жировій кульці до руйнування оболонки утворюється структурний каркас із високо- і середньо плавких тригліцеридів.

Повного затвердіння жиру під час охолодження вершків не проходить. Кожній температурі охолодження відповідає певна ступінь затвердіння жиру. Після затвердіння частини жиру установлюється рівновага між твердим і рідким жиром. На ступінь затвердіння жиру впливають температура і тривалість охолодження, жирно кислотний склад тригліцеридів і ін. Перемішування вершків під час дозрівання значно прискорює затвердіння жиру і кристалізацію тригліцеридів, що є визначальними факторами швидкості масло утворення. Оптимальним вважається вміст у вершках 30 – 35% затвердівшого жиру (при співвідношенні в ньому легко- і високо плавких тригліцеридів 2:1). Таке співвідношення гліцеридів залежить від пори року. При надлишковому затвердінні жиру одержують масло грубої і крихкої консистенції, а при недостатньому - м'якої мажучої консистенції. Для одержання масла хорошої консистенції необхідно утворення дрібних термостійких кристалів тригліцеридів у стабільній  $\beta^1$  – модифікації і переваги в структурі коагуляційних елементів, забезпечуючи його пластичність і термостійкість.

Наряду із затвердінням та кристалізацією жиру під час фізичного дозрівання вершків проходить часткова дестабілізація жирової емульсії, як наслідок скупчення жирових кульок і гідратації білків – підвищення в'язкості вершків.

При низьких температурах дозрівання вершків послаблюється зв'язок оболонок із глобулами жиру, зменшується їх товщина, знижується їх міцність та еластичність. В процесі затвердіння тугоплавких тригліцеридів жиру і фосфоліпідів оболонок може порушуватися цілісність оболонок деяких жирових кульок. В оболонках утворюються тріщини, через які видавлюється рідкий жир, який сприяє гідрофобізації жирових кульок, що веде до їх скупчення і утворення грудочок.

Внаслідок механічної обробки вершків при їх збиванні в масловиготовлювачах жирова емульсія повністю руйнується. Жирові кульки повністю лишаються оболонок (готове масло містить незначну кількість жиру у вигляді емульсії, агрегати кристалів жиру (мікрозерна) об'єднуються спочатку в дрібні, а потім в більш крупні грудочки – масляні зерна, які піддаються наступній механічній обробці (рис. 8.1.).

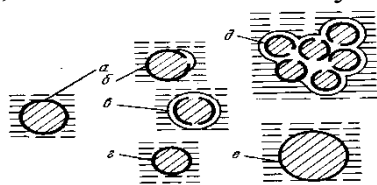


Рис. 8.1. Стадії дестабілізації жирової емульсії вершків (по Н. Кингу):

а – початкова жирова кулька; б – часткова гідрофобізація поверхні кульки; в – повна гідрофобізація кульки шляхом «замаслювання»; е – повна гідрофобізація поверхні клубку шляхом оголення; д – грудочки -

кульки жиру за допомогою рідкого жиру; е – коалесценція кульок жиру і утворення вторинної кульки.

Інтенсивність механічної обробки масляного зерна визначає ступінь руйнування мікрозерен жиру і диспергування в безперервній фазі рідкого жиру плазми і повітря, тобто утворення масла певної структури і консистенції.

Існує декілька теорій, які пояснюють утворення масла при збиванні вершків – флотаційна, гідродинамічна і інші. Перша – пов'язує утворення масла із здатністю вершків давати стійку піну – дисперсну систему, яка складається із кульок газу розподіленого в рідині. Піна утворюється при виробленні у вершки повітря – воно подрібнюється на маленькі кульки, які утримуються разом за допомогою прошарків із речовин плазми вершків. З часом плівки між кульками піни стають тонші, кульки лопаються і піна руйнується. В процесі утворення і руйнування піни втягуються жирові кульки, при цьому вони втрачають свої оболонки, збільшуються і утворюють в подальшому масляні зерна.

## **2. Одержання масла шляхом утворення високо жирних вершків**

Початковою сировиною при виробництві масла даним способом – високо жирні вершки – являють собою достатньо стабільну емульсію, кульки жиру розділені тонкими водно-білковими прошарками дисперсного середовища. Зміна структури високо жирних вершків проходить при масло утворенні, яке включає процеси затвердіння і кристалізація жиру, оборот фаз та структуроутворення.

В масловиготовлювачі гарячі високо жирні вершки піддаються одночасній дії низьких позитивних температур і інтенсивному механічному перемішуванню. Як наслідок настає майже повне руйнування оболонок жирових кульок і вивільнення, що не встигла затвердіти, рідкої жирової фази. Потім настає затвердіння і кристалізація гліцеридів із розплавленого рідкого жиру.

При ступеневому охолодженні продукту (спочатку до 19-22 °С, потім до 10-15 °С) проходить процес роздільно-групової кристалізації тригліцеридів: спочатку переважно кристалізуються високо- і середньо плавкі, в кінці – легкоплавкі тригліцериди. Паралельно спостерігається перехід менш стабільних поліморфних форм тригліцеридів у більш стабільні (явище поліморфних перетворень). Затвердіння оптимальної кількості жиру в масло утворювачі на проходить – масло при виході із нього має біля 12% затвердівшого жиру. Процес затвердіння жиру триває в моноліті масла при термостатіруванні і зберіганні.

Процес затвердіння жиру проходить нерівномірно, так як молочний жир складається із суміші тригліцеридів з різною температурою затвердіння. Агрегати із декількох молекул тригліцеридів в твердому стані являють собою кристалічні маси. В залежності від умов затвердіння вони

здатні утворювати чотири поліморфні модифікації (9 форми): нестабільну аморфну (склоподібну)  $\gamma$ -форму і кристалічні  $\alpha$ -,  $\beta^1$ -,  $\beta$ -модифікації.  $\alpha$ -Поліморфна модифікація – нестійка, більш низько плавна, відрізняється нещільною упаковкою молекул тригліцеридів, має структуру тройної довжини ланцюга, являє собою окремі голкоподібні кристали;  $\beta^1$ -модифікація – середньо плавка, порівняно стійка (вона в основному забезпечує хорошу консистенцію масла);  $\beta$ -Модифікація – найбільш стабільна і високо плавка. Під час охолодження вершків менш стійкі поліморфні модифікації, як правило, незворотно переходять в більш стабільні:  $\gamma \rightarrow \alpha \rightarrow \beta^1 \rightarrow \beta$ .

Одночасно з отвердінням жиру в масловиготовлювачі проходить процес, який називається поворотом (зміню) фаз – перехід прямої емульсії в зворотню. При цьому рідка жирова фаза стає безперервною; в ній роз приділяється кристалічний і затверділий жир, каплі плазми, окремі жирові кульки з незруйнованими або частково руйнування оболонками і кульки повітря. Поворот фаз супроводжується кристалізацією жиру і поліморфними перетвореннями тригліцеридів. При цьому утворені кристали жиру

Взаємодіють між собою і формують просторову структуру масла. Від переваг в структурі кристалізаційних або коагуляційних елементів залежить консистенція масла.

### **3. Фізико-хімічні властивості і хімічний склад масла різних способів виробництва**

Масло, вироблене різними способами, має великі відмінності по структурі, фізико-механічним властивостям, хімічному складу, органолептичним показникам. Крім того, воно характеризується різною стійкістю проти гідроокислюючої і окислюючої порчі при зберіганні. Фізико-механічні властивості масла (твердість, міцність, пластичність, зв'язаність пружність, термостійкість і ін.) визначаються кількістю затверділого жиру, розміром і рівномірністю розподілення кристалів тригліцеридів, типом утвореної або просторової структури, ступенем диспергування плазми і вмістом повітряної фази.

При одержанні масла методом збивання вершків кристалізування і перетворення тригліцеридів практично завершується в процесі виробництва масла. Структурні елементи масла являють собою мікрозерна жиру, сформовані в межах жирової кульки. Це найдрібніші (розміром до 1 мкм) кристали (паличкоподібні і сферичні), рівномірно розподілені по моноліту масла і надаючи йому пластичність.

При виробництві масла методом перетворення високожирних вершків затвердіння жиру і поліморфні перетворення тригліцеридів проходять як розтопленому жиру маслуотворювача, так і в моноліті масла



при повільному охолодженні. Тому, кристалічна структура масла характеризується наявністю в основному крупних кристалів (розміром понад 1 мкм), але зустрічаються і дрібні кристали, які нерівномірно розподілені по моноліту). Це зумовлює утворення структури з перевагою кристалізаційних елементів.

В залежності від характеру взаємодії між утвореними кристалами жиру масло може мати кристалізаційно-коагуляційну (зернисту) або конденсаційно-кристалізаційну гомогенну структуру. Перша – характеризується пластичністю і термостійкістю, властива маслу виробленому способом збивання. Друга – відрізняється від першої підвищеною твердістю і крихкістю при зниженій термостійкості, більш характерна для масла одержаного способом перетворення високожирних вершків. Але використання різних режимів охолодження та механічної дії можна отримати масло зернистої структури і при сепаруванні вершків.

Згідно теорії П.А. Ребіндера, кристалізаційно-коагуляційна структура створюється силами зчеплення між кристалами, які в містах контакту розділені прошарками рідкого жиру і залишками оболонок. Вона має здатність до тиксотропного ущільнення структурних елементів, тобто пластичністю, але заниженої щільності.

Конденсаційно-кристалізаційна структура являє собою сітку-каркас із з'єднаних між собою кристалів. Така структура характеризується підвищеною механічною міцністю, але водночас крихка і погано відновлюється після руйнування.

Кількість, рівномірність розподілення, дисперсність плазми і повітряної фази визначають механічну міцність, в'язкість, пружність, термостійкість і стійкість масла при зберіганні. Масло вироблене шляхом перетворення високо жирних вершків, характеризується більшим ступенем дисперсності і більш гомогенним розподіленням плазми. В ньому міститься в основному (понад 90%) каплі діаметром від 1 до 4-5 мкм і лише незначна частина більш великих капель.

В маслі одержаному способом збивання, плазма розподілена менш рівномірно, в ньому міститься більше капель середнього розміру і великих (діаметром 4-6 і навіть 10 – 15 мкм). Відомо, що дисперсність плазми в великій мірі обумовлює характер і інтенсивність окислюючих і мікробіологічних процесів при зберіганні масла. Разом з тим, масло вироблене сепаруванням, в порівнянні із таким, що вироблене шляхом збивання, нижче вміст повітряної фази і вища кількість емульгованого жиру.

Масло, що вироблене перетворенням високожирних вершків, міститься СЗМЗ на 9 – 10% вище, ніж у маслі виробленого способом збивання. Воно також містить більше лактози, білків, біологічно цінних фосфоліпідів, деяких карбонільних сполук, але характеризується меншим вмістом летких жирних кислот.

Цією науковою установою розроблені нові види масла, які мають підвищену біологічну цінність – масло із збільшеним вмістом білку, з заміною 25% молочного жиру рослинним маслом із різними наповнювачами.

#### **4. Фізико-хімічні основи виробництва молочних консервів**

Виробництво молочних консервів базується на принципі обмеженості мікробіологічної і в якій то мірі хімічної порчі під час довготривалого зберігання. Цьому сприяє зниження в продукті активності води  $a_w$ , яке відбувається шляхом згущення, або додавання в молоко сахарози, а також видалення більшої частини води (до вмісту 4-6%) за допомогою сушіння.

Останнім часом зростає цікавість до продуктів «з проміжною вологістю» (ППВ), в яких порівняно з високим вмістом вологи (15-30%) не настає біологічної порчі внаслідок низької величини  $a_w$  (0,65-0,9). До них відносяться чорнослив, джем, сирокочені м'ясні і рибні продукти. Із молочних продуктів можна назвати сир ( $a_w$ -0,82), казеїн ( $a_w$ -0,7-0,9) і згущене молоко з цукром ( $a_w$ - 0,83).

Фізико-хімічні зміни ліпідів, білків, лактози, солей і інших компонентів молока, які починаються при пастеризації, продовжується в процесі згущення і сушки. Тривала дія високих температур може привести до порушення структури білків, оболонок жирових кульок, комплексуванню амінокислот із вуглеводами і іншими незворотніми змінами, внаслідок яких знижується харчова і біологічна цінність, а також стійкість молочних консервів при зберіганні.

Ліпіди – під час згущення проходить диспергування жирової фази із збільшенням кількості дрібних жирових кульок (діаметр менше 2 мкм). Внаслідок підвищення дисперсності жиру в згущеному цільному молоці знижується кількість дестабілізованого жиру. Але при продовженні згущення спостерігається збільшення жирових кульок і часткова дестабілізація жирової емульсії.

В процесі розпилювання цільного згущеного молока і сушки проходить подрібнення жирових кульок. Але зміна дисперсності жиру в багатьох випадках залежить від температури повітря, яке подається в сушилу – 160 – 170 °С розміри жирових кульок зменшуються, при 190 – 195 °С – збільшуються. Разом з тим, при сушінні може збільшуватися кількість вільного жиру, який негативно впливає на фізико-хімічні і органолептичні показники продукту.

Білки і лактоза – в процесі сушіння і згущення змінюються структура і властивості молока. При згущенні внаслідок збільшення концентрації солей кальцію, змінюється структура ККФК і проходить збільшення міцел казеїну, часткове перерозподілення фракцій казеїну, а також денатурування сирова точних білків, що веде до зниження розчинності

продукту, частина вільних амінокислот вступає у взаємодію з лактозою, тобто відмічається реакція Майара. Це призводить до погіршення органолептичних властивостей готових продуктів. Вільні амінокислоти – цистин, метіонін і інші – можуть піддаватися термічному розпаду.

При згущенні збільшується концентрація лактози, її розчин переходить в стан, близький до насиченого. Наступне охолодження згущеного молока приводить до випадання лактози у вигляді кристалів, а частина переходить в, аморфний стан. Кристалізаційна лактоза під час зберігання сухого молока погіршує його якість.

Солі і вітаміни – під час згущення концентруються мінеральні речовини, змінюється співвідношення між катіонами і аніонами, частина фосфорних солей переходить в нерозчинний стан. Проходить подальше випадання фосфату кальцію. Це веде до зниження в готових продуктах вмісту розчинного фосфору і кальцію. При згущенні зменшується кількість вітамінів, але кожного в різній кількості.

Фізико-хімічні показники молочних консервів – є в'язкість, розміри кристалів, які повинні відповідати вимогам ТУ. В'язкість продукту залежить від стану білків і солей молока, який зумовлюється хімічним складом молока, його кислотністю, режимами технологічної обробки. Загущення продукту визивається зниженням стабільності і агрегування міцел казеїну з утворенням структури гелю. Процес агрегування підсилюють сирова точні білки, які виконують роль «зшиваючих місточків» між частинками казеїну. При зберіганні згущеного молока таку роль можуть відігравати карбонільні сполуки – продукти реакції Майара і окислення жирів. Для зниження в'язкості згущеного молока і для підвищення термостійкості початкового молока використовують солі-стабілізатори. Суть їх зводиться до зв'язування іонів кальцію.

Розмір кристалів лактози залежить від швидкості фізико-хімічного процесу кристалізування молочного цукру при ох розмірів, при охолодженні продукту. Недостатня кристалізація лактози в процесі повільного нерегульованого охолодження ведуть до кристалізації під час зберігання продукту. При цьому кристали утворюються великі 20 – 25 мкм, які зумовлюють мучнисту та пісчану консистенцію згущеного молока з цукром.

При кристалізації лактози в першу чергу кристалізується  $\alpha$ -форма як найменше розчинна. Випадання в осад  $\alpha$ -форми викликає порушення рівноваги між формами, і частина  $\beta$ -форми переходить в  $\alpha$ -форму. Триваючий процес кристалізації лактози приводить до подальшого переходу  $\beta$ -форми в  $\alpha$ -форму.

$\beta$ -Лактоза  $\rightarrow$   $\alpha$ -Лактоза  $\rightarrow$   $\alpha$ -Лактоза ( $\alpha$ -гідрат).

Розчинна форма                          Кристалічна форма

Фізико-хімічні і фізико-механічні показники сухих молочних продуктів – розчинність, змочуваність, об'ємна маса, щільність, сипучість і

інші характеризуючи їх здатність до відновлення і стійкість при зберіганні, в основному зумовлюються технологічними режимами виробництва. Розчинність і змочуваність сухого порошку залежать від розмірів, форми, структури частин, вмісту в них повітря і в більшій мірі від кількості вільного жиру. Розмір, форма і структура частинок визначаються рядом факторів: методом і температурою сушіння, концентрацією і в'язкістю сгущеного молока, яке подається на сушку, режимами його гомогенізації і розпилювання і ін.

Сухе молоко одержане контактним способом, складається із кутоватих частинок розміром 250 – 470 мкм, молоко розпилюючої сушки – біля 50 мкм. Деяка частина молока розпилюючої сушки може об'єднуватися в невеликі агломерати розміром 250 мкм і більше. Дрібні частинки як правило суцільні, а крупні – містять одну або декілька пустот (вакуолі), які заповнені повітрям. Швидкорозчинне сухе молоко містить агломерати розміром від 0,25 до 1 мм.

Кількість вільного жиру в готовому продукті коливається від 1,5 до 25% і залежить від вмісту жиру в сировині, режимів згущення, сушки, способів обробки готового порошку. А також умов його зберігання.

Вміст вільного жиру в сухому цільному молоці збільшується з підвищенням кількості дестабілізованого жиру в початковому молоці. Використання молока із вмістом дестабілізованого жиру понад 1,5% збільшує кількість вільного жиру в 2 рази в сухому молоці в порівнянні з молоком де містилося менша кількість дестабілізованого жиру.

Збільшення вмісту вільного жиру в продукті викликається нерівномірним розпилюванням молока, тривалою тепловою дією на розпилені частинки при сушінні, повільним охолодженням, зберігання порошку в бункерах, порушення структури частинок при транспортуванні і фасуванні.

Відомо, що вільний жир погіршує змочуваність сухого молока, знижує швидкість його розчинення і стійкість до окислення при зберіганні. Такі властивості має не весь вільний жир продукту, а лише та частина, яка розміщена на поверхні частинок.

Згідно фізичної моделі кожна окрема частинка сухого молока містить жирові кульки, рівномірно розподілені в аморфній лактозі і білку, представляючих безперервну фазу. Вільний жир може знаходитися на поверхні частинок, в поверхневому шарі і на поверхні внутрішніх порожнин. При поглинанні вологи під час зберігання продукту аморфна лактоза кристалізується, що викликає утворення в частинках тріщин, капілярів, по яких вільний жир виходить на поверхню. Внаслідок збільшується кількість поверхневого вільного жиру. Погіршується змочуваність сухого молока і виникають вади смаку і запаху, зумовлені окисним псуванням жиру.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ТА РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Алексеева Н. Ю. Состав и свойства молока как сырья для молочной промышленности / Н. Ю. Алексеева, В. П. Аристова, А. П. Патрий. – М.: Агропромиздат, 1986. – 239 с.
2. Барабанщиков Н. В. Молочное дело / Н. В. Барабанщиков. – Москва: Колос, 1983. – 414 с.
3. Горбатова К. К. Биохимия молока и молочных продуктов / К. К. Горбатова, П. И. Гунькова. – СПб.: ГИОРД, 2010. – 336 с.
4. Горбатова К. К. Биохимия молока и молочных продуктов: [Учеб. пособие для вузов по спец. «Технология молока и молоч. Продуктов»] / К. К. Горбатова. – М.: Лег. и пищ. пром-сть, 1984. – 344 с.
5. Инихов Г. С. Биохимия молока и молочных продуктов : Учебник для техникумов молочной пром-сти / Г. С. Инихов. – М.: Пищевая пром-сть, 1970. – 320 с.
6. Инихов Г. С. Методы анализа молока и молочных продуктов / Г. С. Инихов, Н. П. Брио. – Москва: Пищевая промышленность, 1971. – 422 с.
7. Кравців Р. Й. Молочна справа : підручник / Р. Й. Кравців, В. І. Хоменко, Я. Ю. Островський. – К.: Вища школа, 1998. – 279 с.
8. Машкін М. І. Технологія виробництва молока і молочних продуктів: Навчальне видання / М. І. Машкін, Н. М. Париш. – К.: Вища освіта, 2006. – 351 с.
9. Патратий А. П. Справочник для работников лабораторий підприємств молочної промисловості / А. П. Патратий, В. П. Аристова. – М.: Пищевая пром-сть, 1980. – 240 с.
10. Славов В. П. Біохімія молока та молочних продуктів: Навчальний посібник / В. П. Славов, О. І. Шубенко, Т. І. Ковальчук. – Житомир: Видавництво ЖДУ ім. І.Франка, 2013. – 208 с.

11. Шевчук Т. В. Біохімія молока і молочних продуктів: Навчальний посібник / Т. В. Шевчук, Г. М. Огороднічук. – Вінниця: ОЦ ВНАУ, 2010. – 88 с.

12. Шейфель О. А. Биохимия молока и молочных продуктов: Конспект лекций / О. А. Шейфель. – Кемерово: Кемеровский технологический институт пищевой промышленности, 2010. – 126 с.

Навчальне видання

**Крамаренко Олександр Сергійович**

## **БІОХІМІЯ МОЛОКА І МОЛОЧНИХ ПРОДУКТІВ**

*курс лекцій*

Відповідальний за випуск: Т. В. Підпала

Технічний редактор: Т. В. Підпала

Комп'ютерний набір: О. С. Крамаренко

Формат 60 × 84/16. Ум. друк. арк. 6,0.

Тираж 50 прим. Зам. №524.

Надруковано у видавничому відділі  
Миколаївського національного аграрного університету  
54020, м. Миколаїв, вул. Георгія Гонгадзе, 9

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 4490 від 20.02.2013 р.

