

ВЛИЯНИЕ ПЕРЕКИСНО-КАТАЛАЗНОЙ ОБРАБОТКИ МОЛОКА НА УВЕЛИЧЕНИЕ СРОКОВ ЕГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СОХРАННОСТИ

А.Н. Жогальский

Исследовано влияние добавок пероксида водорода, температуры, исходной кислотности, раскисления на кинетические закономерности кислотной порчи молока.

Введение

Поступление молока от производителя к переработчику занимает некоторый, не всегда определенный, промежуток времени. В период контакта молока с внешней средой происходит обсеменение его различными видами бактерий. Молоко является благоприятной питательной средой для молочнокислых бактерий в процессе жизнедеятельности которых лактоза окисляется до молочной кислоты. Это приводит к повышению кислотности молока, и при значении более 21°Т оно становится технологически непригодным для дальнейшей переработки, так как при его тепловой обработке происходит коагуляция белка.

Сроки хранения молока зависят от ряда факторов и в большинстве случаев не превышают одни сутки. Иногда этого времени бывает недостаточно для переработки молока, и на молокозаводах вынуждены выбраковывать молоко с превышением допустимых значений кислотности. Это приводит к значительным экономическим потерям.

В настоящее время известен ряд методов для увеличения сроков технологической сохранности молока. Среди них: тепловая обработка молока, центрифугирование и бактофугирование, ультрафильтрация, обработка молока CO_2 , добавка пероксида водорода (H_2O_2), добавка NaCl в количестве 6%, ионизирующее облучение и другие методы.

Наиболее широко применяемыми методами продления сроков технологической сохранности молока являются охлаждение и в случае необходимости бактофугирование. При отсутствии возможности применения данных методов может успешно применяться перекисная обработка молока. После тридцатиминутной обработки остаточное количество H_2O_2 можно разрушить ферментом-каталазой. Такая обработка называется перекисно-каталазной и широко используется в странах с жарким климатом. Комитетом ФАО/ВОЗ пероксид водорода и каталаза включены в перечень ингредиентов, разрешенных к использованию в любом установленном количестве. В работе [1] показано, что разрушение остаточных количеств H_2O_2 может быть достигнуто без добавок каталазы посредством смешивания в равном количестве молока суточного хранения, молока, обработанного пероксидом водорода, и свежего молока, содержащего натуральную каталазу. В последнее время интерес к перекисно-каталазной обработке молока несколько снизился. В основном это связано с представлением о чисто химической обработке молока, но данный механизм сохранности молока применяется самой природой. В начальный период хранения молоко обладает естественными защитными свойствами. Это связано с наличием в молоке лактопероксидазной системы синтезирующей пероксид водорода, который является сильным ингибитором роста микроорганизмов. И только после разрушения лактопероксидазной системы, в молоке начинают развиваться бактерии, приводящие к порче молока. К преимуществам перекисно-каталазной обработки можно отнести простоту проведения операции и быстрое воздействие перекиси водорода на молоко.

Влияние пероксида водорода на молоко исследовано в работе [2]. Показано, что в результате действия пероксида водорода погибают преимущественно маслянокислые бактерии, а в случае молочнокислых происходит подавление их жизнедеятельности. Наличие маслянокислых бактерий в молоке, используемом в сыроделии, недопустимо, так как развивающееся

в процессе созревания сыра маслянокислые бактерии приводят к различным порокам сыра. В НПО Углич разработана технологическая инструкция [3] по улучшению сыропригодности молока посредством перекисно-каталазной обработки. В работе [4] показано, что 0,02–0,05% H_2O_2 удаляет спорную микрофлору молока, а также приводятся режимы перекисно-каталазной обработки молока.

Нами исследовано совместное влияние пероксида водорода, температуры, исходной кислотности молока, раскислителей на нарастание кислотности молока при его хранении. Проведен кинетический анализ полученных экспериментальных данных. Полученные результаты могут быть применимы в производстве молока и молочной продукции.

Результаты исследований и их обсуждение

Объектом исследований являлось сырое цельное молоко, поставляемое молочными фермами на молокозаводы. В опытах использовали по 200 мл молока.

Пероксид водорода квалификации ХЧ по ГОСТ 10929-76 имел концентрацию 30%. Обработку молока проводили 10% раствором. Предварительные исследования показали, что влияние концентрации перекиси водорода в интервале от 5 до 30% на нарастание кислотности молока примерно одинаково. Количество H_2O_2 , внесенного в молоко, приведены в экспериментальных данных в литрах в расчёте на 1 т молока. Процентная концентрация H_2O_2 в молоке составляла для 1,5, 3,0 и 4,5 л 10% H_2O_2 соответственно 0,015, 0,030 и 0,045%.

Разрушение остаточных количеств H_2O_2 проводили ферментом-каталазой по методике, описанной в работе [3]. Экспериментально было установлено, что после 30-минутного выдерживания H_2O_2 в молоке дальнейшее её присутствие незначительно влияет на ход кинетических кривых нарастания кислотности молока.

Кислотность молока определяли титриметрически в градусах Тернера ($^{\circ}T$) [5]. Качественный анализ остаточных количеств H_2O_2 в молоке проводили с KI [6].

Влияние количества внесенного в молоко пероксида водорода на время нарастания кислотности молока в интервале от 16 до 21 $^{\circ}T$ приведено в таблице 1.

Таблица 1 – Зависимость времени повышения кислотности молока от количества H_2O_2
Температура опыта 20 $^{\circ}C$

Количество H_2O_2 , л	0	1,5	3,0	4,5
Время, ч	6,4	12,8	21,4	25,0

Из экспериментальных данных, приведенных в таблице 1, видно, что добавки H_2O_2 в молоко в количестве 1,5, 3,0 и 4,5 л повышают длительность сохранности молока соответственно в 2, 3,3 и 3,9 раза. Относительное увеличение количества внесенной H_2O_2 в молоко с 1,5 до 3,0 и далее от 3,0 до 4,5 л по эффективности действия в сравнении с исходными 1,5 л H_2O_2 составляет соответственно 83% и 58%, то есть с повышением количества внесенного пероксида водорода его относительное действие значительно снижается.

Влияние температуры хранения на время нарастания кислотности молока, обработанного 1,5 л H_2O_2 , в интервале от 16 до 21 $^{\circ}T$ приведено в таблице 2.

Таблица 2 – Зависимость времени повышения кислотности молока от температуры хранения молока

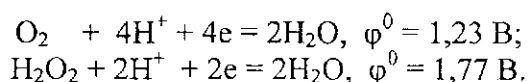
Температура, $^{\circ}C$	30	25	15	5
Время, ч	5,8	8,3	23,4	43,1

Из таблицы 2 видно, что понижение температуры хранения молока от 30 $^{\circ}C$ до 25, 15 и 5 $^{\circ}C$ приводит к увеличению сроков технологической сохранности молока соответственно в 1,4, 4 и 7,4 раза. В интервале температур от 25 до 15 $^{\circ}C$ и далее от 15 до 5 $^{\circ}C$ понижение температуры на каждые 10 $^{\circ}C$ приводит к увеличению срока сохранности молока соответ-

венно в 2,8 и 1,8 раза. Среднее значение влияния температуры на каждые 10°C составляет 2,6 раза и полученное значение согласуется с кинетическим правилом Вант-Гоффа – при понижении температуры на каждые 10°C скорость химической реакции уменьшается примерно в 2–4 раза.

Сравнительный анализ данных, приведенных в таблицах 1 и 2, показывает, что обработка молока 4,5 л H_2O_2 (10% раствора на 1 т молока) эквивалентна по оказываемому воздействию на сроки технологической сохранности молока понижению температуры хранения молока примерно на 15°C .

Пероксид водорода, наряду с подавлением жизнедеятельности микроорганизмов, приводит к нежелательному окислению белков, альдегидов, кетонов и витаминов А и С [1]. Обработка молока минимально необходимым количеством H_2O_2 при пониженных температурах должна снижать негативное действие пероксида водорода. Следует отметить, что в молоке содержится растворенный кислород, который в кислой среде обладает окислительными свойствами, близкими к пероксиду водорода



Наряду с этим может протекать внутримолекулярная окислительно-восстановительная реакция разложения пероксида водорода – $2\text{H}_2\text{O}_2 = \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Но значительно более сильными окислительными свойствами обладает атомарный кислород – $\text{O} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2\text{O}$, $\varphi^0 = 2,42 \text{ В}$, который может образовываться как из молекулярного кислорода, так и пероксида водорода.

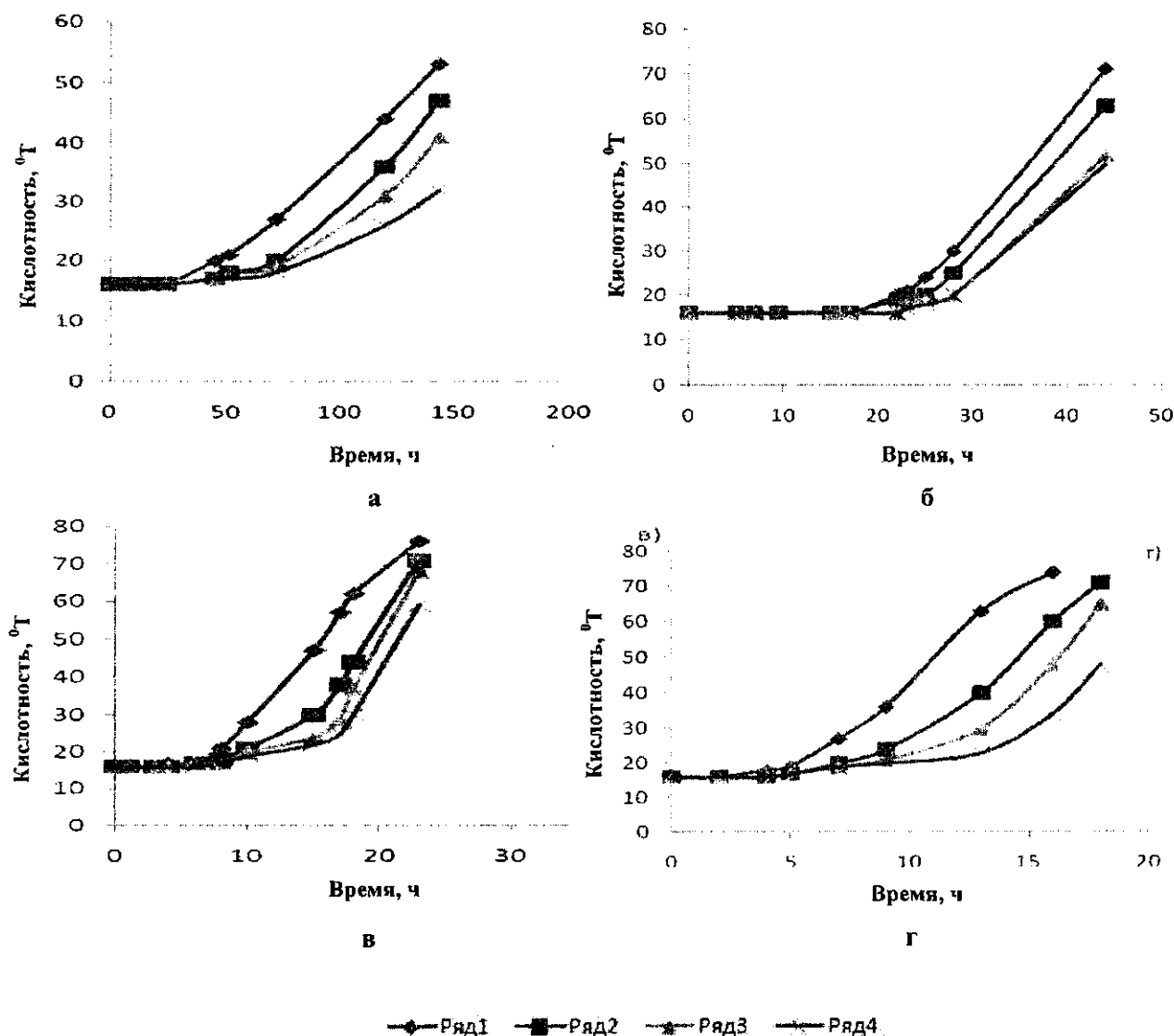
С целью исследования одновременного влияния температуры хранения молока и количества введенного в молоко H_2O_2 на нарастание кислотности был поставлен укрупненный опыт на одной партии молока. Полученные кинетические кривые приведены на рисунке 1.

Из рисунка 1 видно, что кинетические кривые изменения кислотности молока от времени хранения при различных температурах без H_2O_2 и в присутствии различных количеств пероксида водорода имеют сходный вид, то есть вначале хранения кислотность нарастает незначительно – лаг-фаза, а затем резко возрастает – фаза логарифмического роста. Полученные кинетические зависимости согласуются с кинетикой цепных химических реакций, лаг-фаза соответствует индукционному периоду, а фаза логарифмического роста – стадии разветвления цепей. При достижении 80°T ход накопления кислотности замедляется, что, по видимому, связано с расходом исходного вещества – лактозы. Таким образом, общий вид кинетических кривых имеет S-форму, характерную для изменения количества конечного продукта от времени для цепных реакций.

Из графических зависимостей рисунка 1 следует, что при всех температурах увеличение количества внесенного пероксида водорода не приводит к пропорциональному замедлению нарастания кислотности, то есть наблюдается относительное снижение действия пероксида водорода. Анализ экспериментальных данных показывает, что сочетание низкой температуры и добавок 4,5 л 10% H_2O_2 на 1 т молока позволяет продлить срок технологической сохранности молока до четырех суток. Молоко с предельной кислотностью (20°T) при температурах 25 и 30°C без перекисно-каталазной обработки хранится не более часа, а с перекисной обработкой время хранения существенно возрастает, достигая в случае максимально допустимого количества H_2O_2 7 часов. Полученные данные могут быть использованы для решения практических задач по продлению сроков технологической сохранности молока посредством перекисно-каталазной обработки.

Далее было исследовано влияние времени внесения H_2O_2 в молоко от начала его хранения на длительность периода технологической сохранности. В таблице 3 приведены значения времени повышения кислотности молока от 18 до 21°T от времени внесения H_2O_2 в период лаг-фазы, когда кислотность в заметных количествах не нарастает. Для этого одна партия

молока с кислотностью 18⁰T была разделена на 5 частей и к каждой части с интервалом 2 часа было добавлено по 1,5 л 10% H₂O₂ в расчете на 1 т молока.



температура: а – 5; б – 15; в – 25; г – 30 °C
 добавки пероксида водорода: 1 – 0; 2 – 1,5; 3 – 3,0 и 4 – 4,5 л 10% раствора

Рисунок 1 – Кинетические кривые изменения кислотности молока от времени хранения

Таблица 3 – Длительность периода технологической сохранности обработанного пероксидом водорода молока от времени внесения H₂O₂

Время внесения H ₂ O ₂ , ч	Температура 20 °C				
	0	2	4	6	8
Период сохранности, ч	16,5	15,7	14,4	13,2	11,5

Из данных таблицы 3 видно, что в начальный период хранения действие H₂O₂ примерно одинаково, но при приближении к фазе логарифмического роста её действие несколько снижается, хотя с учетом времени хранения необработанного молока общее время технологической сохранности будет примерно одинаково.

Влияние добавок 1,5 л 10% H₂O₂ в период нарастания кислотности от лаг-фазы к фазе логарифмического роста приведено на рисунке 2, из которого несомненно видно, что период торможения значительно снижается при переходе от лаг-фазы к фазе логарифмического роста. Вероятно, это связано с накоплением в молоке молочнокислых бактерий, более устойчивых к действию H₂O₂.

На практике иногда встречается так называемое «раскисление» молока – это нейтрализация молочной кислоты основаниями. На рисунке 3 приведены кинетические кривые нарастания кислотности молока, предварительно подвергнутого раскислению под действием аммиака и обработанного 4,5 л 10% H_2O_2 в расчете на 1 т молока.

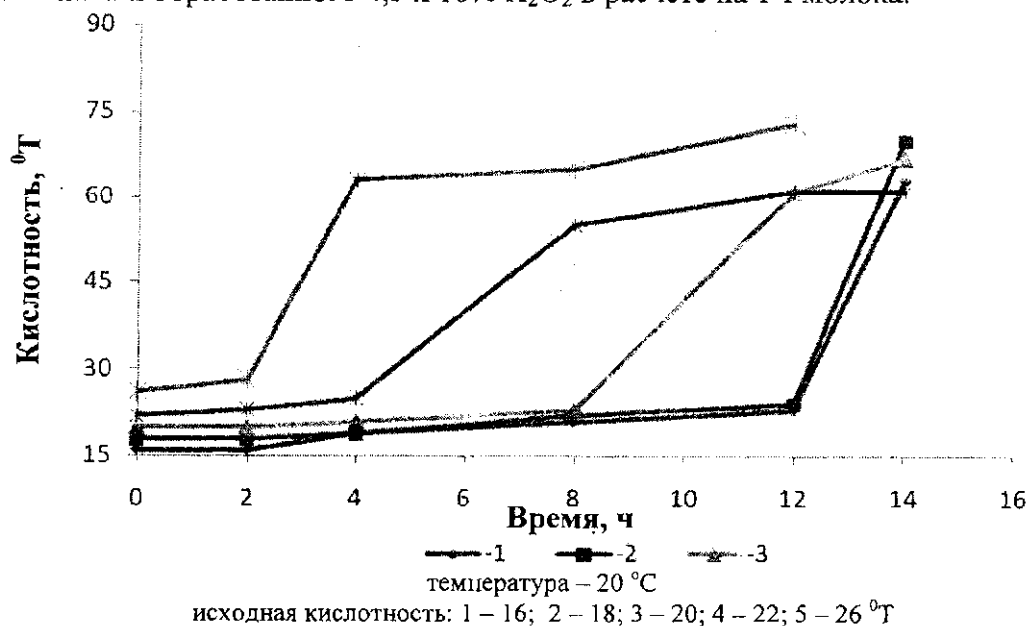


Рисунок 2 – Кинетические кривые изменения кислотности молока от времени хранения

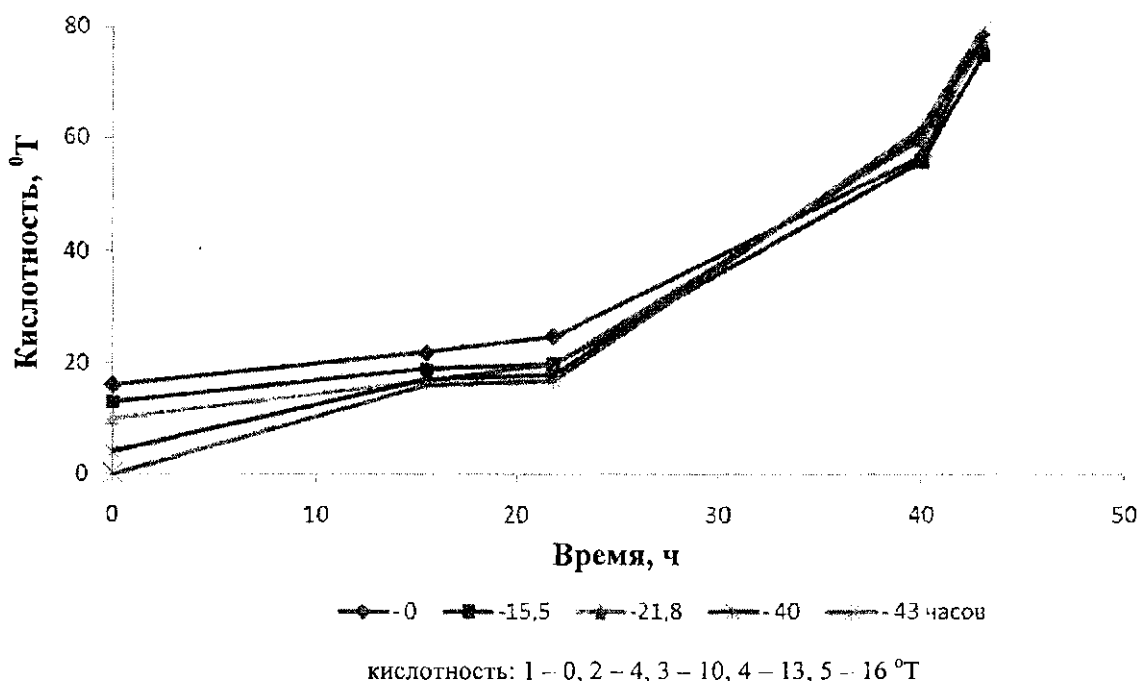


Рисунок 3 – Зависимость нарастания кислотности от времени хранения образцов молока, подвергнутого раскислению

Из хода кинетических кривых, приведенных на рисунке 3, видно, что кислотность несколько быстрее нарастает в случае раскисленного молока, но к концу опыта максимальные значения кислотностей становятся близкими между собой. Следует отметить, что данный опыт был повторен с использованием в качестве раскислителей Na_2CO_3 и $NaOH$, но характер зависимостей не изменился. При раскислении молока уменьшается кислотность среды, что приводит к снижению окислительных свойств пероксида водорода. В нейтральной среде ($[H^+] = 10^{-7}$ моль/л) окислительно-восстановительный потенциал пероксида водорода будет

иметь значение примерно 1,6 В, что должно приводить к уменьшению химического воздействия его на составные части молока.

Заключение

Обработка молока пероксидом водорода позволяет продлить сроки технологической сохранности молока и улучшить его сыропригодность. Сочетание перекисно-каталазной обработки и охлаждения молока позволяет значительно увеличить сроки сохранности молока. Перекисно-каталазная обработка молока наиболее эффективна в период лаг-фазы нарастания кислотности молока. Добавки пероксида водорода в период перехода от лаг-фазы к фазе логарифмического роста менее эффективны в сравнении с добавками в начале хранения молока. При уменьшении кислотности молока действие пероксида водорода на нарастание кислотности снижается. Полученные данные могут быть использованы для прогнозирования сроков технологической сохранности молока при совместном влиянии исходной кислотности молока, температуры хранения молока и количества введенной перекиси водорода. Точный количественный прогноз затруднен, так как на нарастание кислотности молока влияет не только концентрация пероксида водорода, но химический и бактериологический состав молока, условия хранения и другие факторы.

Литература

- 1 Скотт, Р. Производство сыра. Научные основы и технологии: к изучению дисциплины / Р.К. Робинсон, Р.А. Уибли; Пер. с англ. яз. 3-го издания под общей редакцией К.К. Горбатовой. – СПб.: Профессия, 2005. – 464 с.
- 2 Перфильев, Г.Д. Изучение действия перекиси водорода на микроорганизмы молока и подсырной сыворотки / Г.Д. Перфильев, А.В. Гудков, Э.Ф. Кравченко. – Углич.: ВНИИ маслодельной и сыродельной промышленности, 1980. №26 – 33 с.
- 3 Инструкция по проведению перекисно-каталазной обработки молока при производстве твердых сычужных сыров с низкой температурой вторичного нагревания. НПО «Углич»: 1987. – 11 с.
- 4 Шингарева, Т.И. Производство сыра: учебное пособие для студентов вузов / Т.И. Шингарева, Р.И. Раманаскас. – Минск: ИВЦ Минфина, 2008. – 384 с.
- 5 Горбатова, К.К. Биохимия молока и молочных продуктов. – М.: Легкая и пищевая промышленность, 1984. – 344 с.
- 6 ГОСТ 24067–80. Молоко. Методы определения перекиси водорода. – М.: Изд-во стандартов, 1980. – 6 с.

Поступила в редакцию 21.06.2010