

Annotation. The brief characteristic of an existing situation of affairs in dairy animal industries of the Nizhniy Novgorod area, a design procedure of labour input of repair work-serving on farms on manufacture of milk is resulted.

The keywords. Animal industries, base, content, manufacture, milking, labour input, the equipment

О СЫЧУЖНОЙ КОАГУЛЯЦИИ МОЛОКА

Р. В. Гинойн, д. с.-х. н., профессор кафедры механизации переработки продукции животноводства НГСХА;

Е. А. Денисюк, заведующая кафедрой Механизации переработки продукции животноводства, профессор, кандидат технических наук НГСХА, Почетный работник высшего профессионального образования РФ;

А. В. Кузьменкова, старший преподаватель кафедры механизации переработки продукции животноводства НГСХА,

Аннотация. Рассмотрены вопросы сычужной коагуляции молока. Изучение кинетических и динамических характеристик процесса структурообразования в молочных гелях имеет большое практическое значение, а также помогает решению одной из основных задач инженерной физико-химической механике - интенсификации получения пищевых продуктов требуемой структуры и механических свойств.

Ключевые слова. Казеин, сывороточные белки, образование гелей, изоточка, синерезис.

Молоко, как сложная коллоидно-биологическая система, под действием определенных факторов способна

образовывать гель, представляющий собой конденсационно-коагуляционную структуру.

Белковый комплекс молока состоит из трех основных компонентов: казеина, преобладающего количественно, и сывороточных белков - альбумина и глобулина.

В зависимости от аминокислотного состава казеины классифицируются на α_{s1} -, α_{s2} -, β - и κ - казеины с содержанием 38,10,39 и 13 % соответственно от всего казеина.

Сывороточные белки составляют около 20 % всех белков молока, однако, 25 % от этого количества не являются по своей химической природе белками, а представляют собой пептиды и азотистые вещества небелковой природы. К сывороточным - относят β_2 -микроглобулин, лактоферрин, трансферрин, церулоплазмин.

Белки молока различаются аминокислотным составом, значением изоточек, способностью к гидратации. В нейтральном состоянии их можно рассматривать как амфотерные макроионы, отличающиеся от аминокислот лишь множественностью своих катионных и анионных групп. Казеин находится в молоке в виде коллоидной взвеси, устойчивость которой определяется отдаленностью рН среды (6,5) от изоточки казеина (4,6), а также гидратацией частиц.

Структурообразование в молочно-белковых системах начинается с изменения состояния поверхности казеиновых мицелл. При действии различных факторов (сычужного фермента, органических кислот, например, молочной, продуцируемой молочнокислыми бактериями, колебаний температур и др.) происходят конформационные изменения белковых молекул, и, как следствие, формирование на поверхности мицелл

гидрофобных «липких» участков, а также нейтрализация отрицательного заряда, приводящая к снижению эффекта электростатического отталкивания между мицеллами. Это приводит к нарушению стабильности казеиновых мицелл и сопровождается образованием пространственных структур, прежде всего, молочных гелей (сгустков). В зависимости от дестабилизирующего фактора молочные гели подразделяются на кислотные и сычужные.

При полной потере агрегативной устойчивости мицелл происходит их истинная коагуляция - объединение в более крупные образования с последующим осаждением в виде осадка - коагулята.

В геле мицеллы теряют свою подвижность и формируют структуру - «трехмерного» напоминающего соты, каркаса с полостями, заполненными молочной сывороткой. Кроме воды, заполняющей соты, в состав геля входит вода гидратных оболочек мицелл и капиллярная вода, поскольку молочный гель - это открытая капиллярная система.

В зависимости от природы взаимодействий между частицами пространственные образования классифицируют на коагуляционные и конденсационные. В коагуляционных структурах взаимодействие между частицами носит характер межмолекулярных связей Ван-дер-Ваальса. Для таких структур свойственно явление тиксотропии. Под тиксотропией понимают способность системы возвращаться самопроизвольно в исходное состояние после их разрушения под действием внешних факторов (тиксотропно-обратимые системы).

В конденсационных структурах взаимодействия между частицами когезионные, или «фазовые». Главными при этом являются химические связи, например, дисульфидные, солевые мостики, образующиеся часто при участии ионов кальция, фосфосериновых и карбоксилатных

фрагментов. При действии внешних факторов такие связи разрушаются, как правило, без восстановления (тиксотропно-необратимые системы).

Молочные гели по характеру связей между мицеллами являются коагуляционно-конденсационными. Тиксотропный характер гелей связан, прежде всего, с гидрофобными взаимодействиями между неполярными участками поверхности мицелл. Все другие типы взаимодействий - электростатические, водородные, химические играют важную, но не определяющую. Молочные гели образуются всегда только в том случае, если система в процессе свертывания находится в покое. Одна из главных особенностей молочных гелей - способность к набуханию, а также обратному сжатию после набухания. Явление самопроизвольной отдачи воды без участия внешних сил при одновременном сжатии объема называется - синерезисом. Теоретически синерезис можно рассматривать как самопроизвольное снижение водосвязывающей способности казеинов. При синерезисе быстрее всех отделяется вода, заполняющая пустоты. Неотделившаяся из пустот вода часто становится причиной образования пороков при производстве сыра. Капиллярная вода при синерезисе отделяется неполностью. Она образует резервную воду, которая, например, при созревании сыра, поглощается как гидратная.

Синерезис в молочной промышленности может быть желательным и нежелательным. Поддержание синерезиса за счет капиллярной и гидратной воды происходит только при повышенных температурах, например, температуры второго нагревания (40-50 С) в производстве твердых сычужных сыров. В производстве кисломолочных продуктов синерезис ухудшает качество продукта и его следует предотвращать.

Действие сычужного фермента при коагуляции молока в химическом отношении мало изучено. Но этот процесс гипотетический можно рассматривать двухстадийный:

а) ферментативная денатурация казеина (переход его в параказеин);

б) коагуляционное структурирование дисперсных частиц - формирование пространственной структуры сычужного сгустка.

Причиной неясности механизма сычужной коагуляции молока служит общеизвестная сложность ферментативных процессов, а также недостаточность и противоречивость взглядов исследователей по данному вопросу.

Известно, что все протеазы - животные, растительные и микробиальные, будучи добавлены к суспензии казеина, вызывают образование сгустка при наличии в среде ионов кальция. Сычужная коагуляция белков молока лежит в основе производства большого ассортимента сыров и творога.

Сычужный препарат - это смесь ферментов животного происхождения. Сырьем для получения препарата является четвертый отдел желудка (сычужка) молодых телят и ягнят. От одного теленка по сухой массе можно получить всего 25 г сырья, а от ягненка - 8 г. Составляющими компонентами сычужного препарата являются два фермента - химозин (ренин) и пепсин А. Наибольшей протолитической активностью обладает химозин. В зависимости от содержания химозина различают два вида ферментных препаратов. Наиболее качественный, который и используется в сыроделии, получают из сычужка телят и ягнят в возрасте от трех дней до четырех месяцев и с обязательным условием, чтобы животные питались только молоком.. Такой препарат

содержит 55 - 92, 5 % химозина, 7- 45 % пепсина А и от 0,2 до 1,5 % пепсина В. Вторым видом сычужного препарата получают из желудков более взрослых телят, часто с нарушением пищевого рациона. Он содержит 67,5- 100 % пепсина А от 0 до 35,6 % химозина и от 0 до 2,9 % пепсина В. Этот препарат хотя и приемлем в сыроделии, заметно уступает по качественным и функциональным характеристикам химозину.

Способность к свертыванию молока приобретает в результате ферментативной денатурации казеина. Денатурация казеина, как и других белков, связана с глубокими структурными изменениями его молекулы. Происходит расщепление при этом не только перекрестных связей (водородных, дисульфидных и др.), характерных для белков, но и пептидных, которые, надо полагать, перестраиваются в солевые мостики, вызывая дегидратацию белка. С дегидратацией связано и понижение вязкости молока, наблюдаемое в начальной фазе действия сычужного фермента.

Как поверхностный процесс, дегидратация казеина возможна уже при незначительном подкислении молока. И в этом случае, как и при действии сычужного фермента, агрегации предшествует уменьшение размера частиц и понижение вязкости среды.

Как бы не протекал механизм денатурации казеина, очевидно, что создаются условия для включения солей кальция в процесс образования сгустка, который становится возможным при рН более высоком, чем значение изоточки казеина. В начале действие фермента проявляется в дегидратации белка с признаками скрытой коагуляции, а затем в быстром возрастании структурной вязкости и образовании сгустка.

Процессы образования и распада сгустков протекают с различными скоростями, что зависит от

активности (дозы) сычужного фермента, а также концентрации в среде солей кальция. В обоих случаях играет роль рН и температура. Однако, в зависимости от количественной выраженности и сочетания, факторы эти могут служить как активаторами, так и ингибиторами процесса.

В очень кислой среде ($\text{pH} < 4,7$) образование нормального сгустка невозможно: независимо, будет ли действовать сычужный фермент или пепсин. Начиная с рН 5,3, несмотря на вызываемое подкислением увеличение концентрации растворимых солей кальция в среде (ионы кальция необходимы для образования солевых мостиков), тормозится образованием сгустка.

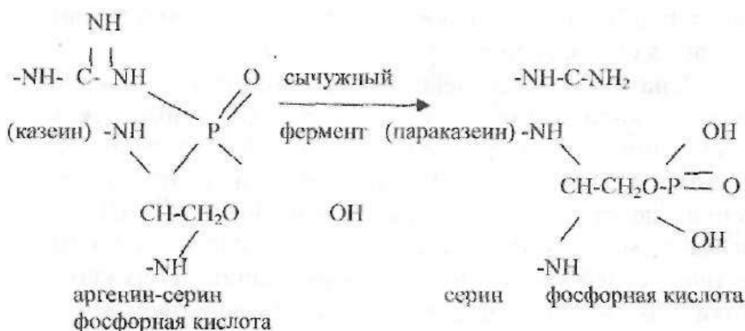
Денатурирующее действие пепсина и химозина на казеин, по-видимому, идентично в химическом соотношении, так как продукты его ферментации не различаются свойствами. Однако, химозин, в отличие от пепсина, действует при относительно высоком рН, не вызывая ослабления связи солей кальция с белком. Действие солей кальция при образовании сычужного сгустка так же противоречиво, как и действие рН и температуры.

Известно, что хлористый кальций только при определенной концентрации вызывает агрегацию частиц, а с превышением ее действует как пептизатор - уменьшается частичный вес белков. Параказеин во всех случаях имеет более высокий солевой эквивалент, чем казеин, что свидетельствует о большом содержании в нем химически активных групп. Если механизм действия сычужного фермента оценивать формально, то напрашивается мысль о возможности двух концепций процесса - гидролитической, связывающей ферментацию с разрывом химических связей в казеине, и пептизационной, согласно которой действие сычужного фермента не вызывает изменения структуры и

свойств казеина. Такого взгляда, по традиции, придерживается большинство исследователей.

Наиболее обстоятельно свойства казеина и параказеина были изучены Дьяченко П. Ф. и соавтором Алексеевой Н. Ю. и другими исследователями, использовавшими относительно новые методы физико-химического анализа. Первостепенное значение в механизме действия сычужного фермента придается гидролизу фосфоамидных связей, постулированных им в казеине.

Как видно из представленной схемы:



расщепление фосфоамидных связей в казеине может вызывать освобождение реактивных ОН-групп фосфорной кислоты и одновременно свободных аминогрупп. Первые, по мнению авторов, участвуют в образовании связывающих мостиков между дисперсными частицами белка, при участии ионов кальция Ca^{2+} - $\text{P} - \text{Ca} - \text{P}$ - вторые определяют наблюдаемое смещение изоточки казеина в щелочную сторону.

Изучение кинетических и динамических характеристик процесса структурообразования в молочных гелях имеет большое практическое значение, а также помогает решению одной из основных задач инженерной

физико-химической механики - интенсификации получения пищевых продуктов требуемой структуры и механических свойств.