Биохимические изменения компонентов молока в процессе переработки

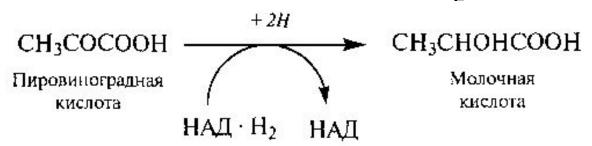
- 1. Брожение молочного сахара
- 2. Гидролиз и окисление липидов
 - 3. Распад белков и аминокислот

1. Брожение молочного сахара

- Все типы брожения идут с получением одних и тех же промежуточных продуктов и по одному и тому же пути до образования пировиноградной кислоты.
- Затем превращения пировиноградной кислоты могут идти в разных направлениях, которые определяются специфическими особенностями микроорганизмов и условиями среды.
- Конечными продуктами брожения могут быть молочная, пропионовая, уксусная, масляная кислоты, спирт и др. вещества.

Молочно-кислое брожение

□ По характеру продуктов сбраживания глюкозы м/к бактерии относятся к гомоферментативным и гетероферментативным. Гомоферментативное образует в основном молочную кислоту (> 90%), гетероферментативное – около 50% галактозы превращают в молочную кислоту, а остальное – в этиловый спирт, уксусную кислоту, СО₂.

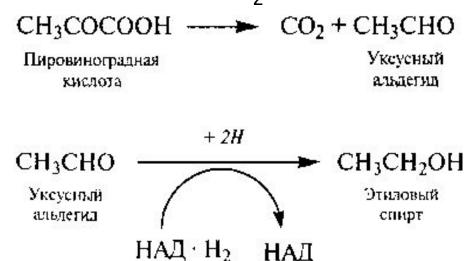


В результате из одной молскулы лактозы образуются четыре молскулы молочной кислоты:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_{2}O \rightarrow 4CH_{3}CHOHCOOH$$

Спиртовое брожение

Имеет место при выработке кефира, кумыса и др. кисломолочных продуктов. Возбудителями спиртового брожения являются дрожжи. Они сбраживают глюкозу с образованием этанола и СО₂.



Суммарное уравнение:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \rightarrow 4CH_3CH_2OH + 4CO_2$$

- □ Пропионово-кислое брожение. Возбудителем являются пропионово-кислые бактерии, которые превращают глюкозу или молочную кислоту в пропионовую и уксусную кислоты. Играет важную роль в процессе созревания сыров с высокой температурой второго нагревания.
- Масляно-кислое брожение. Проходит под действием масляно-кислых бактерий, которые сбраживают наряду с глюкозой и молочную кислоту. Известно несколько типов масляно-кислого брожения, различающихся образуемыми продуктами.
- Уксусно-кислое брожение. Происходите под действием уксуснокислых бактерий. Происходит окисление этилового спирта в уксусную кислоту.

2. Гидролиз и окисление липидов

- □ Гидролиз это процесс расщепления триглицеридов жира на глицерин и жирные кислоты при взаимодействии с водой. Ускоряется под действием липолитических ферментов, высоких температур, влажности и света. Продукты распада ди-, моноглицериды, свободные жирные кислоты.
- Ферментный гидролиз жира (липолиз) в сыром молоке явление нежелательное, т. к. образующиеся масляная и другие низкомолекулярные ж.к-ты вызывают различные пороки вкуса. При длительном хранении сырого молока при низких температурах липолиз протекает под действием нативных липаз и липолитических ферментов психротрофных бактерий.

Окисление жира

- Распад жира с образованием перекисей, альдегидов, кетонов, оксикислот и др. соединений. Вызывается ферментами, но чаще проходит химическим путем под действием кислорода воздуха и света (перекисное окисление).
- Большую роль в создании вкуса сыров играют метилкетоны, образующиеся при β-окислении жирных кислот:

3. Распад белков и аминокислот

- Ферментативный распад белков (протеолиз) в сыром молока при хранении; при выработке, созревании и хранении к-м продуктов и сыров.
- Продуктами распада белков в молочных продуктах являются пептиды различной молекулярной массы и аминокислоты.
- Микроорганизмы расщепляют аминокислоты с образованием многочисленных промежуточных продуктов, которые накапливаются в питательной среде.
- К процессу диссимуляции аминокислот относятся реакции дезаминирования, переаминирования, декарбоксилирования и др.

Окислительное дезаминирование

□ Сопровождается образованием кетокислот:

$$R-CHNH_2-COOH \xrightarrow{+1/2O_2} R-CO-COOH + NH_3.$$

Гидролитическое дезаминирование

 Идет с присоединением воды и образованием оксикислот:

R CHNH₂ COOH
$$\frac{+H_2O}{-}$$
 R CHOH COOH + NH₃.

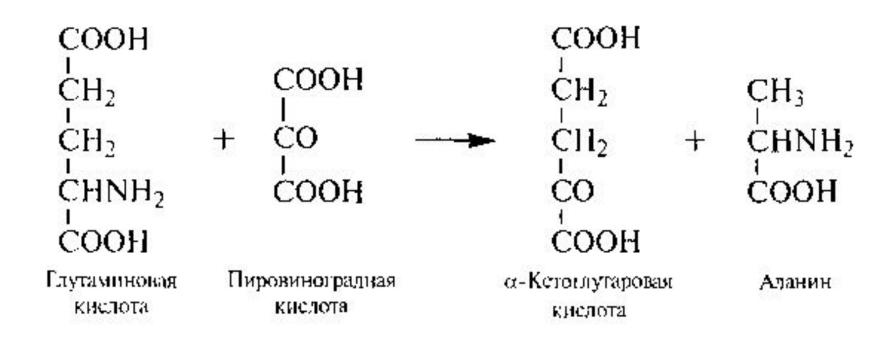
Восстановительное дезаминирование

В результате образуются карбоновые кислоты:

$$R-CHNH_2-COOH \xrightarrow{+2H} R-CH_2-COOH + NH_3.$$

Реакция ферментного переаминирования (трансаминирования)

 Процесс переноса аминогрупп катализируется ферментами аминотрансферазами (трансаминазы).



декарбоксилирование аминокислот

 в результате него образуется углекислый газ и соответствующий амин.

 Образующиеся амины могут подвергаться окислительному дезаминированию с образованием альдегидов:

R-CH₂-CH₂NH₂
$$\xrightarrow{+1/2O_2}$$
 R-CH₂- $\overset{O}{\leftarrow}$ R-CH₂- $\overset{O}{\leftarrow}$ H

ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ МОЛОКАПРИ ХРАНЕНИИ И ОБРАБОТКЕ

- Изменение молока при охлаждении и замораживании.
- 2. Изменение молока при механических воздействиях.
- з. Изменение молока при тепловой обработке.

Охлаждение

- Молоко охлаждают для более длительного хранения (8-10 °C – до 1 суток; 3-5 °C – от 2 до 5 суток).
- Жир переходит из жидкого состояния в твердое → механическое воздействие может повредить белковые оболочки и привести к дестабилизации жировой фракции → активнее происходит липолиз.
- При длительном хранении уменьшается ∅ казеиновых мицелл, увеличивается содержание γ-казеина, молоко хуже свертывается сычужным ферментом и меняется качество сгустка.
- Повышается количество ионов кальция → снижается термоустойчивость.
- Разрушается витамин С.

Медленное замораживание

- Молоко замерзает при температуре ниже минус 0,54 °C. В интервале от минус 0,54 до минус 3,5 °C в лед превращается основная часть (80— 85 %) воды, процесс льдообразования практически заканчивается при температуре минус 30 °C.
- Замораживание молока происходит неравномерно. Вначале замерзает слой чистой воды на границе раздела фаз, а в оставшейся жидкой части концентрируются компоненты молока, в том числе электролиты (соли кальция и др.).
- В концентрированном растворе увеличивается вероятность столкновения и укрупнения частиц казеина, электролиты снижают их заряд, что приводит к агрегации мицелл.
- □ Нарушается целостность оболочек жировых шариков.

Быстрое замораживание

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

2 Изменения молока при механических воздействиях

Центробежная очистка и сепарирование

 Сепарирование – разделение молока на сливки и обезжиренное молоко.

Перекачивание и перемешивание

Иембранные методы обработки

 Разделение смесей с помощью полупроницаемых мембран с размером пор менее 0,5 мкм (ультрафильтрация)

Гомогенизация

 Термомеханическая обработка молока с целью дробления жировых шариков

Центробежная очистка и сепарирование

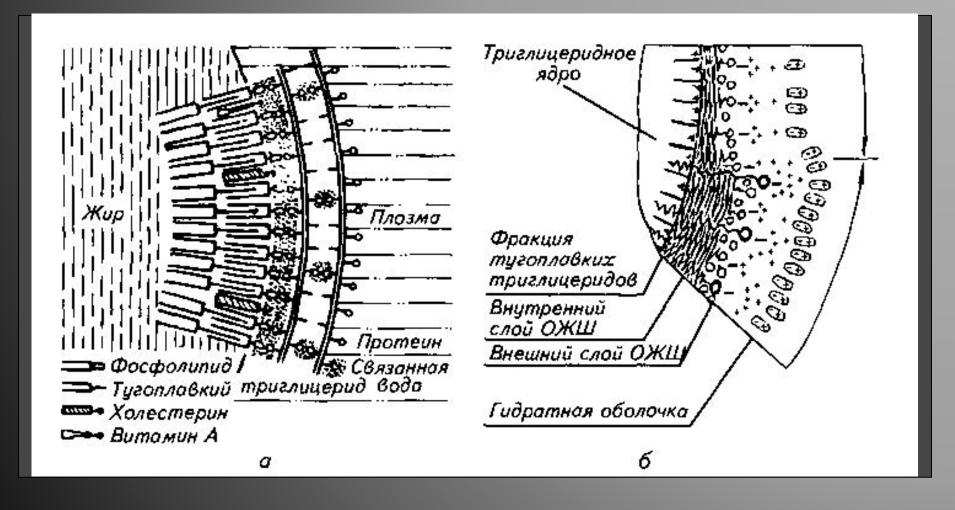
- □ При очистке в сепараторах-молокоочистителях в сепараторной слизи вместе с механическими примесями оседают белковые частицы, жировые шарики диаметром менее 1,5–2 мкм, а также лейкоциты и микроорганизмы. Титруемая кислотность молока уменьшается на 0,5–4 °T.
- □ Повышение температуры сепарирования выше 45°C обычно сопровождается дроблением жировых шариков и вспениванием обезжиренного молока и сливок. Наличие пены вызывает коагуляцию белков и образование комочков жира, выделяется свободный жир на поверхности шариков при повреждении оболочек. Степень дестабилизации жира повышается с увеличением жирности сливок.

Перекачивание и перемешивание

- Происходит частичная дестабилизация жира.
 Увеличивается число средних по размеру жировых шариков (2-4 мкм). Большее диспергирующе действие на жировую фазу молока оказывают центробежные насосы, меньшее насосы диафрагменного типа.
- Часто образуется пена → может нарушаться коллоидная система.
- Последствия сильнее выражены в холодном молоке и после длительного его хранения.

Гомогенизация

- В результате гомогенизации в молоке образуются однородные по величине шарики диаметром около 1 мкм.
- В процессе гомогенизации резко возрастает общая поверхность жировых шариков, происходит перераспределение оболочечного вещества (оболочки шариков гомогенизированного молока отличаются по составу от оболочек шариков негомогенизированного молока).
- В гомогенизированном молоке с повышенным содержанием жира (сливках) может быть недостаточно оболочечного вещества для быстрого образования новых оболочек, часть жира остается незащищенной.



Схематичное изображение структуры оболочки жирового шарика негомогенизированной (а) и гомогенизированной (б) молочной эмульсии



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

3 Изменение составных частей молока при тепловой обработке

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

Изменения белков молока

- Наиболее глубоким изменениям при нагревании молока подвергаются сывороточные белки. Сначала происходит их денатурация, которая сопровождается развертыванием полипептидных цепей. При этом освобождаются ранее «скрытые» группы сульфгидрильные, гидроксильные и др.
- В первую очередь агрегирует денатурированный βлактоглобулин (начиная с 62 °C). При высоких температурах пастеризации денатурированный βлактоглобулин образует комплекс с χ-казеином термостабильных казеиновых мицелл и таким образом сохраняет свою устойчивость в растворе.
- α-Лактальбумин термостабильный белок. Он полностью теряет растворимость при нагревании молока до 96 °С и выдерживании при этой температуре в течение 30 мин. Высокая термоустойчивость α-лактальбумина объясняется его способностью к ренатурации.

- Казеин по сравнению с сывороточными белками более термоустойчив. Он не коагулирует при нагревании свежего молока до 130-150 °C. Однако тепловая обработка при высоких температурах изменяет состав и структуру казеинового комплекса.
- От комплекса отщепляются органические фосфор и кальций, изменяется соотношение фракций. х-Казеин комплекса может терять гликомакропептиды, придающие ему коллоидную устойчивость. С повышением температуры пастеризации увеличиваются диаметр частиц казеина и вязкость молока.
- Продолжительность свертывания молока сычужным ферментом после тепловой обработки (при 85 °С и выше) увеличивается в несколько раз (в связи с образованием комплекса β-лактоглобулина с χ-казеином). При этом меняется прочность сгустка и интенсивность отделения сыворотки.

Солевой состав

- В процессе нагревания гидрофосфат кальция, находящийся в ионно-молекулярной форме, переходит в плохо растворимый фосфат кальция:
- □ $3CaHP0_4 \rightarrow Ca_3(P0_4)_2 + H_3PO_4$.
- Образовавшийся фосфат кальция агрегирует и в виде коллоида осаждается на казеиновых мицеллах. Часть его выпадает на поверхности нагревательных аппаратов, образуя вместе с денатурированными сывороточными белками так называемый молочный камень.

Молочный сахар

- Лактоза взаимодействует с белками и свободными аминокислотами – происходит реакция Майара, или реакция меланоидинообразования. Изменяются цвет и вкус молока. Интенсивность окраски молока зависит от температуры и продолжительности нагревания. Она может усиливаться при хранении молока.
- В реакцию с лактозой вовлекается главным образом незаменимая аминокислота лизин. Образовавшиеся комплексы трудно расщепляются пищеварительными ферментами, т. е. необходимый лизин «блокируется» и плохо усваивается организмом.
- Стерилизация молока также вызывает распад лактозы с образованием углекислого газа и кислот — муравьиной, молочной, уксусной и др. При этом кислотность молока увеличивается на 2-3 °T.

Молочный жир

- Молочный жир наиболее устойчивый к тепловому воздействию компонент молока.
- В результате стерилизации лишь незначительно изменяется жирнокислотный состав глицеридов − на 2−3 % снижается содержание ненасыщенных жирных кислот (вследствие разрушения при высокой температуре двойных связей).
- При тепловой обработке молока изменениям подвергаются оболочки жировых шариков. Даже при низких температурах (63 °C) происходит переход белков и фосфолипидов с поверхности жировых шариков в плазму молока. При стерилизации молока происходят денатурация оболочечных белков и разрушение части оболочек жировых шариков.

Витамины и ферменты

- Тепловая обработка молока вызывает уменьшение содержания витаминов, причем потери жирорастворимых витаминов меньше потерь водорастворимых.
- □ При хранении пастеризованного и стерилизованного молока наблюдается дальнейшее уменьшение содержания витаминов. Наиболее устойчив при хранении витамин В₂, менее устойчивы С, В₁, А, В₁₂. Особенно большим изменениям подвержен витамин С. Он быстро разрушается при хранении пастеризованного охлажденного молока. Так, потери его на вторые сутки хранения составляют 45 %, на третьи 75 %.
- При тепловой обработке инактивируются ферменты. Наиболее чувствительны к нагреванию амилаза, щелочная фосфатаза, каталаза и редуктазы. Так, амилаза и щелочная фосфатаза разрушаются полностью при длительной пастеризации (63 °С в течение 30 мин). Сравнительно устойчивы к нагреванию кислая фосфатаза, ксантиноксидаза, бактериальные липазы и пероксидаза. Они теряют свою активность при нагревании молока до температуры выше 80−85 °С.