

№ 4490.

*Проф. Я. С. Зайновский*

**ХИМИЯ И ФИЗИКА  
МОЛОКА**

**И**

**МОЛОЧНЫХ ПРОДУКТОВ**



**ПИЩЕПРОМИЗДАТ**  
**1938**

с/о  
2060591  
637  
217  
Д195

Проф. Я. С. ЗАЙКОВСКИЙ

Д Е П

1938

# ХИМИЯ и ФИЗИКА МОЛОКА

и

## МОЛОЧНЫХ ПРОДУКТОВ

ВТОРОЕ ИСПРАВЛЕННОЕ И ДОПОЛНЕННОЕ ИЗДАНИЕ

*Рекомендовано УУЗ Наркомпищепрома СССР  
в качестве учебного пособия для вузов*



ПИЩЕПРОМИЗДАТ

МОСКВА

1938

ЛЕНИНГРАД

Б.2.00576/2

## ПРЕДИСЛОВИЕ К ПЕРВОМУ ИЗДАНИЮ

Мощное развитие молочной промышленности в условиях социалистической ее реконструкции требует внедрения технических знаний на глубокой теоретической основе. Для осуществления этой задачи необходима литература как учебная, так и научная.

Необходимость дать теоретическое обоснование для целого ряда технологических процессов и ознакомить специалистов с новейшими достижениями в области физико-химии молока и молочных продуктов побудила меня к составлению настоящего руководства, в основу которого положены лекции, читанные мною в течение ряда лет студентам факультета молочной промышленности Сибирского института сельского хозяйства в г. Омске. При составлении настоящего руководства я старался дать теоретическое обоснование целому ряду процессов, протекающих как в молоке, так и при технической его переработке. Поэтому фактический материал приводится только для иллюстрации того или другого положения.

Руководство рассчитано на читателя, вполне знакомого с основами неорганической, органической и физической химии, почему в нем и нет повторения глав из общей химии. Отдельные вопросы, которые чаще других забываются студентами, как удалось установить автору на основе педагогической практики, повторяются в общих своих положениях.

Возможно, в руководстве имеется целый ряд ошибок и пропусков, которые не всегда легко учесть автору; поэтому я обращаюсь с просьбой к читателям указать имеющиеся недочеты для их дальнейшего исправления.

При составлении настоящего руководства и его редактировании существенную помощь оказала моя жена, доцент Н. Н. Слободская — Зайковская, которой выражаю глубокую признательность.

Проф. Я. С. Зайковский

## ПРЕДИСЛОВИЕ КО ВТОРОМУ ИЗДАНИЮ

В новом издании порядок изложения материала сохраняется прежний. Некоторые рецензенты и читатели моей книги высказали пожелание расширить объем книги введением новых глав (редокс-потенциал, мороженое и т. п.), указывая также на слишком малые размеры некоторых имеющихся в книге разделов, например о сыре, конденсатах и др. Признавая полную справедливость этих замечаний, я постарался по возможности учесть высказанные пожелания, но удовлетворить их полностью не представляется возможным, так как это повлекло бы к значительному увеличению объема книги.

Необходимо также отметить, что разделы о сыре и конденсатах сравнительно небольшие, потому что целый ряд вопросов, касающихся этих продуктов, изложен подробно в предыдущих главах. Так, например, изменение составных частей сыра изложено в главе о биохимических разложениях составных частей молока; кристаллизация лактозы — в главе об углеводах молока; солевое равновесие, имеющее значение при сгущении молока, — в главе о влиянии температуры на молоко и т. п.; повторение же этих вопросов я считаю излишним, а перенесение из одной главы в другую нецелесообразным. Новое издание дополнено главой о мороженом, общими сведениями об окислительно-восстановительном потенциале, а также рядом новых данных. Желая дополнить учебник результатами научно-исследовательских работ последних лет, я в первую очередь обратился к научно-исследовательским и учебным институтам Союза с просьбой предоставить мне материалы своих работ (кстати, в большинстве случаев неопубликованных) для помещения их в книгу. К сожалению, многие институты совершенно не отозвались на мою просьбу, другие же ограничились только обещанием выслать свои работы; поэтому многие из работ, проведенных в пределах СССР, не могли получить своего отражения в новом издании.

Проф. Я. С. Зайновский.



## ВВЕДЕНИЕ

С молоком, как пищевым продуктом, человечество знакомо с давних пор и всегда высоко ценило его питательные достоинства.

Еще в древности было замечено, что оно довольно быстро изменяет свои свойства: при хранении разделяется на два резко ограниченные слоя и изменяет свое состояние, переходя из легко подвижной жидкости в густую студнеобразную массу; при этом молоко теряет свой приятный сладкий вкус и делается кислым. Замечались и другие изменения в молоке, которые приводили его к порче и делали непригодным в качестве пищевого продукта.

Отстаивание сливок и отделение сыворотки при нагревании кислого молока привели к заключению, что молоко состоит из жира, творога и сыворотки. Наши сведения о составе молока этим и ограничивались еще до начала XVII в., и только в 1633 г. врач Бартолетти (Bartoletti) [1] из Болоньи выделил из сыворотки еще одну твердую составную часть молока — молочный сахар.

Изменения молока при длительном хранении и наблюдения над этими изменениями при различных условиях привели к мысли о возможности перерабатывать его в более устойчивые пищевые продукты.

Отделение жира молока при его перевозке еще древними кочевыми народами могло дать идею переработки молока на масло путем сбивания. У кочевых же народов получило свое начало приготовление кисломолочных продуктов, сохраняющихся значительно дольше свежего молока. У скотоводческих степных народов Южной России и Средней Азии кумыс был известен уже в XIII в. и готовился из цельного и снятого молока, а также из пахты. Приготовление сыра было известно уже в древней Греции; он изготовлялся и из произвольно свернувшегося молока и из молока, створаживаемого соком винных ягод. Древним грекам было известно получение сычужного фермента также из телячьих желудков. Необходимо отметить, что хотя масло известно с давних времен, но употреблялось оно раньше (в Греции и Риме) только как лечебное средство; в качестве же пищевого продукта его начали применять только в средние века.

По мере совершенствования техники и способов более продолжительного хранения молочных продуктов и молока совершенствовались и улучшались методы их приготовления, чтобы обеспечить

количественное использование молока и качество самого продукта. Большим шагом вперед в деле улучшения переработки молока явилось применение молочнохозяйственных машин.

Молочная промышленность долгое время не имела научной базы, и качество молочных продуктов подвергалось резким колебаниям, причину которых не всегда удавалось установить. Являлась необходимость изучить подробно свойства и состав молока и происходящие в нем изменения.

Первая работа научно-исследовательского характера касалась изменения молока при его скисании. Выяснением этого вопроса занялся француз Жоффруа (Geoffroy) в 1730 г. Число работ, касающихся молока и молочных продуктов, постепенно возрастало, особенно с момента введения молочных машин.

Изучение процессов, имеющих место при технологической переработке молока, всегда отставало от практики. Достаточно указать, что, несмотря на высокую технику получения масла в современных маслоизготовителях, мы только в последние годы начали создавать теории сбивания масла. Все эти теории пока еще не в состоянии осветить во всех деталях самой сущности получения масла.

Для технологии молочных продуктов громадное значение имела работа Гюппе (Ньерре) о микроорганизмах в молоке и молочных продуктах. После опубликования его работы в 1884 г. ряд выдающихся микробиологов занялся изучением биологических процессов в молоке и молочных продуктах, создав новую отрасль знания — бактериологию молока. Она много помогла разобраться в процессах изменения молока при хранении и переработке.

Несмотря на все достижения в области изучения молока и протекающих в нем процессов при переработке, все же надо признать, что наши знания недостаточны для полного овладения и управления технологическими процессами. Еще и в настоящее время получение доброкачественного продукта, например сыра, в значительной степени зависит от искусства и опыта мастера. Только упорная коллективная научно-исследовательская работа позволит нам овладеть полностью технологией молока и молочных продуктов. Для развития научной мысли у нас в СССР имеются особенно благоприятные условия, т. к. благодаря вниманию партии и правительства развернута широкая сеть высших учебных заведений и научно-исследовательских институтов.

---

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОНЯТИЯ «МОЛОКО»

Молоко является биологической жидкостью, периодически отделяемой специальным органом женских особей млекопитающих — молочной железой — и предназначенной для поддержания жизни и обеспечения роста развивающегося детеныша.

Такое определение молока заранее дает нам представление о его свойствах, составе и изменчивости. Молоко отделяется молочной железой не постоянно, а периодически, с рождения детеныша и до тех пор, пока детеныш нуждается в нем. Этот срок длится у разных животных различное время, в зависимости от скорости роста новорожденного. Так как последний с ростом меняет свои потребности в питательных веществах, то и состав отделяемого материнским организмом молока меняется и количественно и качественно. Состав молока различных видов животных тоже не одинаков и зависит от многих факторов. Даже в пределах одного и того же вида животных свойства и состав молока могут колебаться в довольно широких пределах, в зависимости от условий содержания, кормления, климатических и т. д.

Немаловажное значение имеют также индивидуальные особенности животного.

Молоко, как предназначенное для вскармливания детеныша, естественно должно отвечать по своему составу составным частям крови матери: это необходимо в целях предоставления только что родившемуся детенышу тех же питательных веществ, которые он получал во время утробной жизни из крови матери. Кроме того, молоко своим составом должно обеспечить потребность детеныша в питательных веществах не только для поддержания жизни, но и для роста, который после рождения является очень интенсивным.

Уже из этих соображений видно, что молоко не является просто механической смесью различных веществ, а сложной системой, предназначенной заменить живую ткань организма матери, т. е. кровь.

Молоко (правда, некоторое непродолжительное время после его получения) можно тоже рассматривать как носителя биологических свойств живой ткани.

В состав крови входят углеводы, жиры и белки: альбумин, глобулин, фибриноген, минеральные соли, ферменты, витамины, гормоны и другие вещества. Кроме того кровь обладает свойст-

вом защищать до известных пределов организм от заболеваний, вызываемых внедрением патогенных микроорганизмов.

В состав молока и крови входят качественно различные, но по природе одинаковые вещества (белки, углеводы, жиры и соли), и молоко так же, как и кровь, обладает в первое время после выдоявания бактерицидными свойствами, т. е. способностью уничтожать попавшие в него микроорганизмы. Следовательно, молоко является биологической жидкостью — сложной системой, но не механической смесью, и свойства его зависят от целого ряда факторов и меняются от различных причин.

## МОЛОЧНАЯ ЖЕЛЕЗА

Молоко выделяется специальным органом животного организма — молочной железой, которая достигает своего полного развития только после первой беременности. Развитие молочной железы идет наряду с половым созреванием. Молочная железа представляет собою сильно развитую потовую железу и принадлежит к кожным железам. Она состоит из железистой и

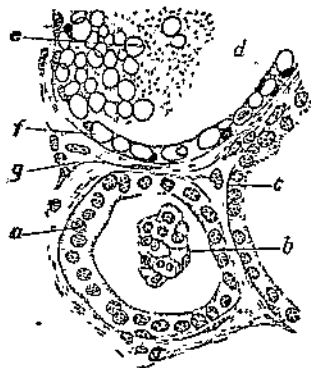


Рис. 1. Альвеолы молочной железы (по Мартину)

*a*—эпителий в покое; *b*—содержимое альвеол, состоящее из клеток; *c*—гладкие мышечные волокна; *d*—соединительная ткань; *e*—содержимое альвеолы из казеина и жира; *f*—каналы жира в эпителиальных клетках; *g*—кровеносные капилляры

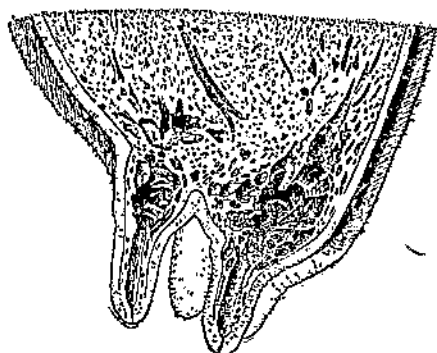


Рис. 2. Сакитальный разрез вымени коровы

соединительной ткани, снабженной кровеносными и лимфатическими сосудами и нервами, и покрыта снаружн тонкой кожей. Железистая ткань состоит из клеток, которые образуют молоко из веществ, доставляемых к ним кровью. Клетки железистой ткани образуют альвеолы (мелкие пузырьки — рис. 1), объединенные соединительной тканью в дольки, по внешнему виду похожие на виноградные гроздья. В соединительной ткани расположены кровеносные и лимфатические сосуды, доставляющие железистым клеткам вещества для образования молока. Альвеолы объединяются тонкими канальцами, через которые выделяется образовав-

шееся в них молоко. Последние в свою очередь соединяются в более крупные каналы, оканчивающиеся цистернами, в которых собирается молоко (рис. 2). Из цистерн молоко при сосании или доении выделяется наружу через соски.

Молочная железа — вымя коровы — разделено соединительной тканью вдоль тела животного на две половины — правую и левую, которые в свою очередь также разделены на две несообщающиеся между собой части (рис. 3); поэтому молоко каждого соска может быть различным по своему составу.

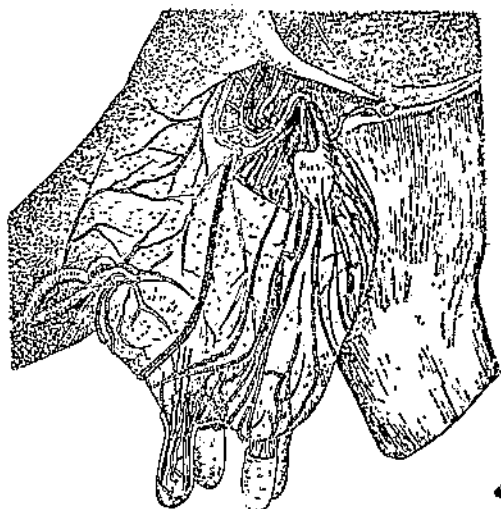
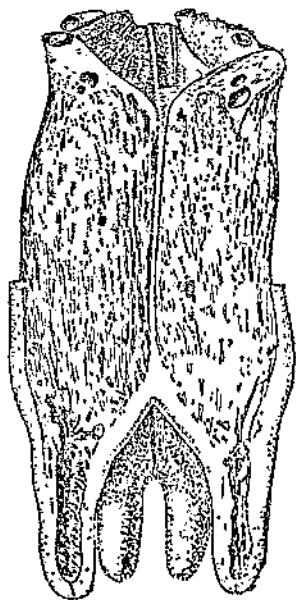


Рис. 3. Вертикальный разрез вымени коровы      Рис. 4. Подкожная нервно-сосудистая система вымени коровы

Чем больше развита по сравнению с соединительной железистой тканью, тем больше данное животное может продуцировать молока. С возрастом животного количество железистой ткани уменьшается за счет увеличения соединительной — тогда продукция молока понижается. Молочная железа обильно снабжена кровеносной системой (рис. 4). После родов в молочную железу направляется тот мощный поток крови, который в период беременности поддерживал жизнь плода в утробе матери. В молочной железе из составных частей крови вырабатывается молоко. Последнее заменяет теперь новорожденному питательные вещества крови матери и снабжает его всеми необходимыми для жизни и роста веществами за исключением кислорода, который поступает в организм через легкие.

Кроме кровеносных сосудов, молочная железа снабжена также нервной системой, играющей немаловажную роль в образовании молока.

## ОБРАЗОВАНИЕ И ОТДЕЛЕНИЕ МОЛОКА

Эпителий альвеол, состоящий из железистых клеток, поглощает вещества из крови, из которых в этих же клетках происходит образование составных частей молока (жира, белков, сахара и солей). Образующийся в клетках секрет выделяется в просвет альвеол, постепенно заполняя его. При этом в альвеолы попадают и отдельные клетки эпителия. При заполнении альвеол содержимым клеток последние стягиваются, а образовавшееся молоко через систему каналов переходит в цистерны, постепенно их заполняя. Когда цистерны наполнены молоком, является необходимость их освобождения отсасыванием или выдаиванием.

Процесс образования молока в лактирующей молочной железе продолжается постоянно, и уже через короткое время после опорожнения цистерн можно вновь получить некоторое количество молока.

До сих пор не выяснен с достаточной точностью химизм превращения составных частей крови в составные части молока. С достоверностью только известно, что в крови, притекающей к вымени, не имеется ни одного из тех типичных веществ, которые находятся в молоке, за исключением только некоторых минеральных составных частей. Анализ крови, притекающей и оттекающей от вымени, показал, что синтез компонентов молока должен иметь место в самой железе, вернее, в ее клетках. Тот же анализ вскрыл, что в образовании веществ молока в молочной железе принимает участие фосфорная кислота, так как в крови, вытекающей из вымени, неорганического фосфора найдено значительно больше, нежели в притекающей. В последней, наоборот, находится больше органически связанного фосфора. В железистой ткани молочной железы происходит, следовательно, синтез молочного сахара из глюкозы, находящейся в крови, а так как молочный сахар состоит из глюкозы и галактозы, то одновременно должно иметь место превращение глюкозы в галактозу. Здесь же имеет место превращение белков крови (альбумина, глобулина и, возможно, фибриногена) в белки молока (альбумин, глобулин и казеиноген) и образование молочного жира из жировых веществ крови. Некоторые вещества, как витамины, гормоны, часть солей и др., переходят в молоко из крови в неизмененном виде.

Отделение молока продолжается определенное время, различное у разных видов животных, и продолжительность его зависит от многих факторов. Время, в течение которого молочная железа продуцирует молоко, называется лактационным периодом. Он начинается сразу после родов и продолжается у животных, находящихся в естественных условиях жизни, различное время в зависимости от скорости роста новорожденного. У человека отделение молока может продолжаться 3 года и даже больше. У коровы лактационный период длится в среднем 300 дней. Если

же за это время не наступит беременность, то отделение молока может продолжаться и дольше. Интересно отметить, что кастрация животного в течение лактационного периода значительно удлиняет последний. Кастрированные коровы могут давать непрерывно молоко в течение шести лет.

Отделение молока только после родов и постепенное уменьшение и прекращение отделения после следующей беременности указывают, что самый процесс лактации связан с половыми железами и их внутренней секрецией. Выделяемые ими гормоны возбуждают молочную железу и заставляют ее вырабатывать молоко. Несомненно, и другие органы внутренней секреции также оказывают свое влияние. По крайней мере гормон гипофиза усиливает деятельность молочной железы. Нервная система, сильно развитая в вымени, также играет роль в отделении молока. Некоторые факты, например задержка молока в вымени при дурном и грубом обращении с коровой, прекращение отделения молока женщиной после испуга, говорят в пользу этого предположения. Молоко вырабатывается молочной железой не только в промежутки между актами доения или сосания, но и при самом сосании или доении. Имеющее при этом место механическое раздражение молочной железы вызывает усиленную выработку молока железистыми клетками.

Состав молока различных животных и факторы, влияющие на его состав, будут разобраны в одной из следующих глав.

## СОСТАВНЫЕ ЧАСТИ МОЛОКА

Изучение какой-либо сложной системы возможно только в том случае, если мы знаем: 1) состав этой системы, 2) свойства ее компонентов и 3) взаимодействие этих компонентов. Молоко представляет собой очень сложную систему, и изучение его свойств возможно только после изучения свойств составных частей молока. Зная свойства как химические, так и физические составляющих данной системы, можно изучить их влияние друг на друга, а следовательно, и всю систему, в данном случае — молоко. В состав молока входит очень много веществ как органических, так и неорганических. Из них только часть изучена с достаточной точностью. Еще в настоящее время в молоке открывают все новые и новые вещества, а природа некоторых веществ до сих пор совершенно неясна.

Часть этих веществ, находящихся в молоке в относительно больших количествах, имеет для нас как физиологическое, так и технологическое значение (при переработке молока в пищевые и другие продукты). Другая часть находится в молоке в ничтожных количествах и не играет большой роли в технологических процессах, но зато их значение в молоке, как пищевом продукте, для людей и животных громадно. Для представления полной картины молока необходимо изучать все его составные части.

### Химический состав

Газовый расход в 1 л. в: 2-7 см<sup>3</sup>,  
N: 11-20 см<sup>3</sup>; CO<sub>2</sub>: 30-60 см<sup>3</sup>

Сухой

Липиды 3-6%

## Глюциды

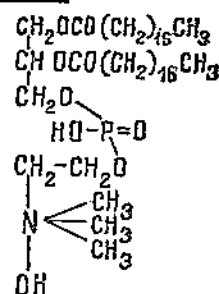
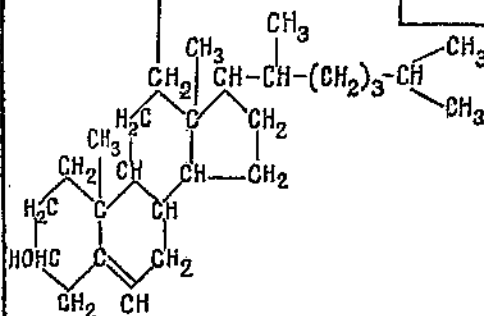
Нейтр. жиры 3-5% Холестерин 0,05% Лецитин 0,05%

Жирные кислоты: 92½%      Глицерин: 7½%

|              |         |
|--------------|---------|
| Лактоза 4-5% | Амилоид |
|--------------|---------|

α-гидрат 40%     ↓ Декстроза  
β-гидрат 60%     Пентоза

Глюкоза 57%      Галактоза 50%



Летящие с водяным паром

Нелетучие сводяным паром

Миристиновая Пальмитиновая Стеариновая  
 $C_{14}H_{28}O_2$  ,  $C_{16}H_{32}O_2$  ,  $C_{18}H_{36}O_2$   
 16,43% , 14,83% , 3,40%

Уксусная Масляная Капроновая Каприловая Каприновая Лауриновая

|             |             |                |                |                   |                   |
|-------------|-------------|----------------|----------------|-------------------|-------------------|
| $C_2H_4O_2$ | $C_4H_8O_2$ | $C_6H_{12}O_2$ | $C_8H_{16}O_2$ | $C_{10}H_{20}O_2$ | $C_{12}H_{24}O_2$ |
|             | 4.26%       | 1.64%          | 1.16%          | 1.19%             | 5.01%             |

Растворимое в воде  
(число Рейхерт-Мейсселя)

В воде нерастворимые Нерастворимые  
(число Поленовой) в воде

Числа Генерала

|               |                   |
|---------------|-------------------|
| Деценная      | $C_{10}H_{18}O_2$ |
| Тетрадеценная | $C_{14}H_{26}O_2$ |
| Гексадеценная | $C_{16}H_{30}O_2$ |
| Олеиновая     | $C_{18}H_{34}O_2$ |
|               | 44,4 %            |

Жидкие при комнатной температуре      Твердые при комнат. темпер.



Таблица 1

коровьего молока в %

остаток 11-13 %

Вода 87-89%

Азот содержащие вещества 3-4 %

Протеиды

Прочие 0,1%

Казеиноген Альбумин Глобулин

2-3% 0,5-1% ~0,1%

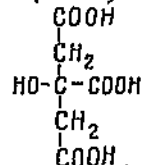
|              |       |       |       |
|--------------|-------|-------|-------|
| Гликокол     | —     | —     | 3,25  |
| Аланин       | 0,9   | 2,5   | 2,22  |
| Валин        | 1,0   | 2,5   | —     |
| Лейцин       | 10,5  | 19,4  | 18,70 |
| Глутам.к-та  | 11,0  | 10,18 | 8,5   |
| Аспараг.к-та | 1,2   | 1,0   | 2,54  |
| Серин        | 0,23  | —     | —     |
| Цистин       | 0,065 | 2,95  | 0,7   |
| Лизин        | 5,00  | 10,3  | 8,95  |
| Аргинин      | 4,84  | 3,7   | 3,95  |
| Фенилаланин  | 3,5   | 2,4   | 3,84  |
| Тирозин      | 4,5   | 0,85  | 2,50  |
| Пролин       | 3,1   | 4,0   | 2,80  |
| Экспиралин   | 0,25  | —     | —     |
| Триптофан    | 1,5   | 3,07  | —     |
| Гистидин     | 2,59  | 2,59  | 2,8   |

Мочевина  
Креатин  
Креатинин  
Мочевая кисл.  
Ксантин  
Гипоксантин  
Аммиак  
Аминокислоты  
Пуриновые осн.  
Аллантоин  
Роданиды  
Альбумазы  
Пептоны  
Опализин  
Гаптеин

Другие органические вещества

Красящие вещ. Ферменты  
Хлорофил 1) Гидролазы  
Ксантофил Протеазы  
Каротин Карбогидразы  
Уробилин Эстеразы  
2) Десмолазы  
Витамины Оксидоредуктазы  
Растворимые в воде Наталазы  
ВС Имунные тела  
Растворимые в жирах Антитоксины  
АДЕ Лизины  
Агглютинины  
Гормоны. Преципитины  
Опсанины

Лимонная кислота (соли)



Минеральные соли ~1%

|                                      |       |                                             |         |
|--------------------------------------|-------|---------------------------------------------|---------|
| NaCl                                 | 0,09% | $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3$ | 0,20%   |
| KCl                                  | 0,08% | $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{K}_3$  | 0,05%   |
| $\text{KH}_2\text{PO}_4$             | 0,10% | α-связанный с казеиногеном 0,05%            |         |
| $\text{K}_2\text{HPO}_4$             | 0,08% |                                             |         |
| $\text{MgHPO}_4$                     | 0,03% |                                             |         |
| $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ | 0,10% |                                             |         |
| $\text{CaHPO}_4$                     | 0,06% |                                             |         |
| $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$         | 0,08% | $\text{Fe}_2\text{O}_3$                     | 0,4 мг  |
|                                      |       | Zn                                          | 2,5 мг  |
|                                      |       | Mn                                          | 0,05 мг |
|                                      |       | B                                           | 0,2 мг  |

Вещества, входящие в состав молока, можно схематически сгруппировать следующим образом:

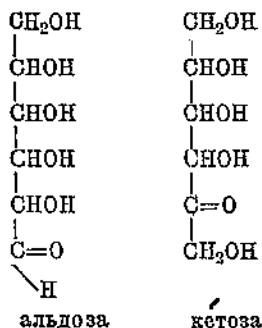
|                    |   |                              |
|--------------------|---|------------------------------|
| Органические . . . | { | Глюциды (углеводы)           |
|                    |   | Липиды (жировые вещества)    |
|                    |   | Протеиды (белки)             |
|                    |   | Ферменты                     |
|                    |   | Витамины                     |
|                    |   | Гормоны                      |
|                    |   | Прочие органические вещества |
| Неорганические . . | { | Вода                         |
|                    |   | Минеральные соли             |
|                    |   | Газы                         |

Более подробное представление о составе молока дает табл. 1 (на стр. 12 и 13).

### 1. ГЛЮЦИДЫ (УГЛЕВОДЫ) МОЛОКА

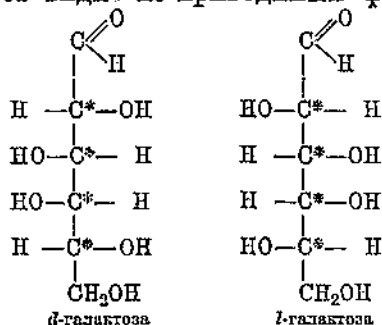
Одним из основных органических питательных веществ для каждого животного являются глюциды — сахаристые или углеводистые соединения, в состав которых входят С, Н и О. Соединения эти были названы углеводами потому, что в их молекулу входят водород и кислород в таких же соотношениях, как и в воде. Эмпирическая формула этих соединений выражается  $C_nH_{2n}O_n$ . Но так как подобной же формулой выражаются и другие соединения, свойства которых ничего общего с глюцидами не имеют, то для характеристики глюцидов необходимо иметь другое определение и знать кроме того расположение атомов в их молекуле.

Глюциды представляют собой многоатомные спирты, содержащие, кроме спиртовых, также и альдегидную или кетонную группу. В первом случае они получают название альдоз, а во втором — кетоз. Из многих таких соединений для нас особенное значение имеют так называемые гексозы, т. е. альдегидо- или кетоспирты, в состав молекул которых входят шесть атомов углерода. Их эмпирическая формула —  $C_6H_{12}O_6$ . Представление о нахождении в них альдегидной или кетонной группы дают следующие структурные формулы:



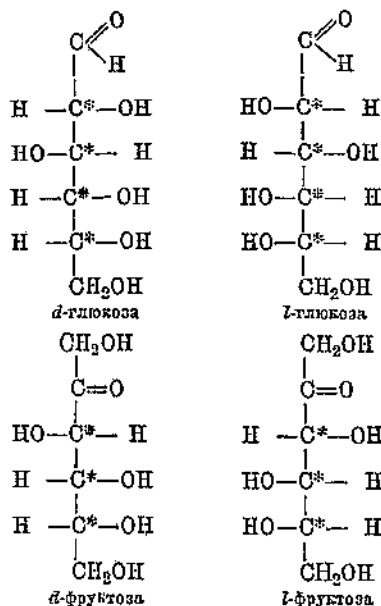
Исследования установили, что имеется несколько альдогексоз, отличающихся друг от друга химическими и физическими свойствами. Изучение их структуры показало, что они отличаются различным пространственным расположением атомов в их молекуле. Это различное расположение атомов водорода и кислорода может иметь место как у разных атомов углерода, так и у одного и того же атома. В последнем случае вещества будут иметь одинаковые химические, но различные физические свойства. Различие в физических свойствах особенно резко сказывается на направлении вращения плоскости поляризованного луча. Вращение плоскости поляризованного луча<sup>1</sup> связано, как известно, с наличием в молекуле асимметрического атома<sup>2</sup> углерода. Вращение поляризованного луча вправо или влево зависит от пространственного расположения атомов вокруг асимметрического атома углерода. Если данное вещество с определенной структурой вращает плоскость поляризованного луча, например, вправо (*d*), то вещество с зеркальным изображением этой структуры вращает ее влево (*l*) на такой же угол. Смесь равных количеств лево- и правовращающего вещества является оптически неактивной и носит название *рацемического* соединения. При синтетическом получении вещества в лаборатории всегда образуются рацемические соединения. Вещества, образованные живыми организмами, наоборот, всегда бывают оптически активными. Живые организмы не только образуют оптически активные соединения, но и потребляют иногда избирательно право- или левовращающие вещества. Так например, живые организмы используют всегда правовращающую глюкозу и оставляют нетронутой левовращающую.

Шестиатомные альдозы имеют четыре асимметрических атома углерода, кетозы—только три. По формуле Вант-Гоффа (Vant Hoff) первые должны иметь  $2^4=16$  изомерных форм, вторые же только  $2^3=8$ . Почти все эти формы известны, частично получены искусственно в лаборатории, частью же выделены из растительных и животных организмов. Различие в построении молекулы некоторых изомеров видно из приводимых формул:



<sup>1</sup> Поляризованный луч—луч, имеющий колебания только в одной плоскости.

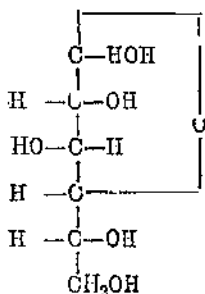
<sup>2</sup> Атом, все четыре валентности которого связаны с различными атомами или радикалами.



В этих формулах звездочками обозначены асимметрические атомы углерода. Как видно из этих формул, в каждой паре одна формула является зеркальным изображением другой. Оба соединения в паре имеют одинаковые химические свойства и отличаются только направлением вращения плоскости поляризованного луча.

Из альдоз с шестью атомами углерода наиболее важными являются глюкоза, галактоза и манноза, из таких же шестиатомных кетоз — фруктоза. Из пятиатомных альдоз — пентоз — важны: рибоза, ксиллоза и арабиноза. Построение их молекул аналогично формулам гексоз.

Более подробные исследования показали, что гексозы имеют другую структурную формулу, нежели приведенная выше. Оказалось, что глюкоза не дает всех реакций, характерных для альдегидов. Это доказывает, что альдегидная группа в глюкозе (а также в других гексозах) не является свободной, а имеет другую, таутомерную форму. Толленс (Tollens) дает для глюкозы следующую формулу:

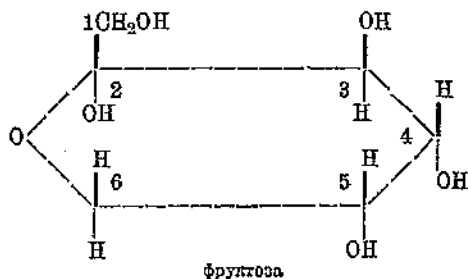
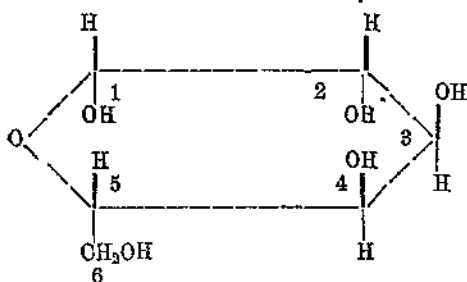
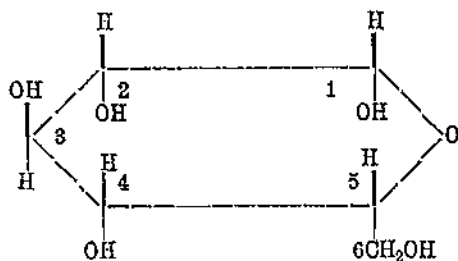


Были предложены еще и другие формулы, в которых кислородом связаны не 1-й и 4-й атомы углерода, как в приведенной формуле Толленса, а 1-й и 2-й (Ирвин) или 1-й и 6-й (Прингстейм).

В последнее время для углеводных соединений принято замкнутое шестичленное строение молекул, причем для альдоз кислородом связаны 1-й и 5-й атомы углерода, а для кетоз 2-й и 6-й. Ниже приводятся такие циклические формулы для наиболее важных гексоз — глюкозы, галактозы и фруктозы.

В этих формулах циклическое кольцо находится в плоскости рисунка, а стоящие при атомах углерода H и OH находятся над или под этой плоскостью.

Нахождение их над рисунком обозначено толстой черточкой и под рисунком — тонкой.

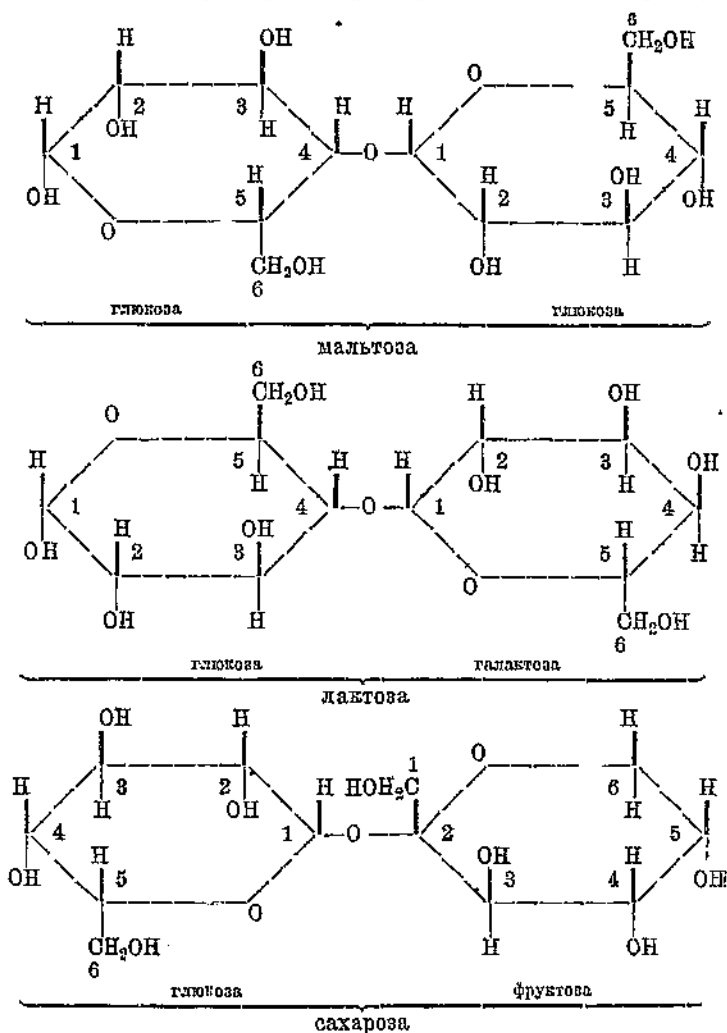


Как показывают формулы, в альдозах кислородом соединены 1-й и 5-й атомы углерода, в кетозах же 2-й и 6-й. Эти формулы

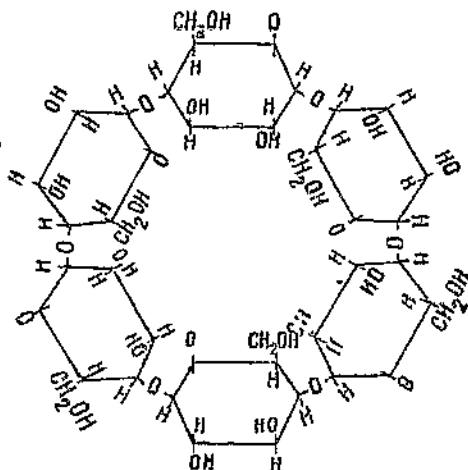
более наглядно отражают действительные свойства гексоз, в которых альдегидные и кетонные группы не обладают полными, присущими им, свойствами.

Гексозы, или, как их обычно называют, моносахариды, могут соединяться друг с другом, образуя более сложные глициды. При этом соединении всегда выделяется молекула воды. При соединении двух молекул гексоз выделяется одна молекула воды, и образуются дисахариды.

Из дисахаридов наиболее важны: сахароза, состоящая из глюкозы и фруктозы; мальтоза, построенная из двух молекул глюкозы, и лактоза, в состав молекулы которой входят глюкоза и галактоза. Их структурные формулы имеют следующий вид:



Таким же образом могут образоваться и полисахариды. При соединении нескольких молекул моносахаридов в одну принимается, что в этих соединениях моносахариды образуют замкнутое кольцо, как это видно из приводимой ниже структурной схематической формулы. Их эмпирическая формула —  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , где  $n$  до сих пор с точностью не установлено. Одним авторами  $n$  признается равным 4—6, другие принимают его равным нескольким десяткам. Циклическое кольцо при  $n=6$  можно схематически представить следующей формулой:



Полисахариды не кристаллизуются, и большинство из них нерастворимо в воде. Наиболее важными из них являются: клетчатка, крахмал (амилоза и амилопектин), гликоген и продукты их частичного разложения — декстрины.

Наиболее характерные свойства глицидов зависят от их альдегидных и кетонных групп у моносахаридов и от характера связи молекул между собой у ди- и полисахаридов. Это ясно сказывается на способности глицидов восстанавливать в щелочных растворах окислы металлов. Альдогексозы восстанавливающей способностью обладают в большей степени, чем кетозы. Из дисахаридов сахара не восстанавливает окислов, так как при соединении глюкозы и фруктозы не остается свободных альдегидных групп. Мальтоза и лактоза, наоборот, восстанавливают. При окислении альдогексоз получают кислоты, например, из глюкозы — глюконовая кислота. При этом окисляется альдегидная группа. Дальнейшему окислению может подвергнуться первичная спиртовая группа, и тогда из глюкозы получается двусосновая — сахарная кислота. Полисахариды не восстанавливают окислов металлов и, следовательно, не имеют свободных альдегидных групп.

Ди- и полисахариды могут быть разложены на более простые вещества с помощью ферментов или же воздействием на них кислот

и высокой температуры. Подобный процесс носит название гидролиза, так как протекает с присоединением воды. При гидролизе освобождаются альдегидные или карбонильные группы, и раствор приобретает способность восстанавливать металлы из их окислов.

В молоке в сравнительно больших количествах находится *молочный сахар*, или *лактоза*. Лактоза представляет собой дисахарид, в состав которого входит одна молекула  $\alpha$ -глюкозы и одна молекула  $\beta$ -галактозы. Лактоза находится исключительно только в молоке и пока не найдена в других тканях ни животного, ни растительного происхождения. Лактоза кристаллизуется с одной молекулой кристаллизационной воды; следовательно, формула ее  $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot H_2O$ .

Форма кристаллов лактозы представлена на рис. 5 и 6.



Рис. 5. Кристаллы лактозы

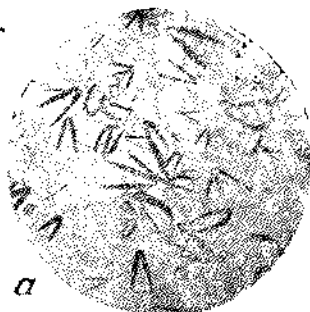
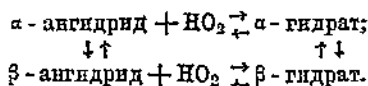


Рис. 6. а — кристаллы лактозы; б — кристаллы сахарозы

**М**олочный сахар растворим в воде и в небольшой степени в спирте; ОН вращает плоскость поляризованного луча вправо. Свежеприготовленные растворы лактозы вращают поляризованный луч значительно сильнее, чем растворы, постоявшие некоторое время. Явление это, называемое мультаротацией, связано с существованием двух форм лактозы.

Обе формы молочного сахара отличаются различным пространственным расположением Н и ОН при тех же атомах углерода, что, как известно, не сказывается на химических, а только на физических свойствах. Одна из форм лактозы обозначается греческой буквой  $\alpha$ , а другая —  $\beta$ . Обе формы молочного сахара —  $\alpha$ -лактоза и  $\beta$ -лактоза — имеют одинаковые химические свойства, но отличаются различной величиной угла вращения плоскости поляризованного луча и различной растворимостью в воде. Кроме лактозы, содержащей кристаллизационную воду, существует также безводная лактоза, т. е. ангидрид молочного сахара. В ангидридном состоянии можно иметь как  $\alpha$ -форму, так и  $\beta$ -форму лактозы. Все эти формы могут переходить друг в друга по следующей схеме Гиллиса (Gillis):





Из всех четырех форм в твердом виде выделены три:  $\alpha$ -ангидрид,  $\beta$ -ангидрид и  $\alpha$ -гидрат.  $\beta$ -гидрат существует только в водных растворах, попытки выделить его в твердом состоянии пока не увенчались успехом.

Водный раствор молочного сахара при температуре ниже  $93,5^\circ$  выделяет  $\alpha$ -гидрат, так как при этих условиях  $\alpha$ -гидрат менее растворим, чем  $\beta$ -гидрат. Если же кристаллизация имеет место при температурах выше  $93,5^\circ$ , то из раствора выделяется  $\beta$ -ангидрид, который выше этой температуры обладает относительной растворимостью меньше  $\alpha$ -гидрата. При осторожном нагревании до температуры  $125^\circ$   $\alpha$ -гидрат теряет кристаллизационную воду и переходит в  $\alpha$ -ангидрид.

Удельное вращение свежеприготовленного раствора  $\alpha$ -гидратной формы равно  $+86^\circ$ , а  $\beta$ -гидратной формы  $+35,4^\circ$ , т. е. угол вращения в два с лишком раза меньше. Спустя некоторое время как один, так и другой растворы показывают удельное вращение  $+55,3^\circ$ . Это доказывает, что в растворе  $\alpha$ -гидрат переходит частично в  $\beta$ -гидрат, и наоборот. Скорость перехода одной формы в другую зависит от температуры: чем последняя выше, тем быстрее совершается переход. Переходом одной формы в другую объясняется тот парадоксальный на первый взгляд факт, что насыщенный при данной температуре раствор  $\alpha$ -гидрата через некоторое время становится ненасыщенным и может вновь растворить некоторое количество молочного сахара. Растворенный  $\alpha$ -гидрат частично переходит в  $\beta$ -гидрат, а так как последний растворим больше первого, то раствор делается ненасыщенным. Этот процесс продолжается до тех пор, пока в растворе не наступит равновесие между  $\alpha$ - и  $\beta$  формой лактозы.

Скорость наступления равновесия, а также самое равновесие зависят от температуры. Процесс перехода можно сравнительно легко проследить с помощью постепенного изменения угла вращения поляризованного луча. Растворимость молочного сахара при различных температурах и отношение  $\beta$ -формы к  $\alpha$ -форме приведены в табл. 2, составленной на основании данных Гиллиса [7] и Гудсона [8].

Данные для температур ниже нуля получены экстраполированием.

Растворимость  $\beta$ -формы приблизительно в полтора раза больше растворимости  $\alpha$ -лактозы, но это отношение меняется в зависимости от температуры.

Как видно из этой таблицы, с повышением температуры не только повышается общая растворимость, но изменяется также отношение обеих форм. Растворимость  $\alpha$ -лактозы с повышением температуры растет относительно быстрее, нежели  $\beta$ -лактозы, чем

и объясняется, с одной стороны, кристаллизация  $\beta$ -формы при температурах выше  $93,5^\circ$  и, с другой — понижение частного  $\beta : \alpha$ .

Таблица 2

| Температура<br>( $^\circ\text{C}$ ) | Отношение<br>$\beta : \alpha$ | Растворимость (%) |                 |                | Растворимость на 100 $\text{H}_2\text{O}$<br>(г) |                 |                |
|-------------------------------------|-------------------------------|-------------------|-----------------|----------------|--------------------------------------------------|-----------------|----------------|
|                                     |                               | Общая             | $\alpha$ -форма | $\beta$ -форма | Общая                                            | $\alpha$ -форма | $\beta$ -форма |
| $-80$ . . .                         | 1,73                          | 5,62              | 1,06            | 3,56           | 5,95                                             | 2,18            | 3,77           |
| $-20$ . . .                         | 1,71                          | 6,95              | 2,56            | 4,39           | 7,47                                             | 2,76            | 4,71           |
| $-10$ . . .                         | 1,67                          | 8,6               | 3,2             | 5,4            | 9,41                                             | 3,51            | 5,90           |
| $0$ . . .                           | 1,65                          | 10,6              | 4,0             | 6,6            | 11,9                                             | 4,49            | 7,41           |
| $10$ . . .                          | 1,62                          | 13,1              | 5,0             | 8,1            | 15,1                                             | 5,76            | 9,34           |
| $20$ . . .                          | 1,59                          | 16,1              | 6,2             | 9,9            | 19,2                                             | 7,4             | 11,8           |
| $25$ . . .                          | 1,58                          | 17,8              | 6,9             | 10,9           | 21,7                                             | 8,4             | 13,3           |
| $30$ . . .                          | 1,57                          | 19,9              | 7,7             | 12,2           | 24,8                                             | 9,7             | 15,1           |
| $40$ . . .                          | 1,54                          | 24,6              | 9,7             | 14,9           | 32,6                                             | 12,8            | 19,8           |
| $50$ . . .                          | 1,51                          | 30,4              | 12,1            | 18,3           | 43,7                                             | 17,4            | 26,3           |
| $60$ . . .                          | 1,48                          | 37,0              | 14,9            | 22,1           | 58,7                                             | 23,7            | 35,0           |
| $70$ . . .                          | 1,45                          | 43,9              | 17,9            | 26,0           | 78,2                                             | 31,9            | 46,3           |
| $80$ . . .                          | 1,43                          | 51,0              | 21,0            | 30,0           | 104,1                                            | 42,8            | 61,3           |
| $90$ . . .                          | 1,40                          | 59,0              | 24,6            | 34,4           | 143,9                                            | 60,0            | 83,9           |
| $100$ . . .                         | 1,33                          | 61,2              | 26,3            | 34,9           | 157,7                                            | 67,7            | 90,0           |

Приведенные в таблице цифры касаются раствора, в котором равновесие между  $\alpha$ - и  $\beta$ -формами уже наступило. Чем выше температура, тем быстрее достигается равновесие, как это показывает диаграмма рис. 7. В этой диаграмме на оси абсцисс отложено время в часах, а на оси ординат — изменение растворимости молочного сахара при различных температурах. Насыщение раствора молочным сахаром наступает при различных температурах в различное время. Чем выше температура, тем подъем кривой делается более крутым. А так как насыщение наступает только после установления равновесия между  $\alpha$ - и  $\beta$ -формой, то кривые одновременно показывают, что это равновесие наступает тем быстрее, чем выше температура. Растворяя  $\alpha$ -лактозу при  $25^\circ$ , получим насыщенный раствор, когда концентрация сахара достигнет 8%. Но спустя 10 час., содержание молочного сахара в растворе достигает около 18% и дальше уже не изменяется. К этому времени уже достигнуто равновесие между  $\alpha$ - и  $\beta$ -формой. При температуре  $15^\circ$  равновесие наступает только после 20 (с лишком) часов, тогда как при  $0^\circ$  оно не устанавливается даже после 80 час. При охлаждении насыщенного горячего раствора молочного сахара до более низкой температуры имеет место обратный процесс, т. е. превращение  $\beta$ -формы в  $\alpha$ -лактозу, которая при высокой температуре более быстро увеличивает свою растворимость, нежели  $\beta$ -лактоза. Но при низких температурах кристаллизуется из раствора  $\alpha$ -гидрат, как менее растворимый. По мере выделения этой формы лактозы из раствора

равновесие нарушается, и часть  $\beta$ -формы должна перейти в  $\alpha$ -форму. Скорость этого перехода также зависит от температуры и имеет большое значение при кристаллизации молочного сахара.

В связи с различной скоростью превращения одной формы лактозы в другую при различных температурах находится скорость кристаллизации молочного сахара из растворов, насыщенных при высокой температуре и охлажденных до более низкой.

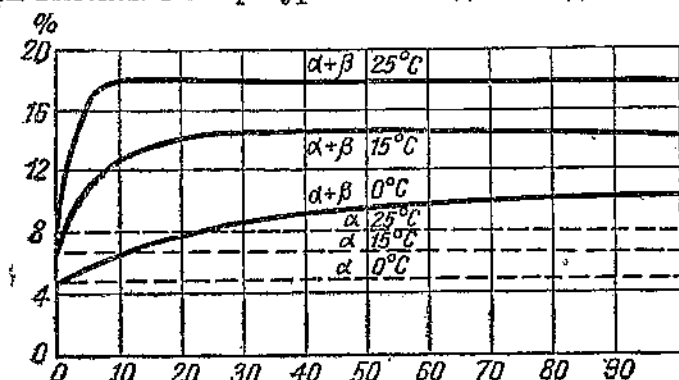


Рис. 7. Диаграмма растворимости сахара

Как указывалось выше, при температурах ниже  $93,5^{\circ}$  из раствора выделяется  $\alpha$ -гидрат, и по мере его выделения  $\beta$ -форма постепенно переходит в  $\alpha$ -лактозу. При быстром охлаждении раствора лактозы до низкой температуры  $\beta$ -форма не успевает превратиться в  $\alpha$ -форму, и кристаллизация сильно замедляется. В результате медленной кристаллизации в дальнейшем образуются крупные кристаллы, нежелательные, например, при получении сгущенного молока. Количество молочного сахара, выделившееся за определенное время из насыщенного раствора и охлажденного до различных температур, видно из табл. 3.

Таблица 3

| Время (часы) | Проценты выделившейся лактозы от |                          |                   |                          |                   |                          |                   |                          |                   |                          |
|--------------|----------------------------------|--------------------------|-------------------|--------------------------|-------------------|--------------------------|-------------------|--------------------------|-------------------|--------------------------|
|              | общего количества                | перас-творим. количества | общего количества | перас-творим. количества | общего количества | перас-творим. количества | общего количества | перас-творим. количества | общего количества | перас-творим. количества |
|              | при $0^{\circ}$                  |                          | при $10^{\circ}$  |                          | при $20^{\circ}$  |                          | при $30^{\circ}$  |                          | при $40^{\circ}$  |                          |
| 0 . . .      | 37                               | 40                       | 36                | 40                       | 35                | 40                       | 33                | 40                       | 31                | 40                       |
| 0,5 . . .    | 38                               | 41                       | 38                | 43                       | 41                | 47                       | 48                | 58                       | 58                | 75                       |
| 1 . . . .    | 38                               | 42                       | 41                | 45                       | 47                | 54                       | 58                | 70                       | 70                | 89                       |
| 2 . . . .    | 40                               | 43                       | 45                | 50                       | 56                | 64                       | 71                | 85                       | 77                | 98                       |
| 5 . . . .    | 44                               | 48                       | 55                | 62                       | 73                | 83                       | 82                | 98                       | 78                | 99,9                     |
| 10 . . . .   | 51                               | 55                       | 68                | 76                       | 83                | 95                       | 83                | 99,9                     | 78                | 100                      |
| 20 . . . .   | 61                               | 66                       | 81                | 90                       | 87                | 99,7                     | 83                | 100                      | 78                | 100                      |
| 50 . . . .   | 79                               | 86                       | 83                | 99,4                     | 87                | 100                      | 83                | 100                      | 78                | 100                      |
| 100 . . . .  | 89                               | 97                       | 90                | 100                      | 87                | 100                      | 83                | 100                      | 78                | 100                      |
| 200 . . . .  | 92                               | 99,8                     | 90                | 100                      | 87                | 100                      | 83                | 100                      | 78                | 100                      |
| $\infty$     | 92                               | 100                      | 90                | 100                      | 87                | 100                      | 83                | 100                      | 78                | 100                      |

Данные этой таблицы вычислены для насыщенного при 100° раствора молочного сахара, т. е. приблизительно 60 - процентного.

Пользуясь этой таблицей, а также данными относительной растворимости  $\alpha$ - и  $\beta$ -форм лактозы при различных температурах, можно вычислить количество лактозы, которое выкристаллизуется за определенный промежуток времени при охлаждении насыщенного раствора до данной температуры. Для пояснения пользования таблицами приводим следующий пример.

Сколько выделится лактозы в течение 2 час. при охлаждении насыщенного раствора до 30°?

По табл. 2 находим, что насыщенный при 100° раствор лактозы содержит в 100 г воды 157,7 г молочного сахара, а при 30° только 24,8 г. Разница  $157,7 - 24,8 = 132,9$  г должна бы выделиться из раствора. Но так как за 2 часа вся  $\beta$ -форма не успеет превратиться в  $\alpha$ -лактозу, то из этого количества выделится только 85 % (табл. 3) от нерастворимого при 30° молочного сахара, или 71 % от общего его количества, т. е. около 112 г. При охлаждении этого же раствора до 0°, несмотря на меньшую растворимость лактозы при этой температуре, из раствора выделится еще меньше сахара. Это видно из следующего расчета: при 0° в 100 г воды растворяется 11,9 г лактозы: разница  $157 - 11,9 = 145,8$  г должна бы выкристаллизоваться; но из этого количества фактически за 2 часа выделится только 43 %, т. е. 62 г. Остальное количество молочного сахара также выделится из раствора, но спустя очень долгое время (около 200 час.). Медленность кристаллизации молочного сахара при быстром охлаждении до низкой температуры объясняется сильным замедлением скорости превращения  $\beta$ -формы в  $\alpha$ -форму, которое в значительной степени зависит от температуры, как это видно из данных табл. 4.

Таблица 4

| При температуре (°C) | Превратилось за 1 час $\beta$ -формы в $\alpha$ -форму (%) | При температуре (°C) | Превратилось за 1 час $\beta$ -формы в $\alpha$ -форму (%) | При температуре (°C) | Превратилось за 1 час $\beta$ -формы в $\alpha$ -форму (%) |
|----------------------|------------------------------------------------------------|----------------------|------------------------------------------------------------|----------------------|------------------------------------------------------------|
| 50 . . . . .         | 97,5                                                       | 20 . . . . .         | 22,4                                                       | -10 . . . . .        | 0,85                                                       |
| 40 . . . . .         | 82,2                                                       | 10 . . . . .         | 8,6                                                        | -20 . . . . .        | 0,23                                                       |
| 30 . . . . .         | 49,9                                                       | 0 . . . . .          | 2,8                                                        | -30 . . . . .        | 0,005                                                      |
| 25 . . . . .         | 34,5                                                       |                      |                                                            |                      |                                                            |

Таким образом, при охлаждении горячего раствора лактозы наблюдается следующий ход кристаллизации: в первый момент выделяется лактоза в количестве, отвечающем температуре, до которой охлаждается раствор, и количеству находящейся в растворе  $\alpha$ -формы; в дальнейшем  $\beta$ -форма превращается в  $\alpha$ -лактозу, которая постепенно выделяется из раствора. Скорость перехода,

а тем самым кристаллизация зависит от температуры. При низкой температуре  $\beta$ -лактоза медленно превращается в  $\alpha$ -форму, и кристаллизация сильно затягивается. Вследствие этого образовавшиеся в первый момент кристаллизации мелкие кристаллы постепенно увеличиваются в размерах. Если же раствор лактозы выдерживать некоторое время при более высокой температуре ( $30-40^\circ$ ), то  $\beta$ -форма успевает превратиться в  $\alpha$ -лактозу, из раствора выделяется больше сахара, и кристаллы получаются более мелкие. В сгущенных молочных продуктах желательны мелкие кристаллы, при получении же молочного сахара для технических целей, наоборот, крупные, так как в последнем случае получается более чистый сахар. Мелкие кристаллы получаются при условии быстрой кристаллизации, крупные, наоборот, при медленной. Все факторы, ускоряющие кристаллизацию, способствуют образованию мелких кристаллов, и наоборот.

Как показали более поздние исследования, растворимость молочного сахара не совсем отвечает данным, указанным в таблицах Гиллиса и Гудсона. Так, уже Айштедт [239] нашел, что лактоза, осажденная из горячего насыщенного раствора спиртом и имеющая формулу  $5C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 2H_2O$ , дает при  $20^\circ$  20,44%-ный раствор, тогда как, по Гудсону, только 16,1%-ный. Осаждение спиртом из горячего раствора, повидимому, дает смесь  $\alpha$ - и  $\beta$ -формы лактозы в отношении двух молекул  $\alpha$ -формы и трех молекул  $\beta$ -формы, и потому в его опытах растворимость мало зависела от времени. Лейтон и Петерс тоже нашли более высокую растворимость. Студентка М. Волкова при кафедре химии молока Омского сельскохозяйственного института в проведенной ею работе отметила не только более высокую растворимость лактозы, но и второй не менее важный факт, а именно: скорость перехода  $\alpha$ -формы в  $\beta$ -лактозу значительно больше, чем это указывалось в литературе. Равновесие между обеими формами молочного сахара устанавливается уже через 4—6 час. при температурах от  $15$  до  $20^\circ$ . Более высокой растворимостью лактозы можно объяснить и тот факт, что Волкова не могла ни в одном случае получить путем кристаллизации то количество молочного сахара, которое вычисляется по данным, приводимым в табл. 4. В ее опытах, в лучшем случае, выкристаллизовывалось 75—80% лактозы от того количества, которое, по расчетам, должно бы выделиться. Тов. Волковой также установлено, что сахароза и белки очень сильно задерживают кристаллизацию вообще, а медленное охлаждение растворов значительно отодвигает появление кристаллов.

Все это говорит о необходимости, несмотря на многочисленную литературу по этому вопросу, пересмотра данных о растворимости и кристаллизации молочного сахара.

По Трейю (Treu), скорость перехода одной формы молочного сахара в другую в сильной степени зависит от концентрации ионов водорода. Гидроксильные ионы ускоряют процесс.

Удельный вес молочного сахара определен Флейшманом и Витнером (Fleischmann, Wiegner) [9] и найден ими равным 1,5453 при 20°. Калорийная ценность 1 г ангидридной формы лактозы равна 3951,4 кал, а гидратной — 3736,7 кал, по определению Штомана и Лангбайна (Stohmann, Langbein) [10].

Точка плавления лактозы (в °C):

|                              |        |
|------------------------------|--------|
| $\alpha$ -гидрат . . . . .   | 201,6° |
| $\alpha$ -ангидрид . . . . . | 222,8° |
| $\beta$ -ангидрид . . . . .  | 252,2° |

Гидролиз молочного сахара при помощи кислот идет значительно труднее, нежели свекловичного сахара. Для инверсии сахарозы достаточно прибавить к 75 мл раствора 5 мл концентрированной соляной кислоты и нагревать 5 мин. до температуры 70°. Для гидролиза лактозы необходимо кипятить ее раствор с 6-кратным количеством 2%-ной  $H_2SO_4$  в продолжении 6 час. (Ost) [11] или нагревать в течение одного часа до 100° 1 г лактозы с 100 мл 10%-ной  $H_2SO_4$  (Шимидзу, Schimidzu) [12].

При низкой температуре концентрированная соляная кислота также способна гидролизировать молочный сахар, но в незначительной степени. Молочный сахар при нагревании карамелизуется, приобретает одновременно коричневую окраску (стерилизованное и топленое молоко). Карамелизация лактозы в сухом виде наступает при довольно высокой температуре (около 180°), но в растворах начинается значительно раньше. Уже при 100° начинается заметное разложение сахара в молоке с образованием органических кислот (муравьиной и др.). Процесс разложения лактозы в молоке значительно ускоряется казеином. Это доказано опытами Райта (Wright) [13], который нагревал в течение 30 мин. до 120° смеси молочного сахара с казеином и жиром. В его опытах наиболее сильное побурение жидкости получалось при нагревании лактозы с казеином, тогда как чистая лактоза давала только легкую желтовато-бурю окраску<sup>1</sup>.

Исследования Вебба (Webb) [240] показали, что карамелизация и побурение растворов лактозы возрастает параллельно с

<sup>1</sup> На основании проведенных Горяевым опытов следует, что карамелизация сухого порошка лактозы начинается значительно ранее, чем в чистых водных растворах. Процесс карамелизации сухого молочного сахара начинается заметно от 120° и почти полностью заканчивается около 160—170°. 5%-ный раствор лактозы в дистиллированной воде начинает карамелизоваться при 105—110°, при 150° он уже заметно карамелизуется, и при 180° карамелизация его еще не заканчивается и совершенно не наблюдается обугливания. Совсем иначе идет процесс карамелизации в присутствии составных частей молока, а особенно при щелочной реакции, — в этих условиях карамелизация идет чрезвычайно быстро.

понижением концентрации ионов водорода, начиная от  $\text{pH}=6,0$ . При  $\text{pH}=7,0$  достаточно кратковременного нагревания, чтобы вызвать сильное побурение лактозы. Ионы  $\text{PO}_4'''$  тоже ускоряют карамелизацию.

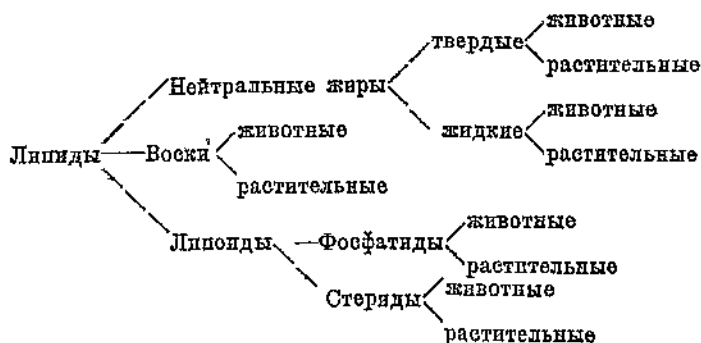
Разложение молочного сахара под влиянием жизнедеятельности микроорганизмов будет изложено дальше.

В молоке кроме лактозы найдены и другие глициды. Зебелин (Sebelien) [14] нашел в молоке незначительное количество *пентозы*, которая после подробного изучения оказалась идентичной с *арабинозой*. Бешамп (Beshamp) [16], Ритгаузен (Ritthausen) [16], Зельднер (Söldner) [17] и Герц (Herz) [18] нашли в женском и коровьем молоке декстриноподобный полисахарид, названный Герцем *амилоидом*. Вещество это вращает плоскость поляризованного луча вправо, окрашивается йодом в синий цвет, легко растворяется в воде и при длительном кипячении восстанавливает окислы металлов (раствор Фелинга). Лейхманн (Leichmann) [19], наоборот, отрицает присутствие в молоке какого-либо другого сахара, кроме лактозы, на том основании, что *вас. Delbrücki* может развиваться в присутствии многих углеводов, за исключением лактозы, которой он не обрабатывает. А так как *вас. Delbrücki* не развивается в молоке, то в нем, по мнению Лейхманна, отсутствуют другие углеводы, кроме молочного сахара. Если даже в молоке находятся другие глициды (что вполне возможно), то во всяком случае в ничтожном количестве, и главная роль принадлежит молочному сахару.

## 2. ЛИПИДЫ (ЖИРОВЫЕ ВЕЩЕСТВА) МОЛОКА

Липиды, или жирные вещества, представляют собой группу органических соединений, для которой являются общими нерастворимость в воде, легкая растворимость в органических растворителях (эфире, бензоле, хлороформе и т. п.) и их химическая природа.

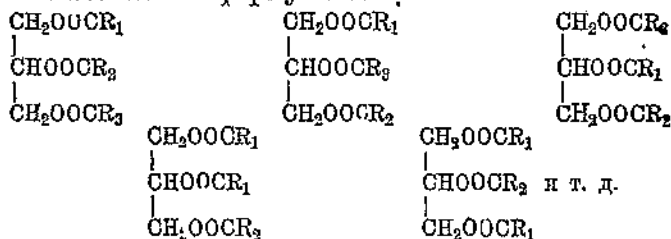
С химической точки зрения они являются сложными эфирами, состоящими из спиртов и органических жирных кислот. Липиды можно разделить на две основные группы, из которых одна имеет значение главным образом как источник энергии, другая же преимущественно играет физиологическую роль в животном организме. Первая группа находится в животном организме в сравнительно большом количестве в качестве запасного материала, количество второй сравнительно очень незначительно, но зато она выполняет определенные физиологические функции громадной важности. К первой группе принадлежат так называемые *нейтральные жиры*, или *глицериды*, ко второй — *липиды*. Липиды включают еще одну группу веществ, биологическое значение которой еще не совсем хорошо изучено, а именно — *воски*. Каждая из этих групп делится на подгруппы, и можно классификацию липидов представить следующей схемой:



Наиболее хорошо изученными являются нейтральные жиры. В молоке находятся как нейтральные жиры, так и липониды. Ограничиваться знакомством только с липидами, находящимися в молоке, невозможно, и поэтому в дальнейшем будет дана характеристика и других жиров, хотя они в молоке и не встречаются. Знакомство с ними необходимо для отличия других жиров от жира молока, а также и с точки зрения возможной фальсификации последнего.

*Нейтральные жиры* представляют собой сложные эфиры трехатомного спирта—глицерина—и жирных кислот. Глицерин, как трехатомный спирт, может соединяться с тремя молекулами кислоты, образуя триглицериды.

В состав различных жиров входят различные жирные кислоты и в различном качественном и количественном сочетании. Только в одном молочном жире находится около десяти различных жирных кислот. А так как молекула глицерина может соединиться не более чем с тремя молекулами жирных кислот, то ясно, что жир не представляет собой определенного химического индивидуума, а является смесью различных триглицеридов. Кроме того с глицерином могут соединиться три молекулы одной и той же кислоты или же различных кислот. В случае различных кислот последние могут быть расположены при различных атомах углерода глицерина. Последние два положения можно представить следующими схематическими формулами:

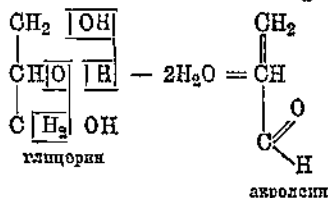


Кроме указанной в формулах структурной изомерии, эти соединения могут давать еще и стерическую изомерию, а в связи с этим и оптически активные изомеры. Если еще принять во



внимание, что R представляет собой кислотный радикал и что в состав жиров входит несколько кислот (в молочном жире 10), то станет ясным громадное число глицеридов, образующих жиры, и разнообразие самих жиров. Свойства жиров зависят от свойств входящих в их состав жирных кислот и их количественных отношений. Поэтому для изучения свойств жиров необходимо знать свойства веществ, входящих в их состав.

Глицерин — трехатомный спирт — представляет собой густую жидкость сладковатого вкуса, легко растворимую в воде во всех отношениях. При нагревании до 290° или под влиянием водоотнимающих средств глицерин теряет две молекулы воды и переходит в ненасыщенный альдегид — акролеин:



Акролеин — легко летучая жидкость с очень резким неприятным запахом, вызывающим слезотечение. Запах акролеина чувствуется при нагревании жира на сильном огне (пригорание масла).

Глицерин может подвергаться также и другим разложениям, о которых подробно будет сказано дальше.

Глицерин как трехатомный спирт может давать эфиры, соединяясь с одной, двумя или тремя молекулами кислоты. В состав жиров входят жирные кислоты как насыщенные (предельные), так и ненасыщенные (непредельные).

Физические свойства некоторых жирных кислот показаны в табл. 5.

Как видно из приведенной таблицы, в состав жиров входят жирные кислоты насыщенные и ненасыщенные, но все с четным количеством атомов углерода. Правда, в некоторых жирах имеются жирные кислоты с нечетным числом атомов углерода, но такие жиры встречаются очень редко, и количество этих кислот в них незначительно. Первые десять кислот, из помещенных в таблице, являются насыщенными кислотами и представляют собою гомологический ряд жирных кислот  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$ . Кислоты 11 и 12 являются ненасыщенными, с одной двойной связью, с общей формулой  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_2$ . Линолевая кислота имеет две двойные связи, линоленовая — три. Наконец диоксистеариновая кислота является продуктом присоединения кислорода и воды к молекуле олеиновой кислоты.

Физико-химические свойства первых десяти кислот зависят от их молекулярного веса. С возрастанием последнего точки плавления и кипения повышаются, так что, начиная с лауриновой кислоты, они кипят без разложения только под уменьшен-

Таблица 5

| Наименование кислоты    | Темпера-<br>тура плавления | Темпера-<br>тура кипения | Летучесть<br>с водяным<br>паром | Уд. вес<br>$d_4^{15}$ | Мол. вес |
|-------------------------|----------------------------|--------------------------|---------------------------------|-----------------------|----------|
| Уксусная . . . . .      | 16,7                       | 118,5                    | +                               | 1,053                 | 60,03    |
| Масляная . . . . .      | -7,9                       | 162                      | +                               | 0,966                 | 88,08    |
| Капроновая . . . . .    | -1,5                       | 203                      | +                               | 0,929                 | 116,09   |
| Каприловая . . . . .    | 16                         | 237                      | +                               | 0,910                 | 144,12   |
| Каприновая . . . . .    | 31                         | 268,4                    | +                               | 0,895                 | 172,15   |
| Лауриновая . . . . .    | 44                         | 176 (15 мм)              | +                               | 0,883                 | 200,19   |
| Миристиновая . . . . .  | 53,8                       | 196,5 (15 " )            | —                               | 0,861                 | 228,22   |
| Пальмитиновая . . . . . | 62,6                       | 215 (15 " )              | —                               | 0,849                 | 256,26   |
| Стеариновая . . . . .   | 69,3                       | 232 (15 " )              | —                               | 0,845                 | 284,29   |
| Арахиновая . . . . .    | 74,5                       | —                        | —                               | —                     | 312,32   |
| Олеиновая . . . . .     | 14                         | 232,5 (15 " )            | —                               | 0,898                 | 282,27   |
| Эруковая . . . . .      | 33,5                       | 264 (15 " )              | —                               | 0,888                 | 338,32   |
| Линолевая . . . . .     | 8 до -7                    | 229 (15 " )              | —                               | 0,906                 | 280,25   |
| Линоленовая . . . . .   | —                          | 232 (15 " )              | —                               | 0,914                 | 278,23   |
| Диоксистеариновая . . . | 136,5                      | —                        | —                               | —                     | 316,28   |

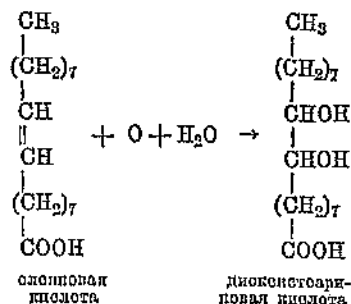
ным давлением. При комнатной температуре первые четыре кислоты являются жидкими, а остальные твердыми, за исключением ненасыщенных.

Удельный вес жирных кислот с увеличением их молекулярного веса понижается. Растворимость кислот в воде тоже уменьшается по мере повышения молекулярного веса: уксусная и масляная растворимы в любых количествах, капроновая, каприловая и каприновая растворимы незначительно—в 100 ч. воды при 100° растворяется 6 ч. капроновой, 0,25 ч. каприловой и 0,1 ч. каприновой. Остальные практически нерастворимы. При нагревании в струе водяного пара первые члены этого гомологического ряда летучи, а именно: уксусная, масляная, капроновая, каприловая, каприновая и частично лауриновая. Остальные практически нелетучи.

Ненасыщенные жирные кислоты типа  $C_nH_{2n-2}O_2$ , олеиновая и эруковая при обыкновенной температуре жидки, в воде нерастворимы, с водяным паром нелетучи (в последнее время установлено, что даже высокомолекулярная олеиновая кислота немного летуча).

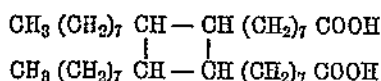
То же касается кислот с большим числом двойных связей—линолевой и линоленовой.

Все кислоты как насыщенные, так и не насыщенные легко растворимы в спирте и эфире. Насыщенные жирные кислоты при обыкновенной температуре устойчивы даже в присутствии воздуха и воды. Ненасыщенные, наоборот, малоустойчивы, легко окисляются, присоединяя кислород и воду, а также легко полимеризуются. Схематически окисление можно представить следующим образом:



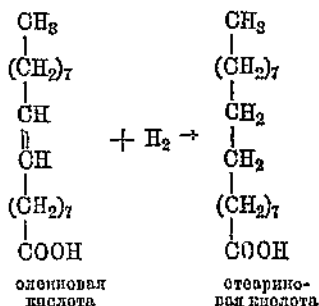
В действительности процесс окисления идет значительно сложнее, о чем будет сказано дальше.

Полимеризация ненасыщенных жирных кислот идет также за счет двойных связей, например:



По месту двойных связей жиры, как и непредельные жирные кислоты, могут также присоединять другие элементы, например водород или галогены.

Присоединение водорода происходит под влиянием катализаторов — металлов и их окислов — и использовано в широком масштабе для превращения жидких жиров в твердые, так как при этом из жидкой олеиновой кислоты образуется насыщенная твердая стеариновая кислота. Этот процесс гидрогенизации идет по следующему уравнению:



Жидкие растительные масла, жидкий рыбий жир можно с помощью этой реакции превратить в твердые жиры. Присоединение галогенов, например йода, имеет значение для количественного определения в жирах ненасыщенных жирных кислот.

Разложение жиров будет подробно рассмотрено в одной из следующих глав.

В состав молочного жира входят не все перечисленные в таблице жирные кислоты, а только часть из них:

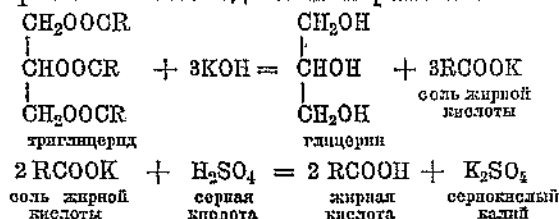
|               |                                        |
|---------------|----------------------------------------|
| масляная      | (C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> COOH)  |
| капроновая    | (C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> COOH)  |
| каприловая    | (C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> COOH)  |
| каприновая    | (C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> COOH)  |
| лауриновая    | (C <sub>11</sub> H <sub>23</sub> COOH) |
| миристиновая  | (C <sub>14</sub> H <sub>27</sub> COOH) |
| пальмитиновая | (C <sub>16</sub> H <sub>31</sub> COOH) |
| стеариновая   | (C <sub>17</sub> H <sub>35</sub> COOH) |
| арахиновая    | (C <sub>19</sub> H <sub>39</sub> COOH) |

и из непредельных:

|                |                                        |
|----------------|----------------------------------------|
| деценовая      | (C <sub>9</sub> H <sub>17</sub> COOH)  |
| тетрадеценовая | (C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> COOH) |
| гексадеценовая | (C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> COOH) |
| олеиновая      | (C <sub>17</sub> H <sub>33</sub> COOH) |

Спорным является вопрос о присутствии в молочном жире уксусной и диоксистеариновой кислот. Что касается последней из них, то, по всей вероятности, в свежем молочном жире диоксистеариновая кислота отсутствует и появляется только при обработке жира и соприкосновении его с воздухом. Уксусная кислота, если и находится в жире, то в настолько ничтожном количестве, что ее присутствие не имеет большого значения. Качественный состав жирных кислот в молочном жире является довольно постоянным, но и он может меняться в зависимости от корма. При постоянном скормливании животному больших дач корма, содержащего жир с большим количеством непредельных кислот, последние могут потом обнаружиться, хотя и в небольшом количестве, в жире молока. Поскольку качественный состав молочного жира является довольно постоянным, постольку же его количественный состав может подвергаться иногда значительным колебаниям.

Жир, как уже указывалось выше, представляет собою смесь различных триглицеридов, в состав которых входят различные жирные кислоты. Количественное отношение жирных кислот может меняться, а в связи с этим меняется и процентное содержание отдельных жирных кислот в самом жире. Выделение, разделение и идентификация жирных кислот представляют значительные технические трудности. Обыкновенно жир омыляют едкой щелочью, причем получают соли тех жирных кислот, которые содержались в исследуемом жире. Жирные кислоты освобождают из их солей, разлагая последние минеральной кислотой:



Как видно, в результате получается смесь глицерина, минеральной соли и жирных кислот. Более чистые продукты получаются при омылении жира водой вместо едкой щелочи, но так как при этом необходимо применение сравнительно высокой температуры, то возможно частичное разложение или превращение жирных кислот. Такому превращению легче всего поддаются ненасыщенные жирные кислоты (олеиновая), чем объясняется расхождение некоторыми исследователями в молочном жире диоксистеариновой кислоты.

Полученные тем или другим образом жирные кислоты разделяют, пользуясь различной растворимостью их солей, образованных с тяжелыми металлами. Часть кислот разделяют с помощью дробной перегонки.

В последнее время Краутеру и Гайнду (Crauter, Heind) [20] удалось разделить жирные кислоты, превращая их в метиловые эфиры и разделяя последние фракционной дистилляцией. Недостаточной точностью и трудностью методики разделения жирных кислот и различием в составе самого жира объясняется расхождение в результатах анализа молочного жира у различных исследователей.

В табл. 6 приведены данные о составе молочного жира коров, полученные различными авторами. Данные размещены в хронологическом порядке с указанием автора и страны, в которой проводилось исследование.

Таблица 6

| Кислоты                     | Кефелд, 1891 | Брунч, 1899, Америка | Влайт, 1903 | Флейшман, 1907, Германия | Загфельд, 1907, Германия | Ричмонд, 1920, Англия | Краутер, 1917, Америка | Фрог и Шмидт, 1924, Германия |
|-----------------------------|--------------|----------------------|-------------|--------------------------|--------------------------|-----------------------|------------------------|------------------------------|
| Масляная . . . . .          | 1,37         | 5,45                 | 3,49        | 4,32                     | 3,35                     | 3,43                  | 4,26                   | 3,4                          |
| Капроновая . . . . .        | 1,83         | 2,09                 | 2,40        | 2,16                     | 1,61                     | 3,25                  | 1,64                   | 3,3                          |
| Каприловая . . . . .        | 0,46         | 0,49                 | 0,80        | 0,67                     | 2,21                     | 0,51                  | 1,16                   | 1,9                          |
| Каприновая . . . . .        | 1,83         | 0,32                 |             | —                        | —                        | 1,77                  | 1,19                   | 3,0                          |
| Лауриновая . . . . .        | 7,32         | 2,57                 | —           | —                        | —                        | 6,94                  | 5,01                   | 3,7                          |
| Миристиновая . . . . .      | 20,13        | 9,89                 | —           | 10,00                    | 26,00                    | 19,14                 | 16,43                  | 14,9                         |
| Пальмитиновая . . . . .     | 25,62        | 38,61                | 47,50       | 42,75                    | 20,96                    | 24,48                 | 14,83                  | 20,0                         |
| Стеариновая . . . . .       | 1,83         | 1,83                 |             | 2,00                     | —                        | 1,72                  | 3,40                   | 6,2                          |
| Диоксистеариновая . . . . . | —            | 1,00                 | —           | —                        | —                        | —                     | 0,33                   | —                            |
| Олеиновая . . . . .         | 31,11        | 32,50                | 40,40       | 33,00                    | 38,09                    | 33,60                 | 44,42                  | 27,0                         |

Как видно из этой таблицы, расхождения между данными различных авторов довольно значительны, и пока нет оснований считать выводы одного автора более достоверными, чем других. По сравнению с другими жирами молочный жир отличается низким содержанием стеариновой кислоты и сравнительно большим

количеством летучих низкомолекулярных жирных кислот (масляной, капроновой, каприловой, каприновой и лауриновой).

Подтверждением того, что результат анализа зависит от применяемой методики разделения и определения жирных кислот и кислотного состава молочного жира, могут служить данные Гильдича и Пауля (Hilditch, Paul) [241], приведенные в табл. 7:

Таблица 7

| Жирные кислоты          | %    | Жирные кислоты           | %    |
|-------------------------|------|--------------------------|------|
| Масляная . . . . .      | 3,7  | Стеариновая . . . . .    | 10,7 |
| Капроновая . . . . .    | 2,0  | Арахидовая . . . . .     | 0,5  |
| Каприловая . . . . .    | 1,0  | Деценовая . . . . .      | 0,4  |
| Каприновая . . . . .    | 2,6  | Тетрадеценовая . . . . . | 1,0  |
| Лауриновая . . . . .    | 2,2  | Гексадеценовая . . . . . | 5,0  |
| Миристиновая . . . . .  | 9,0  | Олеиновая . . . . .      | 32,2 |
| Пальмитиновая . . . . . | 25,8 | Линолевая . . . . .      | 4,0  |

Указанные авторы нашли в жире коровьего молока значительно больше стеариновой кислоты, чем прежние исследователи, а также, кроме олеиновой, еще четыре ненасыщенные жирные кислоты: деценовую, тетра- и гексадеценовую и линолевую.

Как известно, в жирах жирные кислоты находятся в виде глицеридов, и были попытки разделить эти глицериды для выявления их химической природы. Хотя эти попытки разделить глицериды не увенчались успехом, но исследованиями Зигфелда (Siegfeld) [21], Коульдзуэля, Гартлея и Амбергера (Coldwell, Hurtle) [22], (Amberger) [23] удалось установить, что в молочном жире отсутствуют простые глицериды, а имеются только смешанные глицериды. Поэтому приводимые Ричмондом данные о количестве находящихся в жире отдельных глицеридов не имеют никакой ценности. Действительно, он указывает, что в молочном жире имеется, например, 4,85% трибутирина, между тем он в масле совершенно отсутствует. Трибутирин легко растворим в спирте и даже в воде и горек на вкус, между тем свежий молочный жир не горек, и из него нельзя извлечь никакой составной части водой.

Амбергеру путем дробной кристаллизации удалось выделить из молочного жира глицериды: пальмитодистеарин и стеародипальмитин. Он допускает также нахождение в молочном жире бутиродолеина, бутиропальмитолеина, олеодипальмитина и небольших количеств триолеина и тристеарина. В последнее время Айзенберг также выделил из молочного жира пальмитодистеарин и стеародипальмитин, чем подтвердил данные Амбергера. Состав глицеридов, входящих в молочный жир, имеет для нас пока только теоретическое значение. Гораздо важнее нам

звать процентное содержание в жирах отдельных жирных кислот, так как по их содержанию можно отличить один жир от другого, а также фальсификацию данного жира. Но определение процентного состава жирных кислот в жире представляет, как это уже упоминалось выше, большие аналитические трудности. Поэтому вместо выделения и разделения жирных кислот, входящих в состав данного жира, в производственной практике применяются другие методы анализа, позволяющие косвенно судить о составе данного жира. Эти методы дают нам так называемые физико-химические константы жира, величина которых зависит от количественного и качественного его состава.

Не разбирая подробно методики определения физико-химических констант жира, необходимо отметить, что жирные кислоты, входящие в состав жиров, можно разделить на насыщенные и ненасыщенные, высоко- и низкомолекулярные, с низкой и высокой точкой плавления, на летучие и нелетучие с водяным паром и на растворимые и нерастворимые в воде (см. табл. 1). От количественного и качественного наличия этих кислот в жире будут зависеть как химические, так и физические свойства данного жира, и эти свойства получают свое отражение в физико-химических константах жира.

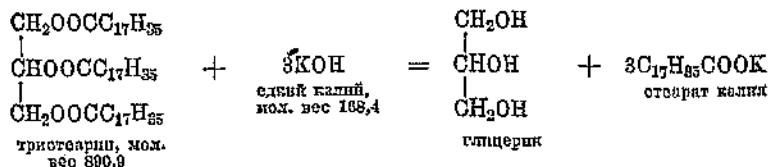
Важнейшими из них, обыкновенно применяемыми на практике, будут следующие.

*Число Рейхерт-Мейселя* выражается количеством куб. сантиметров  $n/10$  щелочи, идущей на нейтрализацию 110 *мл* профильтрованного отгона жирных кислот, полученных из 5 г жира. Это число характеризует, таким образом, количество летучих, растворимых в воде, низкомолекулярных жирных кислот, т. е. масляной, капроновой и частично каприловой.

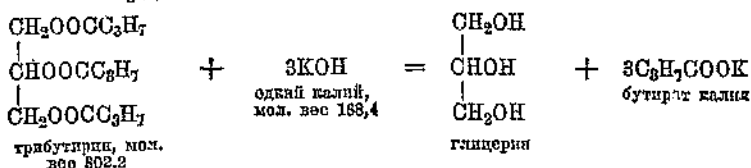
*Число Поленске* зависит от количества летучих, но нерастворимых в воде жирных кислот, а именно: каприловой, каприновой и частично лауриновой. Выражается оно также в куб. сантиметрах  $n/10$  едкой щелочи, идущей на нейтрализацию этих кислот, от глицерина из 5 г жира.

*Число Генера* показывает количество в граммах нерастворимых в воде жирных кислот, находящихся в 100 г жира.

*Число Кеттсторфера* или *число омыления*, выражается количеством миллиграммов едкого калия (KOH), требуемых для омыления 1 г жира. Для омыления одной молекулы триглицерида всегда требуются три молекулы едкой щелочи, но так как для определения числа омыления всегда берется не одна грамм молекула, но 1 г жира, то количество щелочи, идущее на омыление, будет для различных жиров различно. Оно зависит от молекулярного веса жирных кислот, входящих в состав данного жира: чем больше в состав жира входит низкомолекулярных кислот, тем больше миллиграммов щелочи нужно для омыления 1 г жира. Это ясно из следующего расчета омыления тристеарина и трибутирина:



На 1 г тристеарина требуется для омыления  $168,44:890,9 = 0,189$  г едкого калия. Для глицерида с низким молекулярным весом будем иметь:



и на 1 г  $168,4:802,2 = 0,5572$  г едкой щелочи, т. е. в три раза больше.

*Число Юенана-Пастернака* показывает нам разность между числом Кеттсторфера и Рейхерт-Мейссля.

*Число Гюбля*, или *иодное число*, выражается количеством граммов иода, которое при известных условиях анализа связывается 100 г жира. Так как иод связывается жирными кислотами по месту двойных связей, то чем больше последних, или чем больше ненасыщенных жирных кислот, тем выше иодное число.

*Точка плавления и застывания жира* зависит, с одной стороны, от наличия жидких непредельных кислот и, с другой — от тоже жидких низкомолекулярных кислот. Чем выше их содержание, тем ниже точка плавления и застывания. Необходимо отметить, что точка плавления твердых жиров всегда на несколько градусов выше точки их застывания. Такой же особенностью обладают не только жиры, но и высокомолекулярные жирные кислоты, и явление это не имеет пока достоверного объяснения.

*Число Кризмера*: жиры в абсолютном спирте нерастворимы при обыкновенной температуре и растворяются только при нагревании до определенной для каждого жира температуры. Температура в градусах С, при которой жир растворяется в равном объеме абсолютного спирта, носит название числа Кризмера.

*Удельный вес жира* определяется ареометром при температуре  $100^\circ$ .

*Число рефракции* показывает в условной шкале коэффициент преломления луча, проходящего через тонкий слой жира, находящийся между двумя стеклянными призмами. Коэффициент преломления, т. е. отношение синуса угла падения к синусу угла преломления, зависит у органических соединений от их состава. В частности, у жиров число рефракции тем больше, чем больше молекулярный вес жирных кислот и чем больше двойных связей в молекуле глицерида.



Таблица 8

| ХИМИЧЕСКОЕ СОДЕРЖАНИЕ         |                         |                       |              |              | ФИЗИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ |                 |                       |                        |                 |             |
|-------------------------------|-------------------------|-----------------------|--------------|--------------|-----------------------|-----------------|-----------------------|------------------------|-----------------|-------------|
| Наименование жира             | Число Рейх-харт-Мейсона | Число Кетостеро-ферла | Число Губина | Число Генера | Число Лозе-она        | Число Криз-хера | Температура плавления | Температура застывания | Число реф-расши | Уд. вес     |
| Молоочный жир (коровий)       | 18,0—37,0               | 220—234               | 26—46        | 85,4—91,8    | 1,3—5,0               | 53—59           | 27—34                 | 17—21                  | 41,0—46,0       | 0,926—0,944 |
| Сало говяжье                  | 0,25—0,5                | 191—200               | 32—47        | 94,7—96,1    | 0,3—1,0               | —               | 42—49                 | 35—38                  | 45,0—50,0       | 0,925—0,929 |
| Сало овечье                   | 0,1—1,2                 | 192—196               | 31—46        | 94,0—96,0    | 0,2—0,6               | —               | 44—55                 | 32—41                  | 47,5—48,7       | 0,937—0,961 |
| Сало свиное                   | 0,3—0,9                 | 193—200               | 46—64        | 95,1—96,1    | 0,3—0,6               | —               | 36—40                 | 26—32                  | 48,5—51,5       | 0,935—0,938 |
| Сало лошадиное                | 0,4—2,0                 | 193—200               | 75—94        | 94,0—96,0    | —                     | —               | 20—42                 | 20—36                  | 51,5—55,2       | 0,916—0,946 |
| Маргарин                      | 1,1                     | 195—200               | 46—77        | 94,0—96,0    | 0,3—1,0               | 77—78           | 32—35                 | 20—22                  | 48,6—50,4       | 0,922—0,972 |
| Рыбий жир                     | 0,4—0,7                 | 171—193               | 135—182      | 95,3—96,5    | —                     | —               | жидкое                | 0 до —10               | 71              | —           |
| Масло льняное                 | 0                       | 185—195               | 171—191      | 94—96        | 1,8                   | —               | —16 до —20            | —15 до —30             | 68—79           | 0,931—0,936 |
| Масло подсол-нечное           | 0,5—0,8                 | 188—194               | 119—134      | 95           | 1,4                   | —               | жидкое                | —12 до —17             | 58—65           | 0,921—0,926 |
| Масло хлоп-ковое              | 0,2—1,0                 | 191—198               | 102—111      | 96,5—97,9    | 1,4                   | —               | "                     | —6 до —1               | 58—61           | 0,905—0,930 |
| Масло коко-совое              | 6,5—8,5                 | 250—258               | 7—10         | 82,4—92,2    | 16—18                 | 31              | 24—27                 | 14,0—25,5              | 93,5—95,5       | 0,925—0,938 |
| Масло пальмо-вое (Palm-keröl) | 4,8—6,8                 | 239—257               | 12,4—17,5    | 90—94        | —                     | —               | 25—30                 | 18,8—23,8              | 86,5            | 0,952—0,955 |
| Масло соя                     | 0,4—0,7                 | 190—195               | 124—137      | 94—96        | 0,8—1,1               | —               | —7 до —8              | —3 до —18              | 61—67           | 0,922—0,934 |

Как видно, все эти константы жира связаны с химическим его составом и могут частично заменить подробный анализ жирных кислот, входящих в состав данного жира. Массовые анализы показали, что физико-химические константы колеблются для каждого жира в сравнительно узких пределах и с их помощью возможно не только идентифицировать данный жир, но и определять фальсификацию одного жира другими.

Выше приводятся данные (табл. 8) физико-химических констант различных жиров с указанием, где это известно, пределов колебаний. Как видно из этой таблицы, физико-химические константы для различных жиров неодинаковы, и по ним можно отличать жиры и их идентифицировать.

Жир коровьего молока отличается от всех других жиров как животного, так и растительного происхождения высоким числом Рейхерт-Мейссля и числом омыления. Числа эти характеризуют большое содержание, по сравнению с другими жирами, низкомолекулярных кислот. Пальмоядерное и кокосовое масла, которыми за границей часто фальсифицируют коровье масло, имеют тоже высокое число Кеттсторфера, но число Рейхерт-Мейссля у них значительно ниже. Для молочного жира очень характерно число Юкена-Пастернака, т. е. разница между числами омыления и Рейхерт-Мейссля; оно равно для молочного жира 200 и колеблется в пределах 198—202. Для остальных же жиров оно или ниже или выше. Число рефракции из всех жиров, за исключением кокосового и пальмового, самое низкое у молочного жира. То же касается числа Гюбля (за исключением пальмового и кокосового масел).

Средние величины физико-химических констант молочного жира различных животных приведены в табл. 9.

Таблица 9

| Жир молока         | Число Рейхерт-Мейссля | Число Поленске | Число Гюбля | Число Кеттсторфера | Температура плавления | Температура затвердевания | Число рефракции |
|--------------------|-----------------------|----------------|-------------|--------------------|-----------------------|---------------------------|-----------------|
| Коровы . . . . .   | 27,5                  | 2,5            | 36,0        | 227,5              | 32,0                  | 22                        | 43              |
| Козы . . . . .     | 24,0                  | 5,5            | 26,0        | 237,0              | 30,5                  | 21                        | —               |
| Овцы . . . . .     | 27,0                  | 5,5            | 32,0        | 232,0              | 29,0                  | 12                        | 44,4            |
| Вуйволицы . . . .  | 33,0                  | 2,5            | 32,0        | 230,0              | 38,0                  | 29                        | 44,2            |
| Верблюдицы . . . . | —                     | —              | 55,0        | 208,0              | —                     | —                         | —               |
| Кобылицы . . . . . | 7,0                   | 6,1            | 61,0        | 227,8              | 8—9                   | 5—6                       | 50              |
| Свиньи . . . . .   | 7,7                   | —              | 68,0        | 194,0              | 28,0                  | 12,0                      | —               |

Между константами молочного жира коровы существует некоторая корреляционная зависимость. Так, например, чем выше число омыления, тем выше число Рейхерт-Мейссля. Такая же за-

зависимость имеется между числами Гюбля и рефракции. Обратная зависимость существует между числом Рейхерт-Мейссля и точкой плавления молочного жира: чем выше число Рейхерт-Мейссля, тем ниже точка плавления. Такая же зависимость должна существовать между числом Гюбля и температурой плавления жира. Вообще все физико-химические константы жира, являясь отражением химического состава, должны быть корреляционно связаны между собой.

Из данных табл. 8 видно, что физико-химические константы молочного жира не являются строго постоянными, а меняются под влиянием различных факторов.

Но раз меняются физико-химические свойства жира, то, несомненно, это связано с изменением химического состава самого жира. Жир молока — это та его составная часть, которая больше всех других подвержена как качественным, так и количественным изменениям. Соли и сахар в молоке здорового животного могут в незначительных пределах изменяться количественно, но качественно они не падают; что касается белков молока, то мы можем пока говорить о количественном изменении, так как, не зная строения белка, мы пока бессильны учитывать незначительные иногда изменения в его молекуле. Что же касается жира, то мы настолько хорошо знаем его структуру, что можем легко уловить даже незначительные изменения в его составе. Факторами, влияющими на качество молочного жира, являются: вид корма и условия содержания скота, лактационный период, физиологические функции животного, состояние здоровья, порода, индивидуальная особенность животного и т. д. Наибольшим колебаниям подвергается содержание в жире летучих, растворимых в воде жирных кислот, а также ненасыщенных.

В связи с изменением содержания в молочном жире этих двух групп жирных кислот будут изменяться связанные с этими кислотами константы, а именно: числа Рейхерт-Мейссля, рефракции, Гюбля и точка плавления жира. Наблюдения над изменением числа Рейхерт-Мейссля показали, что имеется известная закономерность этих изменений, которая зависит как от корма, так и от лактационного периода. Зеленые корма, повидному, незначительно повышают содержание в жире летучих жирных кислот, а тем самым и число Рейхерт-Мейссля. Понижение числа Рейхерт-Мейссля наблюдается в начале и конце лактационного периода уже независимо от корма. Наблюдения опытных станций над изменением физико-химических констант молочного жира русского экспортного масла в дореволюционный период отметили резкие колебания этих величин.

В то время за границей, где скот содержался в лучших условиях, и отели в данном стаде растягивались на более длительный период, не наблюдалось таких резких колебаний в константах молочного жира, и заграничный рынок выработал пре-

дельные нормы колебания констант для экспортного масла, выше и ниже которых масло считалось фальсифицированным. Одно время русское экспортное масло (сибирское) с очень низким числом Рейхерт-Мейссля считалось тоже фальсифицированным, пока опытными станциями не было установлено, что масло вполне натурально, но ввиду особенностей содержания скота имеет сравнительно небольшое содержание летучих жирных кислот. В общем русское масло имело число Рейхерт-Мейссля ниже, например, германского: в среднем числа Рейхерт-Мейссля были: для Северного края—26,65, для Сибири—26,64, Уральской обл.—25,90, тогда как для Германии 28,18. В отдельных районах Сибири число Рейхерт-Мейссля падало осенью даже ниже 20. Но все эти статистические данные требуют коренного пересмотра в связи с резким изменением условий содержания и кормления скота при новых формах социалистического животноводства. Из этих соображений здесь не приводятся статистические данные контрольных лабораторий довоенного времени, имеющие в настоящее время больше историческое, нежели практическое значение.

Гораздо ценнее для нас в настоящее время опытные данные относительно влияния различных факторов и в частности кормления и содержания скота на качество молочного жира. Из русских работ первое место занимает опыт, проведенный Г. С. Иниховым [24] в Вологодском молочнохозяйственном институте. Им было изучено влияние некоторых кормов на состав молочного жира. Результаты проведенного опыта сведены в табл. 10 для двух групп животных:

Таблица 10

| Задаваемый корм                            | Число Рейхерт-Мейссля | Число Ретгетор-ффа | Число рефракции | Число Гюббин |
|--------------------------------------------|-----------------------|--------------------|-----------------|--------------|
| <b>I группа животных</b>                   |                       |                    |                 |              |
| Пастбище 10/VII—19/VII . . . . .           | 25,65                 | 226,20             | 44,52           | 41,71        |
| Пшеничные отруби 10/VIII—18/VIII . . . . . | 29,84                 | 239,41             | 41,20           | 29,33        |
| Льняные жмыхи 1/IX—8/IX . . . . .          | 23,61                 | 220,23             | 46,60           | 49,97        |
| Пастбище 23/IX—2/X . . . . .               | 25,65                 | 223,62             | 44,05           | 42,19        |
| Подсолнечные жмыхи 25/X—2/XI . . . . .     | 19,32                 | 213,96             | 48,19           | 54,96        |
| <b>II группа животных</b>                  |                       |                    |                 |              |
| Пастбище 10/VII—19/VII . . . . .           | 30,52                 | 230,34             | 43,19           | 38,64        |
| Льняные жмыхи 10/VIII—18/VIII . . . . .    | 21,92                 | 220,27             | 47,10           | 50,83        |
| Пшеничные отруби 31/VIII—8/IX . . . . .    | 30,31                 | 231,23             | 41,17           | 30,07        |
| Пастбище 23/IX—2/X . . . . .               | 24,02                 | 226,21             | 44,05           | 40,18        |
| Турнепс 21/X—29/X . . . . .                | 27,43                 | 232,95             | 40,60           | 28,08        |

Данные этой таблицы наглядно показывают, насколько большее влияние имеет корм на состав молочного жира. Жмыхи, богатые как белком, так и жиром, состоящим из глицеридов ненасыщенных жирных кислот, значительно повышают в молочном жире

число Гюбля и снижают число Рейхерт-Мейссля. Соответственно меняются корреляционно с ними связанные числа Кеттсторфера и рефракции. Богатые углеводами корма, наоборот, дают жир с небольшим содержанием олеиновой кислоты и относительно большим количеством летучих жирных кислот (число Рейхерт-Мейссля). При длительном скармливании молочным животным больших количеств какого-либо определенного корма молочный жир может настолько сильно изменить свой состав, что он теряет присущие ему свойства. Например, в опытах американских ученых (Eckles-Palmer) [25], (Smith, Wells, Eving) [26] при кормлении молочных коров отбросами хлопчатника константы молочного жира приобрели следующие значения (табл. 11).

Таблица 11

|                                          | Число Рейхерт-Мейссля   | Число Гюбля       | Температура плавления |
|------------------------------------------|-------------------------|-------------------|-----------------------|
| Контрольная группа . . . . .             | 24,96<br>26,90<br>26,90 | 35,5<br>30,9<br>— | 33,10<br>33,30<br>—   |
| Кормление хлопчатниковой мукой . . . . . | 12,12<br>17,19<br>21,23 | 42,3<br>35,0<br>— | 41,40<br>40,15<br>—   |

Интересно отметить, что влияние корма на качество молочного жира сказывается сравнительно очень быстро, иногда уже через 1—2 дня. Как общее правило, надо признать, что свойства молочного жира в значительной степени зависят от корма: если корм содержит большие количества жира, то молочный жир приближается по своим свойствам к жиру корма; если же корм, наоборот, беден жиром, но богат углеводами и белками, то жир молока приближается по своему качеству к жиру тела данного животного. Составные части жира корма могут непосредственно переходить в жир молока, как это доказано опытами Каспари и Винтерница (Caspari, Winternitz) [27], которые обнаружили в молоке подирированный жир при кормлении коров подирированным свиным жиром. Гогитидзе (Gogitidze) [28] удалось открыть в молочном жире присутствие линолевой кислоты (которая, как известно, в нормальном жире молока отсутствует) при скармливании коровам больших количеств льняного масла, богатого этой кислотой.

Влияние корма на качество молочного жира имеет для молочной промышленности большое значение. При однообразном корме, при длительном и обильном кормлении коров одним и тем же кормом, содержащим большое количество растительного жира или, наоборот, не содержащим его в достаточном количестве, получается масло, качественно неудовлетворительное.

Влияние некоторых кормов при избыточной даче их на содержание непредельных жирных кислот в молочном жире и консистенцию масла видно из табл. 12:

Таблица 12

| Вид корма                           | Под-<br>ное<br>число | Консис-<br>тенция           | Вид корма                     | Под-<br>ное<br>число | Консистенция         |
|-------------------------------------|----------------------|-----------------------------|-------------------------------|----------------------|----------------------|
| Подсолнечный<br>жмых . . . . .      | 39,8                 | Очень мягкая<br>и мажущаяся | Кукуруза . . . . .            | 29,0                 | Мягкая               |
| Сухая дробина . . . . .             | 34,6                 | Очень мажу-<br>щаяся        | Пшеничные<br>отруби . . . . . | 26,0                 | Нормальная           |
| Льняной жмых . . . . .              | 34,8                 | То же                       | Кокосовый<br>жмых . . . . .   | 26,1                 | Крошливая            |
| Соевый жмых . . . . .               | 31,9                 | Нормальная                  | Пальмовый<br>жмых . . . . .   | 26,0                 | То же                |
| Жмых земля-<br>ного ореха . . . . . | 30,8                 | То же                       | Соевый шрот . . . . .         | 24,4                 | Очень крош-<br>лявая |
| Рапсовый жмых . . . . .             | 29,8                 | То же                       | Бобовые . . . . .             | 23,8                 | То же                |

Из этого ясно, что правильно составленный кормовой рацион для молочных коров является основным условием получения молочного жира хорошего качества. Это особенно важно при кормлении концентрированными кормами. Шведский ученый Хансон (Hansson) разделил все сильные корма на три группы, А, В и С, по их влиянию на качество молочного жира. К группе А он причисляет корма, при скармливании которых получается жир хорошего качества. Эта группа включает: земляной орех, хлопчатник, сою, смешанные злаки, пшеницу, отруби, кукурузу. Группа В концентрированных кормов, а именно: подсолнечный, рапсовый, льняной, конопляный и другие жмыхи, могут давать жир мягкий, мажущийся, с низкой точкой плавления, но эти корма одновременно улучшают качество масла, неудовлетворительное при кормлении молочных коров кормами группы С. Эта последняя группа кормов, а именно: кокосовые и пальмовые жмыхи, горох, соевая мука, бедная жиром льняная мука могут давать твердый, крошливый молочный жир (масло) с высокой точкой плавления. Но не только сильные концентрированные корма отзываются на качество молочного жира. Грубые и сочные кормовые средства тоже могут сказаться на качестве молочного жира. Солома дает твердый жир, листья свеклы тоже. Молочный жир может приобретать даже вкус и запах жира корма, как это, например, имеет место при кормлении коров рыбьей мукой, когда жир приобретает рыбий привкус. Из всего сказанного выше ясно видно, что состав молочного жира не является постоянным и в значительной мере зависит от корма; хорошая луговая трава, сено и правильно составленный рацион сильных кормов обеспечивают жир хорошего качества. Лактационный период тоже не остается без влияния на качество молочного жира.

Жир молозива имеет, по исследованиям Пизци (Pizzi) [82], очень низкое число Рейхерт-Мейссля, т. е. содержит немного ле-

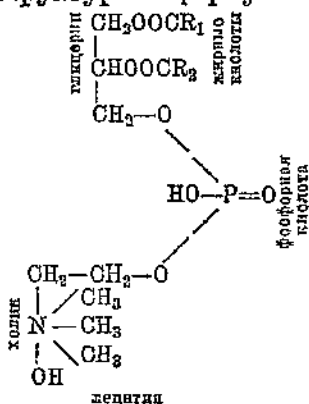
тухих растворимых в воде жирных кислот. Число Рейхерт-Мейс-ля жира молозива снижается до 14—15,6° с тем, чтобы достичь нормы к моменту перехода молозива в молоко, т. е. на 4—6-й день после отела. Под конец лактационного периода состав молочного жира тоже меняется.

Первоначально предполагали, что мелкие жировые шарики имеют другой состав, нежели более крупные. Некоторые авторы нашли, что в молоке одного и того же удоя жир мелких шариков беднее летучими жирными кислотами и богаче олеиновой. К подобным же результатам пришел Шродт (Schrodt) [30], тогда как Клюземанн (Klusemann) [31] нашел жир мелких шариков беднее и летучими и олеиновой кислотами. Дальнейшие исследования в этом направлении, проведенные Гутцейтом (Gutzeit) [32], Зиделем (Siedel) [33], Инпховым и др., показали, что жир одного и того же удоя имеет один и тот же состав независимо от того, находится ли он в мелких или крупных шариках. Другое дело, изменение состава жира к концу лактационного периода; к этому времени диаметр жировых шариков понижается, и изменяется состав жира, но это связано не с размерами шариков, а с изменением физиологических функций животного организма и молочной железы.

При голодании животного или болезненном его состоянии состав молочного жира тоже изменяется — обычно в сторону понижения содержания летучих жирных кислот.

**Линоиды.** Кроме нейтрального жира в молоке находятся хотя и в незначительных количествах жироподобные вещества, так называемые линоиды. С технологической точки зрения они имеют важное значение в процессе маслообразования; физиологически они играют в молоке как в пищевом продукте громадную роль. В молоке обнаружены как *фосфатиды*, так и *стериды*.

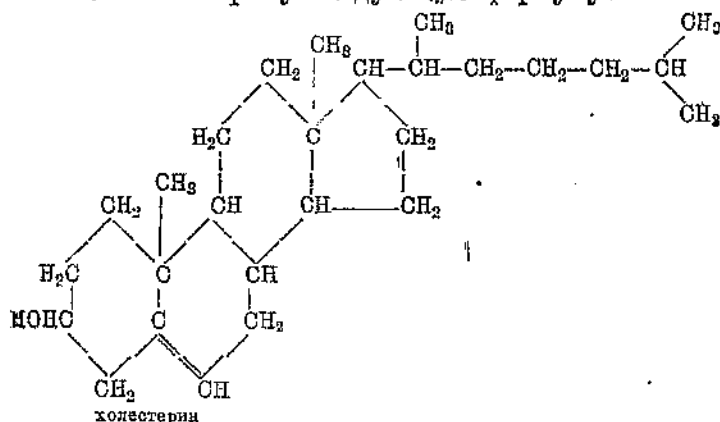
Из *фосфатидов* в молоке обнаружен в сравнительно больших количествах лецитин, представляющий собой эфир глицерина, фосфорной кислоты, жирных кислот и азотсодержащего вещества холина. Структурная формула лецитина следующая:



Из жирных кислот, входящих в состав лецитина, по крайней мере одна молекула принадлежит ненасыщенной олеиновой кислоте. Лецитин играет в животном организме громадную физиологическую роль; он принимает участие в окислительно-восстановительных процессах и в образовании молока в молочной железе; его довольно много в мозгу и в нервной ткани, он является хорошим проводником электричества. Лецитин сильно понижает поверхностное натяжение на границе двух фаз, т. е. является поверхностно активным веществом. Вследствие этого он концентрируется на поверхности клеток и принимает там участие в регулировании явлений диализа и осмоса. Лецитин — гидрофильный коллоид и способствует проникновению веществ внутрь клетки.

Кроме того лецитин является прекрасным дезинфицирующим средством: по исследованиям Бассенга (Bassenge) 1%-ная эмульсия лецитина убивает тифозные бактерии моментально, а 0,1%-ная — в течение 30—60 мин. Лецитин молока, вероятно является одной из причин бактерицидных свойств последнего и служит, главным образом, для образования нервной ткани растущего потомства.

Вторая группа липоидов, а именно *стериды*, представлена в молоке холестерином, вернее, его эфиром — холестерином. Холестерин является одноатомным ароматическим спиртом с формулой  $C_{27}H_{48}O$ . Его структурная формула была установлена Виландом (Wieland) [34] и Виндаусом (Windaus) [35], которые приписывают холестерину следующую формулу:



Спирт-холестерин представляет собой гидрофильный коллоид, тогда как его эфир (обыкновенно с олеиновой кислотой) является гидрофобным коллоидом.

Холестерин играет, подобно лецитину, громадную физиологическую роль в животном организме. Он во всех отношениях является антагонистом лецитина и совместно с последним принимает участие в регуляции целого ряда биохимических процессов. Он тоже является поверхностно активным веществом,



вследствие чего концентрируется на поверхности клеток и, в противовес лецитину, как гидрофобный коллоид препятствует проникновению воднорастворимых веществ через оболочку клетки.

Холестерин не проводит электрического тока и является прекрасным изолятором.

Близко к холестерину стоит второй стерин, его постоянный спутник, а именно эргостерин.

Из молока он изолирован пока не был, но косвенно о его наличии можно судить по следующим соображениям. Эргостерин после освещения ультрафиолетовыми лучами делается антирахитическим витамином D. А так как молоко после его облучения приобретает прекрасные антирахитические свойства, то, несомненно, в нем должен находиться эргостерин.

### 3. ПРОТИДЫ (БЕЛКОВЫЕ ВЕЩЕСТВА) МОЛОКА

Протиды, или белковые вещества, представляют собой сложные соединения, в состав которых входят: C—50—55%, H—6,5—7,5%; O—19—24%; N—15—18%; S—0,3—2,4%; P—0—4%.

Последние два элемента находятся не во всех белках.

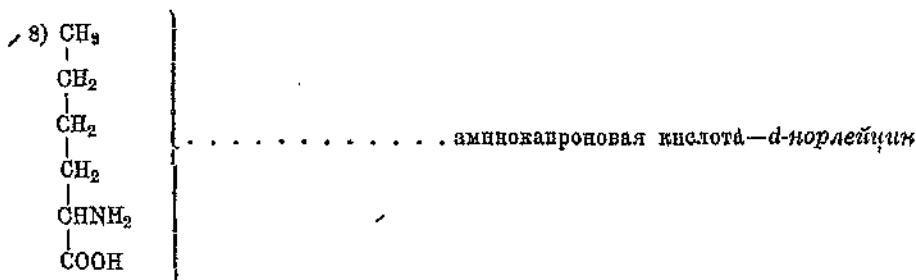
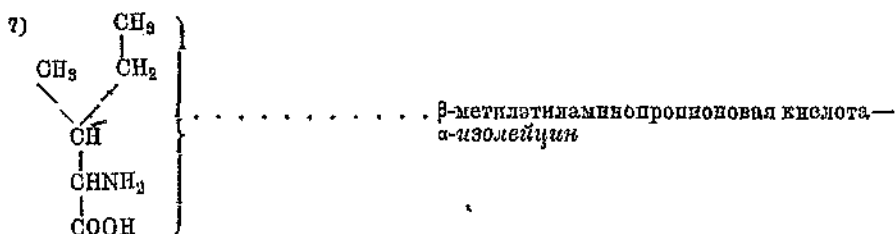
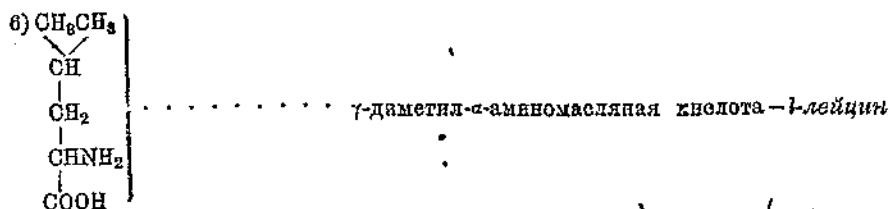
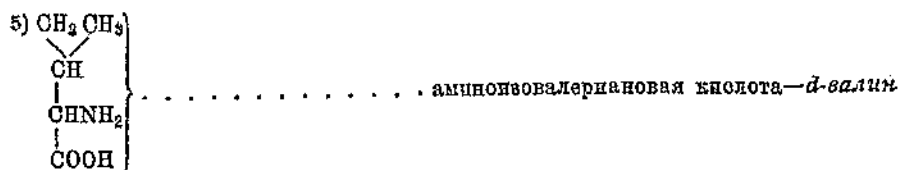
До сих пор нам неизвестна структура белковой молекулы, хотя мы знаем те основные кирпичи, из которых она построена. Со времени работ Э. Фишера (E. Fischer) мы знаем — до известных пределов — как и из чего построена молекула белков.

Основными веществами, из которых построена молекула любого белка, являются аминокислоты, которых до настоящего времени выделено из различных белков около 30.

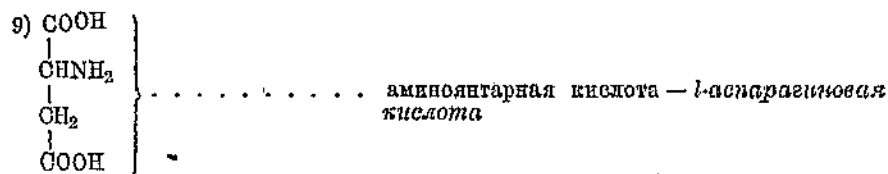
Все аминокислоты можно разделить на две группы: ациклического и циклического ряда. К ациклическому ряду, в зависимости от количества карбоксильных и аминных групп, принадлежат следующие четыре группы:

#### 1. Моноаминомонокарбоновые кислоты:

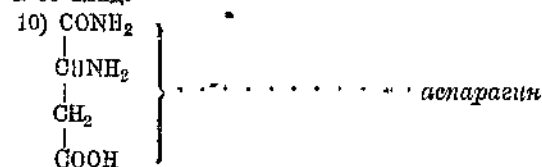
- 1)  $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{NH}_2 \\ | \\ \text{COOH} \end{array} \} \dots\dots\dots \text{аминоуксусная кислота} — \text{гликокол}$
- 2)  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CHNH}_2 \\ | \\ \text{COOH} \end{array} \} \dots\dots\dots \text{аминопропионовая кислота} — \text{d-аланин}$
- 3)  $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ | \\ \text{CHNH}_2 \\ | \\ \text{COOH} \end{array} \} \dots\dots\dots \text{аминоксипропионовая кислота} — \text{l-серин}$
- 4)  $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{SH} \\ | \\ \text{CHNH}_2 \\ | \\ \text{COOH} \end{array} \} \dots\dots\dots \text{аминотпропионовая кислота} — \text{цистеин}$

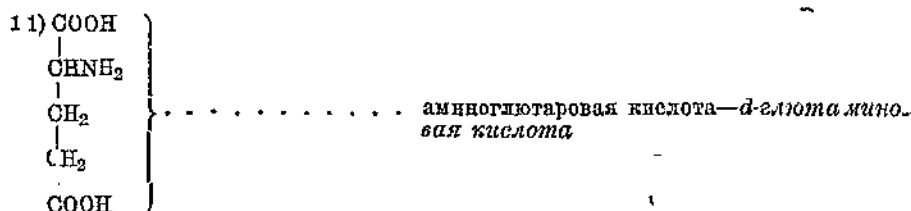


## II. Моноаминодикарбоновые кислоты.

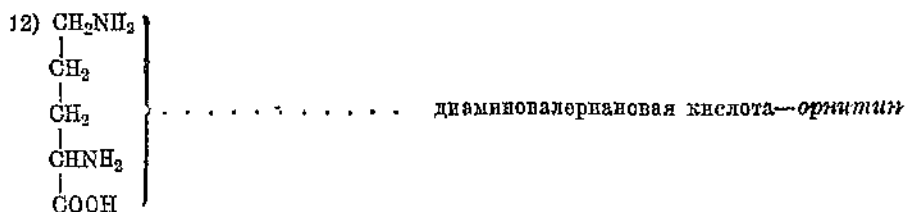


и ее амид:

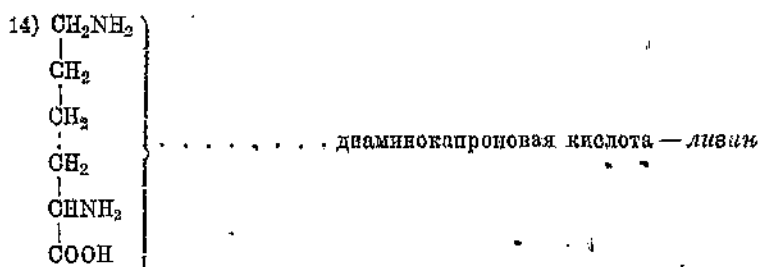
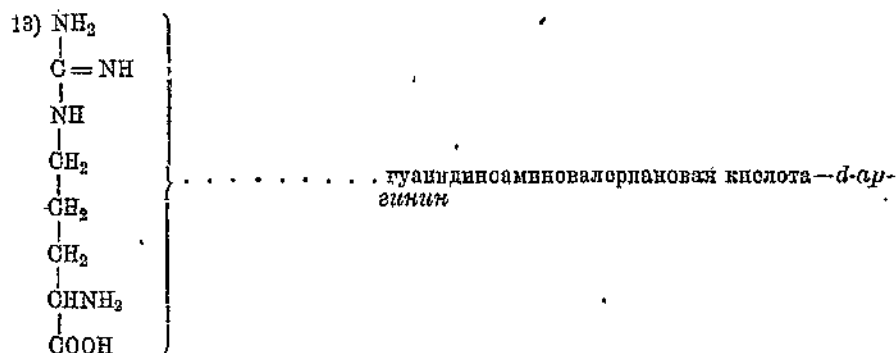




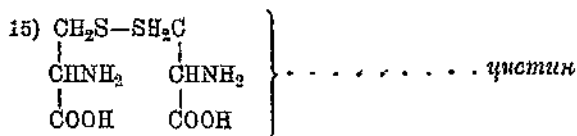
III. Диаминомонокарбоновые кислоты:



и ее производное:

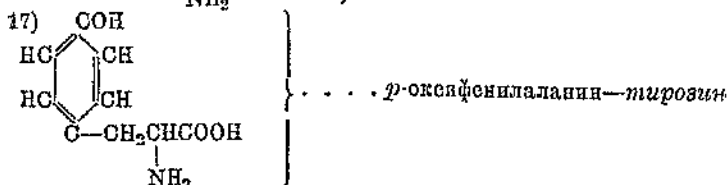
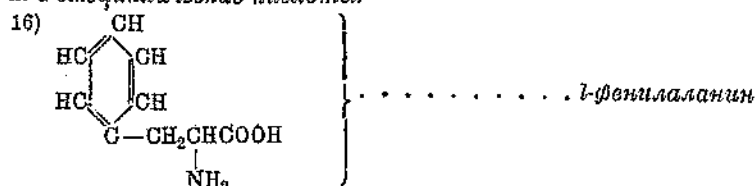


IV. Диаминодикарбоновые кислоты:

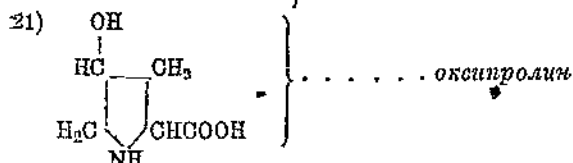
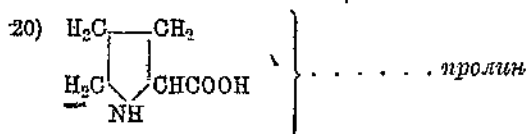
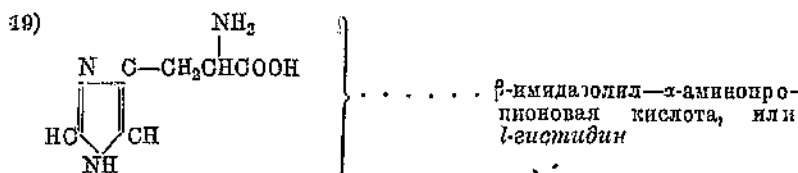
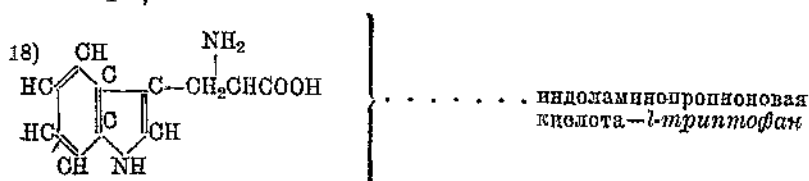


Циклический ряд аминокислот делится на две группы:

*I. Гомоциклические кислоты:*



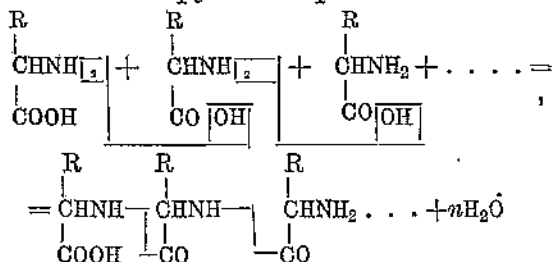
*II. Гетероциклические кислоты:*



Аминокислоты являются амфотерными веществами, т. е. могут реагировать как с кислотами своей основной группой —  $\text{NH}_2$ , так и со щелочами — карбоксильной группой —  $\text{COOH}$ . Аминокислоты в зависимости от наличия аминных и карбоксильных групп обладают кислой, щелочной или нейтральной реакцией. Так, моноаминомонокислоты и диаминодикарбоновые кислоты нейтральны, моноаминодикарбоновые кислоты, а диаминомонокислоты щелочны. От наличия тех или других амино-

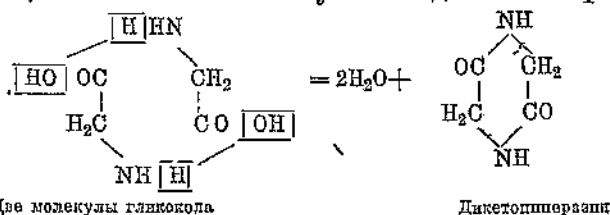
кислот в белке и от способа связи их между собою зависит реакция белка, который в свою очередь тоже является амфотерным веществом. Из всех аминокислот только цистеин и цистин содержат серу, и эти кислоты являются источником образования сероводорода при разложении белков.

При искусственном гидролизе белков щелочами, кислотами или ферментами получают перечисленные выше аминокислоты. Э. Фишеру, а потом Э. Абдергальдену удалось искусственно из аминокислот получить вещества, в некоторых своих свойствах напоминающие белки. Эти вещества были названы Фишером полипептидами. Таким путем удалось установить, из чего состоят белки и как соединяются аминокислоты в молекуле белка. В настоящее время известно, что молекулы аминокислот соединяются друг с другом таким образом, что карбоксильная группа одной аминокислоты соединяется с аминогруппой другой аминокислоты, причем выделяется молекула воды. При этом остаются свободными аминогруппа первой аминокислоты и карбоксильная группа второй:

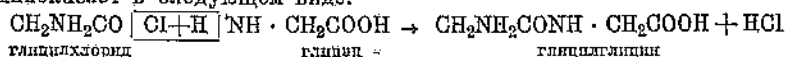


Такой способ соединения аминокислот носит название полипептидной или просто пептидной связи<sup>1</sup>.

Э. Абдергальдену удалось доказать, что в молекуле белка имеется еще второй тип связей аминокислот между собою, а именно кольцевая, при которой обе группы карбоксильные и обе группы аминные двух молекул аминокислот соединяются между собою (с выделением двух молекул воды), образуя замкнутое кольцо. Из гликокола получается diketопиперазин:

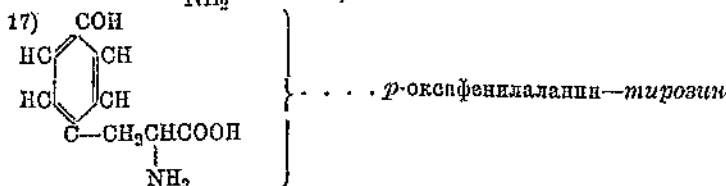
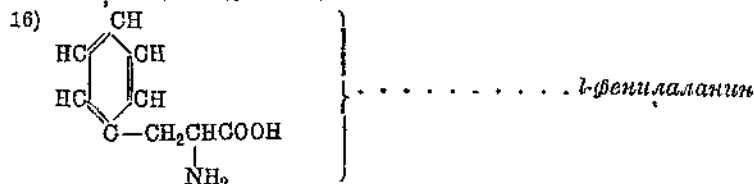


<sup>1</sup> Схема образования полипептидов дана в упрощенном виде. В действительности синтез полипептидов Фишером воспроизведен через хлор-ангидриды аминокислот в следующем виде:

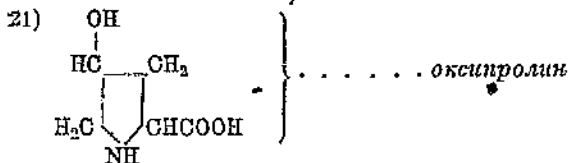
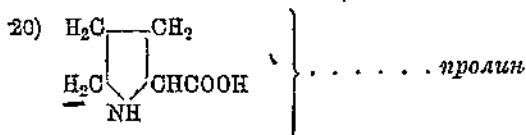
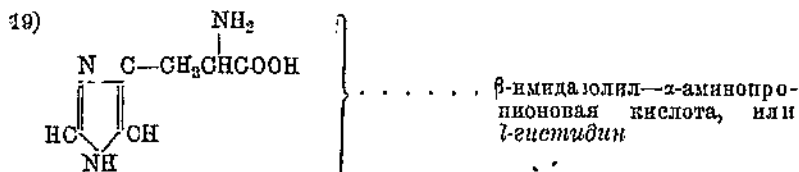
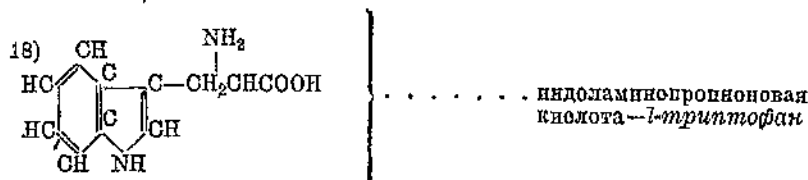


Циклический ряд аминокислот делится на две группы:

*I. Гомоциклические кислоты:*



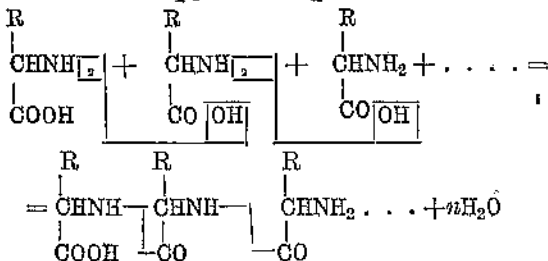
*II. Гетероциклические кислоты:*



Аминокислоты являются амфотерными веществами, т. е. могут реагировать как с кислотами своей основной группой —  $\text{NH}_2$ , так и со щелочами — карбоксильной группой —  $\text{COOH}$ . Аминокислоты в зависимости от наличия аминных и карбоксильных групп обладают кислой, щелочной или нейтральной реакцией. Так, моноаминомонокарбоновые и диаминодикарбоновые кислоты нейтральны, моноаминодикарбоновые кислоты, а диаминомонокарбоновые щелочны. От наличия тех или других амино-

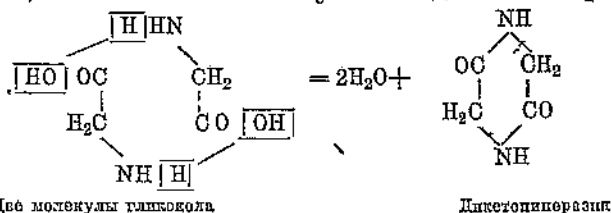
кислот в белке и от способа связи их между собою зависит реакция белка, который в свою очередь тоже является амфотерным веществом. Из всех аминокислот только цистеин и цистин содержат серу, и эти кислоты являются источником образования сероводорода при разложении белков.

При искусственном гидролизе белков щелочами, кислотами или ферментами получают перечисленные выше аминокислоты. Э. Фишеру, а потом Э. Абдергальдену удалось искусственно из аминокислот получить вещества, в некоторых своих свойствах напоминающие белки. Эти вещества были названы Фишером полипептидами. Таким путем удалось установить, из чего состоят белки и как соединяются аминокислоты в молекуле белка. В настоящее время известно, что молекулы аминокислот соединяются друг с другом таким образом, что карбоксильная группа одной аминокислоты соединяется с аминогруппой другой аминокислоты, причем выделяется молекула воды. При этом остаются свободными аминогруппа первой аминокислоты и карбоксильная группа второй:

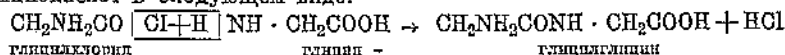


Такой способ соединения аминокислот носит название полипептидной или просто пептидной связи<sup>1</sup>.

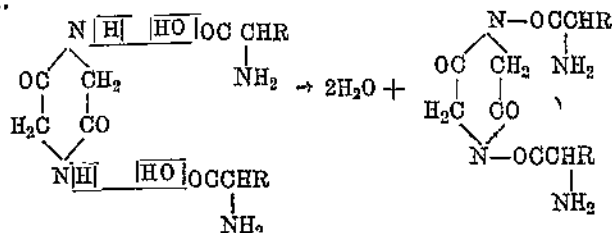
Э. Абдергальдену удалось доказать, что в молекуле белка имеется еще второй тип связей аминокислот между собою, а именно кольцевая, при которой обе группы карбоксильные и обе группы аминные двух молекул аминокислот соединяются между собою (с выделением двух молекул воды), образуя замкнутое кольцо. Из гликокола получается diketопиперазин:



<sup>1</sup> Схема образования полипептидов дана в упрощенном виде. В действительности синтез полипептидов Фишером воспроизведен через хлор-ангидриды аминокислот в следующем виде:



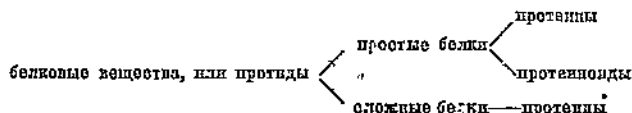
Остающиеся при азоте атомы водорода могут еще реагировать с карбоксильными группами аминокислот, образуя пептидные связи:



В природе существует громадное количество белков, отличающихся друг от друга химическими и физическими свойствами. Разница эта основана на том, что в состав различных белков входят аминокислоты в различном количественном и качественном сочетании. Белки отличаются друг от друга также способами связей аминокислот и чередованием последних. Но так как мы до сих пор не знаем структуры молекулы белка, то пока не представляется возможным классифицировать белки по их структуре, как это сделано для других органических соединений, например, углеводов.

В настоящее время классификация белков основана на совокупности свойств физических и химических и отчасти на химическом составе и происхождении. Ясно, что такая классификация условна и мало удовлетворительна, но за неимением другой приходится ею пользоваться.

Все протиды можно разделить на две основные группы: 1) простые белки и 2) сложные белки. В свою очередь простые белки подразделяются на две подгруппы — протеины и протейноиды. Схема классификации представляется в следующем виде:



К каждой группе принадлежит целый ряд белков, различных как по свойствам, так и по происхождению.

Протеины, или истинные белки, встречаются в природе как таковые; к ним принадлежат:

Альбумины различного происхождения: — яичный, сывороточный, молочный и т. п.

Глобулины — тоже различного происхождения.



*Глутелины* — встречаются только в растительном мире, например в зернах злаков и т. п.

*Проламины* — то же.

*Глюкопротеины*. В состав этих белков входят углеводы, отделить которые от молекулы белка нельзя, не разрушая предварительно молекулы самого белка; этим они отличаются от глюконипротеидов (сложных белков), разложение которых на отдельные компоненты не затрагивает молекулы самого белка.

*Гистоны и протамины* — встречаются только в животных организмах и входят обыкновенно в состав сложных белков — протеидов.

*Фосфоро-протеины* — белки, в состав которых входит фосфорная кислота.

*Протеиноиды* — тоже простые белки, но выделенные в отдельную группу ввиду того, что в состав их входят почти исключительно моноаминокислоты, и потому, что они играют в животном организме только механическую роль. Из них состоит, например, соединительная ткань, эластическая ткань, кожа, волос, рог и т. д.

*Протеиды* — сложные белки, состоящие из молекулы простого белка, соединенной с молекулой какого-нибудь другого вещества. Наиболее важными представителями этой группы белковых тел являются: 1) красящее вещество крови — гемоглобин, в состав которого входит гистон-глобин и красящее вещество — гемохромоген, 2) нуклеопротеиды — построенные из гистонов или протаминов и нуклеиновой кислоты. Нуклеопротеиды входят в состав ядер животных и растительных клеток.

Перечисленные здесь различные виды белковых тел отличаются друг от друга по своим физическим и химическим свойствам в зависимости от их химического состава. Но, несмотря на эти различия, белковые вещества отличаются вообще характерными для них свойствами, общее знакомство с которыми необходимо для изучения свойств белков молока.

В первую очередь все белки как высокомолекулярные вещества являются коллоидами, и многие их физические свойства зависят, с одной стороны, от их химического состава, а с другой — также от степени их дисперсности, как коллоидных систем. Как коллоидальные вещества, белки могут давать как золи, так и гели — в зависимости от условий, в которых они находятся, и факторов, влияющих на них. В чистой воде растворимы только немногие белки; другие дают растворы только в присутствии тех или других электролитов; наконец есть и такие белки, которые не растворяются без некоторого разрушения их молекулы. Получение белков в чистом виде представляет большие трудности, и мы до сих пор не можем с уверенностью сказать, что выделенные нами тем или другим способом белки представляют собою химически чистые вещества. Некоторые белки удалось получить в кристаллическом виде, но обычно-

венно они представляют собой аморфные вещества. Белки, находящиеся в растворе, можно перевести в состояние геля одним из следующих способов.

1. Если белки растворяются только в присутствии электролитов, то удаляя последние диализом, можно белки перевести из золя в гель.

2. Коагуляция спиртом, прибавляемым к гидрозолью белка, основана на замене одного растворителя другим.

3. Высаливание хорошо растворимыми солями легких металлов, прибавляемыми к золю белка. Обычно применяются соли  $MgSO_4$ ,  $(NH_4)_2SO_4$ ,  $Li_2SO_4$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $NaCl$ . Этот метод часто применяется для разделения смеси белков, так как различные белки осаждаются нейтральными солями при различной концентрации.

4. Осаждение солями тяжелых металлов. При этом образуются соли протеина и тяжелых металлов, частично же наступает адсорбция прибавленной соли. Интересно отметить, что прибавление излишка соли ведет вновь к растворению осадка, что связано как раз с адсорбцией ионов прибавляемой соли и приобретением электрического заряда молекулой белка.

5. Осаждение нагреванием, причем не все белки свертываются под действием высокой температуры.

6. Свертывание некоторыми реактивами, как-то: фосфорновольфрамовой кислотой, пикриновой, метафосфорной, трихлоруксусной и др.

7. Коагуляция минеральными и органическими кислотами и щелочами, причем, с одной стороны, происходит образование солей белка, и, с другой, белок теряет свои электрические заряды в изоэлектрической точке, в которой он как раз наименее растворим.

Необходимо отметить, что только первые три способа коагуляции не изменяют молекулы белка, переводя его только из одного физического состояния в другое. Все же остальные способы приводят к изменению молекулы белка в той или иной степени — белок, как говорят, денатурируется.

Процесс коагуляции белков может быть обратимым или необратимым. Гели, получаемые при денатурировании белков, обычно обратно не удается перевести в золи, и процесс этот необратим.

Белки дают ряд характерных для них цветных реакций. Перечисленные выше группы белков отличаются друг от друга рядом физических свойств. Наиболее важные из них следующие.

1. Альбумины растворяются в чистой воде, свертываются при нагревании, в молекуле их отсутствует гликокол; альбумины — нейтральные белки — высаливаются только при полном насыщении раствора сернокислым аммонием.

2. Глобулины в чистой воде нерастворимы, но растворяются в слабых растворах нейтральных солей; в слабо подкисленных растворах свертываются при нагревании; высаливаются сернокислым аммонием при полунасыщении, т. е. когда к раствору

белка прибавлена половина  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , необходимого для полного насыщения; молекула глобулинов содержит гликокол; глобулины имеют кислотный характер.

3. Протамины характерны тем, что растворяются в спирте.

4. Растворы глюкوپротейнов очень вязки, тягучи (например слюна).

5. Гистоны и протамины имеют щелочную реакцию, и характерно присутствие в их молекуле больших количеств диаминокислот (лизин, аргинин, гистидин). Они растворимы в чистой воде, как и альбумины, но в противоположность им, при нагревании не свертываются. Протамины не содержат серы.

6. Фосфоропротейны отличаются от других простых белков наличием в их молекуле фосфора, но всей вероятности в виде фосфорной кислоты.

Возможно, что эти белки следует отнести к сложным белкам — протеидам, так как, вероятно, они представляют собою соединение глобулинов (к которым они близко стоят) с фосфорной кислотой.

7. Протеиноиды характерны тем, что их молекулы построены, главным образом, из моноаминокислот; протеиноиды содержат много гликокола, а некоторые (например кератин) много цистина.

Из перечисленных здесь белков в состав молока входят три вида, а именно: 1) молочный альбумин, 2) молочный глобулин, 3) молочный фосфоропротейн — казеиноген (по старой номенклатуре казеин). В последнее время некоторыми авторами допускается наличие в молоке еще одного белка, способного образовывать пену и концентрирующегося вокруг жировых шариков. Это белковое вещество не получило еще своего названия.

Молочный альбумин — белок, который может быть выделен из молока после насыщения его серноокислым аммонием, т. е. после того, как при полунасыщении выделяется казеиноген и глобулин. При нагревании молока или молочной сыворотки до  $75^\circ$  и выше альбумин свертывается.

Вайнлиг (Weinlig) [36] исследовал влияние времени и температуры нагревания на свертывание альбумина и получил данные, приведенные в табл. 13:

Таблица 13

| Температура<br>(в $^\circ\text{C}$ ) | Коагуляция альбумина от общего количества его в % |                         |           |            |            |            |
|--------------------------------------|---------------------------------------------------|-------------------------|-----------|------------|------------|------------|
|                                      | 1<br>мин                                          | 2 $\frac{1}{2}$<br>мин. | 5<br>мин. | 10<br>мин. | 20<br>мин. | 30<br>мин. |
| 60 . . . . .                         | —                                                 | —                       | —         | 3,95       | —          | 7,50       |
| 65 . . . . .                         | —                                                 | —                       | —         | 8,30       | 12,75      | 13,72      |
| 70 . . . . .                         | —                                                 | —                       | 11,30     | 22,40      | —          | 24,90      |
| 75 . . . . .                         | 33,42                                             | 35,48                   | 38,17     | 51,07      | —          | —          |
| 80 . . . . .                         | 30,53                                             | 42,70                   | 52,03     | —          | —          | —          |

Частичная коагуляция может наступить при  $60^\circ$ , если молоко подвергается ее действию достаточно длительное время.

Вихману (Wichmann) [37] удалось поучить молочный альбумин в кристаллическом виде.

Состав молочного альбумина, по исследованиям Зебелина (Sebelien) [38], следующий:

| C      | H     | N      | O      | S     |
|--------|-------|--------|--------|-------|
| 52,19% | 7,18% | 15,77% | 23,13% | 1,73% |

Повидимому, молочный альбумин отличается от альбумина сыворотки крови; удельное вращение плоскости поляризованного луча для сывороточного альбумина лежит в пределах—57 и—64°, а для молочного— в пределах—36 и—38°. Это вращение почти совпадает с таковым для яичного альбумина; также имеется разница в содержании аминокислот в сывороточном и молочном альбумине. Аминокислотный состав альбумина различного происхождения приведен в табл. 14.

Таблица 14

Анализы компонентов альбуминов

(Числа обозначают граммы аминокислоты в 100 г протеина)

| Аминокислоты                       | Яичный альбумин | Сывороточный альбумин | Лактальбумин |
|------------------------------------|-----------------|-----------------------|--------------|
| Гликокол . . . . .                 | 0               | 0                     | 0            |
| Аланин . . . . .                   | 2,1             | 4,2                   | 2,5          |
| Валин . . . . .                    | 2,5             | —                     | 0,9          |
| Лейцин + изолейцин . . . . .       | 6,5             | 30,0                  | 19,4         |
| Серин . . . . .                    | —               | 0,6                   | 1,8          |
| Цистин . . . . .                   | 0,3             | 7,1                   | —            |
| Фенилаланин . . . . .              | 4,4             | 4,2                   | 2,4          |
| Тирозин . . . . .                  | 1,1             | 5,8                   | 3,7          |
| Триптофан . . . . .                | 2,6             | 1,4                   | 7,0          |
| Аспарагиновая кислота . . . . .    | 1,5             | 4,4                   | 9,3          |
| Глутаминовая кислота . . . . .     | 9,1             | 7,7                   | 10,1         |
| Оксиглутаминовая кислота . . . . . | —               | —                     | 10,0         |
| Аргинин . . . . .                  | 2,4             | 4,8                   | 1,6          |
| Лизин . . . . .                    | 3,2             | 11,3                  | 7,6          |
| Гистидин . . . . .                 | 0,7             | 3,7                   | 1,6          |
| Пролин . . . . .                   | 2,3             | 2,3                   | 4,0          |
| Оксипролин . . . . .               | —               | 1,0                   | —            |
| Итого . . . . .                    | 38,3            | 88,5                  | 84,9         |

Осборн (Osborn), Ван-Слайк (van Slyke), Левенворт (Leowenworth) и Виноградов (39) нашли в лактальбумине гистидина—2,06%, аргинина—3,23%, лизина—9,16%.

Молочный альбумин не содержит в своей молекуле фосфора.

Альбумин резко отличается от всех других белков очень высоким содержанием триптофана, количество которого равно приблизительно 7%. Ни один другой белок не содержит такого количества этой аминокислоты. Яичный альбумин содержит

приблизительно 30 кислотных и столько же основных групп, и его молекулярный вес приблизительно 34 000. Относительно молочного альбумина точных данных пока не имеется. Изоэлектрическая точка лактальбумина лежит при  $pH = 4,55$ . Лактальбумин растворяется также в слабых щелочах и кислотах. После свертывания альбумина нагреванием он теряет способность растворяться в воде, но не в других растворителях. Альбумин находится в молоке в наиболее высокой степени дисперсности по сравнению с другими белками молока. Молекулярный вес лактальбумина неизвестен; о нем можно только судить по молекулярному весу альбумина куриного яйца и сыворотки крови; молекулярные веса этих белков определены много раз и по последним данным имеют следующие величины:

|                         | По Адану | По Сведбергу |
|-------------------------|----------|--------------|
| Альбумин яйца . . . . . | —        | 34 500       |
| „ крови . . . . .       | 62 000   | 67 500       |

Сведберг (Svedberg) [40], исследуя молекулярные веса 12 протеинов, вообще пришел к выводу, что молекулярные веса протеинов являются величинами 2-, 3- и 6-кратными числа 34 500.

Молочный глобулин — лактоглобулин — отличается от альбумина при выделении из молока тем, что его можно выделить высаливанием при полном насыщении молочной сыворотки сернокислым магнием или при полунасыщении сернокислым аммонием. При этих условиях лактальбумин остается в растворе, а глобулин выделяется в виде осадка. Элементарный химический состав глобулина мало отличается от альбумина; по Тиману (Tiemann) [45], лактоглобулин содержит (в %):

| C     | H    | N     | S    | O     |
|-------|------|-------|------|-------|
| 49,83 | 7,77 | 15,28 | 1,24 | 25,88 |

Хотя разница в элементарном составе сравнительно небольшая, все-таки глобулин отличается и химическими и физическими свойствами от альбумина. Выше уже указывалось на разницу при высаливании; глобулин не растворяется в воде, но растворяется в слабых растворах солей. Эти различия могут быть объяснены разной величиной молекул альбумина и глобулина. Но имеется также и химическое различие: в молекуле глобулина содержится гликокол, которого нет в молекуле альбумина. Глобулин обладает кислыми свойствами, свертывается при нагревании до  $72^{\circ}$  (Тиман) [41] —  $75^{\circ}$  (Зебелин), но в слабодокислой среде. Молекула глобулина в своем составе также не содержит фосфора. Изоэлектрическая точка для лактоглобулина лежит, повидимому, при  $pH$ , близком для сывороточного глобулина, т. е. 5,4. Молекулярный вес лактоглобулина тоже не определен; молекулярный вес глобулина сыворотки крови по Сведбергу 103 800 (около  $3 \cdot 34 500$ ).

Казеиноген (прежде казеин). В наибольшем количестве в молоке находится третий белок, принадлежащий к группе фосфоропroteinов, а именно казеиноген.

Белок этот раньше называли казеином, но по аналогии с другим белком, находящимся в крови, а именно с фибриногеном, предложено его назвать казеиногеном. Фибриноген крови после свертывания его ферментом тромбином переходит в фибрин; аналогично казеиноген молока после свертывания его ферментом химозином переходит в казеин. Свернувшийся от химозина белок молока раньше называли параказеином. Ввиду того, что иностранная литература отчасти приняла новую номенклатуру, а в СССР пока придерживаются старой, необходимо усвоить обе терминологии:

| Старые названия,<br>оставленные в СССР | Новые названия в<br>иностранной лите-<br>ратуре |
|----------------------------------------|-------------------------------------------------|
| Казеин<br>Параказеин                   | Казеиноген<br>Казеин                            |

В дальнейшем изложении употребляется новая терминология. Изучением элементарного состава казеиногена занималось много исследователей; результаты их исследований сведены в табл. 15:

Таблица 15

| Казеиноген<br>молока | А в т о р         | C     | H    | N     | P    | S    | O     |
|----------------------|-------------------|-------|------|-------|------|------|-------|
| Коровы               | Гаммарсен . . .   | 52,96 | 7,05 | 15,65 | 0,85 | 0,76 | 22,71 |
| "                    | Элленбергер . . . | 53,07 | 7,13 | 15,64 | 0,80 | 0,76 | 22,60 |
| "                    | Ван-Слайк . . . . | 53,50 | 7,13 | 15,64 | 0,81 | 0,72 | 22,90 |
| Буйволыцы            | Тангль . . . . .  | 52,88 | 7,81 | 15,78 | 0,77 | 0,83 | —     |
| Козы                 | " . . . . .       | 52,90 | 6,86 | 15,48 | 0,76 | 0,70 | 22,30 |
| "                    | Ван-Слайк . . . . | 52,50 | 7,16 | 15,67 | 0,71 | 0,71 | 23,85 |
| Овцы                 | Тангль . . . . .  | 52,92 | 7,05 | 15,71 | 0,81 | 0,72 | 22,79 |
| Кобылицы             | " . . . . .       | 52,36 | 7,09 | 16,44 | 0,88 | 0,53 | 22,70 |

Как видно из этой таблицы, казеиногены молока различных животных по элементарному составу мало отличаются друг от друга, хотя между ними имеются химические и физические отличия, о которых речь будет дальше.

Казеиноген очень резко отличается от двух первых белков молока тем, что в состав его молекулы входит фосфор, который отсутствует как в альбумине, так и в глобулине; от глобулина кроме того он отличается тем, что подобно альбумину не содержит гликозола.

Казеиноген в чистом виде представляет собою белый аморфный порошок, уд. веса 1,259 (С. С. Перову [42] как будто удалось получить казеиноген в кристаллическом виде). Казеиноген нерастворим в спирте и эфире и очень незначительно растворяется в воде. В 1 л воды при 25° растворяется 0,11 г казеиногена (Сohn) [43]. Он растворяется в некоторых органических солях, например, в салицилловом, уксуснокислом натрии и др., а также в смеси неорганических солей, составленной в такой пропорции, как они находятся в молоке. Из раствора казеиноген легко высаливается даже поваренной солью, осаждается спиртом, кислотами, солями тяжелых металлов и т. д. Казеиноген молока коровы при гидролизе дает следующие аминокислоты (в % — табл. 16):

Таблица 16

| Аминокислоты      | Абдер-гальден | Вальд-шmidt-Лейтц | Аминокислоты              | Абдер-гальден | Вальд-шmidt-Лейтц |
|-------------------|---------------|-------------------|---------------------------|---------------|-------------------|
| Аланин . . . . .  | 0,9           | 1,5               | Тирозин . . . . .         | 4,5           | 4,5               |
| Валин . . . . .   | 1,0           | 9,4               | Оксипролин . . . .        | 0,25          | 0,23              |
| Лейцин . . . . .  | 10,5          | 7,2               | Гистидин . . . . .        | 2,6           | 3,8               |
| Пролин . . . . .  | 3,1           | 6,7               | Аргинин . . . . .         | 4,8           | 3,8               |
| Фенилаланин . . . | 3,2           | 3,2               | Лизин . . . . .           | 5,8           | 0,84              |
| Глютаминовая      |               |                   | Триптофан . . . .         | 1,5           | 2,0               |
| кислота . . . . . | 11,0          | 15,4              | Диаминотриоксидодекановая |               |                   |
| Аспарагиновая     |               |                   | кислота . . . . .         | 0,75          | 0,75              |
| кислота . . . . . | 1,2           | 1,4               | Аммиак . . . . .          | —             | 1,61              |
| Цистин . . . . .  | 0,36          | мало              |                           |               |                   |
| Серин . . . . .   | 0,2           | 0,5               |                           |               |                   |

Хотя казеиноген, как и все белки, имеет амфотерные свойства, т. е. может связывать как щелочи, так и кислоты, тем не менее он имеет ярко выраженную кислую реакцию. Его кислотные свойства настолько сильны, что он может вытеснять углеклую кислоту из ее солей. По исследованиям Лакера и Сакура (Laqueur, Sakur) казеиноген является 4—6-основной кислотой. Основываясь на изменении удельного вращения казеиногена по мере увеличения связанной им щелочи, мною установлено, что казеиноген является 8-основной кислотой [45].

Как основание, казеиноген содержит не менее 4 групп —  $\text{NH}_2$ . Из этого видно, что казеиноген, имея свободные группы —  $\text{NH}_2$  и —  $\text{COOH}$ , является амфотерным веществом и в то же время имеет кислотный характер ввиду значительного перевеса групп —  $\text{COOH}$  над группами —  $\text{NH}_2$ . Beau (Le lait, 12, 618—640, 1932) опытным путем установил, что в молекуле казеиногена 144 группам —  $\text{COOH}$  соответствуют 83 группы —  $\text{NH}_2$ , т. е. соотношению —  $\text{COOH}$  к —  $\text{NH}_2$ , примерно, 3:2. Это и обуславливает кислый характер казеина. Казеиноген может соединяться и с кислотами и со щелочами, образуя соответствующие соли. Наиболее хорошо изучены соли щелочных и щелочноземельных металлов.

Как 6- или 8-основная кислота, казеиноген может давать ряд солей, из которых часть будет кислых. Соли легких металлов легко подвергаются гидролизу. При гидролизе солей, как известно, происходит распад на свободные кислоты и щелочь. А так как образующаяся при гидролизе *казеиногеновых* солей *казеиногеновая* кислота в воде мало растворима, то растворы солей казеиногена будут тем прозрачнее, чем меньше гидролиз, и наоборот. Вследствие этого соли казеиногена и щелочных металлов почти прозрачны, тогда как щелочноземельных металлов, как подвергающиеся более сильному гидролитическому разложению, менее прозрачны, сильно опалесцируют и, при известной концентрации соли, даже непрозрачны. Усилением гидролитического распада объясняется также помутнение растворов казеиногеновых солей при нагревании и просветление их при охлаждении. Непрозрачность растворов солей щелочноземельных металлов может быть объяснена тем, что щелочноземельные металлы, как двувалентные, соединяются не с одной молекулой казеиногена, а с двумя по следующей схеме:



где R — вся молекула казеиногена. При этом молекула удваивается, и соль дает коллоидальный раствор с более крупными частицами. Этим можно объяснить и тот факт, что соли щелочных металлов легко проходят через свечу Шамберлена, тогда как соли щелочноземельных металлов задерживаются.

Ввиду сильного гидролитического распада солей казеиногена, при нейтрализации последнего щелочами перемена окраски индикатора наступает раньше, чем наступило насыщение щелочью всех кислотных групп казеиногена. Нейтрализация по фенолфталеину наступает тогда, когда на 1 г казеиногена затрачено около 8,2 мл п/10 щелочи, но при этом еще не все — COOH группы нейтрализованы щелочью. По моим исследованиям, с помощью удельного вращения, полная нейтрализация всех кислотных групп казеиногена наступает при прибавлении 32 мл п/10 щелочи на 1 г казеиногена.

Но такой раствор является по фенолфталеину щелочным. Для нейтрализации 1 г казеиногена в присутствии лакмуса в качестве индикатора по Робертсону (Robertson) [46] требуется только 5 мл п/10 щелочи, т. е. почти вполтину меньше, нежели по фенолфталеину. Исходя из этих данных и принимая, что соль, полученная при нейтрализации казеиногена по лакмусу, является однометалличной, а по фенолфталеину — двуметалличной, приходится признать казеиноген за восьмисловную кислоту. Это совпадает с результатами работы Ван-Слайка [47], которому удалось выделить четыре соли казеиногена и магния, а именно: 1) с 0,13 % Mg; 2) 0,24 % Mg; 3) 0,71 % Mg; 4) 1,06 % Mg. С кальцием казеиноген дает соли, содержащие 1,5 и 2,4 % CaO (Зельднер, Слайк, Харт) [47].



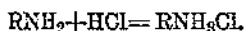
На основании этих данных можно было вычислить эквивалентный вес казеиногена. Он равен по данным различных авторов следующим величинам (в г):

|                                           |      |         |
|-------------------------------------------|------|---------|
| Лакер и Сакур (Laqueur, Sackur) . . . . . | [44] | 1 135,0 |
| Маттиопулос (Mathiopoulos) . . . . .      | [48] | 1 131,5 |
| Лонг (Long) . . . . .                     | [49] | 1 124,0 |
| Блейер и Зейдль (Bleyer, Seidl) . . . . . | [50] | 1 145,0 |

Исходя из эквивалентного веса, можно вычислить приблизительный молекулярный вес казеиногена. Эта величина пока еще не установлена с достаточной достоверностью. Молекулярный вес казеиногена должен быть не меньше 4 540; по Робертсону, он равен 8 772 или кратен этому числу. Кон и Бергрэн (Cohn, Bergren) [51] установили молекулярный вес казеиногена равным 12 300; по моим расчетам, он не меньше 20 000, и, наконец, в последнее время Кок и Гендри (Cock, Hendry) [52] принимают молекулярный вес равным 192 000. Последняя цифра близко подходит к данным Сведберга, что молекулярный вес белков является 2, 3 и 6-кратным числа 34 500.

Сам Сведберг, на основании своих работ над седиментацией белков при ультрацентрифугировании, приходит к выводу, что даже самый чистый препарат казеиногена является смесью трех белковых тел: основная часть казеиногена состоит из белков с молекулярным весом в 75 000 и 100 000, а незначительная часть имеет молекулярный вес около 375 000. Последнее белковое вещество (с большим молекулярным весом) растворяется в горячем подкисленном спирте.

Казеиноген может также давать соли и с кислотами, причем прибавляемая кислота реагирует с аминогруппами молекулы казеиногена. Количество свободных аминогрупп в молекуле казеиногена еще менее изучено, нежели карбоксильных. Прибавляемая к казеиногену кислота присоединяется непосредственно к  $—NH_2$  группам по схеме:



По исследованиям Лонга (Long) [49] 1 г казеиногена связывает около 7 мл п/10 кислоты.

Соединения казеиногена как со щелочами, так и с кислотами растворимы в воде; первые дают легко фильтрующиеся растворы, вязкие только в больших концентрациях, тогда как вторые образуют тягучие вязкие растворы, почти не проходящие через фильтр. Оба типа соединений легко отдают связанную кислоту или щелочь при диализе. Прибавление кислоты к соли казеиногена со щелочью вызывает его осаждение; такую же коагуляцию вызывает прибавление щелочи к кислотной соли.

Осаждение наступает в момент достижения изоэлектрической точки, которая лежит при  $pH=4,6$ . Выше этой точки казеиноген растворяется в щелочах, ниже ее — в кислотах. При осаж-

денции казеиногена из его растворов избышек кислоты или щелочи ведет к растворению казеиногена сначала частично, а потом полному.

Вращательная способность казеиногена была тоже подробно исследована. Оппенгеймер (Oppenheimer) [53] дает следующие цифры удельного вращения казеиногена: в нейтральном растворе —  $80^\circ$ , в слабощелочном —  $76^\circ$  и сильнощелочном —  $91^\circ$ . Гоппе-Зейлер (Hoppe-Seyler) для слабощелочного раствора указывает —  $97,8^\circ$ ; Бешамп (Beshamp) —  $117 - 133^\circ$ ; Ракузин [63] для раствора казеиногена в буре —  $95,3 - 95,4^\circ$ . Исследования автора в этой области показали, что удельное вращение казеиногена зависит от многих факторов: температуры, растворителя и т. д. В органических солях удельное вращение равняется —  $81 - 85^\circ$ , в буре —  $95 - 96^\circ$ , в  $n/10$  NaOH —  $103 - 117^\circ$ .

Остальные свойства казеиногена коровьего молока будут изложены в главе о техническом казеине.

Казеиноген молока других животных мало отличается от казеиногена коровьего молока. По исследованию Абдергальдена, содержание аминокислот в казеиногене коровьего и козьего молока почти совпадает, как это видно из данных табл. 17:

Таблица 17

| Аминокислоты     | Казеиноген молока |      | Аминокислоты                    | Казеиноген молока |      |
|------------------|-------------------|------|---------------------------------|-------------------|------|
|                  | коровы            | козы |                                 | коровы            | козы |
| Аланин . . . . . | 0,9               | 1,5  | Фениламин . .                   | 3,2               | 2,7  |
| Валин . . . . .  | 1,6               | —    | Глутаминовая кислота . . . . .  | 11,0              | 10,2 |
| Лейцин . . . . . | 10,5              | 7,4  | Аспарагиновая кислота . . . . . | 1,2               | 1,1  |
| Пролин . . . . . | 3,1               | 4,6  | Тирозин . . . . .               | 4,5               | 4,9  |

Но кроме этого небольшого различия в количественном составе аминокислот имеются еще и другие отличия. Так, например, казеиноген женского молока находится в значительно более высокой степени дисперсности, нежели коровьего молока.

Казеиноген женского молока труднее свертывается кислотами и, по исследованию Кобрака (Kobrak) [54], имеет меньшую кислотность ( $2/3$  кислотности казеиногена коровьего молока).

Вследствие этих отличий о казеиногене молока различных животных можно говорить как о физиологически одинаковых веществах; химически же они, несомненно, представляют различные вещества.

Кроме этих трех белков в молоке находятся еще другие протеиновые вещества, пока мало изученные. К ним надо причислить опализин, найденный Врублевским в женском молоке; он выделил его из сыворотки женского молока высаливанием поваренной солью. Вещество это растворимо в щелочах, и 1 г его требует для нейтрализации 12 мл  $n/10$  щелочи. Блейер и Кальман (Bleyer, Kallmann) [55] нашли в коровьем молоке альбумозы и пептоны, остающиеся в сыворотке после удаления казеиногена, альбумина и глобулина. Шторх, Вельц и Абдергальден (Storch, Voeltz, Abderhalden) [56 и 57] выделили из сливок после многократной их промывки для удаления обратабелковое вещество, остающееся вокруг жировых шариков. Это протеиновое вещество не было идентично с описанными выше тремя основными белками молока; оно отличалось как по элементарному составу, так и по содержанию аминокислот.

Визе и Пальмер готовили эмульсии молочного жира в воде, применяя в качестве эмульгаторов составные части молока, а именно: казеиногенат кальция, молочный альбумин, молочный глобулин и фосфатиды. На основании своих наблюдений над сепарированием таких эмульсий, сбиванием полученных из них сливок и т. п., они пришли к выводу, что эти составные части молока не являются веществами, образующими адсорбционные слои вокруг жировых шариков.

Такой же белок удалось выделить Гриммеру и Шварцу (Grimmer, Schwarz) [58] из барабанной слизи. При взбалтывании молока образуется пена, которая сравнительно быстро переходит в твердое состояние, т. е. образующее пену вещество переходит из состояния золя в состояние геля. Процесс этот — не обратимый, и вещество, образующее пену, при переходе в гель довольно быстро теряет способность пенообразования.

По данным Шарпа, Миэра и Гутри (Sharp, Myers, Guthrie) [242], белки пены состоят на 77—80% из казеиногена и 9—10% из белков, свертывающихся при нагревании.

Позже Шварцу и Фишеру (Schwarz, Fischer) [243] удалось выделить довольно большое количество вещества, адсорбированного жировыми шариками (14 г), и изучить его свойства и аминокислотный состав. На основании своих данных авторы приходят к выводу, что вещество адсорбционных слоев жировых шариков отличается от всех известных белков молока.

Все эти три белковые вещества обладают способностью сильно понижать поверхностное натяжение, и вследствие этого они концентрируются на границе двух фаз (жировые шарики — молочная плазма, молоко — воздух). О. Рая (O. Rahn) [59] допускает, несмотря на различие в составе перечисленных белковых тел, что они являются одним и тем же веществом, и назвал его веществом, образующим пену.

Хаттори (Hattori) [60] изолировал вещество, концентрирующееся вокруг жировых шариков, нашел его отличающимся от

казеиногена, альбумина и глобулина и назвал гаптеином. Возможно, что этот же протеин принимает участие в пенообразовании молока.

Осборн и Вакеманн (Osborn, Wakemann) [62] нашли в молоке еще один белок, похожий на проламин тем, что он растворяется в разбавленном спирте.

Из приведенных выше данных видно, что в молоке имеются по крайней мере три довольно хорошо известных протеиновых вещества. Кроме этих трех белков — казеиногена, глобулина и альбумина — в молоке находятся еще в незначительных количествах другие белки, пока мало изученные.

В историческом развитии изучения белков молока, которое началось в начале XIX столетия, имеются два резко разграниченные направления. Одно из них признает наличие в молоке нескольких белков; другое считает, что в молоке находится только единственный белок, лишь в различном физическом состоянии. Первым защитником второго направления явился

Шеврель (Chevrel), логическим последователем которого был французский химик Дюкло (Ducloax) [61] в 50-х годах прошлого столетия. Его работы, основанные на изучении физического состояния белков молока, доказывали, что в молоке имеется только один белок — казеиноген, но в трех степенях дисперсности:

- 1) большая часть находится в суспендированном состоянии в виде сравнительно грубой суспензии (казеиноген);
- 2) часть находится в виде коллоидального раствора (глобулин) и
- 3) часть в виде истинного раствора (альбумин).

Наконец Бидерт (Biedert) утверждал, что в молоке находятся продукты разложения единственного белка — глобулина. Последнюю точку зрения поддерживает также русский физиолог Мороховец. Точка зрения Дюкло об единстве белковых веществ молока имела еще свое основание в то время, когда о химическом составе белков известно было сравнительно немного, и когда методика анализа не обладала достаточной точностью и аппаратурой. По мере изучения белков вообще и белков молока в частности вопрос об единстве молочных протеинов начал отпадать сам собой. Достаточно указать на те различия в химическом составе, а также в химических и физических свойствах, которые приводились выше, чтобы доказать несостоятельность точки зрения единства белков молока. В последнее время на защиту теории единства стал академик С. С. Перов. С. С. Перов [42] старается доказать, что в молоке имеется только один белок на том основании, что выделенные им из молока белки требовали для своей нейтрализации одинаковое количество едкой щелочи. Одинаковая кислотность органических соединений далеко не может служить критерием их единства, тем более веществ с большим молекулярным весом, какими являются белки. Необходимо знать еще и структуру, а у сложных веществ

— по крайней мере их составные части. Кроме того вопрос об одинаковости кислотности белков молока далеко еще не решен в положительном смысле. Теория единства белков молока при теперешнем знании их химических и физических свойств не имеет достаточных оснований. Последние работы Зеренсена (Sørensen) [65], Гольдшмидта и Кана (Goldschmidt, Kahn) [66] над белками сыворотки крови показали, что эти белки не только не тождественны, но они являются своего рода антагонистами, и ни при каких условиях глобулин не может превратиться в альбумин, или наоборот. Арндту и Гафнеру (Arndt, Haffner) вновь удалось установить с помощью серологической реакции — анафилактики — различие между альбумином и глобулином. Что же касается казеиногена, то он отличается резко уже тем, что содержит в своей молекуле фосфор.

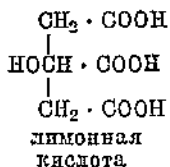
Гамбургером доказано различие не только между белками одного и того же молока, но и между белками молока различных животных с помощью биологических (серологических) реакций. Реакция эта основана на том, что если животному ввести под кожу или непосредственно в кровь чужеродный ему белок, то сыворотка крови этого животного приобретает способность осаждать из раствора белок, впрыснутый животному, но не какой-либо другой. Это пока наиболее чувствительная реакция, с помощью которой можно идентифицировать белки.

По исследованиям Деманэ (Demarez) [244], казеиноген является очень слабым антигеном, и для образования антител необходимо несколько инъекций. По его данным, казеиноген молока коровы, овцы и козы серологически идентичен, но отличается от казеиногена кобыльего молока.

Гамбургер показал этим путем различие между белками молока различных животных и между белками молока того же животного. В последнее время академик С. С. Перов идет еще дальше; он с помощью подобной же биологической реакции пытается доказать, что казеиноген молока и белок, выделенный из бобов сои, являются идентичными. Сведение к одному проявлений жизненных процессов не только в одном организме, но в разных видах животных и даже животного и растения, метафизично и совершенно не отвечает диалектической идеологии.

#### 4. ПРОЧИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОСТАВНЫЕ ЧАСТИ МОЛОКА

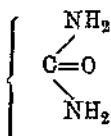
Кроме трех основных органических составных частей молока — лактозы, жира и белков, — в его состав входят и другие органические соединения, но в сравнительно незначительных количествах. Наиболее важной из них является лимонная кислота, которая в то же время выделяется количественно среди этой последней группы органических составных частей молока. Лимонная кислота представляет собой трехосновную оксикислоту и имеет следующую структурную формулу:



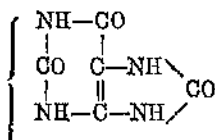
Лимонная кислота твердая, в воде легко растворимая, при нагревании легко плавится ( $70-75^\circ$ ), а при дальнейшем нагревании теряет кристаллизационную воду. В молоке лимонная кислота находится по мнению некоторых авторов в свободном виде, а также в виде солей калия и натрия, а может быть и кальция.

В молоке, кроме белков, находятся и другие азотсодержащие органические вещества небелкового характера. К ним относятся:

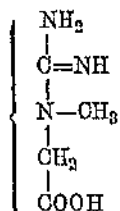
1. Мочевина



2. Мочевая кислота

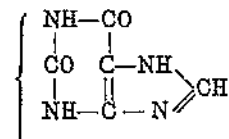


3. Креатин



4. Альбумозы — промежуточные продукты разложения белков

5. Ксантин



и другие пуриновые основания.

Все эти вещества можно рассматривать как продукты белкового обмена, поступающие из крови в молоко. Среди веществ органического происхождения, встречающихся в молоке, особое место занимает красящие вещества, или пигменты молока, которые можно разделить на две группы: на пигменты, вырабатываемые самим животным организмом, — пигменты животного происхождения, и поступающие в молоко из корма — пигменты рас-

тительного происхождения. Первые были выделены Десмульером и Готреле (Desmoulières, Gautrelet) [67] из сыворотки, освобожденной от белков, после подкисления ее серной кислотой и насыщения серноокислым аммонием; из полученного осадка спиртом удается извлечь пигменты. Упомянутые авторы идентифицировали эти пигменты с пигментами мочи, а именно с уробилином и урохромом. Исследование Шефера (Schäfer) [68], Пальмера (Palmer) и др. подтвердили природу этих пигментов.

Пигменты растительного происхождения были подробно исследованы сначала Пальмером и Эклесом (Palmer, Eckles) [69] и в дальнейшем Гриммером и Шварцем (Grimmer, Schawrtz) [58]. Последним удалось разделить их на три отдельных пигмента, а именно: хлорофил, ксантофил и каротин. Все эти пигменты находятся в растениях и попадают в молоко из корма. Пигменты растительного происхождения растворимы в жирах, они придают летнему маслу желтый цвет. Из пигментов растительного происхождения особенное значение имеет каротин—желтокрасный пигмент моркови, помидоров и т. д., так как из него образуется витамин А путем распада молекулы каротина на две части.

Особое значение из группы пигментов молока имеет сейчас лактофлавин. Этот пигмент зелено-красного цвета выделяется из сыворотки молока. Установлена химическая формула лактофлавина ( $C_{17}H_{10}N_4O_6$ ), точка разложения находится при  $265^\circ$ . Лактофлавин идентифицируют с витамином  $B_2$ . Физиологические опыты по кормлению крыс установили, что дача в 5 мг в день лактофлавина достаточна для полного эффекта действия витамина  $B_2$ .

## 5. СОЛИ МОЛОКА

Кроме органических, в состав молока входят также и неорганические соединения, изучение которых представляет известные трудности. Изучение солей в молоке, как и в любой другой органической системе, затрудняется тем, что при сжигании органических составных частей системы, т. е. при получении так называемой золы, минеральные составные части настолько сильно изменяются, что трудно иметь представление о первоначальном составе солей. По составу золы можно только приблизительно судить о действительном солевом составе.

При озолении под действием высокой температуры происходит ряд химических процессов, главные из которых следующие:

- 1) все органические соли переходят в углекислые соли щелочных и щелочноземельных металлов, а последние частично в окислы;
- 2) большинство кислых солей переходит в средние частично за счет нейтрализации образующимися углекислыми солями, частично за счет улетучивания кислоты;
- 3) хлоридные соли щелочных металлов частично улетучиваются при высокой температуре;

4) фосфор фосфорнокислых солей может частично улетучиться, так как в присутствии углерода фосфор может восстанавливаться из его соединений, сгорать за счет кислорода воздуха и улетучиваться в виде  $P_2O_5$ ;

5) сера и фосфор, содержащиеся в белках и других органических соединениях, при сгорании образуют ангидриды кислот, которые в свою очередь, соединяясь с углекислыми солями, дают сернокислые и фосфорнокислые соли и увеличивают таким образом количество неорганического фосфора или серы.

Как видно из этих возможных при сжигании органических веществ реакций, прокаливание вызывает глубокие изменения в составе солей молока. Насколько эти изменения важны, доказывает тот факт, что вопрос о нахождении в молоке неорганически связанной серы (в виде сернокислых солей) был долгое время спорным. Исследования Аллемана и Тилмана и Сутоффа (Allemann) [70], (Tillman, Suthoff) [71] доказывают, что в молоке часть серы находится в виде сернокислых солей. Они сжигали молоко с добавлением перекиси натрия и без нее и определяли количество серы в золе.

При сжигании молока в присутствии  $Na_2O_2$  вся сера как неорганически, так и органически связанная остается в золе. При сжигании в присутствии перекиси натрия серы в золе оказалось значительно больше, нежели без прибавки перекиси натрия. Содержание серы в золе превышало то количество, которое отвечало содержанию белков в молоке. Отсюда необходимо сделать вывод, что в молоке находятся сернокислые соли. По исследованиям последних двух авторов сера в молоке распределяется следующим образом (табл. 18 — в %):

Таблица 18

|                     | Протеиновая сера | Органическая небелковая сера | Неорганическая сера |
|---------------------|------------------|------------------------------|---------------------|
| Молоко коровы . . . | 84,7             | 4,9                          | 10,4                |
| „ козы . . . .      | 87,9             | 6,3                          | 5,8                 |
| „ овцы . . . .      | 90,2             | 5,8                          | 4,3                 |

Как уже говорилось выше, о солях молока судят по составу золы а именно таким образом, что в золе определяют катионы и анионы и, комбинируя первые с последними, составляют возможные сочетания солей. При исследовании количественного состава золы оказывается, что в ее состав входят, главным образом, четыре катиона: Na, K, Ca и Mg и остатки двух кислот, а именно, соляной и фосфорной. Данные анализа показывают, что количество катионов превышает количество анионов; из этого можно сделать заключение, что в молоке находятся как



органические, так и неорганические соли. По всей вероятности, в молоке имеются хлористые и фосфорнокислые соли, последние — как средние, так и кислые. В молоке находятся также и органические соли, а именно, лимоннокислые, и кроме того часть кальция связана с казеиногеном. Говоря о составе солей молока, необходимо помнить, что при смешивании солей в растворе между ними происходит реакция обмена, согласно закону обменных разложений Бертолле. Исходя из этого закона, мы можем говорить о наличии тех или других ионов в растворе, но не солей. В молоке, следовательно, находятся ионы  $\text{Ca}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{PO}_4'''$ ,  $\text{Cl}'$  и незначительное количество  $\text{SO}_4''$  и др. о которых будет речь ниже.

Чтобы создать солевую смесь, отвечающую содержанию ионов в молоке, можно взять соответствующие соли и смешать их вместе. По Зельднеру (Seldner) [72], для этой цели необходимо взять: хлористые калий и натрий, фосфорнокислые двухметаллические калий, кальций и магний, фосфорнокислый калий трехметаллический, фосфорнокислый калий однометаллический, лимоннокислый кальций и калий. Другие авторы немного меняют качество солей, но в общем ионный состав получается тот же. До сих пор соли как таковые из молока выделены и анализированы не были. Первая попытка в этом направлении была предпринята автором в 1925 г. и после выработки методики продолжена совместно с В. И. Чулковым [73] в 1930 г. Нами была произведена постепенная экстракция сухого остатка молока после высушивания обработанного парами формалина для фиксации белков. В качестве экстракционных жидкостей употреблялись следующие: абсолютный эфир, абсолютный спирт, вода, уксусная и азотная кислоты. Принимая во внимание последовательность растворения возможных солевых комбинаций в молоке, мы получим схему рис. 8.

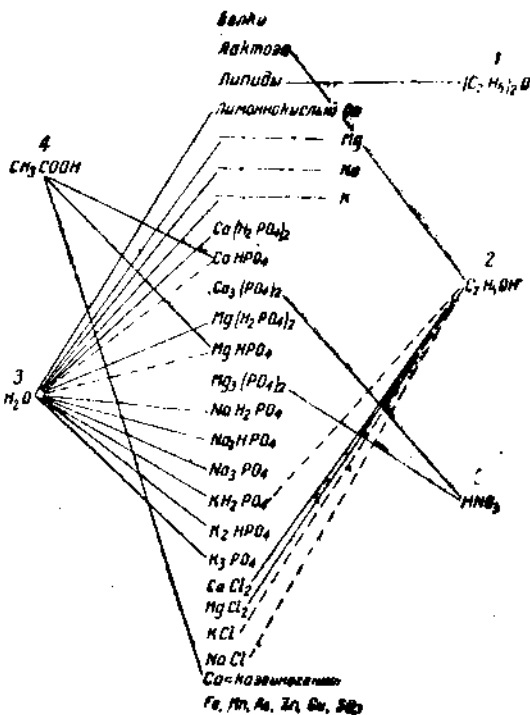


Рис. 8. Схема растворимости солей молока

высушивания обработанного парами формалина для фиксации белков. В качестве экстракционных жидкостей употреблялись следующие: абсолютный эфир, абсолютный спирт, вода, уксусная и азотная кислоты. Принимая во внимание последовательность растворения возможных солевых комбинаций в молоке, мы получим схему рис. 8.

Каждый из полученных экстрактов подвергался качественному анализу, результаты которого сводятся к следующему.

1. В эфирной вытяжке можно было обнаружить только следы фосфора, принадлежавшие несомненно фосфатам.

2. Спиртовой экстракт содержал всю лактозу и ионы следующих элементов: K, Na, Ca, Cl и  $PO_4$ .

3. Водный экстракт содержал ионы:  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{++}$ ,  $Mg^{++}$ ,  $Cl^-$ ,  $PO_4^{--}$  и  $SO_4^{--}$ .

4. В уксусной кислоте находились катионы  $Ca^{++}$  и  $Mg^{++}$ , причем последние в очень незначительном количестве; из анионов находился в небольшом количестве  $PO_4^{--}$ .

5. Наконец азотнокислый экстракт содержал следы ионов  $Ca^{++}$ ,  $PO_4^{--}$  и  $SO_4^{--}$  и после озоления —  $Fe^{++}$ ,  $Zn^{++}$  и  $Mn^{++}$ .

Из этих данных можно сделать некоторые заключения, а именно: в молоке ионы находятся в таком сочетании, что есть возможность образования кислых фосфорнокислых солей щелочных металлов, растворимых в спирте.

Главная часть солей растворяется в воде, но часть из них в воде мало растворима, а именно фосфорнокислые соли щелочноземельных металлов. Последние растворяются в уксусной кислоте, в которой кроме того растворяется кальций, связанный с казеиногеном. Наконец в молоке имеется очень небольшое количество фосфорнокислого кальция трехметаллического, растворимого только в азотной кислоте.

Железо, марганец и цинк находятся в каких-то органических соединениях, так как присутствие их можно открыть в азотнокислом экстракте только после озоления.

Уже из приведенных данных видно, что часть солей молока растворима в воде, часть же нерастворима. Еще раньше Рона и Михаэлис (Rona, Michaelis) [74] нашли, что только 40—50% находящегося в молоке кальция могут быть удалены диализом. Георги (Georgy) [76] доказал, что в сладкой сыворотке остается 30—40% неорганического фосфора, а в кислой все 100%. Эти данные показывают, что в молоке часть фосфора и кальция находится в виде  $CaHPO_4$  — соли, практически в воде нерастворимой, но растворяющейся в слабых органических кислотах.

Исследования Ван-Слайка [75] показали различие в составе фосфорнокислых солей в молоке разных животных. По его данным трикальцийфосфат содержится в козьем, но отсутствует в коровьем молоке. Женское молоко содержит только растворимый в воде фосфорнокислый кальций одномолекулярный. Дикальцийфосфат находится в коровьем и козьем молоке.

При разложении белков молока трипсином в отсутствии кислоты, количества кальция и фосфора, способных к диализу, увеличиваются, что, по Георги, доказывает наличие какой-то связи между фосфорнокислым кальцием и белками молока. Характер этой связи пока не установлен, но она вновь подтвер-

ждается работами Ва (Wha) [77]. Во всяком случае несомненно, что в молоке часть фосфорнокислых солей кальция находится в виде коллоидального раствора, часть же в виде истинного. Воден (Vaudin) [78] доказал, что нерастворимые в воде фосфаты кальция могут давать растворы в присутствии сахара и некоторых органических солей, например тартратов и др.

Фосфорнокислые соли кальция могут находиться в растворенном состоянии, если одновременно с ними в растворе находятся другие легко растворимые электролиты и органические соединения. Эти вещества создают в растворе „поддерживающий напор“ для тех солей, которые в отсутствии первых выпали бы в осадок. Работами Догадкина и др. установлено, что для солей кальция такой „поддерживающий напор“ создают соли  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ , а также молочный сахар, белки и, особенно, лимоннокислый натрий. Наличие в молоке этих солей и соединений создает условия, при которых нерастворимые в чистой воде соли кальция и магния могут находиться во взвешенном и даже растворенном состоянии.

Наличие в молоке органических солей щелочных и щелочноземельных металлов создает ту среду, в которой белки могут находиться в растворе в виде золя. Они играют, так сказать, поддерживающую для белков роль. Сочетание их в соответствующих количествах создает условия для нахождения белков в состоянии золя, и недостаток их или излишек влечет за собой нарушение коллоидальной системы. Достаточно указать, что свежее молоко при кипячении не свертывается, но если к нему прибавить излишек кальция, например в виде хлористого кальция, то молоко при нагревании коагулирует.

Кроме описанных выше элементов в молоке имеются еще и другие, но в очень незначительных количествах. В нем есть железо, и работами Гриммера и моими установлено, что оно находится не в виде иона, т. е. неорганического железа, а в каком-то органическом соединении. Гликин (Glikin) допускает, что половина железа находится в виде иона, а половина связана с липоидами. По моим данным, железо в молоке связано не с липоидами, а с другими органическими соединениями, по всей вероятности белкового характера. Из других элементов Бертрам и Агюлон (Bertrand, Aguilhon) [79] нашли в молоке бор в виде буры, Нокманн (Nockmann) [80] — марганец и Владеско (Vladesco) [81] — цинк. Нахождение в молоке последних двух элементов подтверждается и моими данными. В молоке найдены также иод и мышьяк. В последнее же время Збиндену (Zbinden) [82] удалось спектрографически открыть в молоке  $\text{Al}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Ag}$ . Рамаж (Ramage) нашел кроме того  $\text{Ge}$  и  $\text{Rb}$ . Роль и значение всех этих элементов для молодого организма пока еще мало изучены. Относительно некоторых из них известно, что они имеют большое значение для животного организма; например, цинк принимает участие в размножении, накапливаясь

в сперме мужского организма; мышьяк, вероятно, принимает участие в образовании молока, так как он накапливается в молочной железе в период полового созревания; медь и марганец, особенно последний, несомненно, связаны с окислительно-восстановительными процессами и соответствующими ферментами.

Все эти элементы находятся в молоке в ничтожном количестве и, имея, повидимому, большое значение для питания животного организма, в технологических процессах молока не играют существенной роли. Для технологии молока имеют значение, главным образом, хлористые и фосфорнокислые соли щелочных и щелочноземельных металлов.

## 6. ГАЗОВАЯ ФАЗА МОЛОКА

Можно предполагать, что в молоке, как в жидкости, образующейся из составных частей крови, находятся те же газы, что и в крови. Растворимость газов в крови и кровяной плазме меньше, нежели в чистой воде, как это видно из следующего:

|                  | Коеф. растворения при 38° |                 |                |
|------------------|---------------------------|-----------------|----------------|
|                  | O <sub>2</sub>            | CO <sub>2</sub> | N <sub>2</sub> |
| Вода . . . . .   | 0,0257                    | 0,555           | 0,0122         |
| Плазма . . . . . | 0,0230                    | 0,541           | 0,0120         |
| Кровь . . . . .  | 0,0220                    | 0,511           | 0,0110         |

Соответствующих данных для коэффициентов растворимости газов в молоке не имеется, но по всей вероятности растворимость углекислого газа будет меньше вследствие кислой реакции молока. Кюльц (Külz) в женском молоке нашел следующие количества газов в объемных процентах:

| Общее количество | O <sub>2</sub> | CO <sub>2</sub> | N <sub>2</sub> |
|------------------|----------------|-----------------|----------------|
| 7,4              | 1,25           | 2,6             | 3,56           |

а Тёрнер (Thörner) — для коровьего молока:

| Общее количество | O <sub>2</sub> | CO <sub>2</sub> | N <sub>2</sub> |
|------------------|----------------|-----------------|----------------|
| 7,15             | 0,55           | 4,59            | 1,98           |

Из этих данных видно, что молоко почти насыщено углекислотой, насыщено кислородом и пересыщено азотом. Если принять во внимание кислую реакцию молока, то и в отношении CO<sub>2</sub> раствор будет пересыщенным.

При выдаивании молока часть растворенных газов выделяется, способствуя образованию пены. По закону Генри-Дальтона растворимость газов обратно пропорциональна температуре и прямо пропорциональна давлению. В соответствии с этим законом при кипячении молока почти все газы улетучиваются.

Микробиологическое разложение составных частей молока всегда сопровождается увеличением содержания углекислого газа. Даже при чисто молочнокислом брожении количество CO<sub>2</sub> может увеличиться в 2—3 раза.

## ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Под ферментами, или энзимами, подразумеваются органического происхождения вещества, способные при известных условиях каталитически ускорять биохимические процессы как в животном, так и растительном организме. Ферменты можно, таким образом, назвать организованными катализаторами. Природа ферментов пока нам недостаточно известна, равно как и механизм их действия. В вопросе изучения природы ферментов большую роль сыграли работы Вильштеттера и его школы. Этими работами установлено, что фермент представляет собой комплекс, состоящий из коллоидного основания и связанной с ним активной группы. Известно только, что ферменты являются амфотерными электролитами—коллоидами, что ничтожные количества данного фермента могут ускорить реакцию громадного, по сравнению с ферментом, количества веществ; попытки получить все ферменты в чистом виде пока не увенчались успехом, так как всегда при определенной стадии очистки большинство ферментов теряет свою силу. Теореллу (Theorell) в 1934 г. удалось получить в чистом виде желтый окислительный фермент, который, по его данным, состоит из белкового основания и активной группы; последняя представляет собою флавин и связана с белковой молекулой фосфорной кислотой. Несомненно, что некоторые ферменты имеют какую-то связь с белками или продуктами их распада, а также с некоторыми металлами (Mn, Fe); что касается механизма действия ферментов, то здесь существует несколько теорий, ни одна из которых пока не объясняет полностью сущности действия ферментов.

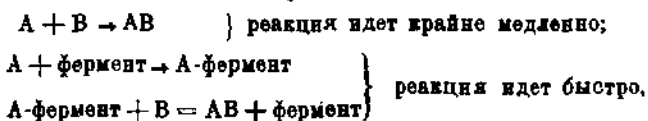
Хотя ускорение химических реакций при прибавлении различных веществ известно было давно, но даже Лавуазье (Lavoisier) не интересовался «причиной» этого ускорения, а только его конечным результатом. Впервые Берцелиус (Berzelius) и Митчерлих (Mitscherlich) пытались дать объяснение этим каталитическим, или «контактным», реакциям. Первой, наиболее обобщающей теорией действия ферментов была так называемая «теория распада» Либиха (Liebig). Сущность его теории заключалась в том, что ферментативные реакции протекают быстрее вследствие сотрясения молекул веществ, вступающих в химическую реакцию. Само сотрясение вызывается, по его мнению, химическим распадом катализатора, т. е. фермента. Теория Либиха оказалась мало состоятельной и имеет сейчас только историческое значение. Когда работами Пастера (Pasteur) было доказано, что спиртовое и другие брожения вызываются жизнедеятельностью низших организмов, стали различать два вида ферментативных процессов, а именно: 1) процессы, связанные с живой клеткой и протекающие под влиянием организованных катализаторов, или собственно *ферментов*, например алкогольное

брожение и др., и 2) процессы, протекающие и вне живой клетки, в которых участвуют неорганизованные ферменты, или *энзимы* (например пепсин, диастаза и т. п.).

В дальнейшем это деление на ферменты и энзимы потеряло свое значение, и сейчас оба названия признаются равнозначными синонимами. Решительный удар этому делению был нанесен работами Бухнера (Buchner), которому из возбудителей спиртового брожения, т. е. дрожжевых клеток, удалось выделить фермент, сбраживающий сахар в отсутствие самих дрожжей. Но в настоящий момент далеко еще не все ферменты выделены из вырабатывающих их клеток, многие ферменты оказывают свое действие только в присутствии живой клетки, и на основании этого в последнее время русским ученым акад. Костычевым [83] вновь поднят вопрос о том, что полученная Бухнером зимаза фактически не была совершенно свободна от живых дрожжей — может быть в невидимой форме. Как бы то ни было, нам достоверно известно, что ферменты — вещества, вырабатываемые живой клеткой, и что часть из них может оказывать свое действие и вне клетки, а часть только при наличии живой клетки.

Одной из следующих теорий сущности действия ферментов был взгляд Пастера, по которому все энзиматические процессы сводятся к обмену веществ внутри клетки. Эта теория совершенно не объясняла как механизма действия ферментов, так и действия таких ферментов, как пепсин и др., которые ускоряют химические процессы вне клетки.

Наиболее распространенной является теория, по которой фермент вступает в химическое взаимодействие с одним из реагирующих веществ, и это новое соединение уже реагирует с другим веществом по следующей схеме:



и катализатор, хотя и принимает участие в реакции, но после выделяется в свободном виде. Принимая во внимание, что ферменты являются коллоидами, высказывались также предположения, что на поверхности катализатора адсорбируются реагирующие вещества и, проходя тем самым к более близкое соприкосновение, быстро вступают в химическую реакцию. В последнее время поднят вопрос о том, что молекула фермента находится в ритмическом колебательном движении, вследствие которого молекулы веществ, соприкасающихся с ферментом, энергичнее реагируют между собой. Как видно из приведенных данных, нет пока еще исчерпывающей теории ферментативного процесса, так же как нет достаточных данных о природе самих ферментов. Суммируя все изложенное о ферментах, можно сказать следующее.

Ферменты, или энзимы, являются катализаторами органического происхождения, вырабатываемыми живой клеткой и ускоряющими биохимические процессы. С химической точки зрения ферменты являются высокомолекулярными веществами коллоидального характера, электролитически амфотерно диссоциирующими и обладающими способностью к адсорбции и соединениям с помощью побочных валентностей.

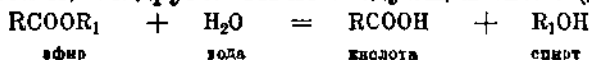
Очень важным свойством ферментов надо признать их строгую специфичность, т. е. каждый фермент в определенных условиях ускоряет только определенный химический процесс. Действие ферментов в значительной степени зависит от внешних факторов и условий. Из них наиболее важными являются температура и концентрация водородных ионов. Каждый фермент оказывает максимальное действие при определенной — оптимальной — температуре, выше и ниже которой деятельность фермента понижается. Большинство ферментов разрушается при температуре выше 76°, а некоторые — при более низкой температуре. Ферменты бактериального происхождения, а также некоторые окислительные ферменты выдерживают кратковременное нагревание до 100°. В сухом состоянии ферменты более устойчивы к температурному воздействию. Низкие температуры, даже температура жидкого воздуха (—193°) не оказывают никакого влияния на ферменты.

Работами Зеренсена и Михаэлиса [84] установлен для каждого фермента оптимум концентрации водородных ионов. Подобно температуре, каждый фермент проявляет максимальное действие при определенном pH, выше и ниже которого сила фермента убывает.

На деятельность ферментов оказывают свое влияние и нейтральные соли легких металлов, которое, в зависимости от фермента, соли и среды, может быть отрицательным или положительным. Соли тяжелых металлов обыкновенно оказывают сильно угнетающее действие. Многие ядовитые соединения парализуют действия ферментов. Разрушающе влияет на ферменты лучистая энергия, особенно лучи с короткой длиной волны — ультрафиолетовые, Рентгена и лучи радия.

Ферменты, как и все катализаторы, могут ускорять ход химической реакции как в одну, так и в другую сторону, т. е. они могут и разлагать вещества и синтезировать их.

Ферменты можно классифицировать только по их действию, и в зависимости от последнего они делятся на две основные группы. К первой группе принадлежат ферменты, которые расщепляют сложные вещества на более простые, не затрагивая молекул этих простых веществ. Они расщепляют, например, сложные эфиры на спирт и кислоту, белки на аминокислоты или сложные углеводы на моносахариды. При этом разложении всегда принимает участие вода, причем к одной молекуле присоединяется H, а к другой OH по следующей схеме (для эфиров):



Ввиду того, что во всех ферментативных процессах подобного типа принимает участие вода, эта группа ферментов получила название *гидролаз*. Эти ферменты встречаются как в клетках, так и в свободном состоянии, например в пищеварительных соках. К этой группе принадлежат все пищеварительные ферменты, а также та часть ферментов обмена веществ в клетке, которая производит указанного типа расщепление сложных соединений.

Гидролазы являются наиболее изученными ферментами; они в свою очередь подразделяются на подгруппы:

1. Карбогидразы — ферменты, расщепляющие ди- и полисахариды. Они разрывают связь типа  $\text{ROR}_1$ .

2. Протеазы — разрывают связи типа  $\text{CO} - \text{NH}$ , находящиеся во всех белках, полипептидах и т. п.

3. Эстеразы — расщепляющие эфирные связи  $\text{R} - \text{CO} - \text{OR}_1$ . Разрыв этих связей происходит с присоединением молекулы воды  $\text{H} - \text{OH}$ .

К каждой из этих групп принадлежат ряд специфических ферментов, о которых речь ниже.

Вторая группа ферментов получила название *десмолаз*, и ферменты этой группы, являясь типичными для обмена веществ, производят глубокий распад простых соединений, а именно: разрыв связей между атомами углерода в углеродной цепи. При разрыве этих связей освобождается тепловая энергия, используемая живой материей. Ферменты этой группы меньше всего изучены, и большинство из них не удается изолировать от живой клетки. Это типичные клеточные ферменты. Классифицировать ферменты внутри этой группы почти не представляется возможным при теперешнем нашем знакомстве с этими ферментами. Поэтому в дальнейшем будут описаны только некоторые наиболее важные представители этой группы.

### Гидролазы

Как уже указывалось, наиболее изученной группой ферментов является группа гидролаз, а именно пищеварительные ферменты. Рассмотрим указанные выше их подгруппы.

а) Карбогидразы. К этой подгруппе принадлежат следующие ферменты.

*Амилаза* (диастаза) — расщепляет полисахариды, например, крахмал до дисахарида — мальтозы.

Амилаза находится в слюне и кишечном соке, крови, прорастающих семенах. Условия оптимального действия для амилазы растительного и бактериального происхождения:  $\text{pH} = 3,5 - 6,7$  и  $t = 20 - 30^\circ$  и для животного происхождения:  $\text{pH} = 6,7 - 7,0$  и  $t = 30 - 40^\circ$ .

*Целлюлаза* — разлагает клетчатку (целлюлозу) до дисахарида



целлобиозы; исключительно бактериального происхождения<sup>1</sup>. Оптимум: рН = около 7;  $t = 40-60^{\circ}$ .

**Сахараза** (инвертаза) — расщепляет тростниковый сахар до фруктозы и глюкозы. Находится как в растительных, так и в животных организмах. Оптимум: рН = 4,0—5,5 для растительной и рН = 6,8—7,0 для животной сахаразы;  $t = 30-40^{\circ}$ .

**Мальтаза** — разлагает мальтозу на две молекулы глюкозы. Может быть животного и бактериального происхождения. Оптимум: рН = 6,1—6,8;  $t = 30-35^{\circ}$ .

**Лактаза** — расщепляет молочный сахар (лактозу) до глюкозы и галактозы. Животного и бактериального происхождения. Оптимум: рН = 7;  $t = 25-45^{\circ}$ .

**Целлобиаза** — разлагает целлобиозу до двух молекул глюкозы. Исключительно бактериального происхождения<sup>1</sup>. Оптимум: рН = 6,2.

б) **Эстеразы**. **Липаза** — как животного, так и растительного происхождения разлагает нейтральные жиры на глицерин и жирные кислоты; оптимальная ее температура  $40^{\circ}$ , но оказывает свое действие даже и при  $0^{\circ}$ . Температура в  $45^{\circ}$  уже начинает разрушать фермент.

Оптимальные условия концентрации водородных ионов зависят от происхождения фермента, что видно из следующих данных (табл. 19):

Таблица 19

| Липаза                | Оптимум рН | Липаза                 | Оптимум рН |
|-----------------------|------------|------------------------|------------|
| Поджелудочной железы  | 7—8        | Желудочного сока . . . | 5—7        |
| Печени . . . . .      | 7,8—8,8    | Семян . . . . .        | 5—7        |
| Кишечная . . . . .    | 8,5        | Бактериальная . . . .  | 7          |
| Молочной железы . . . | 8,8        |                        |            |

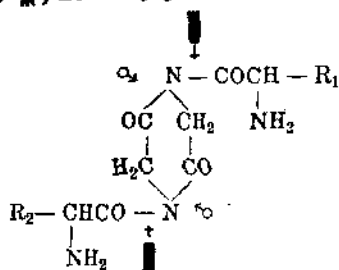
**Липоидазы** (расщепляют липонды) — почти не изучены; наиболее известна лецитаза, разлагающая лецитин.

**Фосфатазы** — отщепляют фосфорную кислоту от ее органических соединений, например, от глюкозы в сложных ее эфирах с фосфорной кислотой.

в) **Протеазы**. **Пепсин** — находится в желудочном соке, расщепляет белки, но не полипептиды; может разъединять diket-

<sup>1</sup>) Имеются литературные указания, что целлулаза и целлобиаза встречаются у некоторых моллюсков и высших грибов.

пиперазиновые кольца, но не разрывает самих колец; расщепление идет по стрелкам  $\downarrow$   $\uparrow$ , но не  $\rightarrow$   $\leftarrow$ .



Оптимум действия:  $\text{pH} = 1-2$ ;  $t^\circ = 40^\circ$ .

**Химозин** — фермент, свертывающий казеиноген молока с превращением его в казеин (параказеин). Находится в желудке млекопитающих, больше всего в желудке (сычуге) подсосных телят. Оптимум:  $t^\circ = 40^\circ$ ; для свертывания казеиногена  $\text{pH} = 6,7-7,0$  и для растворения  $\text{pH} = 5,0$ . Некоторые считают пепсин и химозин одним и тем же ферментом. Аналогичный, но не тождественный фермент находится в некоторых растениях и грибах.

**Трипсин** — фермент, вырабатываемый поджелудочной (панкреатической) железой. Сам по себе трипсин может расщеплять полипептиды до дипептидов, но не до аминокислот, и не действует на белки. Но в присутствии активатора — *энтерокиназы* — может разлагать и белки. Оптимум лежит при  $t^\circ = 40^\circ$  и  $\text{pH} = 7,8-8,7$ .

**Эрепсин** — фермент тонких кишок; обладает способностью разрывать связи дипептидов, но не полипептидов и белков. Повидимому эрепсин может разлагать один из белков, а именно казеиноген. Оптимум:  $t^\circ = 40^\circ$  и  $\text{pH} = 7,8$ .

Все эти ферменты находятся не только в пищеварительном тракте, но и во всех клетках животного организма. Доказательством служит хотя бы факт автолиза, т. е. самопереваривания клеток организма, что наблюдается, если в стерильных условиях, исключаящих гниение, сохранять какой-либо орган, вырезанный из тела животного. Протеолитические ферменты находятся также в растениях, семенах и бактериальных клетках. Некоторые авторы причисляют к протеазам еще и дезаминазы, но они по праву принадлежат к десмолазам.

#### Десмолазы

К этой группе причисляются многие ферменты, вызывающие глубокий распад органических веществ при клеточном обмене. Число этих ферментов громадно, но вероятно многие из них

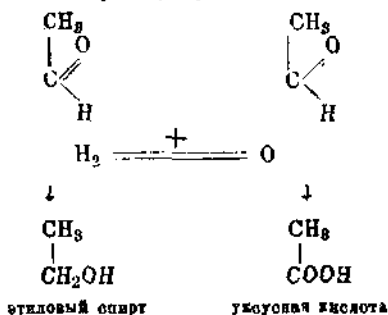
имеют только различные названия, данные им разными авторами. Кроме того эти ферменты в большинстве случаев не выделены из клеток и вследствие этого мало изучены; во многих случаях нам даже неизвестно, имеем ли мы дело с отдельными ферментами или комплексом нескольких. В данный момент еще не представляется возможным сгруппировать ферменты этой группы в отдельные подгруппы, и поэтому здесь будут описаны только наиболее важные представители.

а) Зимазы. Зимазы, или ферменты углеводного обмена, обнимают группу ферментов, каждому из которых различными авторами даны разные названия. Они находятся как в животных, так и растительных клетках. Зимаза Бухнера, полученная им из дрожжей, представляла комплекс ферментов. Из них наиболее важны следующие.

**Оксидоредуктазы.** Нейберг и Оппенгеймер (Neuberg, Oppenheimer) дали им название *дегидразы*, а Бах — *пергидрибазы*.

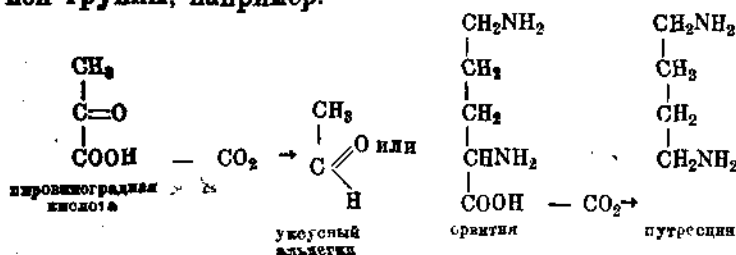
Эти ферменты обладают способностью одновременно одну молекулу какого-либо вещества окислять, а другую восстанавливать. Один из этих ферментов, именно альдегидраза, обладает способностью производить оксидоредукцию (т. е. окислительно-восстановительный процесс) молекул альдегидов по типу реакции Каницаро (Canizzaro). Окисление и восстановление идут за счет кислорода и водорода воды, причем образуется одна молекула спирта и одна молекула кислоты по следующей схеме:

Две молекулы уксусного альдегида

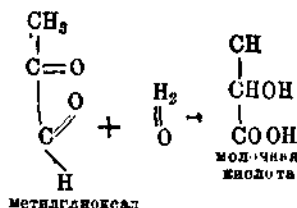


Эта реакция может иметь место не только с двумя молекулами одного и того же вещества, но и разных веществ. Для проявления этой реакции необходима система, состоящая из акцептора водорода, акцептора кислорода и фермента. Если в системе не хватает хотя бы одного компонента, то реакция не наступает. Так, например, в системе метиленовая синька — фермент — формалин, метиленовая синька является акцептором водорода, а формалин — кислорода. Метиленовая синька при этом восстанавливается и обезвреживается. По имени автора этой системы реакция носит название реакции Шардингера и служит для открытия восстановительно-окислительных ферментов.

**Карбоксилаза** — фермент, отщепляющий  $\text{CO}_2$  от карбоксильной группы; например:

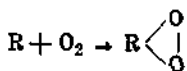


**Кетональдегидмутаза** переводит метилглиоксаль в молочную кислоту.



Этот фермент Дакин (Dakin) назвал глиоксалазой.

б) **Оксидазы**. *Оксидазы* — ферменты прямого окисления (не за счет кислорода воды). Хотя окислительные процессы в животном и растительном организмах играют большую роль, и на выяснение механизма окисления было затрачено очень много труда, тем не менее эта область является мало разработанной. Пока существует много гипотез относительно механизма использования кислорода воздуха живыми организмами, но ни одна из них не дает полной картины по затронутому вопросу. Дело в том, что кислород воздуха находится в молекулярном, а не в атомном состоянии, а молекулярный кислород обладает сравнительно небольшой окисляющей способностью. В живых организмах должны существовать какие-то системы, которые активировали бы молекулярный кислород. По теории Траубе (Traube) в организме образуется перекись водорода, которая, отщепляя атом кислорода, тем самым окисляет органические вещества. Более достоверной является теория Баха, по которой легко окисляемые органические соединения присоединяют непосредственно молекулу кислорода воздуха, образуя органические перекиси:



Органические перекиси легко могут отдать один атом кислорода, который в свою очередь окисляет другие органические вещества. Скорость окисления органических веществ кислородом перекиси стимулируется особым ферментом, который Бах и Шода

(Chodat) называли *пероксидазой*. Здесь имеется система: акцептор кислорода — фермент — органическая перекись (или вообще перекись). Для открытия присутствия пероксидазы необходимо иметь перекись (например  $H_2O_2$ ) и акцептор кислорода, в качестве которого обыкновенно употребляют парафенилендиамин (реакция Шторха — Storch).

в) Редуктазы. Редуктазы — ферменты, восстанавливающие некоторые соединения. Так, например, экстракты некоторых органов, молоко и др. обладают способностью обесцвечивать метиленовую синьку, переводя ее в бесцветное лейкосоединение. Это обесцвечивание идет в отсутствии акцептора кислорода, следовательно, не вызывается вышеописанным ферментом — альдегидразой. Это восстановление происходит под действием фермента редуктазы. Фермент этот находится в живых клетках и вырабатывается также микроорганизмами.

К восстановительным ферментам надо также причислить *каталазы* — ферменты, способные разлагать перекиси с образованием молекулярного кислорода. Задачей каталазы, повидимому, является удаление из организма излишка образующихся перекисей.

г) Деаминазы. Из многочисленных ферментов, принадлежащих к группе десмолаз, имеют для нас еще значение деаминазы, т. е. ферменты, отщепляющие аммиак от аминокислот.

#### Ферменты в молоке

В свежем молоке находятся не все перечисленные выше ферменты; они указаны для того, чтобы дать общее представление о ферментах, принимающих участие в биохимических процессах разложения составных частей молока, о которых будет сказано дальше.

В молоке пока найдены следующие ферменты.

1. Из первой группы ферментов, т. е. гидролаз, Бабкок и Руссель (Babcock, Russel) [86] открыли протеолитический фермент, которому упомянутые авторы дали очень неудачное название *галактазы*. Этот фермент способен разлагать белки молока, но очень медленно. Асептически полученное молоко, в котором полностью отсутствовали бактериальные процессы, сохранялось в течение 8 мес.; за это время количество растворенного, неосаждаемого уксусной кислотой белка увеличилось с 25 до 73%. Галактаза имеет свой оптимум при температуре 37—42° и при слабо щелочной реакции. Хотя наличие в молоке протеолитического фермента было доказано другими исследователями (Freudenreich, O. Jensen), тем не менее некоторые отрицают нахождение в молоке такого энзима. Бабкок, Руссель и Вивян (Vivian) [89] исследовали подробно этот фермент и нашли его аналогичным трипсину, так как оптимум его действия лежит при щелочной реакции. Продукты разложения белков под влия-

иной галактазы сходны с таковыми при пепсиномом переваривании казеиногена. Спольферини (Spolverini) находит, что галактаза является смесью двух ферментов — пепсина и трипсина. Молочная протеаза найдена в молоке всех животных. Она разрушается при нагревании молока до температуры  $75^{\circ}$ .

2. Ферменты, расщепляющие ди- и полисахариды, представлены в молоке амилазой, открытой впервые Бешампом; Спольферини и Моро (Моро) [95] доказали, что молоко собаки и ослыцы всегда содержит амилазу, тогда как молоко коровы и овцы ее не содержит. Зайчек, Шонтаг и Рульман (Zaitschek, Szontagh, Rullmann), наоборот, находили амилазу в молоке всех животных, в том числе и коровы. По Конингу (Koning) в молоке первой порции удоя содержится амилазы больше, нежели в последних. Амилаза молока не отличается в своих свойствах от амилазы пищеварительного тракта. По исследованиям Стоклазы (Stoklasa) в молоке находятся кроме амилазы еще и другие ферменты, разлагающие молочный сахар, но его данные не подтвердились другими авторами.

3. В молоке находятся также эстеразы, т. е. ферменты, расщепляющие нейтральные жиры и другие сложные эфиры, почему они и называются липолитическими. Впервые липолитические ферменты были найдены Моро и Гиппиусом (Hippius) [90] в молоке женщины и коровы. Данные Моро относительно наличия в молоке коровы липазы проверялись многими исследователями (Koning, Morfan, Gillet и др.) [90], которые не подтвердили данных Моро. Горький привкус молока стародойных коров, наоборот, Пальмер относит за счет липазы, которая разлагает жир молока еще в вымени коровы.

В женском молоке всегда находили ферменты, разлагающие жир. Липолитические ферменты, как известно, оказывают свое оптимальное действие при щелочной реакции, а так как реакция женского молока является более щелочной, нежели реакция молока коровы, то в женском молоке липаза легче проявляет свое действие. Липаза женского молока имеет по Давидсону (Davidsohn) [91] свой оптимум при  $pH=8,5$  и разрушается при нагревании до температуры выше  $60-65^{\circ}$ ; она не прекращает разлагать жир молока даже при температуре  $+5^{\circ}$  и имеет свой оптимум около  $35^{\circ}$ . Луцати, Биольхини и Спольферини (Luzzati, Biolchini) [90] констатировали наличие в коровьем молоке фермента, расщепляющего глицерид — монобутирин. Они нашли его также в молоке других животных. По исследованиям Жилле этот фермент разрушается при температуре  $65^{\circ}$  и усиливает свое действие от прибавления щелочи. Повидимому, липолитический фермент находится в каждом молоке, только в различных количествах, и кроме того его сила зависит от  $pH$  молока; этим объясняется, почему некоторые авторы не находили липазы в молоке коровы, имеющем довольно высокую кислотность. Этот взгляд подтверждается новейшими исследованиями Цишара (Csi-

szár) [92], который нашел, что содержание липазы в коровьем молоке может сильно меняться в ту или другую сторону. Причина этих колебаний еще совершенно не выяснена, но содержание липазы в молоке отдельных коров иногда достигает таких размеров, что молоко через несколько часов делается совершенно непригодным к употреблению. В его наблюдениях над стадом коров в 1 000 голов встречались экземпляры, которые в течение 1—2 недель давали такое липолитическое молоко, в остальное же время молоко было нормальным. Появление липолитического молока особенно часто наблюдается зимой у стародойных коров.

Такое липолитическое молоко от нескольких коров может испортить сборное молоко от всего стада, особенно, если молоко хранится долгое время на холоду, т. е. в условиях, когда задерживается развитие молочнокислых бактерий, но не подавляется деятельность липазы. Молоко таких коров необходимо вскоре после получения употреблять в пищу или же пастеризовать.

По исследованиям Энгеля и Берендта (Engel, Berhendt) [93] липаза молока, вероятно, адсорбируется на поверхности жировых шариков. Если это верно, то липолитическое молоко может быть иногда причиной быстрой порчи масла. Это тем более вероятно, что по исследованиям Гиппиуса некоторые эстеразы (в частности, салоллаза — фермент, расщепляющий салол на фенол и салициловую кислоту) разрушаются только при нагревании молока до 85° и по данным Узенера (Usener) [90] даже при 100°.

Наличие в молоке десмолаз имеет значение также постольку, поскольку мы можем по их отсутствию или присутствию решить вопрос о нагревании молока до той или другой температуры. Выше было указано, что та или другая реакция дает отрицательный эффект, если в системе акцептор кислорода — фермент — акцептор водорода отсутствует тот или другой компонент.

При нагревании молока его ферменты разрушаются, из системы выпадает одно звено, и реакция не наступает. Некоторые десмолазы кроме того позволяют нам судить о чистоте молока и даже о состоянии здоровья животного.

В молоке открыты следующие десмолитические ферменты.

1. *Пероксидаза* молока по всей вероятности связана с ферментными элементами (клетками), попадающими в молоко из молочной железы. Во всяком случае молозиво, в котором больше клеточных элементов, нежели в молоке, больше содержит пероксидазы. По исследованиям Бартеля [90] в барабанной слизи, в которой очень много ферментных элементов, содержится также много пероксидазы. Спольферини [90], наоборот, считает, что пероксидаза поступает в молоко из корма. Пероксидаза молока очень чувствительна к  $H_2O_2$  и многим другим реактивам. Инактивирование фермента температурой зависит от продолжительности ее действия, как это видно из данных работы Бума (Bouw) и ван-Дама (van Dam) [94]:

| Температура .                                                 | 70°  | 71° | 72° | 73°   | 74° | 75°  | 76°  | 77° | 78° | 79° | 80°  |
|---------------------------------------------------------------|------|-----|-----|-------|-----|------|------|-----|-----|-----|------|
| Через сколько<br>времени по-<br>гибает фер-<br>мент . . . . . | 150' | 66' | 30' | 13,5' | 6'  | 2,5' | 1,2' | 30" | 14" | 6"  | 2,5" |

2. *Пергидридаза* (Бах), *дегидраза* (Нейберг — Neuberg) также находится в молоке, так как последнее обладает способностью обесцвечивать (восстанавливать) метиленовую синьку в присутствии альдегида (формалина), как акцептора кислорода. Оптимум этого восстановления лежит около 70°. Первые порции молока при дойке содержат меньше фермента, нежели последние; сливки значительно им богаче, нежели тощее молоко. Эти данные показывают, что фермент, по всей вероятности, адсорбируется жировыми шариками. После сбивания масла фермент, по исследованиям Збарского и Михлина (Sbarsky, Michlin) [95], остается в пахте. Долгое время спорным являлся вопрос, принадлежит ли восстановительная способность молока ферменту, или же молочному сахару, который, имея альдегидную группу, обладает также восстановительными способностями. Но тот факт, что кипяченое молоко теряет способность обесцвечивать метиленовую синьку, что обрат слабее восстанавливает ее, нежели сливки, хотя сахара больше в первом, решает вопрос в пользу ферментативной природы этого явления, тем более что обесцвечивание наступает в несколько минут.

3. Молоко обладает также способностью восстанавливать метиленовую синьку и в отсутствии формалина в качестве акцептора кислорода. В этом случае обесцвечивание наступает через несколько часов, причем кипяченое молоко теряет эту способность полностью. Это обесцвечивание наступает быстрее всего при 50° в отличие от восстановления пергидридазой, оптимум которой лежит при 70°. Экстракты органов тоже обладают способностью восстановления, и поэтому допускается наличие в молоке особого фермента *редуктазы*. Данные Скара (Scar) [90] говорят в пользу того, что редуктаза связана с лейкоцитами, так как, по его исследованиям, в молоке тем больше редуктазы (тем быстрее наступает обесцвечивание), чем больше в нем содержание лейкоцитов, как это видно из следующих данных:

|                                           |             |         |           |           |
|-------------------------------------------|-------------|---------|-----------|-----------|
| Содержание лейкоци-<br>тов . . . . .      | 510 000     | 565 500 | 3 008 000 | 6 705 000 |
| Время обесцвечивания<br>в часах . . . . . | около<br>19 | 17      | 12        | 8—9       |



Молоко в опытах Скара было получено асептическим способом, и, как видно, реакция обезцвечивания шла очень медленно. Чем дольше сохраняется молоко, тем быстрее оно восстанавливает метиленовую синьку; стерилизованное молоко, потерявшее полностью способность обезцвечивания, восстанавливает эту способность через несколько часов после заражения его сырым нестерильным молоком. Эти данные говорят, наоборот, в пользу бактериального происхождения фермента редуктазы. Этот взгляд поддерживается Барте-лем, который установил полный параллелизм между скоростью обезцвечивания метиленовой синьки и количеством микроорганизмов в молоке. По скорости ее обезцвечивания Бартель предложил судить о чистоте молока и о содержании в нем микробов (табл. 20).

Таблица 20

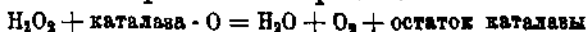
| Категория<br>молока | Время обо-<br>цвечивания | Количество<br>бактерий<br>в 1 мл |
|---------------------|--------------------------|----------------------------------|
| I . . .             | > 5 1/2 час              | < 1/2 млн.                       |
| II . . .            | 2—5 1/2 "                | от 1/2 до 4 млн.                 |
| III . . .           | 20 м.—2 час.             | от 4 до 20 млн.                  |
| IV . . .            | 20 мин.                  | > 20 млн.                        |

По всей вероятности происхождение редуктазы в молоке может быть как за счет форменных элементов — лейкоцитов, так и за счет бактерий, причем вторые имеют большее значение.

Молоко обладает способностью восстанавливать не только метиленовую синьку, но и другие краски: индигокармин, индиго, лакму, нейтральрот и даже может восстанавливать серу до сероводорода. Последняя способность приписывается ферменту *гидрогеназе*, по всей вероятности также бактериального происхождения.

4. Наибольшее число работ касается фермента, способного разлагать перекиси и в частности перекись водорода, а именно, *каталазы*. Этот фермент является наиболее распространенным как в животном, так и растительном организмах. Этот фермент разрушает перекиси с удалением кислорода в молекулярной форме без окисления чего-либо другого. Каталаза является таким образом односторонне редуцирующим ферментом.

При взаимодействии с перекисью каталаза как таковая разрушается; следовательно количество выделившегося кислорода пропорционально количеству каталазы. По теории Виланда [96] при процессе дыхания акцентором водорода является кислород воздуха, который с водородом дает перекись водорода; каталаза предохраняет организм от избытка последней. Ввиду того, что при разложении перекиси сама каталаза разрушается, я допускаю другой механизм ее действия [97]. Каталаза содержит в своей молекуле атом кислорода, который она может легко отдавать. Тогда из одной молекулы перекиси водорода и одной молекулы каталазы отщепляется по одному атому кислорода, которые и образуют молекулу кислорода, а сама каталаза теряет уже дальнейшую способность разлагать перекись:



Возможно, что этот атом кислорода связан в каталазе с железом, так как последние исследования Эйлера, Цейле и Гельштрёма (Euler, Zelle, Hellström) [96] показали, что препараты каталазы содержат обязательно железо (около 0,06%). Чем быстрее идет обмен веществ в животном организме, тем интенсивнее идут восстановительно-окислительные процессы, тем больше образуется перекиси и тем больше должно быть в организме каталазы для разрушения последней. Таким образом, по содержанию каталазы можно косвенно судить об интенсивности биохимических процессов в животном организме. В последнее время имеются попытки связать содержание каталазы в крови и даже в молоке с молочной продуктивностью животного.

В молоке впервые была открыта каталаза Левом (Loew) [98], а Джолес (Jolles) [99] доказал, что в женском молоке значительно больше каталазы, нежели в коровьем. Каталаза, подобно пергидридазе, адсорбируется жировыми шариками, но может быть из сливок легко вымыта физиологическим раствором поваренной соли; при обивании масла она остается в пахте. Каталаза легко инактивируется различными ядами и реактивами и сильнее действует в щелочной, нежели кислой среде. При заболевании вымени содержание каталазы в молоке увеличивается и, по данным О. Войткевич, параллельно увеличивается также хлорсахарное число.

## 8. ВИТАМИНЫ

Непосредственной причиной возникновения учения о витаминах, или дополнительных питательных веществах, явились два факта, а именно: 1) сопоставление заболеваний людей определенными болезнями при односторонней и большей частью консервированной пище и 2) невозможность длительного кормления опытных животных очищенными препаратами пищевых веществ без заболевания, а в конечном итоге смерти животного.

Долгое время принималось, что для поддержания жизни животного организма достаточно его кормить белками, жирами, углеводами, солями и водой в соответствующих количествах. Но когда животное получает продолжительное время эти питательные вещества в совершенно чистом виде, то животное сначала отказывается от такой пищи, а потом заболевает и погибает. Хорошо известная болезнь — цинга — возникает у людей при длительном употреблении консервированных пищевых продуктов и при одновременном лишении их свежих овощей, фруктов и т. п., как это часто имело место раньше при длительных морских путешествиях и экспедициях. Когда в практику был введен способ очистки риса (получение так называемого полированного риса), то в Китае, где население почти исключительно питается рисом, получила сильное распространение болезнь под названием бери-бери. Птицы, особенно голуби, тоже заболе-

вают при кормлении полированным рисом, тогда как неполированный рис не вызывает никакого заболевания. Все эти факты требовали своего объяснения, что и привело в конце концов к учению о витаминах, или дополнительных питательных веществах. Название „витамины“ было введено в научную литературу К. Функом (C. Funk) [100]. Это учение сначала вызывало много возражений, но в настоящее время оно общепризнано, и теперь известно, что животное для нормальных физиологических функций нуждается не только в перечисленных выше питательных веществах, но и в ряде других. Роль этих последних не совсем выяснена, и мы можем судить о ней только по тем заболеваниям, которым подвергается животное при отсутствии витаминов. Заболевания, вызываемые отсутствием или недостатком витаминов, называются авитаминозами.

Витамины характерны прежде всего тем, что они нужны животному организму в ничтожно малых количествах. Десятые доли миллиграмма витамина иногда достаточны для того, чтобы не только спасти заболевшее животное от смерти, но даже вылечить его. Второй особенностью витаминов надо признать то, что они вырабатываются исключительно только растительным организмом, а животные пользуются готовыми витаминами из растительного корма, сами же лишены способности их синтезировать. Даже плотоядные животные и сосуны пользуются витаминами, отложенными в теле травоядных животных из растений или переданными через молоко матери. Природа некоторых витаминов в настоящее время известна, и даже установлена их структурная формула. Известные до настоящего времени витамины можно классифицировать следующим образом.

I. Витамины, растворимые в воде, или *гидровитамины*.

1. Витамин В антиневритический, предохраняющий от заболевания бери-бери у человека или полиневритом у птиц.
2. Витамин С антицинготный, отсутствие которого в пище вызывает заболевание цингой (скорбут).
3. Витамин D, стимулирующий рост дрожжей и других микроорганизмов.

II. Витамины, растворимые в жирах, или *липовитамины*.

1. Витамин А антиксерофтальмический и фактор роста, стимулирующий рост животных и предохраняющий от заболевания ксерофтальмией.
2. Витамин D антирахитический, отсутствие которого вызывает искривление костей, известное под названием рахита (английская болезнь).
3. Витамин Е, стимулирующий размножение (антистерильный витамин).

Кроме этих витаминов упоминаются еще и другие, существование которых окончательно не доказано.

Нахождение отдельных витаминов в пищевых и кормовых средствах видно из табл. 21. В таблице помещены продукты

как животного, так и растительного происхождения. У нас пока не имеется достаточно точного химического метода количественного определения витаминов в продуктах. Наличие витаминов определяется опытами над животными. Для этого составляют пищевую смесь из чистых питательных веществ, свободных от того или другого витамина, и к ней прибавляют тот продукт, содержание витамина в котором желают определить. Если опытное животное, получающее указанную смесь, заболевает, то исследуемый корм не содержит данного витамина; если это животное остается здоровым, то количество прибавляемого к смеси продукта постепенно уменьшают и таким образом устанавливают то минимальное количество исследуемого продукта, которое как раз предохраняет животное от заболевания данным авитаминозом. Таким образом удается определить относительное (условное) содержание витаминов (табл. 21).

На основании полученных данных составлена следующая шкала:

+ обозначает, что в данном продукте витамин вообще имеется, но в незначительном количестве.

++ показывают, что 50% данного продукта необходимо прибавить к безвитаминной смеси, чтобы предохранить животное от заболевания.

+++ обозначают, что 20% достаточно для этой цели.

++++ показывают, что 5% делает пищу полноценной в отношении витаминов.

+++++ обозначают, что продукт очень богат витамином.

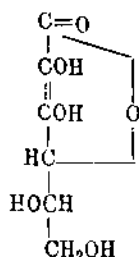
— показывает, что данный витамин отсутствует.

#### Свойства отдельных витаминов

**Витамин В** растворяется в воде и спирте (60—70%). Он довольно хорошо выдерживает нагревание до 100°, хотя полчасовая стерилизация при 120° инактивирует его, и консервы вследствие этого лишены витамина В, за исключением томатов. Всушивание при низких температурах не уничтожает витамина. Чем выше кислотность среды (чем ниже pH), тем меньше разрушается витамин при нагревании; особенно богаты витамином В зародышевые части зерен и те наружные слои, которые при обработке зерна отходят в виде отрубей. Витамин В был впервые открыт после того, как питание полированным рисом (лишенным алейронового слоя) вызвало массовые заболевания. Виндаусу (Windaus) удалось выделить витамин в чистом кристаллическом виде. Эмпирическая формула его  $C_{12}H_{18}N_4O_6S$ . Обозначаемый буквой В, витамин оказался впоследствии комплексом шести витаминов, из которых наиболее

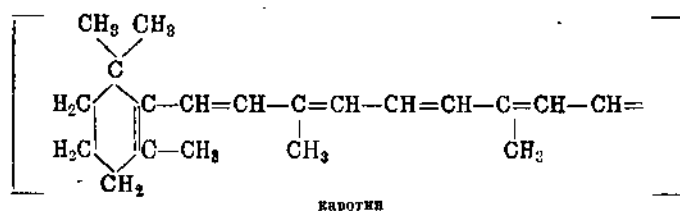
| Пищевые и кормовые средства        | A   | B    | C    | D   | E   |
|------------------------------------|-----|------|------|-----|-----|
| Молоко коровье зной . . . .        | +   | +    | -    | -   | +   |
| "        летом . . . .             | +++ | ++   | ++   | ?   | ++  |
| "        конденсированное . . . .  | +   | +    | ++   | ?   | ?   |
| "        кислое . . . .            | +   | +    | +++  | ?   | ?   |
| Сыр из цельного молока . . . .     | ++  | +    | -    | ?   | ?   |
| "        снятого молока . . . .    | ++  | +    | -    | ?   | ?   |
| Сливки из летнего молока . . . .   | ++  | +    | -    | ?   | ?   |
| Масло летнее . . . .               | +++ | -    | -    | +   | +   |
| "        зимнее . . . .            | +   | -    | -    | ?   | +   |
| Яичный желток . . . .              | +++ | +++  | -    | +++ | +   |
| "        белок . . . .             | ++  | -    | -    | ?   | +   |
| Печень сырая . . . .               | +++ | +++  | +++  | +   | +   |
| Мясо тощее . . . .                 | +   | +    | +    | +   | +   |
| "        свиное (соловина) . . . . | -   | -    | -    | -   | -   |
| "        мороженое . . . .         | +   | +    | +    | +   | +   |
| Рыба тощая . . . .                 | ++  | -    | -    | +   | +   |
| Сельдь . . . .                     | ++  | +    | -    | +   | +   |
| Рыбий жир . . . .                  | +++ | -    | -    | +++ | -   |
| Говяжий жир . . . .                | ++  | -    | -    | ?   | +   |
| Льняное масло . . . .              | +   | -    | -    | ?   | +++ |
| Хлопковое масло . . . .            | +   | -    | -    | ?   | +++ |
| Олеомаргарин . . . .               | ++  | -    | -    | -   | +   |
| Маргарин из раст. жиров . . . .    | -   | -    | -    | -   | ?   |
| Томаты свежие . . . .              | +++ | +++  | +++  | ++  | +++ |
| "        консервированные . . . .  | ++  | ++   | ++   | ++  | ++  |
| Морковь сырая . . . .              | ++  | ++   | ++   | ++  | ++  |
| "        вареная . . . .           | ++  | ++   | ++   | ++  | ++  |
| Капуста сырая . . . .              | ++  | ++   | ++   | ++  | ++  |
| "        вареная . . . .           | ++  | ++   | ++   | ++  | ++  |
| "        кислая . . . .            | -   | -    | -    | -   | ?   |
| Картофель сырой . . . .            | ++  | +++  | ++   | ?   | ?   |
| "        вареный . . . .           | -   | +    | +    | ?   | ?   |
| Свекла . . . .                     | ++  | +    | +    | ?   | ?   |
| Бобы или горох . . . .             | ++  | ++   | -    | ++  | ++  |
| Салат . . . .                      | ++  | ++   | -    | ++  | ++  |
| Альфульфа . . . .                  | +++ | ++   | -    | ++  | ++  |
| Клевер . . . .                     | +++ | +++  | +    | ++  | ++  |
| Тимофеевка (травя) . . . .         | +++ | ++   | +    | ++  | ++  |
| Просо . . . .                      | +++ | ++   | -    | ?   | -   |
| Подсолнечник . . . .               | +   | -    | -    | ?   | -   |
| Пшеница . . . .                    | +   | ++   | -    | ?   | ?   |
| Ячмень . . . .                     | +   | ++   | -    | ?   | ?   |
| Рожь . . . .                       | +   | ++   | -    | -   | +   |
| Рис, цельное зерно . . . .         | -   | ++   | -    | ?   | -   |
| "        полированный . . . .      | -   | -    | -    | -   | -   |
| Отруби пшеничные . . . .           | +   | ++   | -    | ?   | ?   |
| Дрожжи . . . .                     | +   | +++  | -    | +   | ?   |
| Хлеб ржаной . . . .                | -   | ++   | -    | ?   | ?   |
| "        пшеничный . . . .         | +   | -до+ | -до+ | ?   | ?   |
| Сахар . . . .                      | -   | -    | -    | -   | -   |





Отсутствие в пище витамина С вызывает заболевание под названием цинги, или скорбута. Цинга выражается в нарушении проницаемости кровеносных сосудов, вследствие чего получают кожные кровоизлияния. Кроме того получают нарушения обмена веществ и изменения в железистом аппарате.

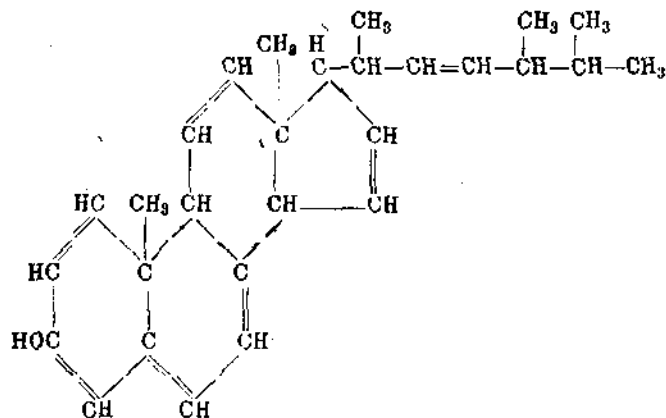
*Витамин А* растворим в жирах и всегда им сопутствует в меньшем или большем количестве. Витамин А, как и вообще липовитамины, менее чувствителен к нагреванию, нежели гидро-витамины. Что касается витамина А, то он выдерживает нагревание даже до температуры в 120° в течение 12 час., но при условии отсутствия кислорода. Он может легко подвергаться окислению и тогда инактивируется. В чистом виде и в атмосфере азота он не разрушается даже при температуре 220°. Химическая природа витамина А была установлена недавно Каррером (Karrer) [96]. Он оказался производным красно-желтого красящего вещества растений, именно *каротина*. Каротина особенно много в моркови, томатах и т. п. Структурная формула каротина была установлена Каррером и Куном (Karrer, Kuhn) [96]:



При распаде молекулы каротина на две части образуются две молекулы витамина А. Где происходит этот распад — в самом растении или же в теле животного — пока еще не установлено. Наиболее богаты витамином А являются рыбий жир и желток куриного яйца. Отсутствие или недостаточное количество витамина А в пище вызывает у животных в молодом возрасте остановку роста; правда, в процессе роста играют роль и другие факторы, например витамин В, и даже витамин С, но расстройство роста всего энергичнее сказывается при недостатке витамина А. Как у детей, так и у взрослых недостаток витамина А вызывает также заболевание глаз — ксерофтальмию,

выражающуюся в язвах на роговице. Введение в пищу продуктов, богатых витамином А, быстро излечивает эти расстройства.

**Витамин D**, или антирахитический витамин, также является спутником жира, и раньше считали его идентичным с витамином А. Витамин D отличается от витамина А в первую очередь тем, что последний полностью разрушается при нагревании до 100° в присутствии кислорода, тогда как витамин D при этих условиях не теряет своих свойств. Если нагревать в продолжение 12—20 час. рыбий жир (богатый витаминами А и D) до температуры 100° в присутствии кислорода воздуха, то он теряет свою способность излечивать ксерофтальмию, но сохраняет антирахитические свойства. Несмотря на эту термостабильность, витамин D также при известных условиях может разрушаться, например, при выпаривании молока. Процесс получения молочного порошка обычно ведет к уничтожению витамина D, причем инактивирование наступает энергичнее при выпаривании на воздухе, нежели в вакууме. Химическая природа витамина D была установлена Виндаусом. Витамин D представляет собой изомер ароматического спирта эргостерина, который имеет следующую структуру:



эргостерин

**Эргостерин** сам по себе не является витамином D, а делается им только после освещения его ультрафиолетовыми лучами. Что происходит с молекулой эргостерина под влиянием лучистой энергии — нам пока неизвестно. Отсутствие витамина D в пище растущего организма резко нарушает кальциевый обмен. Кальций перестает отлагаться, прекращается отложение извести в костях, которые делаются более пластичными и искривляются. Кости перестают удлинняться, и вследствие этого рост приостанавливается. Получается общеизвестная картина у детей, больных рахитом, или английской болезнью (кривые ноги). Рахит, кроме людей, часто поражает и с.-х. животных, особенно



свиней и домашнюю птицу. Витамин D, как и все витамины, оказывает свое влияние в ничтожно малых количествах. По исследованиям Иендрассика и Кеменфи (Jendrassik, Kemenffy) [101], достаточно 1/50000 мг чистого препарата витамина D в день, чтобы предохранить крысу от заболевания рахитом.

Витамин E иначе называется антистерильным витамином. Хотя недостаточность питания вообще и витаминное голодание в частности нарушают нормальную функцию органов размножения, тем не менее ряд фактов говорит в пользу существования специального витамина размножения. Отсутствие в пище витаминов A, D, C и B, вместе или порознь, сказывается в меньшей или большей степени на деятельности полового аппарата. Но искусственная пищевая смесь, содержащая все эти витамины, может также привести к стерильности животного, если в ней отсутствует еще один фактор питания, названный витамином E. Природа витамина E пока совершенно не выяснена. Известно только, что он находится в значительных количествах в зеленых частях растений; особенно его много в салате. Витамин E — липовитамин, сопутствует жирам, но только растительного происхождения. Животные жиры очень бедны витамином E, а рыбий жир совершенно его не содержит. Витамин E очень стабилен; высокая температура (до 233°), щелочная и кислая реакции мало отражаются на витамине E. Он немного чувствителен к окислению, при котором незначительно инактивируется. Отсутствие в пище витамина E приводит к расстройству половых органов как женских, так и мужских. У мужских особей сначала появляются патологические формы сперматозоидов, а затем полностью исчезают. У самок при витаминном голодании наблюдается преждевременное обрывание беременности. Отсутствие витамина E сказывается также на лактации уменьшением и даже полным прекращением отделения молока. Хроническое недополучение этого витамина может сказаться во втором и даже в третьем поколении.

#### Витамины и микроорганизмы

Кроме этих основных витаминов в настоящее время допускается еще существование других, а именно, — стимулирующих жизнедеятельность микроорганизмов. Из них наиболее изученным является воднорастворимый витамин D, стимулирующий рост дрожжей. Существование этого витамина оспаривалось долгое время, пока работами Эйлера (Euler) не было установлено, что имеются вещества, которые действительно ускоряют рост дрожжей. Витамин этот является постоянным спутником витамина B и находится в довольно значительных количествах в недостаточно очищенном свекловичном сахаре. По всей вероятности этим объясняется довольно быстрое размножение дрожжей в сладком сгущенном молоке, приготовленном с прибавкой недостаточно очищенного сахара. По мнению Функа все микробы

нуждаются в витаминном питании, и многие из них способны сами синтезировать витамины. Так, например, дрожжи способны синтезировать витамин В. Витамины, в которых нуждаются микроорганизмы, не идентичны с витаминами, необходимыми для нормальной жизни животного. Кроме того не все виды микроорганизмов вырабатывают нужные им витамины; возможно, что роль симбиоза микроорганизмов и взаимное стимулирование роста при симбиозе как раз сводится к взаимному снабжению витаминами. Хорошо известно длительное сохранение культур молочнокислых микробов в присутствии дрожжей или симбиоз палочек, кокков и дрожжей в кефирных грибах. Вопрос о роли витаминов в симбиозе микроорганизмов еще не разрабатывался, и здесь высказываются только предположения.

#### Витамины и ферменты

Начиная с 1933—1934 гг. проводятся усиленные работы по синтезу витаминов и выяснению природы ферментов. Эти работы, проводимые Виндаусом, Вильштеттером, Куном и их многочисленными учениками, установили тесную связь между ферментами и витаминами. В 1934 г. Теорелл разделил желтый окислительный фермент Варбурга на его составные части, т. е. коллоидальную основу и активную группу. Им установлена также природа активной группы и схема связи ее с коллоидальным носителем; активная группа представляет собой один из пигментов молока — лактофлавин (молекулярный вес 376) и связана с белком посредством фосфорной кислоты. В 1935 г. Кун установил строение лактофлавина и витамина В<sub>2</sub>. Оба эти вещества оказались идентичными и получены Куном синтетически в лаборатории. Куну удалось также соединить синтетический лактофлавин с коллоидальным основанием желтого окислительного фермента Варбурга, добытого по способу Теорелла, и получить настоящий фермент. Связь лактофлавина с коллоидальным основанием (белком) представлена следующей схемой:



Таким образом, с несомненностью было доказано, что для образования фермента необходим витамин В<sub>2</sub>, который является существенной составной частью фермента.

Аухаген установил, что окисление пировиноградной кислоты до уксусного альдегида приостанавливается при отсутствии витамина В<sub>1</sub>; на основании этого можно сделать заключение, что витамин В<sub>1</sub> имеет отношение к ферменту карбоксилазе, отщепляющей CO<sub>2</sub> от органических кислот.

Вальдшмидт-Лейтцом, Гроссманом и др. установлено, что чистия и чистейшие активируют внутриклеточные протеолитические ферменты. Такие же свойства Мартинсон нашел у витамина С. Рубин и Арциховская нашли, что аскорбиновая кислота имеет отношение к сахаразе: окисленная форма аскорбиновой кислоты стимулирует синтез сахарозы, а восстановленная, наоборот, ее гидролиз.

## 9. ИММУННЫЕ ТЕЛА

Молоко, особенно в первые дни после родов, обладает очень важным для новорожденного свойством, а именно — убивать микроорганизмы и тем самым защищать только что родившегося детеныша от внедрения болезнетворных микробов. Борьба с микроорганизмами принадлежит специальным веществам, вырабатываемым животным организмом и циркулирующим в крови. Вещества эти получили общее название иммунных тел, и так как они в большем или меньшем количестве находятся в молоке, то важнейшие из них будут здесь описаны.

1. *Антитоксины.* Если животному вводить повторно в кровяное русло растительные яды в дозах, недостаточных для отравления, то животный организм приобретает способность переносить такие количества яда, которые без предварительной подготовки организма неминуемо привели бы к его гибели. Животный организм обладает способностью вырабатывать вещества, обезвреживающие вводимые яды. Вещества эти получили название антитоксинов. Животный организм может вырабатывать антитоксины не только против растительных ядов, но и против тех, которые вырабатываются микроорганизмами. Антитоксины являются строго специфическими, и каждый яд как растительного, так и бактериального происхождения имеет свой антитоксин. Антитоксины, выработанные организмом матери против инфекционных заболеваний, передаются в молоко и тем самым детенышу, пока он питается молоком матери.

2. *Лизины.* Животный организм обладает также способностью защищаться против внедрения в организм чужеродных клеток и для борьбы с ними вырабатывает вещества — лизины, способные растворять эти клетки. Организм может вырабатывать защитные вещества против бактериальных клеток — бактериолизины, а также против чужеродных красных кровяных шариков — гемолизины. Лизины не имеют ничего общего с антитоксином, они не нейтрализуют ядов, вырабатываемых бактериями, и только растворяют тельца микробов. Как бактериолизины, так и гемолизины могут находиться в молоке.

3. *Агглютинины.* Для борьбы с болезнетворными бактериями животный организм может вырабатывать еще другие вещества, способные агглюнировать, т. е. склеивать и делать неподвижными микроорганизмы. Сыворотка крови человека, перенесшего, например, брюшной тиф, обладает способностью склеивать

клетки чистой культуры палочек брюшного тифа, но не других бактерий. Агглютинины также передаются в молоко и защищают новорожденного от заболевания. В молоке сразу после родов находится даже больше агглютининов, нежели в крови матери, перенесшей данную болезнь. Это видно из табл. 22, взятой из работы Штейбли (Stäubli) [90]. Он исследовал сыворотку крови и молока женщины, перенесшей брюшной тиф, и установил предельные разведения, при которых сыворотки еще способны были агглютинировать культуры тифозных палочек (табл. 22).

4. *Опсонины*. Борьбу с микробами в животном организме ведут также белые кровяные тельца, или лейкоциты. Они, облада

Таблица 22

| Время после родов  | Сыворотка |           |
|--------------------|-----------|-----------|
|                    | крови     | молока    |
| 1 день после родов | 1 : 200   | 1 : 6 400 |
| 5 дней . . .       | 1 : 400   | 1 : 400   |
| 4 недели . . .     | 1 : 200   | 1 : 200   |

явая амебодными движениями, могут захватывать клетки микробов и их переваривать. Это явление носит название фагоцитоза. Но лейкоциты могут переваривать микробов только в том случае, если последние подготовлены соответствующим образом к фагоцитозу. Эту подготовку микробов ведут специальные, тоже вырабатываемые орга-

низмом вещества, так называемые опсонины. Опсонины являются также строго специфическими, т. е. они могут готовить к фагоцитозу только тот вид микроорганизмов, который вызвал их образование. Опсонины также находятся в молоке.

Все эти иммунные тела защищают организм от внедрения болезнетворных агентов и обладают одним общим свойством — разрушаться при нагревании до температуры 60—65°.

5. *Преципитины*. Близкими к иммунным телам, хотя и не найденными в молоке, являются так называемые преципитины — вещества, способные свертывать белок. Они образуются в крови животного после введения непосредственно в кровь постороннего организму белка. Сыворотка крови животного, которому был введен какой-либо белок, приобретает способность свертывать именно этот белок, но не другие. Преципитины не находятся в молоке, но они важны для нас потому, что с помощью их мы можем идентифицировать происхождение данного молока и установить тождественность белков. Реакция основана на том, что в русло крови животного вводится несколько куб. сантиметров молока, и через несколько дней у этого же животного берут кровь для получения ее сыворотки. Сыворотка эта обладает способностью свертывать молоко только того животного, молоко которого было предварительно введено в кровь, но не молоко других животных. Специфичность сыворотки сказывается только при сильном ее разведении. С по-

мощью этой серологической реакции удается установить примесь к молоку одного животного молока другого животного, а также удалось доказать, что альбумин, глобулин и казеиноген являются различными белками. Реакция преципитации с несомненностью доказывает, что казеиноген и другие белки животных различных видов не одинаковы.

## 10. ГОРМОНЫ

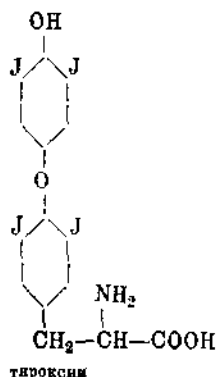
Химическая регуляция жизненных процессов и связь между отдельными органами в животном организме (или так называемая гуморальная корреляция) не ограничиваются только описанными выше витаминами и ферментами, но осуществляются еще с помощью эндокринного аппарата, или желез внутренней секреции. В животном организме есть ряд желез, не имеющих выводного протока, и продукты этих желез непосредственно попадают в кровь; кровь разносит их по всему организму, и они выполняют в нем те или другие функции. Продукты, выделяемые железами, носят название *инкретов*, или *гормонов*. До сих пор нам известна природа только некоторых из них, но зато довольно хорошо изучена их физиологическая роль. Спорным пока является вопрос, получают ли гормоны в результате разложения (обмена) белков желез, или же они специально синтезируются данной железой. Все эндокринные железы связаны корреляционно между собой, и нарушение функции одной из них отзывается на деятельности всех остальных. К деятельности эндокринных желез имеют какое-то, еще не совсем изученное, отношение витамины. Во всяком случае недостаток в пище последних отзывается на деятельности первых. Но витамины и гормоны являются совершенно различными веществами: первые исключительно растительного, вторые — исключительно животного происхождения. В животном организме находятся следующие железы внутренней секреции.

1. *Эпифиз*, или шишковидная железа, находится между двумя большими полушариями мозга, под так называемым четверохолмием. Выделяемый эпифизом гормон непосредственно связан с половыми органами; недостаток этого гормона вызывает преждевременное половое развитие.

2. *Гипофиз* лежит в наименее доступной части мозга, у нижнего его основания, и состоит из трех частей — передней, средней и задней долей. Каждая из них несет определенные функции. При избытке гормона передней доли получается гигантский рост тела, при недостатке, наоборот, карликовый. Гормон задней доли гипофиза имеет громадное отношение к обмену веществ; при его недостатке получается чрезмерное ожирение. В последнее время в Институте Карнеджи в Америке выделен из задней доли гипофиза гормон *пролактин*, под влиянием которого молочная железа отделяет молоко. Гормон этот

оказывает настолько сильное действие на молочную железу, что при приеме его внутрь начинается отделение молока из девственной молочной железы.

3. *Щитовидная железа* находится по обе стороны дыхательного горла. Наиболее хорошо изучены гормоны этой железы. Выделяемый ею гормон *тироксин* является производным аминокислоты тирозина и имеет следующую структурную формулу:



Гормон тироксин принимает участие во многих функциях животного организма. Недостаток его в той или иной степени вызывает ряд заболеваний: образование зоба, кретинизм, микседему. Избыток также не остается без влияния на животный организм и является причиной так называемой базедовой болезни (пучеглазие).

Тироксин — важный фактор в формообразовании у низших животных, например, в метаморфозе земноводных животных. Скармливаемый птицам в достаточном количестве он вызывает у них выпадение перьев, причем новое оперение получается белого цвета.

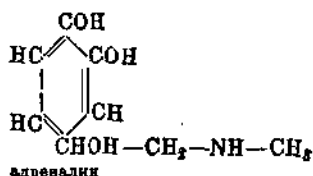
Тироксин содержит в своей молекуле йод, и возможно, что йод в молоке находится именно в виде тироксина — гормона щитовидной железы.

4. *Паращитовидные железы* лежат на щитовидной железе или вблизи ее. Очень небольшие по размеру даже у крупных животных, паращитовидные железы выделяют гормон, главная роль которого — регуляция кальциевого обмена. Его недостаток, подобно витамину D, может вызвать заболевание рахитом у детей, а у взрослых — размягчение костей (остеомаляция).

5. *Зобная или вилочковая железа* лежит над сердечной сумкой; роль ее мало пока изучена. Известно только, что она к моменту половой зрелости атрофируется.

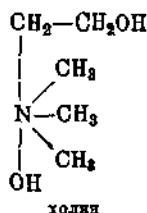
6. *Надпочечники* состоят из двух частей: мозгового и коркового веществ. Каждое из них выделяет свой гормон. Мозговое вещество продуцирует гормон *адреналин*, вероятно, тоже производное тирозина или триптофана при раскрытии азотсодер-

жащего кольца. Его структурная формула хорошо изучена и выражается следующим образом:



Адреналин обладает способностью сильно суживать кровеносные сосуды; кроме того он препятствует отложению углеводов в организме; при его избытке и недостатке другого гормона — инсулина (о нем речь ниже) — глюкоза выделяется из организма с мочой.

Корковое вещество надпочечников выделяет гормон холин,



который влияет на перистальтику кишек. Холин кроме того является составной частью лецитина.

7. *Панкреатическая, или поджелудочная, железа* — кроме поджелудочного сока выделяет еще гормон *инсулин*, попадающий, как и все инкреты, непосредственно в кровь. Инсулин является гормоном углеводного обмена; он способствует отложению гликогена и в этом отношении является антагонистом адреналина. При недостатке инсулина глюкоза тоже выделяется с мочой.

8. *Половые железы* являются специфическими для женского и мужского организмов. Каждая из них выделяет гормоны, обуславливающие появление вторичных половых признаков, характерных для данного пола. Удаление собственных и пересадка желез другого пола вызывает появление вторичных половых признаков, характерных для пола, железы которого были пересажены. Половые железы прямо или косвенно связаны со всеми остальными железами внутренней секреции. Нарушение нормальной функции половых желез связано с появлением старческих признаков. Попытки борьбы с преждевременной старостью сводятся в настоящее время к восстановлению тем или другим образом функций половых желез.

Все гормоны вместе играют громадную роль в нормальном развитии растущего организма. Пока плод находится в утробе матери, он снабжается гормонами, вырабатываемыми эндокринным аппаратом матери. Гормоны передаются плоду через кровь.

После родов функции снабжения питательными веществами детеныша принимает на себя молоко, и в нем должны содержаться гормоны. Работ, касающихся содержания гормонов в молоке, имеется пока очень немного. Уайда (Uaida) с сотрудниками нашли в женском молоке гормоны женских половых желез. Люкач (Лукас) установил, что гормон щитовидной железы переходит в молоко, и от его содержания в молоке зависит рост потомства. Гейму (Heim) удалось обнаружить в женском молоке гормон передней доли гипофиза.

## СОСТАВ МОЛОКА

В состав молока входят все вещества, которые разбирались выше, в различном количественном соотношении. Редко бывают случаи, чтобы в молоке отсутствовал какой-либо компонент; это наблюдается только при неправильном питании животного или его патологическом состоянии. Но и в этом случае может идти речь об отсутствии одного из ферментов, витаминов и т. п., основные же составные части молока — жиры, углеводы, белки и соли — находятся в нем всегда, и могут меняться только их количественные соотношения. Химический состав молока меняется под влиянием самых разнообразных причин, которые не всегда возможно даже учесть. Главными факторами, влияющими на состав молока и наиболее хорошо изученными, являются следующие.

1. Условия содержания.
2. Качество и количество корма и воды.
3. Моцион и работа.
4. Порода и индивидуальные особенности животного.
5. Климатические условия.
6. Физиологические функции животного.
7. Лактационный период.
8. Состояние здоровья.
9. Психическое состояние.
10. Способ и время получения молока и полнота выдояивания.

Кроме этих факторов, несомненно, имеются другие, до сих пор нам пока неизвестные. Одно и то же животное может со дня на день менять в известных пределах состав молока, например, содержание жира в нем до 0,5%, даже без видимых причин.

Не все составные части молока подвергаются значительным колебаниям в ту или другую сторону. Имеется известная зависимость между количественной стабильностью составных частей молока и степенью дисперсности, в какой эта составная часть находится в молоке. Чем выше степень дисперсности данного компонента, тем меньшим колебаниям он подвержен. Следовательно, жир, находящийся в виде грубой эмульсии, подвергается самым большими колебаниям, а сахар и соли — наименьшим, как находящиеся в молекулярно-ионно-дисперсном состоя-



ниях. При патологическом состоянии животного и особенно при заболевании молочной железы содержание сахара и солей может выходить за пределы нормы, иногда в очень сильной степени.

Само собой понятно, что при такой лабильности состава молока не может быть речи о каком-то постоянном цифровом материале. Приходится характеризовать химический состав молока только средними цифрами, и эти средние цифры будут меняться в зависимости от того, возьмем ли мы статистический материал для отдельной страны, края, области или района; средние цифры химического состава молока будут различны для одного и того же района в зависимости от того, выведены ли они для всех животных данного района или же для отдельных пород его. Поэтому вполне целесообразно Г. С. Инихов предлагает в статистическом материале указывать не средние цифры, а верхние и нижние границы колебаний состава молока. Но такого статистического материала пока не имеется, и поэтому приходится пользоваться средними числами для районов, пород и т. п. Допускаемая здесь погрешность больше всего касается процентного содержания жира, как наиболее подвижной составной части молока. Остальные компоненты тоже подвергаются изменению, но при нормальном состоянии животного организма в значительно более узких границах. Необходимо еще отметить, что границы колебаний тем шире, чем меньше число животных, молоко которых исследуется. Состав молока большого числа животных (например, целого стада) больше подходит к средним числам для данного района, тогда как молоко отдельных коров может не только значительно отклоняться от средних чисел, но даже выходить за нижние и верхние границы.

Больше всего, конечно, изучен состав коровьего молока, но содержание составных частей колеблется и в молоке других животных, а также и женщины. Ниже приводится сводная таблица (табл. 23, стр. 100) химического состава молока (в %) различных животных и женщины, заимствованная из книги Гриммера (Grimmer) [90]. Данные Гриммера в этой таблице пополнены цифровым материалом из книги Г. С. Инихова и др.

Как видно из приведенных цифр, химический состав молока различных животных иногда резко отличается друг от друга, и даже состав молока одного и того же вида животных может колебаться в широких пределах.

Молоко является той естественной пищей, которая отвечает потребностям молодого организма как в материале для постройки своего тела, так и для покрытия расходов, связанных с жизненными функциями. В связи с этими потребностями стоит и химический состав молока. Составные части молока можно разделить на две группы: на те вещества, которые идут на построение тела организма и создание в нем необходимого осмотического давления, и на те, которые являются источником энергии для животного. К первой группе будут принадлежать белки и

| Уд. вес               | Вода  | Сухой остаток | Жир  | Общий белок | Казеиновые | Альбумин, глобулин | Лактоза | Автор и примечания                                                |
|-----------------------|-------|---------------|------|-------------|------------|--------------------|---------|-------------------------------------------------------------------|
| <b>ЖЕНСКОЕ МОЛОКО</b> |       |               |      |             |            |                    |         |                                                                   |
| 1,0328                | 87,61 | 12,39         | 3,35 | 1,80        | —          | —                  | 0,20    | Варта (Wartha)                                                    |
| —                     | 88,82 | 11,18         | 3,11 | 1,94        | —          | —                  | 0,19    | Пфеффер (Pfeifer), средние из 100 анализов                        |
| —                     | 84,80 | 8,23          | 0,76 | 1,09        | —          | —                  | 0,10    | Пфеффер (Pfeifer), минимум                                        |
| —                     | 91,77 | 15,70         | 9,05 | 9,76        | —          | —                  | 0,41    | Пфеффер (Pfeifer), максимум                                       |
| 1,0328                | 87,24 | 12,76         | 3,38 | 2,20        | —          | —                  | 0,20    | Джизлан (Gizlasi), средние из 26 анализов                         |
| —                     | 87,60 | 12,40         | 3,28 | 1,52        | —          | —                  | 0,27    | Зельднер (Zeldner)                                                |
| 1,0294                | 87,41 | 12,59         | 4,02 | 1,62        | —          | —                  | 0,25    | Ваггаус (Waghaus)                                                 |
| 1,0260                | 87,43 | 12,57         | 3,80 | 2,08        | 1,96       | 0,45               | 0,23    | Баум Ильнер (Baum Ilner), средние из 72 анализов                  |
| 1,0348                | 88,13 | 11,87         | 2,24 | 2,41        | 0,96       | 0,94               | 0,25    | Гриммер (Grimmer)                                                 |
| 1,0285                | 89,47 | 10,53         | 3,02 | 1,89        | —          | —                  | 0,32    | Он же                                                             |
| —                     | 88,30 | 11,70         | 3,11 | 1,10        | —          | —                  | 0,21    | Средние из 67 анализов } Эльдон                                   |
| —                     | 88,22 | 11,78         | 3,28 | —           | —          | —                  | —       | » 79 » } (Eldon)                                                  |
| —                     | 88,63 | 11,37         | 2,49 | 1,58        | —          | —                  | 0,94    | Мейго и Марш (Meigs, Marsch), 5—6 дней после родов                |
| —                     | 87,34 | 12,66         | 4,08 | 1,25        | —          | —                  | 0,16    | Мейго и Марш (Meigs, Marsch), через 5 месяцев                     |
| —                     | 90,41 | 9,59          | 0,65 | 1,26        | —          | —                  | 0,16    | Мейго и Марш (Meigs, Marsch), к концу лактации                    |
| —                     | 87,20 | 12,80         | 3,00 | 1,90        | —          | —                  | —       | Вардлоу (Wardlow), средние из 105 анализов (женщины из Австралии) |
| 1,0294                | 87,89 | 12,01         | 3,70 | 0,97        | —          | —                  | 0,19    | Бресс (Bres) (женщины из Галиции)                                 |
| 1,0279                | 85,05 | 14,95         | 3,71 | 1,56        | —          | —                  | 0,18    | То же                                                             |
| 1,0297                | 87,91 | 12,09         | 3,72 | 1,19        | —          | —                  | —       | Пальмер и Эдлер (Palmer, Eckler), (неграждане)                    |
| 1,0312                | 87,50 | 12,50         | 3,92 | 1,37        | —          | —                  | —       | То же                                                             |

Молоко коровы

|        |       |       |      |      |      |      |      |      |                                                                      |
|--------|-------|-------|------|------|------|------|------|------|----------------------------------------------------------------------|
| 1,0320 | 86,78 | 13,22 | 4,16 | —    | 2,66 | 0,80 | 4,72 | 0,72 | Нейланд, ярославский и домшарский скот                               |
| 1,0315 | 87,20 | 12,80 | 3,90 | —    | 2,65 | 0,75 | 4,65 | 0,71 | Иныхов, Центральная область                                          |
| 1,0320 | 86,00 | 14,00 | 4,53 | —    | 2,60 | 0,80 | 4,80 | 0,74 | » Западная Сибирь                                                    |
| 1,0310 | 88,00 | 12,00 | 3,20 | 3,40 | —    | —    | 4,60 | 0,80 | Флейшман (Fleischmann), северонемецкое молоко                        |
| 1,0328 | 87,06 | 13,00 | 3,70 | 3,80 | —    | —    | 4,70 | 0,80 | То же Южная Германия                                                 |
| 1,0323 | 87,20 | 14,80 | 5,20 | 3,90 | —    | —    | 4,80 | 0,90 | » Каналовые острова                                                  |
| 1,0315 | 87,60 | 12,40 | 3,40 | 3,50 | 3,15 | 0,35 | 4,60 | 0,75 | » среднее                                                            |
| 1,0314 | 87,27 | 12,73 | 3,79 | 3,41 | 2,81 | 0,60 | 4,90 | 0,77 | Кениг (König) среднее                                                |
| 1,0303 | 88,70 | 11,30 | 3,19 | 2,50 | 2,20 | 0,30 | 4,65 | 0,77 | » голландские новодойные                                             |
| 1,0303 | 88,43 | 11,57 | 3,55 | 2,79 | 2,43 | 0,35 | 4,63 | 0,75 | Кениг (König), стародойные                                           |
| 1,0327 | 87,20 | 12,80 | 3,64 | 3,44 | —    | —    | 4,96 | 0,76 | Тейхерт и Эсс (Teichert, Ess), среднее для альпийского скота         |
| —      | 87,42 | 12,58 | 3,55 | 3,62 | 2,76 | —    | —    | —    | Фишер (Fischer), горный скот                                         |
| —      | 88,33 | 11,67 | 3,08 | 3,28 | 2,42 | —    | —    | —    | » немецкий скот                                                      |
| —      | 87,44 | 12,56 | 3,87 | 3,22 | 2,53 | 0,59 | —    | —    | Шенеман (Schönemann), горный скот                                    |
| —      | 87,76 | 12,24 | 3,61 | 3,20 | 2,49 | 0,61 | —    | —    | » наименьший скот                                                    |
| —      | 87,32 | 12,68 | 3,76 | 3,19 | 2,79 | 0,40 | 5,74 | —    | Корнальба (Kornalba), ломбардский скот                               |
| —      | 86,56 | 13,44 | 4,69 | 3,69 | —    | —    | 4,33 | 0,69 | Стризовский (Struzowski), украинский                                 |
| —      | 88,22 | 11,78 | 3,33 | 3,18 | —    | —    | 4,52 | 0,75 | Воль (Woll), голштинский французский скот                            |
| —      | 85,54 | 14,46 | 5,39 | 3,45 | —    | —    | 4,83 | 0,79 | » Воль (Woll), гернсейский                                           |
| —      | 87,40 | 12,60 | 3,62 | 3,53 | —    | —    | 4,63 | 0,92 | » шортгорнский                                                       |
| —      | 87,43 | 12,57 | 3,74 | 3,34 | —    | —    | 4,75 | 0,74 | » красный холмогорный                                                |
| —      | 87,30 | 12,70 | 3,68 | 3,48 | —    | —    | 4,84 | 0,69 | » айршарский                                                         |
| —      | 86,52 | 14,48 | 5,02 | 3,92 | —    | —    | 4,80 | 0,75 | » гернсейский                                                        |
| —      | 87,88 | 12,12 | 3,51 | 3,92 | —    | —    | 4,80 | 0,75 | » голштинский                                                        |
| —      | 86,66 | 14,34 | 4,78 | 3,96 | —    | —    | 4,85 | 0,75 | » джерсейский скот                                                   |
| —      | 87,55 | 12,45 | 3,65 | 3,27 | —    | —    | 4,80 | 0,73 | » шортгорнский скот                                                  |
| —      | 87,61 | 12,39 | 3,46 | 3,39 | —    | —    | 4,84 | 0,74 | Снайдер (Snijder), голшт. французский скот                           |
| 1,0320 | 87,18 | 12,82 | 4,11 | 3,15 | —    | —    | 4,30 | 0,72 | Друн-Рачмонд (Droop-Richmond), шортгорнский                          |
| 1,0337 | 86,37 | 13,63 | 4,22 | 3,48 | —    | —    | 4,99 | 0,74 | Люкас, Саррага, Бенитез (Lucas, Saaraga, Benitez), коровы Португалии |

| Уд. вес           | Вода  | Сухой остаток | Жир   | Общий белок | Казеиновые тела | Альбумин. глобулин | Лактоза | Золь | Автор и примечания                             |
|-------------------|-------|---------------|-------|-------------|-----------------|--------------------|---------|------|------------------------------------------------|
| 1,0329            | 80,94 | 13,66         | 4,31  | 3,41        | —               | —                  | 5,19    | 0,73 | Иенсен (Iensen), симментальский скот Швейцария |
| —                 | 85,37 | 14,63         | 5,44  | 3,61        | —               | —                  | 4,69    | —    | Хаган и Азман, египетский скот                 |
| Молоко буйволицы  |       |               |       |             |                 |                    |         |      |                                                |
| —                 | 80,64 | 19,36         | 8,45  | 5,55        | —               | —                  | 4,52    | 0,85 | Шротт (Schrodt), средние для Венгрии           |
| 1,0336            | 84,23 | 18,41         | 9,19  | 7,78        | —               | —                  | 5,18    | 0,85 | Шенткеральи (Szentkiralyi), максимум           |
| 1,0310            | 81,56 | 15,77         | 6,69  | 3,99        | —               | —                  | 4,16    | 0,72 | Шенткеральи (Szentkiralyi), минимум            |
| —                 | 82,69 | 17,31         | 7,87  | 5,88        | —               | —                  | 4,52    | 0,76 | Шенткеральи (Szentkiralyi), средние            |
| 1,0319            | 81,67 | 18,33         | 9,02  | 3,99        | —               | —                  | 4,50    | 0,77 | Штромаг (Stromer)                              |
| —                 | 81,57 | 18,43         | 8,28  | 4,36        | 3,63            | 0,73               | 5,06    | 0,86 | Римини (Rimini)                                |
| 1,0332            | 82,20 | 17,80         | 7,95  | 4,13        | —               | —                  | 4,75    | 0,97 | Пиззи (Pizzi)                                  |
| 1,0336            | 81,76 | 18,25         | 8,23  | 4,91        | 4,29            | 0,62               | 4,43    | 0,76 | Флейшмаг, Румыния                              |
| —                 | 84,10 | 18,90         | 5,56  | 3,86        | 3,26            | 0,60               | 5,36    | 1,03 | Паполь и Ричмонд (Pappel, Richmond)            |
| —                 | 82,05 | 17,95         | 7,98  | 4,00        | —               | —                  | 5,18    | 0,79 | Абзак (d'Absak), Индия                         |
| 1,0364            | 78,45 | 21,55         | 10,95 | 5,88        | 5,35            | 0,53               | 4,32    | 0,84 | Довей (Dovey), Карабао                         |
| 1,0333            | 81,94 | 18,93         | 9,07  | —           | 3,54            | 0,52               | —       | 0,88 | Тарлер (Tartler)                               |
| Молоко самки зебу |       |               |       |             |                 |                    |         |      |                                                |
| —                 | 86,13 | 13,87         | 4,80  | 3,03        | —               | —                  | 5,34    | 0,70 | Абзак                                          |
| Молоко самки яка  |       |               |       |             |                 |                    |         |      |                                                |
| 1,0360            | 82,00 | 18,00         | 6,50  | 5,00        | —               | —                  | 5,60    | 0,90 | Дмитроченко                                    |
| Молоко овцы       |       |               |       |             |                 |                    |         |      |                                                |
| 1,0355            | 83,57 | 16,43         | 6,18  | 5,15        | 4,17            | 0,88               | 4,17    | 0,93 | Кениг, средние                                 |

|        |       |       |       |      |      |      |      |      |                                   |
|--------|-------|-------|-------|------|------|------|------|------|-----------------------------------|
| 1,0399 | 85,45 | 14,36 | 3,74  | 5,13 | —    | —    | —    | —    | 0,96                              |
| 1,0377 | 78,70 | 21,30 | 8,94  | 6,34 | —    | —    | —    | —    | Среднее для 2500 овец             |
| 1,0360 | 77,50 | 22,50 | 10,31 | 6,25 | —    | —    | —    | —    | Сарторл (Sartori)                 |
| —      | 75,00 | 23,30 | 2,16  | 4,31 | —    | —    | —    | —    | Фелькер (Völker), минимум         |
| —      | 89,70 | 26,00 | 12,78 | 6,58 | —    | —    | —    | —    | » максимум                        |
| —      | 83,00 | 17,00 | 5,30  | 6,30 | —    | —    | —    | —    | Флейшман                          |
| —      | 73,40 | 24,60 | 11,77 | 8,12 | 4,60 | 1,70 | 4,80 | 0,80 | »                                 |
| 1,0376 | 81,66 | 17,79 | 6,64  | —    | 6,48 | 1,64 | 3,65 | 1,06 | Савна (Sanna), минимум            |
| 1,0385 | 82,21 | 18,84 | 7,53  | —    | 4,00 | 1,00 | 4,05 | 0,89 | » максимум                        |
| 1,0360 | 80,00 | 20,00 | 7,34  | 5,31 | 4,65 | 1,08 | 4,85 | 0,96 | Комт (Comte), Корсика, минимум    |
| 1,0387 | 78,40 | 22,00 | 9,28  | 6,32 | —    | —    | —    | —    | » максимум                        |
| 1,0424 | 76,90 | 26,2  | 11,50 | 8,60 | —    | —    | —    | —    | Лакса (Laxa), Карпаты, максимум   |
| 1,0388 | 78,80 | 23,1  | 9,10  | 7,75 | —    | —    | —    | —    | » минимум                         |
| 1,0328 | 77,02 | 17,09 | 5,65  | —    | —    | —    | —    | —    | Биро (Biro), минимум              |
| 1,016  | 82,91 | 22,98 | 10,45 | —    | —    | —    | —    | —    | » максимум                        |
| 1,0361 | 80,30 | 19,70 | 7,87  | —    | —    | —    | —    | —    | » среднее                         |
| 1,0316 | 72,86 | 15,84 | 4,20  | 4,17 | 3,22 | 0,36 | 4,50 | 0,74 | Конечны (Koncsny), Чехия, минимум |
| 1,0419 | 84,86 | 27,14 | 12,10 | 9,50 | 7,69 | 1,59 | 5,66 | 1,17 | » максимум                        |
| 1,0359 | 81,09 | 16,91 | 7,08  | 5,70 | 4,62 | 0,77 | 5,12 | 0,83 | » среднее                         |

# Молоко козы

|        |       |       |      |      |      |      |      |      |                           |
|--------|-------|-------|------|------|------|------|------|------|---------------------------|
| —      | 86,88 | 13,12 | 4,07 | 3,76 | —    | —    | —    | —    | Кент, среднее             |
| 1,0320 | 85,80 | 14,20 | 4,50 | 5,00 | —    | —    | —    | —    | Флейшман                  |
| 1,0326 | 86,75 | 13,25 | 5,35 | 3,64 | 3,80 | 1,20 | 4,44 | 0,85 | Пицца                     |
| 1,0307 | 87,37 | 12,63 | 3,91 | —    | —    | —    | —    | —    | Шпринкмейер, утро         |
| 1,0290 | 86,54 | 13,46 | 4,95 | —    | —    | —    | —    | —    | » полдень                 |
| 1,0311 | 86,72 | 13,28 | 4,38 | —    | —    | —    | —    | —    | » вечер                   |
| 1,0298 | 88,31 | 11,69 | 3,47 | —    | —    | —    | —    | —    | Фингер (Fischer), среднее |
| 1,0341 | 90,74 | 14,26 | 5,90 | —    | —    | —    | —    | —    | » максимум                |
| 1,0263 | 85,74 | 9,26  | 2,03 | —    | —    | —    | —    | —    | » минимум                 |
| 1,0313 | 87,11 | 12,89 | 4,45 | 3,67 | 2,00 | 1,67 | 4,09 | 0,72 | Шейрлен (Scheurlen)       |
| 1,0329 | 85,62 | 14,38 | 4,77 | 4,28 | —    | —    | 4,50 | 0,82 | Уйелай (Uhelyi)           |
| 1,0335 | 83,16 | 14,84 | 5,45 | 3,48 | 3,05 | 0,43 | 5,12 | 0,77 | Парацук, среднее          |
| —      | 82,08 | 11,99 | 3,20 | —    | 2,80 | 0,35 | 1,83 | 0,68 | » минимум                 |
| —      | 82,01 | 17,92 | 8,15 | —    | 5,80 | 0,57 | 6,65 | 0,79 | » максимум                |
| 1,0284 | 87,96 | 12,04 | 3,71 | 2,72 | —    | —    | 4,58 | 0,61 | Крепин (Crepin), Альпы    |
| 1,0305 | 86,88 | 13,12 | 4,07 | —    | 2,00 | 1,67 | 4,64 | 0,85 | Ланков, СССР              |
| 1,0380 | 86,30 | 13,70 | 4,97 | 3,14 | 2,46 | 0,68 | 4,86 | 0,80 | Нейланд                   |

Таблица 22 (продолжение)

| Уд. вес                      | Вода  | Сухой остаток | Жир   | Общий белок | Казеин | Альбумин, глобулин | Лактоза | Зола | Автор и примечания                                                                                                                                                |
|------------------------------|-------|---------------|-------|-------------|--------|--------------------|---------|------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Молоко самки северного оленя |       |               |       |             |        |                    |         |      |                                                                                                                                                                   |
| —                            | 70,15 | 29,85         | 14,46 | 9,77        | 8,06   | 1,71               | 3,02    | 1,54 | } Вереускельд (Wegenskold)<br>Бартель и Вергман                                                                                                                   |
| —                            | 64,25 | 35,75         | 19,73 | 10,91       | 18,60  | 2,22               | 2,61    | 1,43 |                                                                                                                                                                   |
| —                            | 63,90 | 36,70         | 22,46 | 10,80       | —      | —                  | 2,50    | 1,40 |                                                                                                                                                                   |
| Молоко верблюдицы            |       |               |       |             |        |                    |         |      |                                                                                                                                                                   |
| —                            | 88,52 | 11,75         | 2,30  | 3,60        | —      | —                  | 5,00    | 0,65 | Динклер (Dinkler)<br>Барт (Barth)                                                                                                                                 |
| —                            | 87,61 | 12,39         | 5,38  | 2,98        | —      | —                  | 3,26    | 0,70 |                                                                                                                                                                   |
| Молоко ламы                  |       |               |       |             |        |                    |         |      |                                                                                                                                                                   |
| —                            | 86,55 | 13,45         | 3,15  | 3,90        | 3,00   | 0,90               | 5,60    | 0,80 | Кенг                                                                                                                                                              |
| Молоко слонихи               |       |               |       |             |        |                    |         |      |                                                                                                                                                                   |
| —                            | 68,70 | 33,30         | 22,07 | 3,21        | —      | —                  | 7,39    | 0,63 | Доремус (Doremus)                                                                                                                                                 |
| Молоко самки гиппопотама     |       |               |       |             |        |                    |         |      |                                                                                                                                                                   |
| —                            | 90,43 | 9,57          | 4,51  | —           | —      | —                  | 4,40    | 0,11 | Гуннинг (Gunning)                                                                                                                                                 |
| Молоко кобылицы              |       |               |       |             |        |                    |         |      |                                                                                                                                                                   |
| 1,0347                       | 90,58 | 9,42          | 1,14  | 2,05        | —      | —                  | 5,87    | 0,36 | Кенг, средние<br>Флейшман<br>Фат (Vieth)<br>Мозер и Сохлет (Mosser, Soxhlet), ольденбургские лошади<br>Петерсон и Гейкер (Peterson, Höfker)<br>максимум * минимум |
| 1,0310                       | 90,70 | 9,30          | 1,20  | 2,50        | —      | —                  | 5,70    | 0,40 |                                                                                                                                                                   |
| 1,0349                       | 90,06 | 9,94          | 1,09  | 1,89        | —      | —                  | 6,65    | 0,31 |                                                                                                                                                                   |
| —                            | 92,94 | 7,51          | 0,85  | 1,69        | 1,33   | 0,36               | 4,74    | 0,29 |                                                                                                                                                                   |
| 1,0405                       | 90,60 | 10,48         | 1,07  | 2,63        | —      | —                  | 7,12    | 0,48 |                                                                                                                                                                   |
| 1,0334                       | 89,57 | 9,40          | 0,37  | 1,56        | —      | —                  | 6,34    | 0,27 |                                                                                                                                                                   |

|                          |       |       |       |      |      |      |      |      |                                                  |
|--------------------------|-------|-------|-------|------|------|------|------|------|--------------------------------------------------|
| 1,0363                   | 90,18 | 9,82  | 0,61  | 2,14 | —    | —    | 6,73 | 0,35 | Петерсон и Гейкер (Peterson, Høfker),<br>средние |
| 1,0347                   | 90,58 | 9,42  | 1,14  | 2,05 | —    | —    | 5,87 | 0,36 | Камерер (Gamerer) и Зельдвер                     |
| 1,0367                   | 90,02 | 9,98  | 0,98  | 2,87 | —    | —    | 6,37 | 0,45 | Гильдебранд (Hildebrand)                         |
| 1,0341                   | 89,89 | 10,11 | 1,39  | —    | 1,05 | 1,03 | 6,28 | 0,31 | Тронцкий окр.                                    |
| 1,0347                   | 89,04 | 10,96 | 2,10  | 1,98 | —    | —    | 6,47 | 0,38 | Шидкин, Оренбургск. окр.                         |
| 1,0340                   | 89,42 | 10,58 | 2,05  | —    | 1,29 | 0,35 | 6,55 | 0,33 | Инехов, Уфимский окр.                            |
| 1,0338                   | 89,53 | 10,47 | 1,75  | —    | 1,22 | 0,85 | 6,57 | 0,30 | Зайковская, Боровое (средние)                    |
| <b>Молоко ослицы</b>     |       |       |       |      |      |      |      |      |                                                  |
| —                        | 90,12 | 9,88  | 1,37  | 1,85 | 0,79 | 1,06 | 6,19 | 0,47 | Кениг, средние                                   |
| 1,0330                   | 89,70 | 10,30 | 1,50  | 2,10 | —    | —    | 6,40 | 0,30 | Флейшман                                         |
| —                        | 88,50 | 8,00  | 0,05  | 1,00 | 0,60 | 0,30 | 4,80 | 0,30 | Эленбергер (Ellenberger), минимум                |
| —                        | 92,00 | 11,50 | 4,60  | 2,43 | 1,80 | 0,68 | 6,60 | 0,50 | »                                                |
| 1,0320                   | 91,23 | 8,77  | 1,15  | 1,50 | 0,94 | 0,53 | 6,00 | 0,40 | »                                                |
| 1,0330                   | 88,85 | 11,15 | 0,96  | 1,31 | 0,98 | 0,33 | 4,94 | 0,31 | Шлосман (Schlossmann)                            |
| 1,0354                   | 87,97 | 12,03 | 1,99  | 2,50 | —    | —    | 7,05 | 0,57 | Вагнер (Wagner)                                  |
| 1,0340                   | 90,28 | 9,72  | 0,90  | 1,68 | —    | —    | 6,49 | 0,45 | Ряжонд                                           |
| 1,0336                   | 90,67 | 9,33  | 0,65  | 1,63 | —    | —    | 6,68 | 0,37 | Рамут (Ramoot)                                   |
| <b>Молоко самки муля</b> |       |       |       |      |      |      |      |      |                                                  |
| —                        | 89,14 | 10,86 | 1,98  | 2,31 | —    | —    | 6,04 | 0,53 | Оберт, Кольти (Aubert, Colby)                    |
| —                        | 91,59 | 8,41  | 1,59  | 1,64 | —    | —    | 4,80 | 0,38 | Лед (Lead)                                       |
| <b>Молоко свиных</b>     |       |       |       |      |      |      |      |      |                                                  |
| —                        | 84,09 | 15,91 | 4,55  | 7,23 | —    | —    | 3,13 | 1,05 | Кениг, средние                                   |
| 1,0128                   | 81,91 | 18,09 | 4,60  | 3,79 | —    | —    | —    | —    | Петерсон и Эггер (Peterson, Etker),              |
| —                        | —     | —     | до    | до   | —    | —    | —    | —    | Гейри и Воль (Henry, Woll), средние              |
| —                        | 80,96 | 18,74 | 12,09 | 5,31 | —    | —    | 4,25 | 1,07 | »                                                |
| —                        | 82,90 | 19,04 | 7,06  | 6,20 | —    | —    | 6,00 | —    | максимум                                         |
| —                        | 82,90 | 20,50 | 9,50  | 7,30 | —    | —    | —    | —    | »                                                |
| —                        | 79,50 | 17,10 | 8,90  | 5,30 | —    | —    | 3,10 | 0,80 | Карлайль (Carlyle)                               |
| 1,0412                   | 80,51 | 19,49 | 6,89  | 6,06 | —    | —    | 5,64 | 0,99 | »                                                |

Таблица 28 (продолжение)

| Д. вес                                         | Вода  | Сухой остаток | Жир   | Общий белок | Казеиновые | Альбу-мин, глобу-лин | Лак-тоза | Зола | Автор и примечания                     |
|------------------------------------------------|-------|---------------|-------|-------------|------------|----------------------|----------|------|----------------------------------------|
| <b>Молоко коз</b>                              |       |               |       |             |            |                      |          |      |                                        |
| —                                              | 81,63 | 18,37         | 3,33  | 9,08        | 3,12       | 5,96                 | 4,91     | 0,51 | Кениг                                  |
| <b>Молоко собак</b>                            |       |               |       |             |            |                      |          |      |                                        |
| —                                              | 77,00 | 23,00         | 9,26  | 9,72        | 4,15       | 5,57                 | 3,11     | 0,91 | Кениг, средние                         |
| —                                              | 82,89 | 17,11         | 7,25  | 6,65        | —          | —                    | 2,85     | 0,96 | Дикстра (Dijkstra), 6 дней после родов |
| —                                              | 84,11 | 15,89         | 5,67  | 6,95        | —          | —                    | 2,25     | 1,04 | То же, 20 дней после родов             |
| 1,0353                                         | 78,88 | 21,12         | 8,56  | 6,82        | 3,99       | 2,83                 | 4,08     | 1,08 | Гриммер, средние                       |
| <b>Молоко крольчих</b>                         |       |               |       |             |            |                      |          |      |                                        |
| 1,0493                                         | 69,50 | 30,50         | 10,45 | 15,54       | —          | —                    | 1,95     | 2,56 | Пянци                                  |
| <b>Молоко морских животных (млекопитающих)</b> |       |               |       |             |            |                      |          |      |                                        |
| —                                              | 41,11 | 58,89         | 45,80 | 11,19       | —          | —                    | 1,33     | 0,57 | Пурди (Purdie), морская свинья         |
| —                                              | 48,76 | 51,24         | 43,71 | —           | —          | 7,57                 | —        | 0,46 | Франклянд (Frankland), дельфин         |
| —                                              | 69,80 | 30,20         | 19,40 | 9,43        | —          | —                    | —        | 0,99 | Шейбе (Scheibe)                        |
| —                                              | 60,47 | 39,53         | 20,00 | 12,42       | —          | —                    | 5,63     | 1,48 | Баугаус                                |
| 1,046                                          | 61,86 | 39,14         | 22,24 | —           | 8,20       | 3,25                 | 1,79     | 1,66 | Такага (Takaga)                        |



минеральные соли (из них, главным образом, Са и Р) и ко второй группе — углеводы и жир. Как энергетический источник, жир имеет особое значение, давая при сгорании в два с лишком раза больше калорий, нежели углеводы. В связи с этим основным положением можно установить некоторые биологические закономерности между составом молока и видом животного. Одной из таких закономерностей является связь, установленная Абдергальденом между скоростью роста детеныша — с одной стороны, и содержанием в молоке белка, золы, кальция и фосфора — с другой. Если принять за показатель скорости роста животного то число дней, которое необходимо для удвоения веса новорожденного, то получим данные табл. 24:

Таблица 24

| Потомство      | Скорость роста (дни) | Состав молока матери в % |      |       |                               |
|----------------|----------------------|--------------------------|------|-------|-------------------------------|
|                |                      | Белок                    | Зола | СаО   | Р <sub>2</sub> О <sub>5</sub> |
| Детеныш лошади | 80                   | 2,00                     | 0,40 | 0,124 | 0,131                         |
| "    коровы    | 47                   | 3,50                     | 0,70 | 0,160 | 0,197                         |
| "    козы      | 22                   | 3,67                     | 0,77 | 0,197 | 0,284                         |
| "    овцы      | 15                   | 4,88                     | 0,84 | 0,245 | 0,293                         |
| "    свиньи    | 14                   | 5,21                     | 0,81 | 0,249 | 0,308                         |
| "    кошки     | 9                    | 7,00                     | 1,02 | —     | —                             |
| "    собаки    | 9 1/2                | 7,44                     | 1,34 | 0,435 | 0,508                         |
| "    крольчихи | 6                    | 10,33                    | 2,50 | 0,891 | 0,997                         |

Данные табл. 24 наглядно показывают, что состав молока отвечает потребности растущего организма в строительном материале. Этим материалом служат белок и соли кальция и фосфора для постройки тела и костей. По исследованиям Бунге (Bunge) состав золы тела новорожденного полностью подходит к составу золы молока его матери. Исключение составляет только железо, которого в молоке значительно меньше, нежели в теле животного. Данные Бунге о составе золы тела щенка собаки и молока его матери приведены в табл. 25 (в %):

Таблица 25

| Состав золы                | Щенок | Молоко его матери | Состав золы                              | Щенок | Молоко его матери |
|----------------------------|-------|-------------------|------------------------------------------|-------|-------------------|
| K <sub>2</sub> O . . . . . | 11,42 | 14,98             | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .  | 39,42 | 34,22             |
| N <sub>2</sub> O . . . . . | 10,64 | 8,80              | Cl . . . . .                             | 8,35  | 16,90             |
| CaO . . . . .              | 29,52 | 27,84             | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . . | 0,72  | 0,12              |
| MgO . . . . .              | 1,82  | 1,54              |                                          |       |                   |

Эти цифры ясно доказывают, что молоко обеспечивает родившееся животное строительным материалом в тех отношениях, в каких оно нуждается. Также оно удовлетворяет потребность

животного в тепловом отношении. Животные, нуждающиеся после рождения в большом количестве тепла, продуцируют молоко с большим содержанием жира, дающего при сгорании максимум калорий. Детеныш теряет больше тепла при холодном климате, если оно родится без волосаного покрова (водные животные и т. п.). Молоко таких животных содержит много жира, например у северного оленя, морских млекопитающих, кролика (новорожденный без шерсти) и т. п. Культурные породы скота еще во многих случаях дают молоко относительно беднее жиром, чем некультурный скот. Ярким примером могут служить сибирский аборигенный скот, содержащийся раньше в крайне неблагоприятных условиях и дававший молоко с 6—8% жира, и культурные породы Запада с 3—4% жира. Из этого, конечно, нельзя сделать вывод, что выгоднее держать скот в некультурных условиях. Сибирские коровы давали хорошее молоко, но в сравнительно небольшом количестве, тогда как культурные породы хотя и дают молоко менее жирное, но зато в значительно большем количестве. Низкий процент жира компенсируется в этом случае большим количеством молока, так что общее количество продуцируемого в течение года жира в несколько раз превышает жировую продукцию некультурных пород. Кроме того путем тщательного отбора, селекции и ухода можно создать культурные породы, дающие много молока с относительно высоким содержанием жира; примером такой породы, содержащейся в культурных условиях, могут служить джерсейская и гервсейская породы, которые при высокой удойности дают молоко с высоким процентом жира (около 5%).

Молоко животных можно еще разделять на две группы, довольно резко отличающиеся по взаимоотношению белков в нем. Одна группа животных дает так называемое казеиногеновое молоко, другая — альбуминовое. В казеиногеновом молоке количество белков, осаждаемых уксусной кислотой, т. е. собственно казеиногена, составляет не меньше 75% от общего количества белков, тогда как в альбуминовом молоке это количество понижается иногда даже до 40—50%, т. е. имеется перевес альбумина и глобулина. Как общее правило, в казеиногеновом молоке содержится больше жира, чем в альбуминовом. Первое молоко содержит также больше минеральных солей по сравнению со вторым. Казеиногеновое молоко дают исключительно травоядные двукопытные животные, а альбуминовое — однокопытные травоядные и всеядные животные.

Сравнение молока этих животных видно из табл. 26<sup>1</sup> (в %).

Какая имеется связь между содержанием в молоке альбумина и глобулина и физиологическими функциями растущего организма — пока неизвестно.

<sup>1</sup> Цифры для составления таблицы округлены.

Таблица 26

| Состав молока                                          | Казеиногенное молоко |             |       |             | Альбуминовое молоко |             |             |
|--------------------------------------------------------|----------------------|-------------|-------|-------------|---------------------|-------------|-------------|
|                                                        | Коро-<br>вые         | Ове-<br>чье | Козье | Оле-<br>нье | Кобы-<br>лицы       | Осли-<br>цы | Соба-<br>ки |
| Жир . . . . .                                          | 4,00                 | 8,00        | 5,00  | 20,00       | 1,00                | 1,50        | 6,00        |
| Зола . . . . .                                         | 0,80                 | 0,90        | 0,80  | 1,40        | 0,40                | 0,40        | 1,00        |
| Общий белок . . . . .                                  | 3,50                 | 6,00        | 3,00  | 10,00       | 2,00                | 1,50        | 7,00        |
| Казеиноген . . . . .                                   | 3,00                 | 4,80        | 2,25  | 8,00        | 1,30                | 0,98        | 3,50        |
| Альбумин + глобулин . . . . .                          | 0,50                 | 1,20        | 0,75  | 2,00        | 0,70                | 0,52        | 3,50        |
| % казеиногена от обще-<br>го белка . . . . .           | 85                   | 80          | 75    | 80          | 65                  | 65          | 50          |
| % альбумина + глобу-<br>лина от общего белка . . . . . | 15                   | 20          | 25    | 20          | 35                  | 35          | 50          |

Животные, скорость роста детеныша которых больше и которые нуждаются в большом количестве питательных и строительных веществ, продуцируют кроме того молоко с большим количеством сухого остатка. В единице объема получаемого детенышем корма (молока) сконцентрировано больше полезного материала.

В представленной выше табл. 26 дан приблизительно ередний состав молока разных животных относительно главных его составных частей, т. е. жира, белка, сахара и общего количества зола. Но и состав зола молока различных животных неодинаков, как это видно из нижеприведенных данных. В табл. 27 указано содержание окислов элементов, а также хлора в граммах, содержащихся в 100 г молока (в %):

Таблица 27

| Молоко                   | K <sub>2</sub> O | Na <sub>2</sub> O | CaO    | MgO    | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | Cl     |
|--------------------------|------------------|-------------------|--------|--------|--------------------------------|-------------------------------|--------|
| Собаки . . . . .         | 0,1382           | 0,0779            | 0,4545 | 0,0195 | 0,0020                         | 0,5078                        | 0,1856 |
| Свиньи . . . . .         | 0,0945           | 0,0778            | 0,2489 | 0,0157 | 0,0040                         | 0,3078                        | 0,0756 |
| Овцы . . . . .           | 0,0967           | 0,0864            | 0,2453 | 0,0148 | 0,0041                         | 0,2928                        | 0,1297 |
| Козы . . . . .           | 0,1302           | 0,0617            | 0,1974 | 0,0154 | 0,0036                         | 0,2840                        | 0,1019 |
| Коровы . . . . .         | 0,1776           | 0,0972            | 0,1671 | 0,0231 | 0,0021                         | 0,1911                        | 0,1368 |
| Кобылицы . . . . .       | 0,1050           | 0,0140            | 0,1240 | 0,0130 | 0,0020                         | 0,1310                        | 0,0310 |
| Морской свинки . . . . . | 0,0754           | 0,0700            | 0,2417 | 0,0241 | 0,0013                         | 0,2880                        | 0,0999 |
| Крольчихи . . . . .      | 0,2510           | 0,1980            | 0,8914 | 0,0552 | 0,0020                         | 0,9966                        | 0,1355 |

В молоке различных животных содержатся не только различные абсолютные количества отдельных элементов, но и в разных отношениях. Новейшие исследования показали, что содержание железа в молоке несколько меньше приведенных в таблице цифр.

По последним данным, в 1 л молока<sup>1</sup> содержится только от 0,5 до 3 мг  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Бертран и Агюлон (Bertrand, Agulhon) [79] нашли в женском молоке 0,08 мг, в коровьем — 0,2 мг бора на 1 л молока; марганец был открыт Нокманном (Nockmann) [80] в количестве 0,04—0,15 мг, а Делезен (Delezenne) [90] нашел 2 мг цинка в 1 л молока.

Количество неорганической серы в молоке было определено Тильманом и Сутофом (Tillmann, Suthoff) [71], которые нашли в молоке коровы 92,1 мг, козы — 50,4 мг, лошади — 22,5 мг и человека — 23,7 мг  $\text{SO}_3$  на 1 л молока.

Для составления смеси солей, отвечающей по своему составу солям молока, нужны количества солей согласно табл. 28:

Таблица 28

| Соли                                           | По Зельмеру     | По Восворту (Bosworth) и Ван-Слайку |               |                  |
|------------------------------------------------|-----------------|-------------------------------------|---------------|------------------|
|                                                | в молоке коровы | в молоке коровы                     | в молоке козы | в молоке женщины |
| $\text{NaCl}$ . . . . .                        | 0,0962          | —                                   | 0,095         | —                |
| $\text{KCl}$ . . . . .                         | 0,0830          | —                                   | 0,160         | —                |
| $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . . . . .             | 0,1156          | —                                   | 0,073         | 0,069            |
| $\text{K}_2\text{HPO}_4$ . . . . .             | 0,0835          | 0,230                               | —             | —                |
| $\text{MgHPO}_4$ . . . . .                     | 0,0386          | —                                   | 0,068         | —                |
| $\text{CaHPO}_4$ . . . . .                     | 0,0671          | 0,175                               | 0,092         | —                |
| $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . . . . .         | 0,0806          | —                                   | 0,062         | —                |
| Лимоннокислый калий . . . . .                  | 0,0495          | 0,052                               | 0,250         | 0,103            |
| Лимоннокислый магний . . . . .                 | 0,0367          | —                                   | —             | —                |
| Лимоннокислый кальций . . . . .                | 0,2133          | —                                   | —             | —                |
| $\text{CaO}$ , связанный с казеином . . . . .  | 0,0465          | —                                   | —             | —                |
| $\text{CaCl}_2$ . . . . .                      | —               | 0,119                               | 0,115         | 0,059            |
| $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ . . . . . | —               | 0,103                               | —             | 0,027            |
| $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ . . . . .         | —               | —                                   | 0,024         | —                |
| Лимоннокислый натрий . . . . .                 | —               | 0,222                               | —             | 0,055            |

Содержание в молоке лецитина очень незначительно. По исследованиям Бродрика—Питарда (Brodrik, Pittard) [102] количество лецитина в молоке зависит от содержания жира: чем больше последнего, тем больше и лецитина. Женское молоко хотя бедно жиром, но богато лецитином (Гликин). О содержании ле-

<sup>1</sup> По данным Эдельштейна и Чонка (Edelstein und Czong, Biochem. Zeitschr., 48, 1912) в 1 л коровьего молока находится 0,4—0,7 мг  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Если принять во внимание работы Гриммера в 1933 г., установившего неправильность метода определения железа в прошлом, то и указанные выше цифры требуют проверки и, возможно, окажутся меньше. Так, если предшественники Гриммера Штаффорд и Гернер находили в коровьем молоке 1,27—2,03 мг, то Гриммером найдено всего лишь в среднем 0,27 мг  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . По данным 1911—1914 гг. наибольшее содержание железа находили в женском молоке — 1,2—2,9 мг, затем в козьем — 1,27—2,85 мг, и менее в коровьем — 0,25—1,4 мг в 1 л.

цетина в молоке различных животных дает представление  
табл. 29:

Таблица 29

| А в т о р                        | М о л о к о |       |        |          |         | собаки    |
|----------------------------------|-------------|-------|--------|----------|---------|-----------|
|                                  | коровье     | козье | овечье | ко-былье | осли-цы |           |
| Кох и Вуд (Koch, Wood) . . . . . | 0,072—0,089 | 0,075 | 0,167  | 0,017    | 0,039   | —         |
| Неркинг (Nerking)                | 0,063       | 0,049 | 0,083  | 0,011    | 0,016   | —         |
| Вагелер (Vageler)                | 0,017       | 0,017 | 0,028  | —        | 0,013   | —         |
| Гликин (Glikin) .                | 0,051—0,117 | —     | —      | —        | —       | —         |
| Дорник (Dornic) .                | 0,059       | —     | —      | —        | —       | —         |
| Буров (Burow) . .                | 0,05—0,06   | —     | —      | —        | —       | 0,16—0,18 |
| Бродрик, Питард .                | 0,025—0,048 | —     | —      | —        | —       | —         |

По более новым исследованиям Холма (Holm) [245] и его сотрудников фосфатиды молока представлены не только лецитином, но и кефалином и сфингомиелином. Из общего количества фосфатидов молока на долю лецитина падает 60,43%, кефалина 32,37% и сфингомиелина 7,20%. По данным этих авторов, содержание фосфатидов в молоке и некоторых молочных продуктах выражается следующими величинами:

|                           |         |                          |         |
|---------------------------|---------|--------------------------|---------|
| Молоко . . . . .          | 0,0337% | Масло . . . . .          | 0,1819% |
| Обрат . . . . .           | 0,0169% | Пахта . . . . .          | 0,1872% |
| Сливки (41% жира) . . . . | 0,1816% | Варабанная слизь . . . . | 0,6800% |

Толмачов [95] первый нашел в женском молоке холестерин, а Пирсон (Pirson) определил его количество и нашел, что в женском молоке находится около 0,016% холестерина. В колоструме его больше.

Содержание в молоке ферментов, витаминов, красящих веществ и т. п. наиболее непостоянно и в первую очередь зависит от кормов.

О содержании в молоке других азотсодержащих веществ, кроме белков, можно судить по содержанию азота в различных фракциях молока и сыворотки. Подробный анализ молока, сычужной и кислой сыворотки проделан был Блейером и Кальманом (Bleyer, Kallmann) [103], и результаты этих исследований приведены в табл. 30 (в миллиграммах на 100 мл).

| Количество азотсодержащих веществ                            | Молоко I |            |             | Молоко II |            |             | Смешанное молоко |       |
|--------------------------------------------------------------|----------|------------|-------------|-----------|------------|-------------|------------------|-------|
|                                                              | моло-ко  | сыворожка  |             | моло-ко   | сыворожка  |             | III              | IV    |
|                                                              |          | сы-чуж-ная | кис-лот-ная |           | сы-чуж-ная | кис-лот-ная |                  |       |
| Общий азот . . . . .                                         | 466,4    | 125,2      | 119,7       | 510,8     | 136,0      | 128,5       | 510,0            | 504,0 |
| Белковый азот . . . . .                                      | 392,0    | 85,8       | 56,8        | 449,2     | 69,8       | 47,6        | 480,0            | 448,2 |
| Остаточный азот вычисленный . . . . .                        | 74,4     | 49,4       | 63,4        | 61,6      | 66,2       | 80,9        | 80,0             | 55,8  |
| Остаточный азот найденный . . . . .                          | 69,0     | 51,2       | 62,4        | —         | —          | —           | —                | —     |
| Азот альбумов . . . . .                                      | 33,1     | 18,9       | 24,3        | 31,4      | 20,0       | 27,8        | 27,2             | 20,0  |
| Азот остаточный после ф.сфорновольфрамовой кислоты . . . . . | 19,5     | 20,4       | 18,2        | —         | —          | —           | 23,0             | 22,0  |
| Азот пуриновых оснований . . . . .                           | 2,3      | 1,2        | 2,2         | 2,8       | 2,4        | 2,3         | 3,2              | 1,9   |
| Азот мочевой кислоты . . . . .                               | 1,6      | 0,6        | 1,2         | 3,5       | 3,7        | 3,8         | 2,2              | 1,8   |
| " креатинина . . . . .                                       | 1,4      | 1,2        | 1,2         | 1,2       | 1,1        | 1,1         | 1,2              | 1,1   |
| " креатина . . . . .                                         | 2,6      | 2,1        | 2,1         | —         | —          | —           | —                | —     |
| " амин-кислот . . . . .                                      | 2,9      | 3,1        | 7,8         | 2,8       | 3,3        | 7,7         | —                | —     |
| " мочевины . . . . .                                         | 10,1     | 10,8       | 12,0        | 11,3      | 9,7        | 10,4        | 14,1             | 9,0   |
| " аммиачный . . . . .                                        | —        | 1,2        | 3,0         | —         | —          | —           | 0,8              | —     |
| " остаточный по Денн и Мино . . . . .                        | 23,3     | 23,8       | 36,2        | —         | —          | —           | 22,6             | 21,7  |

Из всех видов животных, молоко которых было исследовано морские млекопитающие дают наиболее густое и богатое жиром молоко, а из сухопутных — северный олень и слон. Белком наи более богато молоко кролика. Эти же животные дают молоко с наименьшим содержанием сахара. Молоко женщины и однокопытных, наоборот, бедно жиром и богато сахаром. Все эти обстоятельства говорят о том, что для вскармливания детеныша больше всего подходит молоко того же вида животного, и преимущество имеет материнское молоко. Последнее обстоятельство особенно важно с точки зрения передачи растущему организму иммунных тел. Многочисленные опыты выращивания новорожденных на молоке другого вида животных давали отрицательные результаты. Новорожденные, получавшие с момента рождения молоко другого вида животного, давали высокий процент смертности, отставали в росте и во взрослом состоянии теряли способность к дальнейшему размножению. Наименьший отрицательный эффект давало молоко родственного вида животных. Повидимому, наименее чувствительным к другого вида молоку является человек, хотя и на нем сказывается в большей или меньшей степени кормление нематеринским молоком.

В молоке всегда находится некоторое количество форменных элементов — клеток, которые можно разделить на три группы: 1) большие клетки с одним ядром, 2) большие клетки много-ядерные и 3) малые клетки с одним ядром. Происхождение этих форменных элементов еще окончательно не выяснено. Одни принимают их за клетки ткани вымени, другие находят, что клетки, находящиеся в молоке, идентичны с лейкоцитами крови. Возможно, что в молоко клетки попадают как из ткани вымени, так и из крови. Количество форменных элементов в молоке сильно увеличивается при заболевании вымени. Ван-Слайк нашел некоторую связь между кислотностью свежесвыдоенного молока и количеством клеток в последнем. Чем больше в молоке форменных элементов, тем ниже его кислотность. Уменьшение количества молока к концу лактационного периода обычно сопровождается увеличенным содержанием форменных элементов.

## ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА МОЛОКА ПОД ВЛИЯНИЕМ РАЗЛИЧНЫХ ПРИЧИН

### 1. ЛАКТАЦИОННЫЙ ПЕРИОД

Наиболее резкие изменения в составе молока наблюдаются в начале и конце лактационного периода, т. е. в первые дни после отела и незадолго перед прекращением его отделения — перед сухостю.

Молоко первых дней после родов довольно резко отличается по своему составу от молока, выделяемого в течение всего остального лактационного периода. Молоко первых дней после родов носит название *колострума* или *молозива* и содержит большое количество белка, главная часть которого падает на глобулин и альбумин, т. е. как раз на белки, которые свертываются от нагревания; молозиво при кипячении коагулирует. Молозиво также содержит почти в два раза больше минеральных солей, нежели молоко. Есть указания на то, что молозиво не свертывается от сычужного фермента, но наблюдения автора не подтвердили этих указаний. По данным автора, молозиво с самого первого дня после отела свертывается химозином несколько не хуже молока, иногда даже быстрее. Особенностью молозива надо признать большое содержание в нем иммунных тел и ферментов. Иммунные тела, по всей вероятности, связаны с белками и именно с глобулином. Молозиво содержит значительное количество форменных элементов крови (лейкоцитов) и в связи с этим много ферментов группы десмолаз. В нем много пероксидазы и каталазы. Все эти обстоятельства, а также то, что молозиво обладает резко выраженными послабляющими свойствами, говорит о значении его для только что родившегося потомства. Во время эмбриональной жизни плод питается через кровь матери белками крови, т. е. альбумином и глобулином. После родов переход

на основной белок молока — казеиноген — совершается не сразу, а постепенно, так как высокое содержание альбумина и глобулина постепенно — в течение нескольких дней — уменьшается, уступая место казеиногену.

Высокое содержание в молозиве глобулина имеет громадное значение для новорожденного потомства. По исследованиям Рэгсдела и Броди (Ragsdel, Brody) [104] глобулин молока идентичен с глобулином крови и из последней переходит неизменным в молоко. Глобулин является носителем иммунных тел, которые отсутствуют в крови новорожденного. Вместе с молозивом, богатым глобулином, новорожденный получает иммунные тела, защищающие его от заразных заболеваний в первые дни жизни. Для только что родившегося потомства имеет большое значение защита его от попадающих в него микроорганизмов, в том числе и патогенных. Молозиво снабжает плод иммунными телами в первые дни, пока животный организм не начнет сам их вырабатывать. Наконец молозиво, обладая послабляющими свойствами, способствует удалению из кишечника новорожденного кала — мекония. Отсюда ясно значение молозива для новорожденного потомства, и в частности для выпойки телят. Телятам при искусственной выпойке необходимо давать молозиво матери. Оно в первые дни после родов образуется у всех животных и у женщины, но специфично для каждого вида животного.

Молозиво с течением лактационного периода довольно быстро меняет свой состав и переходит в обычное молоко. Изменение молозива больше всего изучено у женщины, а также у коровы и других домашних животных. О химическом составе молозива дает представление табл. 31, в которой помещены цифры для молозива сразу же после родов:

Таблица 31

| Молозиво   | Уд. вес | Вода (%) | Сухой остат. | Жир (%) | Белок (%) | Казеиноген (%) | Альбумин (%) | Глобулин (%) | Сахар (%) | Золь (%) |
|------------|---------|----------|--------------|---------|-----------|----------------|--------------|--------------|-----------|----------|
| Женщины    | —       | 83,26    | 16,04        | 4,68    | 5,80      | —              | —            | —            | 4,09      | 0,48     |
| Коровы . . | —       | 76,14    | 23,86        | —       | —         | 4,70           | 0,58         | 8,32         | —         | —        |
| Коровы . . | 1,0826  | 68,40    | 33,60        | 6,50    | 22,49     | 5,57           | —            | 16,92        | 2,13      | 1,37     |
| Буйволыцы  | 1,0762  | 70,56    | 29,44        | 5,50    | 20,85     | 4,22           | 11,30        | 5,33         | 2,02      | 1,07     |
| Овцы . .   | —       | 69,74    | 30,26        | 8,85    | 17,37     | —              | —            | —            | 2,75      | 1,29     |
| Овцы . .   | 1,0604  | 47,03    | 52,97        | 25,02   | 23,52     | 4,96           | —            | 18,56        | 1,64      | 1,19     |
| Козы . . . | 1,0355  | 71,84    | 28,16        | 14,70   | 8,40      | 3,68           | —            | —            | 2,94      | 0,99     |
| Кобылицы   | —       | 86,11    | 13,89        | 2,33    | 6,10      | —              | —            | —            | 4,49      | 0,64     |
| Ослицы . . | 1,0390  | —        | —            | 2,80    | 3,80      | 2,90           | —            | —            | 6,10      | 0,70     |
| Свиньи . . | —       | 70,13    | 29,87        | 9,53    | 15,56     | —              | —            | —            | 3,84      | 0,85     |
| Собаки . . | —       | 78,35    | 21,65        | 8,91    | 12,89     | 4,41           | —            | 8,72         | —         | 1,09     |

Изменение состава молозива с течением времени лактации видно из данных, полученных Г. С. Инховым [6] для коров домшарской породы (табл. 32).



Данные Вейске и Кеннеполь (Weiske, Kennerohl) [105] о составе молозива овцы приведены в табл. 33 и данные по Камереру (Cammerer) и Зельднеру [106] для женского молозива — в табл. 34.

Эти данные показывают закономерность изменения молозива и переход его в молоко. Характер этого изменения для всех животных одинаков: сильное уменьшение белков за счет резкого падения содержания альбумина и глобулина, понижение жира и воды и увеличение молочного сахара.

Таблица 32

| Удой после родов (дни) | Кислотность в °Т | Жир (%) | Белок (%) | Казеиноген (%) | Альбумин, глобулин (%) | Сахар (%) | Зола (%) | Сухой остаток (%) |
|------------------------|------------------|---------|-----------|----------------|------------------------|-----------|----------|-------------------|
| 1                      | 40,5             | 5,4     | 15,08     | 2,68           | 12,47                  | 3,31      | 1,20     | 24,58             |
| 2                      | 40,5             | 5,0     | 11,89     | 3,65           | 8,14                   | 3,77      | 0,93     | 22,00             |
| 3                      | 29,8             | 4,1     | 5,24      | 2,22           | 3,02                   | 3,77      | 0,82     | 14,55             |
| 4                      | 28,7             | 3,4     | 4,68      | 2,88           | 1,80                   | 4,46      | 0,8      | 12,76             |
| 5                      | 26,7             | 4,6     | 3,45      | 2,47           | 0,97                   | 3,88      | 0,81     | 13,02             |
| 6                      | 25,6             | 3,4     | 3,23      | 2,48           | 0,75                   | 3,97      | 0,80     | 12,06             |
| 7                      | 25,5             | 4,1     | 3,56      | 2,94           | 0,62                   | 4,49      | 0,77     | 13,12             |
| 8                      | 24,7             | 3,3     | 3,25      | 2,67           | 0,58                   | 4,59      | 0,80     | 12,48             |
| 9                      | 23,7             | 3,3     | 3,41      | 2,78           | 0,63                   | 4,89      | 0,79     | 12,65             |
| 10                     | 22,5             | 3,4     | 3,30      | 2,61           | 0,69                   | 4,74      | 0,79     | 12,61             |
| 11                     | 21,8             | 3,4     | 3,34      | 2,72           | 0,62                   | 4,74      | 0,75     | 12,53             |

Таблица 33

| Время после родов | Кол-во молз. ва (в г) | Уд. вес | Сухой остаток (%) | Белок (%) | Казеиноген (%) | Альбумин и г. об. лин (%) | Жир (%) | Сахар (%) | Зола (%) |
|-------------------|-----------------------|---------|-------------------|-----------|----------------|---------------------------|---------|-----------|----------|
| 1/2 час.          | 64,6                  | 1,0604  | 52,97             | 25,22     | 4,96           | 18,56                     | 25,02   | 1,54      | 1,19     |
| 7 "               | 170,0                 | 1,052   | 38,07             | 17,41     | 7,48           | 9,61                      | 16,14   | 3,53      | 0,96     |
| 19 "              | 288,0                 | 1,0449  | 23,47             | 8,59      | 5,27           | 2,93                      | 8,87    | 5,24      | 0,86     |
| 2 дня             | 620,0                 | 1,0359  | 17,21             | 5,22      | 4,28           | 0,82                      | 5,93    | 5,19      | 0,87     |
| 3 "               | 736,0                 | 1,0250  | 17,07             | 5,56      | 4,54           | 0,92                      | 6,19    | 4,37      | 0,95     |
| 4 "               | 768,0                 | 1,0343  | 16,52             | 5,56      | 4,64           | 0,85                      | 5,69    | 4,31      | 0,96     |
| 5 дней            | 840,0                 | 1,0335  | 16,10             | 5,19      | 4,18           | 0,60                      | 5,72    | 4,27      | 0,92     |
| 6 "               | 910,0                 | 1,0335  | 14,78             | 4,88      | 3,88           | 0,70                      | 4,47    | 4,55      | 0,88     |
| 7 "               | 924,0                 | 1,0352  | 15,60             | 5,00      | 4,04           | 0,86                      | 4,61    | 5,09      | 0,90     |
| 8 "               | 992,0                 | 1,0365  | 15,74             | 4,93      | 3,97           | 0,73                      | 4,62    | 5,31      | 0,88     |
| 9 "               | 987,0                 | 1,0368  | 15,61             | 4,59      | 4,49           | 0,60                      | 4,71    | 5,41      | 0,90     |

Содержание солей в молозиве больше, нежели в молоке, но в отношении сухого остатка, наоборот, меньше. Следует отметить, что отношение фосфора к кальцию в молоке не является постоянным, а изменяется с течением лактационного периода; в молозиве содержание  $P_2O_5$  равно  $CaO$ , а иногда даже ниже; при переходе молозива в молоко содержание  $CaO$  падает сильнее,

нежели  $P_2O_5$ , и последний в молоке имеет перевес над  $CaO$ . Изменение отношения некоторых минеральных составных частей видно из табл. 35.

Таблица 34

| Время после родов | Белок (%) | Жир (%) | Сахар (%) | Зола (%) |
|-------------------|-----------|---------|-----------|----------|
| 51 час .          | 5,99      | 4,08    | 4,09      | 0,48     |
| 61 " .            | 3,25      | 3,92    | 5,46      | 0,41     |
| 1 месяц           | 1,10      | 3,31    | 6,81      | 0,19     |

В связи с изменением химического состава молозиво обладает другими химическими и физическими свойствами нежели молоко. Как уже указывалось выше, оно не выдерживает нагревания и имеет горький вкус. Молочные продукты, приготовленные из молозива, имеют неприятный вкус и отличаются малой прочностью. Сыры, приготовленные из молозива или с его примесью, легко вспучиваются. Жир молозива также отличается от жира молока: в первую очередь он содержит значительно меньше ле-

Таблица 35

| У до и                          | Количество в золе (%) |       |       | У до и            | Количество в золе (%) |       |       |
|---------------------------------|-----------------------|-------|-------|-------------------|-----------------------|-------|-------|
|                                 | $P_2O_5$              | $CaO$ | $MgO$ |                   | $P_2O_5$              | $CaO$ | $MgO$ |
| Непосредственно после отела . . | 23,61                 | 25,59 | 3,67  | Через 60 час. . . | 31,13                 | 31,37 | 6,40  |
| Через 12 час. . .               | 21,09                 | 34,82 | 3,80  | " 72 " . .        | 31,92                 | 16,13 | 2,15  |
| " 24 " . .                      | 16,80                 | 24,25 | 2,20  | " 96 " . .        | 25,41                 | 20,24 | 1,80  |
| " 36 " . .                      | 21,32                 | 34,24 | 4,20  | " 5 дней . .      | 29,92                 | 18,84 | 2,72  |
| " 48 " . .                      | 31,93                 | 30,86 | 4,40  | " 6 " . .         | 27,76                 | 18,58 | 2,02  |

тучих, растворимых в воде жирных кислот и имеет более высокую точку плавления. Это видно из данных Белоусова, приведенных в табл. 36, в которой даны константы жира молозива коров.

Таблица 36

| Время дойки                 | Температура плавления | Температура затвердевания | Число рефракции | Число смывания | Число Гюбля | Число Рейхерта-Мейссы |
|-----------------------------|-----------------------|---------------------------|-----------------|----------------|-------------|-----------------------|
| Непосредственно после отела | 42,7                  | —                         | 42,72           | 220,25         | 30,48       | 17,41                 |
| Через 6—12 час. . . . .     | 41,7                  | 29,3                      | 42,47           | 220,08         | 30,48       | 17,42                 |
| " 18—24 " . . . . .         | 39,7                  | 28,2                      | 41,97           | 226,25         | 31,71       | 23,85                 |
| " 30—36 " . . . . .         | 37,1                  | 27,0                      | 41,70           | 228,28         | 31,13       | 26,51                 |
| " 42 " . . . . .            | 36,0                  | 24,5                      | 41,85           | 231,43         | 32,23       | 29,86                 |
| " 2,5 дня . . . . .         | 35,7                  | 24,2                      | 41,15           | 233,18         | 31,21       | 32,70                 |
| " 3,5 " . . . . .           | 32,7                  | 22,8                      | 40,62           | 236,03         | 30,02       | 34,98                 |
| " 5,5 " . . . . .           | 31,9                  | 22,4                      | 40,68           | 234,02         | 30,39       | 33,77                 |
| " 7,5 " . . . . .           | 31,4                  | 21,5                      | 40,63           | 235,00         | 31,04       | 33,85                 |
| " 12 дней . . . . .         | 32,4                  | 23,2                      | 41,20           | 233,80         | 31,03       | 32,12                 |

Все эти особенности обуславливают качество получаемых из молозива масла и сыра. Вследствие этого для выработки масла необходимо употреблять молоко не раньше 5—6 дней после отела и для варки сыра 8—10 дней. Из молозива порочный сыр получается вероятно вследствие большого содержания белков, находящихся в большой степени дисперсности. В этих условиях микроорганизмы быстрее размножаются.

На 6—10-й день после отела, в зависимости от индивидуальных особенностей животного, молоко приобретает нормальный химический состав. В течение первой половины лактационного периода наблюдается постепенное и медленное понижение количества сухого остатка за счет уменьшения всех составных частей молока. Во второй половине лактации имеется медленное и постепенное увеличение сухого остатка, который особенно заметно увеличивается перед сухостоем. Данные о характере изменения коровьего молока приведены в табл. 37 для ярославского скота.

Таблица 37

| Месяцы<br>лактации | Кислотн.<br>в °Т | Сухой<br>остаток<br>(%) | Жир<br>(%) | Казеино-<br>ген (%) | Альбу-<br>мин и<br>глобулин<br>(%) | Сахар<br>(%) | Зола<br>(%) |
|--------------------|------------------|-------------------------|------------|---------------------|------------------------------------|--------------|-------------|
| 1                  | 20,5             | 13,60                   | 3,87       | 2,87                | 1,07                               | 4,74         | 0,77        |
| 2                  | 16,9             | 12,74                   | 3,78       | 2,43                | 0,90                               | 4,74         | 0,70        |
| 3                  | 16,8             | 12,54                   | 3,74       | 2,40                | 0,84                               | 4,67         | 0,69        |
| 4                  | 16,8             | 12,41                   | 3,72       | 2,35                | 0,78                               | 4,61         | 0,69        |
| 5                  | 16,5             | 12,65                   | 3,83       | 2,48                | 0,82                               | 4,60         | 0,69        |
| 6                  | 16,5             | 12,66                   | 3,92       | 2,44                | 0,82                               | 4,57         | 0,69        |
| 7                  | 16,3             | 13,04                   | 4,15       | 2,60                | 0,79                               | 4,62         | 0,71        |
| 8                  | 16,4             | 13,30                   | 4,32       | 2,68                | 0,78                               | 4,66         | 0,72        |
| 9                  | 15,1             | 13,83                   | 4,80       | 2,72                | 0,84                               | 4,59         | 0,72        |
| 10                 | 15,0             | 14,66                   | 5,39       | 2,93                | 0,96                               | 4,56         | 0,74        |
| 11                 | 14,8             | 15,07                   | 5,59       | 3,01                | 0,91                               | 4,63         | 0,76        |

Относительно остальных пород русского скота имеются данные только об изменении содержания жира в течение лактационного периода (табл. 38).

Такие же изменения получены при исследовании иностранных пород. Цифры эти показывают, что с течением лактационного периода молоко делается более богатым сухим остатком, главным образом за счет содержания в нем жира. Указания на то, что молоко к концу лактации становится похожим на молозиво, не совсем верны, так как количество белков в нем увеличивается очень незначительно, кислотность сильно падает, тогда как в молозиве она очень высокая. Г. С. Инихов наблюдал случаи, когда молоко в последние дни перед сухостоем имело кислотность только 5—6°Т. В самые последние дни жир также падает и доходит иногда до 1%.

Лактационный период у различных животных продолжается разное время. У коровы он продолжается обыкновенно 300 дней, т. е. 10 месяцев; чем меньше животное и чем

Таблица 38

| Месяц лак-<br>тации | Изменение жира по месяцам (%)               |                                      |                                   |                                   |                                  |                                   |                                     |                                 |
|---------------------|---------------------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------|
|                     | Востужав-<br>ский скот<br>(Самоежик-<br>ев) | З. м.-Сибир-<br>ский скот<br>(Зириг) | Владимир-<br>ский скот<br>(Попов) | Горбатов-<br>ский скот<br>(Бачин) | Серый<br>укр. скот<br>(Таланцев) | Сукеев-<br>ский скот<br>(Груздев) | Хонимого-<br>ский скот<br>(Ватюков) | Нем.<br>скот<br>(Талан-<br>цев) |
| 1                   | 3,01                                        | 3,93                                 | 4,13                              | 3,66                              | 4,20                             | 3,94                              | 3,61                                | 3,27                            |
| 2                   | 3,52                                        | 4,02                                 | 4,04                              | 4,50                              | 4,30                             | 4,28                              | 3,60                                | 3,30                            |
| 3                   | 3,76                                        | 4,16                                 | 4,16                              | 4,50                              | 4,40                             | 4,32                              | 3,70                                | 3,33                            |
| 4                   | 3,60                                        | 4,40                                 | 4,29                              | 4,64                              | 4,60                             | 4,48                              | 3,74                                | 3,47                            |
| 5                   | 3,70                                        | 4,53                                 | 4,31                              | 4,48                              | 4,80                             | 4,60                              | 3,80                                | 3,38                            |
| 6                   | 3,85                                        | 4,74                                 | 4,54                              | 4,69                              | 5,12                             | 4,67                              | 3,74                                | 3,57                            |
| 7                   | 4,08                                        | 5,10                                 | 4,49                              | 4,93                              | 5,52                             | 5,01                              | 4,03                                | 3,70                            |
| 8                   | 4,88                                        | 5,31                                 | 4,80                              | 4,95                              | 5,81                             | 5,32                              | 4,02                                | 3,90                            |
| 9                   | 4,42                                        | 5,61                                 | 4,97                              | 5,05                              | 6,23                             | 5,70                              | 4,14                                | 3,90                            |
| 10                  | 4,22                                        | 5,85                                 | 5,32                              | 5,05                              | 6,20                             | 4,82                              | 4,17                                | 4,00                            |

быстрее оно растет, тем короче лактационный период. Новая беременность сокращает длительность лактационного периода; у коров, оставшихся яловыми, отделение молока может продолжаться на несколько месяцев дольше. За такой промежуток времени на состав молока кроме лактационного периода влияют также другие факторы, а именно: время года и переход от зимнего, стойлового содержания на летнее — пастбищное. Летом содержание жира обыкновенно понижается, и вследствие этого минимальное содержание жира в молоке коров с различным временем отела падает на различные месяцы лактации. Но влияние времени года сказывается на составе молока сравнительно немного, лежит в пределах обычных колебаний и обнаруживается на большом статистическом материале.

## 2. ПОРОДА ЖИВОТНОГО

Изучение связи между породой животного и составом его молока проводилось почти исключительно только на коровах. Данные этих наблюдений касались преимущественно содержания жира в молоке различных пород, и цифровой материал для русских пород приводится в табл. 39.

Разница между отдельными породами доходит до 2%.

Подобные различия находим и у иностранных пород (табл. 40).

Сравнивая данные табл. 39 и 40, видим, что в ряде европейских стран нет таких резких различий в содержании жира в молоке, как в СССР и Америке. Это уже указывает, что кроме породы на состав молока оказывают влияние еще и другие фак-

Таблица 39

| П о р о д а                 | Жир (%) | А в т о р           |
|-----------------------------|---------|---------------------|
| Каргопольский . . . . .     | 4,38    | Бузики и Виноградов |
| Менно-голландский . . . . . | 3,60    | Евпатыевский        |
| Холмогорский . . . . .      | 3,76    | Витюков             |
| Восточно-финский . . . . .  | 4,38    | Виноградов          |
| Повенский . . . . .         | 4,27    | "                   |
| Московский . . . . .        | 4,00    | Леопольдов          |
| Чувашский . . . . .         | 5,54    | Липин               |
| Бестужевский . . . . .      | 3,93    | Сапожников          |
| Вязьмский . . . . .         | 4,45    | Леопольдов          |
| Зюзьмский . . . . .         | 4,50    | "                   |
| Вабаевский . . . . .        | 3,80    | "                   |
| Тавдинский . . . . .        | 5,60    | Азаров              |
| Киргизский . . . . .        | 4,50    | Леопольдов          |
| Полесский . . . . .         | 4,00    | Устьянцев           |
| Дергашинский . . . . .      | 4,50    | Крылов              |
| Горбатовский . . . . .      | 4,72    | Вачин               |

Таблица 40

| П о р о д а               | Жир (%) | Страны   | П о р о д а            | Жир (%) | Страны  |
|---------------------------|---------|----------|------------------------|---------|---------|
| Голландский . . . . .     | 3,05    | Германия | Нормандский . . . . .  | 4,21    | Франция |
| Фризский . . . . .        | 3,09    |          | Пикардийский . . . . . | 4,38    |         |
| Эверлендский . . . . .    | 3,09    |          | Фламандский . . . . .  | 4,73    |         |
| Везермаршский . . . . .   | 3,24    |          | Голландский . . . . .  | 3,64    |         |
| Голштинский . . . . .     | 3,27    |          | Швейцарский . . . . .  | 4,73    |         |
| Нижнерейнский . . . . .   | 3,31    |          | Пелигри . . . . .      | 4,03    | Англия  |
| Брейгенбургский . . . . . | 3,36    |          | Джерсейский . . . . .  | 5,66    |         |
| Ангельский . . . . .      | 3,51    |          | Керри . . . . .        | 4,72    |         |
| Вест-риверский . . . . .  | 3,79    |          | Поледский . . . . .    | 4,34    |         |
| Швицкий . . . . .         | 3,60    |          | Сюссекский . . . . .   | 4,87    |         |
| Гланерский . . . . .      | 4,16    | Дания    | Монтгомери . . . . .   | 3,59    | Америка |
| Симментальский . . . . .  | 4,65    |          | Вельтский . . . . .    | 4,91    |         |
| Фюненский . . . . .       | 3,78    |          | Айрширский . . . . .   | 3,68    |         |
| Ютландский . . . . .      | 3,57    | Швеция   | Гернесийский . . . . . | 5,02    |         |
| Айрширский . . . . .      | 3,78    |          | Голштинский . . . . .  | 3,51    |         |
| Голландский . . . . .     | 3,50    |          | Джерсейский . . . . .  | 4,78    |         |
| Комоль . . . . .          | 3,96    |          | Портгорнский . . . . . | 3,65    |         |

Таблица 41

| П о р о д а с к о т а                    | Отношение<br>СаО к Р <sub>2</sub> О <sub>5</sub> | П о р о д а с к о т а                      | Отношение<br>СаО к Р <sub>2</sub> О <sub>5</sub> |
|------------------------------------------|--------------------------------------------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------------|
| Красный шлезвигский<br>скот . . . . .    | 1:1,42                                           | Фойхлендерский . . . . .                   | 1:1,26                                           |
| Голландский . . . . .                    | 1:1,42                                           | Африканские метисы . . . . .               | 1:1,26                                           |
| Шейфельдский . . . . .                   | 1:1,39                                           | Симментальский . . . . .                   | 1:1,21                                           |
| Швицкий . . . . .                        | 1:1,34                                           | Восточно-прусский<br>голландский . . . . . | 1:1,21                                           |
| Африканский . . . . .                    | 1:1,30                                           | Цейлонский . . . . .                       | 1:1,18                                           |
| Вильштермаршский . . . . .               | 1:1,29                                           | Краснобурый остфриз-<br>ский . . . . .     | 1:1,15                                           |
| Черно-пестрый остфриз-<br>ский . . . . . | 1:1,28                                           | Румынские метисы . . . . .                 | 1:1,15                                           |
| Румынский . . . . .                      | 1:1,28                                           | Буйволы . . . . .                          | 1:1,02                                           |

торы. Одним из этих факторов являются естественно-исторические условия, в которых находится скот, и условия его содержания.

Интересно отметить, что в зависимости от породы коров находится отношение  $\text{CaO}$  к  $\text{P}_2\text{O}_5$  в молоке, как это видно из табл. 41.

### 3. ЕСТЕСТВЕННО-ИСТОРИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ

Одна и та же порода скота в разных естественно-исторических условиях и условиях содержания и ухода будет давать молоко с различным химическим составом. Это различие больше всего скажется на содержании жира, как это видно из данных табл. 42:

Таблица 42

| Порода скота    | Германия | Франция | Америка | Швеция | Швейцария | Дания | Англия |
|-----------------|----------|---------|---------|--------|-----------|-------|--------|
| Голландская . . | 3,05     | 3,64    | —       | —      | —         | —     | —      |
| Голштинская . . | 3,25     | —       | 3,51    | —      | —         | —     | —      |
| Айрширская . .  | —        | —       | 3,68    | 4,06   | —         | —     | —      |
| Симментальская  | 4,05     | —       | —       | —      | 4,31      | —     | —      |
| Фюненская . . . | —        | —       | —       | —      | —         | 3,78  | —      |
| Джерсейская . . | —        | —       | 4,78    | —      | —         | —     | 5,60   |

На изменение химического состава молока у одной и той же породы, при переходе из одних условий в другие, влияет целый ряд факторов: изменение условий содержания, ухода, климата, качества корма и содержание в нем минеральных веществ и т.п.

Так, по исследованиям Штаффе (Staffe) [107], горный климат оказывает значительное влияние на состав молока. При переходе коров на горное пастбище сухой остаток повышается на 1,5%. Это повышение сухого остатка падает, главным образом, на жир, содержание которого увеличивается на 20—30% от первоначального его количества. Изменяется также солевой состав молока в сторону увеличения содержания  $\text{Ca}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cl}$  и  $\text{Na}$  и понижения солей  $\text{K}$ . На состав молока также оказывает влияние и качество почвы.

В табл. 43 приводятся данные Трилла и Форестье (Trillat, Forestier) [108] относительно состава овечьего молока одной и той же породы овец, получающих один и тот же корм, но с различных почв.

Таблица 43

| Почвы                       |                     | Состав овечьего молока в % |      |       |       |      |
|-----------------------------|---------------------|----------------------------|------|-------|-------|------|
|                             |                     | Сухой остаток              | Жир  | Белок | Сахар | Зола |
| Почвы на минеральной породе | Гранит . . . . .    | 20,03                      | 7,40 | 6,18  | 5,32  | 1,02 |
|                             | Шифер . . . . .     | 19,58                      | 7,42 | 5,87  | 5,35  | 0,89 |
|                             | Известковая глина . | 18,90                      | 6,98 | 5,54  | 5,53  | 0,96 |
|                             | Известковая почва . | 18,56                      | 7,18 | 5,12  | 5,26  | 1,02 |

#### 4. ДОЙКА

На химический состав молока сельскохозяйственных животных оказывает влияние способ дойки. Часть молока, выделяемого молочной железой, образуется только в момент дойки, а так как молоко под конец доения имеет другой состав, нежели в начале, то от полноты выдаивания будет зависеть содержание в молоке его составных частей. Больше всего это сказывается на содержании жира в молоке, причем первые порции удоя значительно им беднее. Опыты Инихова, Партера (табл. 44) и др. подтверждают сказанное выше, как это наглядно видно из анализа отдельных порций удоя; каждая порция содержала по 1 л молока.

Таблица 44

| Порция удоя | Данные Инихова | Данные Партера | Порция удоя | Данные Инихова | Данные Партера |
|-------------|----------------|----------------|-------------|----------------|----------------|
| 1           | 0,39           | 1,23           | 6           | 5,26           | —              |
| 2           | 2,12           | 2,96           | 7           | 7,08           | —              |
| 3           | 2,74           | 3,95           | 8           | 10,48          | —              |
| 4           | 3,94           | 5,01           | Среднее     | 3,97           | —              |
| 5           | 5,21           | 9,12           |             |                |                |

Содержание остальных составных частей молока в различных порциях удоя тоже неодинаково (табл. 45):

Таблица 45

| Порция | Сахар (%) | Белок (%) | Зола (%) | Сухой остаток (%) |
|--------|-----------|-----------|----------|-------------------|
| 1      | 4,52      | 3,53      | 0,78     | 10,44             |
| 2      | 4,43      | 3,41      | 0,76     | 12,01             |
| 3      | 4,36      | 3,21      | 0,75     | 12,73             |
| 4      | 4,23      | 3,13      | 0,70     | 13,57             |
| 5      | 4,07      | 3,02      | 0,71     | 13,74             |

Молоко различных сосков вымени тоже неодинаково по своему составу; по данным немецких исследователей даже порядок выдаивания сосков (крест-накрест или одноостороннее) может сказываться на содержании жира в молоке в пределах до 1%. По их наблюдениям выдаивание крест-накрест дает более жирное молоко. Правая половина вымени дает обыкновенно больше молока и с большим сухим остатком, чем левая, вследствие того, что правая половина подвергается при дойке более сильному массированию, нежели левая. У женщин левая молочная железа дает (Lappert, Jolles) [90] молоко с большим содержанием жира и белка; разница достигает 0,6% жира и 0,4% белка. Варно и Лассаблинер (Variot, Lassablière) констатировали почти у всех женщин неодинаковое развитие обеих желез, и по их данным меньшая железа дает молоко богаче жиром и белком, но беднее сахаром. Но все эти различия сравнительно невелики, и наиболее

нее значение для химического состава молока имеет полнота выдаивания, так как при несоблюдении этого правила могут быть большие потери в жире.

В составе молока утреннего и вечернего удоев тоже имеется разница, причем вечернее молоко обыкновенно богаче жиром. Повышенный процент жира в вечернем молоке объясняется, по видимому, различной продолжительностью времени между дойками. Чем короче этот промежуток, тем жирнее молоко. Это предположение подтверждают наблюдения Коллинса (Kollins), которые не нашли разницы между утренним и вечерним удоями, если промежуток между ними был по 12 час. (или 8 час. при трехкратной дойке), хотя, с другой стороны, Штремлер (Stremler) даже при равных промежутках между дойками наблюдал повышение содержания жира летом в утреннем молоке, а в остальное время года в вечернем, так что за весь год не было разницы между утренним и вечерним молоком. Понижение жира в вечернем молоке летом объясняется вероятно затратой энергии животных при ходьбе на пастбище.

#### 5. РАБОТА И ДВИЖЕНИЕ ЖИВОТНЫХ

Эти факторы не могут оставаться без влияния на состав молока, так как работа и движение вызывают известную затрату питательных веществ и изменяют до некоторой степени физиологические процессы в животном организме. Движение или работа в первую очередь обуславливают большую потерю воды как через пот, так и для набухания мышц при их сокращении; вследствие этого при легкой работе или мотиионе общее количество отделяемого молока несколько уменьшается, но только за счет потери воды, т. е. молоко становится более богатым всеми составными частями. Мунк (Munk) первый изучал влияние мотииона на качество и количество молока и наблюдал при пастбищном корме даже увеличение абсолютного количества молока, правда, с некоторым пониженным сухого остатка, но продукция последнего за весь день была больше. Усиленная работа приводит к уменьшению как общего количества молока, так и плотных веществ в нем, что уже объясняется большей потерей животным органического вещества в связи с работой мышц. После прекращения изнурительной работы количество молока и содержание в нем составных частей быстро восстанавливаются до нормы для данного животного. Данные Мунка проверялись неоднократно, в частности Долгих, и привели к тем же результатам. Что усиленное отделение пота может вызвать понижение общего количества молока без уменьшения выделяемого за день количества сухого остатка, подтверждается наблюдениями Гучо (Huscho) [109] над овцами. Оказывается, что стрижка овец, способствуя большому отделению пота, вызывает уменьшение количества молока, но увеличение содержания в нем сухого остатка.



## 6. КОРМА

Вопрос влияния кормов на состав молока изучался много раз и всесторонне, но результаты этого изучения довольно противоречивы. Влияние тех или других кормов с точки зрения их специфичности может сказаться только в том случае, если животное получает вполне достаточный во всех отношениях рацион. Часть задаваемого животному корма идет на поддержание его жизненных процессов и часть на обеспечение продуктивности животного. Правильное изучение влияния кормов может иметь место только в том случае, если сравниваемые корма покрывают потребность животного полностью. Если животное при опытах по изучению того или другого корма не было полностью обеспечено питательными веществами, т. е. испытывало голод хотя бы в одной какой-либо составной части корма, то влияющие корма надо отнести не за счет самих веществ питания, а за счет частичного или общего голодания. При такой постановке вопроса корма сравнительно мало оказываются на химическом составе молока. Это не исключает возможности влияния корма на качество составных частей молока и в частности жира. Максимальное количество молока и его составных частей животное может дать только в том случае, если оно полностью обеспечено потребным ему количеством питательных веществ. Тогда молочная железа будет продуцировать то максимальное количество молока, которое она вообще может дать в зависимости от индивидуальных особенностей животного и условий его содержания.

Изучением влияния кормов на состав молока занималась также Биохимическая опытная станция ВМХИ (110). Результаты этих опытов сведены в табл. 46:

Таблица 46

|                                                | Пастби-<br>ще | Пшенич-<br>ные<br>отруби | Льняной<br>жмых | Пастби-<br>ще | Подсолн.<br>жмых |
|------------------------------------------------|---------------|--------------------------|-----------------|---------------|------------------|
| <b>I группа животных</b>                       |               |                          |                 |               |                  |
| Уд. вес . . . . .                              | 1,0320        | 1,0339                   | 1,0329          | 1,0331        | 1,0357           |
| Сухой остаток . . . . .                        | 12,89         | 13,39                    | 13,41           | 13,29         | 14,478           |
| Жир . . . . .                                  | 3,89          | 3,88                     | 4,10            | 3,98          | 4,42             |
| Казеиноген . . . . .                           | 2,58          | 2,98                     | 2,81            | 2,92          | 3,20             |
| Сахар . . . . .                                | 4,68          | 4,71                     | 4,65            | 4,73          | 4,74             |
| Кислотность в ° Союслета-<br>Генкеля . . . . . | 8,12          | 8,30                     | 8,70            | 8,64          | 8,26             |
| <b>II группа животных</b>                      |               |                          |                 |               |                  |
| Уд. вес . . . . .                              | 1,0320        | 1,0342                   | 1,0333          | 1,0337        | 1,0354           |
| Сухой остаток . . . . .                        | 13,48         | 13,68                    | 13,85           | 13,75         | 14,442           |
| Жир . . . . .                                  | 4,14          | 4,05                     | 4,43            | 4,24          | 4,45             |
| Казеиноген . . . . .                           | 2,79          | 3,02                     | 2,76            | 3,09          | 3,38             |
| Сахар . . . . .                                | 4,71          | 4,69                     | 4,72            | 4,67          | 4,69             |
| Кислотность в ° Союслета-<br>Генкеля . . . . . | 8,22          | 8,22                     | 8,25            | 8,42          | 8,14             |

Цифры эти показывают, что корм, богатый жиром, повышает, а богатый углеводами понижает содержание жира в молоке. Опыт этот еще раз подтверждает, что наибольшим изменениям подвергается крупнодисперсная составная часть молока, а именно, жир; белки изменяются очень незначительно, а сахар, несмотря на корм, богатый углеводами, остался без изменения. К подобным же результатам пришли и другие исследователи как русские, так и иностранные. Интересно только отметить на основании Гансена (Hansen), что корм, очень богатый жиром, вызывает понижение продукции молока. Это можно объяснить тем, что при корме, богатом жиром, он отлагается во всех частях тела, в том числе и в молочной железе, которая вследствие ожирения уменьшает свою способность к отделению молока.

Возможно, что корма влияют не только на качество жира, но и на качество белков. Вопрос этот еще совершенно не разрабатывался, но из практических наблюдений в молочной промышленности известно, что свойства казеиногена не являются постоянными, а зависят от некоторых факторов и в частности — кормов. Так например, молоко коров горных пород дает сычужный сгусток другого качества, нежели коров пород низменных, летом — другой, нежели зимой. В чем причина этой разницы, еще пока неизвестно; обычно сводят эту причину только к различному содержанию в молоке солей  $\text{Ca}$  и различной кислотности, но возможно, что здесь причина лежит глубже, а именно в изменении самой молекулы казеиногена; но эти изменения могут быть настолько незначительны, что не удается их пока обнаружить аналитическими способами. Были сделаны наблюдения также над различием вепениванием молока при разных кормах.

Скармливание животным пода повышает не только количество молока, но увеличивает и содержание в нем жира и пода.

По наблюдениям автора, в местностях, где почва и растения бедны кальцием и фосфором, дача этих солей коровам может повысить как содержание жира в молоке, так и количество фосфорнокислого кальция. В проведенных автором опытах при даче коровам до 100 г  $\text{CaCO}_3$  в день на голову жир увеличился на 0,2—0,4%,  $\text{CaO}$  — на 0,02% и  $\text{P}_2\text{O}_5$  — на 0,02%; а при прибавке 80 г  $\text{CaHPO}_4$  соответствующее увеличение выразилось цифрами: жир — 0,3%,  $\text{CaO}$  — 0,02—0,03% и  $\text{P}_2\text{O}_5$  — 0,02—0,04%. Как ни малым покажется увеличение  $\text{Ca}$ , тем не менее оно сказалось на ускорении свертывания молока сычужным ферментом и на характере сгустка.

Также имеются указания, что молоко коров, обильно кормленных силосом, хуже свертывается сычужным ферментом; кроме того сыры, приготовленные из такого молока, часто вспучиваются. Автор лично также констатировал удлинение срока свертывания сычужным ферментом такого молока.

Ухудшение свертывания молока от коров, получавших много силоса, до всей вероятности объясняется недостатком каль-

ция, так как из силоса с его кислой средой часть солей может вымываться. Что же касается вспучивания сыров, то причину этого надо искать в попадании в молоко вредной микрофлоры. Это заражение молока может иметь место через кал, который делается жиже, и коровы больше им загрязняются.

Переход животных с зеленого корма на сухой, или наоборот, так же отзывается на составе молока. Это сказывается в первую очередь на содержании жира, хотя и остальные составные части (сухой остаток) также немного изменяются.

Десятилетние наблюдения Гриммера [90] над изменением состава молока при переходе от зимнего к летнему содержанию, и наоборот, дали средние цифры, приведенные в табл. 47:

Таблица 47

| Состав молока                        | Переход от зимнего к летнему содержанию |                       | Переход от летнего к зимнему содержанию |                      |
|--------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------|-----------------------------------------|----------------------|
|                                      | Стойловое содержание                    | Пастбищное содержание | Пастбищное содержание                   | Стойловое содержание |
| Удельный вес . . . . .               | 1,0312                                  | 1,0322                | 1,0323                                  | 1,0316               |
| Сухой остаток . . . . .              | 11,59                                   | 12,13                 | 12,00                                   | 12,20                |
| Обезжиренный сухой остаток . . . . . | 8,65                                    | 8,95                  | 8,66                                    | 8,85                 |
| Жир . . . . .                        | 2,04                                    | 3,18                  | 3,33                                    | 3,35                 |
| Жир в сухом остатке . .              | 25,15                                   | 26,04                 | 27,74                                   | 27,46                |

Корма оказывают громадное влияние на содержание в молоке витаминов и красящих веществ. Как сказано было выше, витамины не образуются в животном организме, а поступают в него готовыми из корма или пищи. Содержание витаминов в молоке тесно связано с содержанием таковых в корме. Корма, которые долго хранились, например, сено весной, очень бедны витаминами; следовательно, и молоко к концу зимы, до выхода коров на пастбище, также бедно витаминами. Наоборот летнее молоко содержит много витаминов, так как животные получают в это время траву, богатую дополнительными питательными веществами. Доказательством сказанного может служить опыт Сутерланда (Sutherland), который предохранял морских свинок от заболевания цингой, давая им ежедневно 15—20 мл летнего молока, тогда как эта доза для зимнего молока должна была быть повышена до 50—75 мл. То же касается и остальных витаминов и в особенности растворимых в жирах. Зимнее молоко и масло почти лишены антирахитического витамина D. Наличие липовитамина связано с присутствием красящих веществ в молоке и масле.

Летнее масло содержит много витаминов и много красящих веществ, зимнее масло — белого цвета и бедно витаминами.

В последнее время Тауру Аракава (Тауру Аракава) [111] установил, что имеется определенная связь между содержанием в молоке витамина В и фермента пероксидазы. Молоко, бедное витамином В, в то же время содержит незначительные количества пероксидазы. Интересно отметить, что ничтожные количества меди (2,5 ч. дилактата меди на 1 млн. ч. молока) в сильной степени разрушают витамин С. Из плохо вылуженной молочной посуды такие количества меди всегда могут попасть в молоко и уменьшить содержание витамина.

Из всех этих данных видно, что корма оказывают известное влияние на качественный и количественный состав молока.

## 7. ПАТОЛОГИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ ЖИВОТНОГО

Состояние здоровья животного или человека в сильной степени отзывается как на количестве, так и на качестве молока. Хорошо известны случаи, когда под влиянием психических переживаний у кормящей женщины портится или даже пропадает молоко.

У с.-х. животных психическое состояние тоже отзывается на молочной продуктивности. Грубое обращение с коровами вызывает задержку молока. Даже перемена доярки может сказаться не только на количестве, но и на качестве молока. В заграничной литературе имеются данные о влиянии перемены доярки на содержание жира в молоке (табл. 48).

Таблица 48

| Доярка.       | 1-й день | 2-й день | 3-й день | 4-й день |
|---------------|----------|----------|----------|----------|
| Обычная . .   | 4,20     | —        | 4,05     | —        |
| Новая . . . . | —        | 2,15     | —        | 2,10     |

В этом опыте содержание жира снизилось на половину с переменой доярки.

Перемена обстановки животного отзывается на отделении молока, например,

при переводе скота из одного помещения в другое, перемене окружающих животных и т. д. В этом случае может иметь место уменьшение как количества молока, так и содержания в нем жира. С этим необходимо считаться, например, при переводе или перевозке животных на выставки и конкурсы.

Заболевание животного вызывает более глубокие изменения в составе молока, и степень этих изменений зависит от характера заболевания. При заболевании животного количество молока уменьшается и даже иногда молоко совсем пропадает. Наиболее сильные изменения в составе молока вызывают заболевания вымени и пищеварительного тракта. При заболевании не все составные части молока изменяются в одном направлении: содер-

жание жира колеблется, сахар уменьшается, иногда совсем исчезает. Содержание солей повышается так же, как и количество белков. Повышение количества белков идет, главным образом, за счет альбумина и глобулина; иногда содержание казеиногена тоже повышается.

По Лингардту (Lienhardt) [112] в патологическом молоке концентрация водородных ионов меньше, нежели в нормальном. По его данным, молоко, сыворотка которого имеет  $pH=6,4$  и выше, получается от больных коров; титруемая кислотность может при этом не изменяться.

При заболевании чумой рогатого скота коровы не только сбавляют молоко, но также изменяют его состав, как это видно из данных (табл. 49), полученных Гуссоном (Husson) [113]:

Таблица 49

| Состав молока      | Проценты          |                 |         |
|--------------------|-------------------|-----------------|---------|
|                    | В здоровом молоке | При заболевании |         |
|                    |                   | слабом          | сильном |
| Жир . . . . .      | 3,0               | 1,49            | 1,26    |
| Сахар . . . . .    | 5,0               | 3,14            | 1,64    |
| Белок . . . . .    | 3,4               | 5,02            | —       |
| Альбумин . . . . . | 0,6               | 2,06            | —       |
| Сола . . . . .     | 0,7               | 1,85            | —       |

При заболевании туберкулезом изменение состава молока зависит от того, заболевает ли вымя или нет. При туберкулезе легких без поражения вымени молоко изменяется сначала незначительно, и только при сильном поражении наступают более глубокие отступления от средних чисел (табл. 50):

Таблица 50

| Состав молока            | Здоровая корова | Болезнь туберкулезом легких |                |
|--------------------------|-----------------|-----------------------------|----------------|
|                          |                 | в форме тяжелой             | в форме легкой |
| Кислотность в °Т . . . . | 17,1            | 7,3                         | 14,3           |
| Сухой остаток . . . . .  | 14,2            | 12,6                        | 14,7           |
| Жир . . . . .            | 4,6             | 2,9                         | 5,9            |
| Сахар . . . . .          | 4,3             | 2,9                         | 4,4            |
| Белок . . . . .          | 3,7             | 5,5                         | 2,7            |
| Сола . . . . .           | 0,7             | 0,8                         | 0,7            |

При поражении туберкулезом вымени молоко из пораженной доли может сильно изменяться, тогда как здоровая часть вымени может давать молоко нормального состава (табл. 51).

По данным Монвуазена (Monvoisin) [90], при туберкулезе вымени, по мере усиления заболевания, молоко постепенно беднеет жиром и казеиногеном, но делается вязким за счет сильного увеличения альбумина и глобулина. Также сильно падает содержание сахара, и повышается содержание золы за счет

Таблица 51

| Состав молока           | Часть вымени |         |
|-------------------------|--------------|---------|
|                         | здоровая     | больная |
| Кислотность (°Т) . . .  | 11,3         | 6,0     |
| Сухой остаток (%) . . . | 10,8         | 11,1    |
| Жир . . . . .           | 2,2          | 1,8     |
| Сахар . . . . .         | 3,9          | 0,7     |
| Белок . . . . .         | 3,2          | 7,0     |
| Зола . . . . .          | 0,6          | 0,9     |

хлористых соединений. При остром заболевании сахар в молоке может совсем исчезнуть, а количество хлористого натрия настолько увеличивается, что молоко приобретает соленый вкус.

Подобные же изменения наблюдаются и при заболевании маститом. При слабом заболевании маститом части вымени молоко из заболевших сосков имеет повышен-

ное содержание жира, белка, солей и пониженное содержание сахара. В первые дни болезни наблюдалось также пониженное содержание сухого остатка. Острое заболевание, наоборот, дало сильное понижение сухого остатка с резким падением всех составных частей за исключением белка, содержание которого даже увеличилось. В табл. 52 приводится несколько цифр Амбергера (Amberger) [114].

При заболевании ящуром наблюдается резкое повышение жира в молоке (10%) и незначительное белка.

Для диагностики заболевания животного большое значение имеет отношение хлора к сахару в молоке. Это отношение, или так называемое хлорсахарное число Кестлера, выражается дробью  $\frac{100 \cdot \% \text{ хлора}}{\% \text{ сахара}}$ .

Хлорсахарное число у здоровых коров не превышает 3, обыкновенно же бывает ниже. Для здоровых коров средняя величина хлорсахарного числа установлена в 1,93 с колебаниями от 1,04 до 2,61. Повышение хлорсахарного числа вызывает подозрение на заболевание.

Половые функции также не остаются без влияния на состав молока. Монти (Monti) [90] нашел, что во время менструации уд. вес молока сначала повышается, а потом падает; процент жира повышается. Течка у коров вызывает также повышение процента жира, остальные же составные части молока изменяются незначительно и незакономерно (индивидуальные особенности животного).

Кастрация животного вызывает увеличение количества молока и сухого остатка в нем. При кастрации сильно удлиняется лактационный период, и Гуэн (Guén) наблюдал случай, когда кастрированная корова давала беспрерывно молоко в течение 6 лет.

Таблица 53

| Д е н ь б о л е з н и             | Сухоп остаток (%) | Вода (%) | Жир (%) | Векор (%) | Сахар (%) | Зольа (%) | Хлоп (%) | Уд. вес | Р е а к ц и я  |
|-----------------------------------|-------------------|----------|---------|-----------|-----------|-----------|----------|---------|----------------|
| Л е г к о е з а б о л е в а н и е |                   |          |         |           |           |           |          |         |                |
| 2-й—здоровая четверть . . . . .   | 12,91             | 87,09    | 4,20    | 3,29      | 4,74      | 0,738     | 0,0951   | 0,0298  | Слабо щелочная |
| больная четверть . . . . .        | 16,48             | 83,52    | 6,00    | 5,08      | 3,17      | 0,901     | 0,1761   | 0,0322  | Сильно "       |
| 3-й—здоровая четверть . . . . .   | 12,45             | 87,55    | 3,70    | 3,09      | 4,49      | 0,772     | 0,0981   | 0,0313  | Амфотерная     |
| больная четверть . . . . .        | 12,43             | 87,57    | 3,70    | 3,92      | 4,04      | 0,797     | 0,1291   | 0,0302  | Щелочная       |
| О с т р о е з а б о л е в а н и е |                   |          |         |           |           |           |          |         |                |
| 2-й—здоровая четверть . . . . .   | 11,81             | 88,19    | 3,20    | 3,92      | 3,80      | 0,864     | 0,1271   | 0,0318  | Слабо щелочная |
| больная четверть . . . . .        | 6,69              | 93,31    | 0,10    | 5,35      | 0,214     | 1,139     | 0,3431   | 0,0213  | Сильно "       |
| 5-й—здоровая четверть . . . . .   | 12,62             | 87,38    | 4,20    | 3,38      | 4,14      | 0,850     | 0,1041   | 0,0291  | Слабо "        |
| больная четверть . . . . .        | 6,90              | 93,10    | 0,50    | 5,52      | слезы     | 0,720     | 0,255    | —       | Сильно "       |

При заболевании животного или человека в лечебных целях применяются различные лекарства; часть из них может потом обнаруживаться в молоке. Минеральные соли обычно переходят в молоко в ничтожных количествах или даже совсем не проникают. Из отдельных элементов в молоке можно обнаружить после приема внутрь: свинец (до 0,02%), под (хотя многие авторы отрицают переход кода в молоко), ртуть и борную кислоту (до 0,004%). Цинк, глауберова соль, сурьма, висмут не обнаруживаются в молоке в доступных обычному анализу количествах.

Что касается лекарств органического происхождения, то их наличие в молоке зависит от того, какая судьба постигает эти соединения в животном организме. Если принятые внутрь органические лекарства животным организмом видоизменяются или разрушаются, то их в молоке обнаружить нельзя. Не разрушающиеся лекарственные средства обычно обнаруживаются в молоке. Так, в молоке были обнаружены эфир и хлороформ после наркоза; опий, хинин, антипирин и уротропин также обнаруживаются в молоке. Количества этих веществ в молоке ничтожны, и непродолжительное употребление такого молока не может принести серьезного вреда новорожденному, другое дело при постоянном употреблении молока, содержащего вредные вещества; например, молоко алкоголичек приносит ребенку громадный вред, так как спирт также переходит в молоко.

Под влиянием патологического состояния животного может меняться не только состав самого молока в его основных компонентах, но также и состав золы молока. При некоторых заболеваниях молочная железа как будто теряет способность пропускать только некоторые соли, обычные для молока, и состав золы последнего приближается к составу золы крови. Нередки случаи получения молока с ясно выраженным соленым вкусом. Изменение состава золы в таком молоке видно из данных табл. 53:

Таблица 53

| Молоко        | K <sub>2</sub> O | Na <sub>2</sub> O | CaO   | MgO  | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | SO <sub>3</sub> | Cl    | Автор                                                              |
|---------------|------------------|-------------------|-------|------|-------------------------------|-----------------|-------|--------------------------------------------------------------------|
|               | в % к золе       |                   |       |      |                               |                 |       |                                                                    |
| Обычное . . . | 20,59            | 13,02             | 21,55 | 2,72 | 26,42                         | 3,66            | 15,58 | Бегольд (Bögold)<br>и Штейн (Stein),<br>Хашимото (Ha-<br>schimoto) |
| Соленое I . . | 21,69            | 14,97             | 20,93 | 2,21 | 22,02                         | 3,48            | 18,65 |                                                                    |
| „ II . .      | 10,96            | 33,17             | 11,70 | 2,16 | 15,63                         | 6,73            | 25,23 |                                                                    |
| „ III . .     | 11,19            | 31,29             | 14,61 | 1,16 | 15,34                         | 3,92            | 29,19 |                                                                    |
| „ IV . .      | 8,94             | 36,54             | 7,44  | 1,74 | 17,38                         | 1,34            | 33,63 |                                                                    |

В соленом молоке резко падает содержание калия и кальция и сильно повышается содержание натрия и хлора. Отношение К:Na делается меньше единицы.

Подобные же изменения золы молока, т. е. падение калия, кальция и фосфорной кислоты и повышение хлора и натрия,



наблюдаются почти при всех заболеваниях (см. выше хлорсахарное число).

Необходимо считаться также с влиянием возраста животных на состав молока. По исследованиям Винклера (Winkler), с возрастом животного количество жира в молоке постоянно, но медленно падает. Количество отделяемого молока имеет свой максимум после второго-третьего отела и начинает тоже понижаться к более позднему возрасту.

### СУХОЙ ОСТАТОК МОЛОКА

Высушивание молока при температуре 100° приводит к потере воды, газов и, возможно, еще других летучих веществ. То, что остается после высушивания, носит название *сухого остатка молока* и характеризует содержание всех плотных веществ в молоке.

Количество сухого остатка тесно связано с содержанием в молоке отдельных частей в нем и меняется в зависимости от изменения содержания последних.

В состав сухого остатка входят те же составные части, что и в молоко, и в тех же взаимоотношениях. Из них наиболее изменчивым является содержание жира, и он, главным образом, влияет на содержание всего сухого остатка. Между уд. весом молока, содержанием жира и сухого остатка существует корреляционная зависимость, подмеченная еще Флейшманом. Он чисто теоретическими расчетами вывел формулу, с помощью которой устанавливается связь между этими тремя величинами. По этой формуле, зная две величины, можно вычислить третью. Формула Флейшмана в окончательном виде выражается следующим уравнением:

$$C = 1,2X + 2,665 \cdot \frac{100D - 100}{D}.$$

1) Вывод формулы Флейшмана:

Сухой остаток —  $C$

Процент жира в молоке —  $X$

Уд. вес молока —  $D$

Уд. вес жира —  $x$

Уд. вес обезжиренного сухого остатка —  $n$

Вес 100 г молока будет:

$$100 = X + (C - X) + (100 - C),$$

и объем тех же 100 г молока:

$$\frac{100}{D} = \frac{X}{x} + \frac{C - X}{n} + \frac{100 - C}{1},$$

и отсюда:

$$C = 1,2X + 2,665 \cdot \frac{100D - 100}{D}.$$

**Примечание.** При составлении формулы для вычисления сухого остатка молока Флейшман и другие авторы принимали во внимание величину уд. веса молока при 15 °C. В настоящее время, с введением величины плотности взамен удельного веса, при пользовании этими формулами приходится вносить поправку к полученному при вычислении результату в 0,5 с положительным знаком (указание проф. Г. С. Никитова).

В этой формуле коэффициенты 1,2 и 2,665 зависят от уд. весов жира и сухого обезжиренного остатка, для которых Флейшманом найдены следующие величины.

|                                           |        |
|-------------------------------------------|--------|
| Уд. вес жира . . . . .                    | 0,93   |
| Уд. вес обезжир. сухого остатка . . . . . | 1,6007 |

Впоследствии оказалось, что эти коэффициенты не одинаковы для молока различного происхождения, и формулу пришлось соответственно исправлять для разных стран и даже районов. Ниже приводятся исправленные коэффициенты с указанием местности и автора:

|                                   |                               |
|-----------------------------------|-------------------------------|
| СССР, Вологодский район . . . . . | 1,21 и 2,576—Зайковский       |
| Англия . . . . .                  | 1,164 „ 2,540—Генер           |
| „ . . . . .                       | 1,20 „ 2,625—Ричмонд          |
| Швейцария . . . . .               | 1,19 „ 2,550—Кестлер и Бакке  |
| Германия . . . . .                | 1,20 „ 2,665—Флейшман         |
| „ . . . . .                       | 1,19 „ 2,539—Эйхлов и Блекман |

Были предложены и более простые формулы для вычисления сухого остатка молока, более удобные для практических целей:

$$C = \frac{5,1 H + a}{4} - \text{А. А. Калантар.}$$

$$C = \frac{5 H + a}{4} - \text{Галенке-Мазингер,}$$

$$C = \frac{4,8 H + a}{4} - \text{Фаррингтон-Ууле,}$$

$$C = \frac{6}{5} H + \frac{a}{4} + 0,14 - \text{Ричмонд.}$$

Во всех этих формулах  $H$  обозначает процент жира и  $a$  — градусы ареометра (уд. вес молока без единицы и умноженный на 1000).

По исследованиям автора для вологодского молока наиболее подходящей является формула Фаррингтона-Ууле. Для других районов СССР формула Флейшмана еще никем не проверялась.

Сухой обезжиренный остаток молока можно вычислить или по формуле Флейшмана, вычитая из всего сухого остатка процент жира, или же по следующим упрощенным формулам:

$$\text{Сухой обезжиренный остаток} = \frac{a}{4} + \frac{H}{5} + 0,26 - \text{Герц,}$$

$$\text{Сухой обезжиренный остаток} = \frac{a + H}{4} - \text{Розам}$$

Сухой остаток молока колеблется в довольно широких пределах. По данным Ярославской лаборатории, границы коле-

баний сухого остатка в молоке ярославских пород находятся в пределах 11—16%. Границы колебаний обезжиренного сухого остатка значительно уже и по данным той же лаборатории укладываются между 8,00 и 10,75%. Корнальб (Cornalb) установил, что содержание в молоке сухого остатка, растворимого в воде, еще более постоянно (сухой остаток — жир и белки), а именно, 6,00—6,25%. Проверка этого «числа Корнальба» Ярославской лабораторией дала цифры 5,8—7,0%.

Эрих Пук (Erich Puck) [115] составил следующие формулы для приблизительного вычисления составных частей молока:

$$\text{Обезжиренный сухой остаток} = \frac{A + f}{4}$$

$$\text{Лактоза} = (A + f) \cdot 0,135.$$

$$\text{Альбумин} = (A + f) \cdot 0,018.$$

$$\text{Зола} = (A + f) \cdot 0,120.$$

$$\text{Казеиноген} = (A + f) \cdot 0,083.$$

В этих формулах  $A$  — градус ареометра при 15° и  $f$  — процент жира.

Вычислить приблизительный состав молока, зная его уд. вес и процент жира, можно также по известному соотношению Фита (Vieith). Фит первый констатировал, что соотношение лактозы, белков и золы в молоке является довольно постоянным и равно 13:10:2; таким образом, 100 ч. обезжиренного сухого остатка состоят из 52 ч. молочного сахара, 40 ч. белков и 8 ч. солей. Насколько все эти формулы пригодны для молока различных районов СССР, требуется специальная проверка.

## ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОЛОКА

Трудно говорить о химических свойствах системы, состоящей из многих компонентов, притом в различной степени их дисперсности. Химические свойства такой системы будут являться свойствами отдельных ее составляющих, причем характерные для отдельного компонента свойства могут усиливаться или подавляться свойствами другого компонента и даже совсем маскироваться. Поэтому не представляется возможным изложить химические свойства молока в целом, но есть некоторые моменты, которые характеризуют молоко с химической точки зрения. К этим моментам в первую очередь надо причислить его кислотность.

Кислотность молока складывается из кислотности некоторых его составных частей, и так как содержание этих частей подвергается колебаниям, то и кислотность молока не является чем-то постоянным, а меняется в зависимости от состава молока.

Кислотность молока обуславливается наличием в нем кислых солей, белков и их гидролитическим распадом. Некоторые авторы допускают еще наличие в молоке свободных органических кислот, молочной и лимонной, которые тоже могут участвовать в создании общей кислотности молока. Такое присутствие в свежем молоке свободных кислот кажется сомнительным на том основании, что эти кислоты, как более сильные, отщепили бы катионы от находящихся в молоке протеинов с образованием соответствующих солей этих кислот. Наличие в молоке протеинов (Са-казеиногенат) несомненно, и такое отщепление катионов имеет место при свертывании молока кислотами. Кислотность молока может быть выражена или общей кислотностью, или же концентрацией водородных ионов ( $pH$ ), т. е. активной кислотностью. В молоке, как сильно буферной системе, эти оба вида кислотности не связаны между собой, и потому каждую из них приходится рассматривать отдельно.

### 1. ОБЩАЯ КИСЛОТНОСТЬ

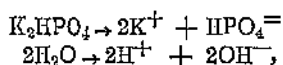
Молоко, вследствие присутствия большого количества белков, обладает амфотерной, т. е. и кислой и щелочной реакцией. Красная лакмусовая бумажка, погруженная в молоко, синее, а синяя краснеет, что ясно указывает на амфотерность молока. По лакмусу, точка перемены окраски которого лежит при  $pH = 5,8$ , молоко коровы показывает амфотерную реакцию. Если же употреблять в качестве индикатора фенолфталеин — индикатор, более чувствительный к кислотам нежели лакмус (точка перемены окраски фенолфталеина лежит при  $pH = 8,2$  до 10), то свежесвыдоенное молоко показывает ясно кислую реакцию. Кислотность молока обычно выражается в градусах Тернера или Сокслета. Градусы Тернера показывают, сколько куб. сантиметров  $n/10$  щелочи идет на нейтрализацию 100 *мл* молока при фенолфталеине в качестве индикатора; градусы Сокслета показывают, сколько нужно куб. сантиметров  $n/4$  щелочи для нейтрализации 100 *мл* молока. Кислотность в градусах Тернера приблизительно в  $2\frac{1}{2}$  раза больше, нежели в градусах Сокслета. При определении кислотности по Тернеру молоко разбавляется двойным объемом воды, что усиливает гидролиз солей в молоке и понижает его кислотность; вследствие этого кислотность по Тернеру немного меньше, нежели получается при умножении градусов Сокслета, на  $2\frac{1}{2}$ .

Кислотность молока обуславливается наличием в нем белков, кислых солей и в очень незначительной степени другими составными частями молока.

Казеиноген молока является в главной своей части связанным с кальцием в виде кальцевой соли, и участие его в общей кислотности молока сравнительно невелико. Если осадить казеиноген в виде казеина с помощью сычужающего фермента и отфиль-

тровать сыворотку, то кислотность сыворотки понизится всего только на 3—4° Т. Осаждением сычужным ферментом удаляются из 100 *мл* молока в среднем около 3 г белка; кислотность 1 г казеиногена равна 8,1 *мл* п/10 щелочи. Если бы казеиноген находился в свободном состоянии, то кислотность должна была бы уменьшиться приблизительно на  $3 \cdot 8^\circ = 24^\circ$  Т. Между тем кислотность молока в целом равна только 16—18° Т, что ясно доказывает присутствие в молоке не свободной казеиногеновой кислоты, а ее соли. На долю казеиногена падает, таким образом, только 3—4° Т.

Остальная часть кислотности молока падает, главным образом, на фосфорнокислые соли и частично, возможно, на остальные белки. Из фосфорнокислых солей кислую реакцию имеют  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  и  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ; нейтральную или близкую к нейтральной —  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  и  $\text{CaHPO}_4$ ; средние фосфорнокислые соли:  $\text{K}_3\text{PO}_4$  и  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  имеют вследствие высокой степени гидролитического распада ясно щелочную реакцию. Такую же реакцию имел бы  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , если бы он растворялся в воде. Следовательно, кислотность молока обуславливается, главным образом, фосфорнокислыми однокатионными солями. В молоке кроме однокатионных солей находятся еще дву- и, возможно, трехкатионные соли. При разбавлении молока водой последние соли подвергаются гидролитическому распаду по следующим уравнениям:



а так как степень диссоциации  $\text{H}_3\text{PO}_4$  значительно меньше, нежели  $\text{KOH}$ , то раствор приобретает более щелочную реакцию. По наблюдениям автора смесь солей, соответствующих по составу солям молока, обладает кислотностью, аналогичной кислотности молока, и смесь эта после разбавления водой уменьшает свою кислотность так же, как и разбавляемое молоко. Гидролитическому распаду при разбавлении молока водой должна бы подвергаться и казеиногеновая соль, как соль слабой кислоты и сравнительно сильной щелочи. Но по моим наблюдениям это не имеет места. Сыворотка после осаждения белков сычужным ферментом, разбавленная водой, изменяет кислотность так же, как и молоко. Гидролитическому распаду протеината, вероятно, препятствуют заряды белковой соли, как коллоидальной частицы.

Частичное участие белков в кислотности молока доказывается также тем, что прибавление к молоку формалина повышает кислотность молока.

Данные Зигфельда (Siegfeld) [116] о влиянии формалина на кислотность молока приведены в табл. 54.

Кислотность молока различных животных неодинакова и даже у одного и того же вида животного может меняться в довольно широких пределах. Кислотность молока коровы, опре-

деляемая по фенолфталеину, колеблется в пределах 16—18°Т для нормального молока и может принимать еще другие величины при различных заболеваниях вплоть до щелочной реакции.

Таблица 54

| Молоко                  | Формалин            | Кислотность<br>в °Т |
|-------------------------|---------------------|---------------------|
| 100 см <sup>3</sup> . . | + 0 см <sup>3</sup> | 15,65               |
| 100 " . .               | + 1 "               | 21,3                |
| 100 " . .               | + 2 "               | 24,3                |
| 100 " . .               | + 3 "               | 26,1                |
| 100 " . .               | + 4 "               | 26,9                |
| 100 " . .               | + 5 "               | 27,8                |
| 100 " . .               | + 6 "               | 28,7                |
| 100 " . .               | + 7 "               | 28,6                |
| 100 " . .               | + 8 "               | 28,7                |

К концу лактационного периода кислотность обычно понижается. Скот низменностей дает молоко с более низкой кислотностью, нежели горный. По наблюдениям Генкеля (Henkel) кислотность молока падает с возрастом животного. Молоко кобылицы, ослицы имеет кислотность ниже молока коровы и прочих двукопытных. Молоко первых животных альбуминовое, вторых — казеиновое, первых — беднее, вторых — богаче белком. По фенолфталеину молоко лошади

имеет кислотность около 6°Т. По лакмусу кобылье, ослиное и т. п. молоко имеет ясно выраженную щелочную реакцию. Молоко плотоядных животных имеет кислотность выше кислотности молока коровы.

## 2. АКТИВНАЯ КИСЛОТНОСТЬ

Под активной кислотностью подразумевается концентрация водородных ионов, которая в свою очередь зависит от степени распада на ионы данной кислоты и от условий, в каких эта кислота находится. Концентрация ионов водорода выражается количеством граммов ионов водорода (граммы-ион), находящихся в одном литре раствора. Для чистой воды и нейтральных растворов концентрация ионов водорода  $[H^+] = 10^{-7,07}$ , и она равна концентрации гидроксидионов  $[OH^-]$ . Произведение концентрации обоих ионов всегда равно  $10^{-14,14}$ .

В кислом растворе концентрация водородных ионов больше, чем для воды (показатель степени меньше 7,07), в щелочном меньше (показатель больше 7,07). По предложению Зеренсена, концентрацию водородных ионов обозначают отрицательным логарифмом абсолютных ее чисел и условным символом рН. Тогда для воды и нейтральных растворов концентрация ионов водорода, равная  $10^{-7,07}$ , выразится:

$$pH = -\lg 10^{-7,07} = 7,07.$$

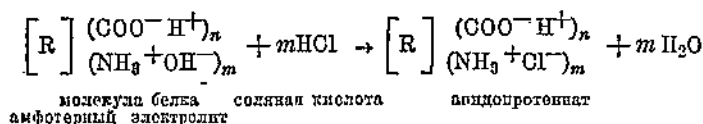
Для кислых растворов рН будет меньше 7 и для щелочных больше 7.

В молоке впервые концентрация водородных ионов была определена Фoa (Foa) [122], который нашел ее для коровьего

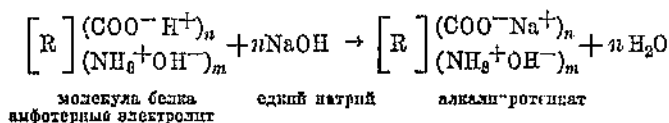
молока равной  $1/60000000$  п/1 HCl и для женского  $1/60000000$  п/1 NaOH (в то время символ pH еще не был введен). После него активную кислотность в молоке определяли многие авторы и нашли ее для коровьего молока в пределах от  $pH=6,3$  до  $pH=6,85$ , а для женского молока в среднем  $pH=6,95$ ; правда, встречаются нередко случаи, что молоко женщины имеет  $pH=7,26$ , т. е. щелочную реакцию. Молоко коровы имеет, таким образом, и по активной кислотности слабокислую реакцию, а молоко женщины почти нейтральную, приближающуюся к реакции крови. Активная кислотность молока совершенно не совпадает с титруемой кислотностью.

По титруемой кислотности активная должна бы быть значительно выше, даже при пересчете на мало диссоциированную молочную кислоту. Это обстоятельство объясняется громадной буферностью молока. К молоку можно приливать довольно значительные количества кислоты или щелочи, а также разбавлять молоко водою, и активная кислотность почти не изменится, тогда как титруемая, наоборот, будет при этом резко отклоняться от средних цифр кислотности для нормального молока. Эта большая буферная емкость молока объясняется присутствием в нем как белков, так и смеси фосфатов.

Белки как амфотерные электролиты содержат в своей молекуле основные (аминные) и кислотные (карбоксильные) группы. Их буферные свойства заключаются в том, что прибавленная к раствору белка даже сильная кислота или щелочь соединяется соответственно с основными или кислотными группами белковой молекулы, образуя соответственные соли. А так как диссоциация самого белка очень незначительна, то прибавленная кислота или щелочь почти не изменяет активной кислотности. Схему реакций присоединения можно представить следующим образом:

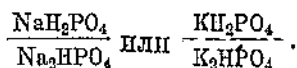


или



Резкое изменение активной кислотности наступает только тогда, когда все щелочные или кислотные группы нейтрализованы.

Смесь фосфатов действует буферным образом в зависимости от отношения



При прибавлении к такой смеси кислоты часть  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  перейдет в  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , а так как  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  очень слабо дальше диссоциирует на  $\text{H}^+$  и  $\text{HPO}_4^-$ , то реакция изменяется незначительно. Обратный переход, т. е. переход  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  в  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , получается при прибавлении щелочи. Значительные изменения pH наступают только после исчезновения одной или другой соли. Такой большой буферной емкостью обладают все жидкости организма для защиты его от резких изменений реакции.

Буферная емкость молока имеет в молочной промышленности большое значение. Прежде всего она играет большую роль в жизнедеятельности микробов, неустойчивых при высокой активной кислотности. В молоке, и особенно в таком продукте, как сыр, возможно развитие микрофлоры, несмотря на высокую титруемую кислотность, только в результате высокой буферной емкости. В сыре общая кислотность поднимается иногда до нескольких сот градусов Тернера, а показатель концентрации водородных ионов при этом не падает ниже 5, так как, благодаря большому содержанию белков, сыр обладает высокой буферной емкостью.

Количество кислоты, прибавляемой к обрату при получении технического кислотного казеина, также зависит от буферной емкости молока. Неодинаковой буферной емкостью объясняется тот факт, что различные пробы молока свертываются при различной кислотности по Тернеру. Буферная емкость молока определяется тем количеством миллилитров кислоты или щелочи, которые нужно прилить к молоку, чтобы сдвинуть pH на определенную величину. Свежее молоко имеет  $\text{pH} \approx 6,6$  и кислотность в градусах Тернера около 17. Чтобы получить розовую окраску фенолфталейна при определении кислотности молока, нужно на 100 мл молока прибавить 17 мл  $\text{p}/10$  NaOH, или 170 мл на 1 л молока. При этом pH сдвигается с 6,6 до 8,4 (точка изменения окраски фенолфталейна), т. е. всего только на 1,8 единицы. Прибавление такого же количества щелочи к чистой воде дало бы раствор с  $\text{pH} \approx 10,22$ , т. е. сдвинулось бы на 3,22 единицы.

Подобный же расчет можно сделать и для прибавляемой к молоку кислоты. Для свертывания молока нужно прибавить около 50 мл  $\text{p}/4$  HCl на 1 л молока, причем pH изменяется от 6,6 до 4,6 (изоэлектрическая точка казеиногена), т. е. на 2 единицы. Прибавление этого же количества HCl к воде дает раствор с  $\text{pH} \approx 1,7$ , т. е. резко кислый.

Характер изменения pH молока и полученной из него сыворотки ясно виден из диаграммы на рис. 9.

Снижение pH молока от прибавки  $\text{p}/4$  HCl идет медленно и постепенно, тогда как прибавление такой же щелочи изменяет pH значительно сильнее. Это указывает на более высокую буферную емкость молока по отношению к кислотам, нежели к щелочи. Изменения pH в сыворотке от таких же добавлений щелочи или кислоты значительно больше, что объяс-



няется отсутствием в сыворотке казеиногена и уменьшением вследствие этого ее буферной емкости. Кривые этой диаграммы указывают еще и на то, что прибавление одинакового количества миллилитров кислоты или щелочи изменяет рН не на одинаковую величину; это значит, что буферная емкость молока не является постоянной, а меняется в зависимости от рН. Поэтому буферную емкость молока выражают обыкновенно „показателем буферности“  $\pi$ , вычисляемым по следующей формуле:

$$\pi = \frac{dV}{d\text{pH}} = \frac{(\text{миллилитры кислоты или щелочи}) (n/1)}{(\text{миллилитры молока}) (\text{изменение pH})}$$

Показатель буферности вычисляется для различных интервалов рН.

Показатель буферности, вычисляемый по этой формуле для вышеприведенной диаграммы, для  $\pi_{\text{кисл.}} = 0,023$  и для  $\pi_{\text{щел.}} = 0,011$ ; следовательно, молоко обладает в два раза большей буферной емкостью против кислоты, чем против щелочи.

Буферная емкость молока наибольшая в пределах рН=4–6 и зависит от породы скота, содержания, корма и т. п.

Из других химических свойств молока можно отметить образование розовой окраски при действии на молоко концентрированной щелочи. Окраска эта появляется после прибавления к молоку едкой или углекислой щелочи—на холоду медленно, при нагревании быстрее.

По исследованиям Гриммера окраска вызывается реакцией щелочи с молочным сахаром, которую ускоряют белки. Розовая окраска наступает быстрее всего в коровьем молоке.

Женское молоко характерно тем, что оно дает так называемую реакцию Умикофа (Umikoff) [90]. Если к молоку женщины прибавить аммиака и нагреть до 60°, то получается фиолетовое окрашивание молока. Эту реакцию дает только женское молоко. Предположение, что эта реакция вызывается наличием в молоке молочного сахара и лимонной кислоты, мало вероятно, так как эти вещества находятся также и в молоке животных. Реакция эта зависит от лактационного периода, и чем позднее время этого периода, тем интенсивнее реакция. Во время менструации реакция исчезает с тем, чтобы через 14 дней опять достигнуть своей полной интенсивности.

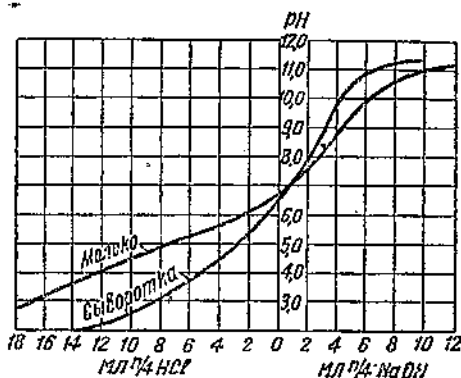


Рис. 9. Кривая электротитрования молока и сыворотки

## ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОЛОКА

Физические свойства молока являются функцией свойств его составных частей и взаимодействия этих частей друг на друга. Большинство физических свойств молока является аддитивными его компонентов. Последние могут влиять на общие свойства молока в диаметрально противоположных направлениях. Для примера можно привести хотя бы уд. вес молока, который будет тем больше, чем выше содержание в молоке всех его составных частей, за исключением жира, и тем меньше, чем больше процент последнего. Изучение физических свойств молока затрудняется еще тем, что молоко как полидисперсная система сочетает в себе свойства, присущие каждой из его дисперсных систем в отдельности. Мы еще недостаточно ясно знаем влияния веществ в одной степени дисперсности на свойства веществ в другой степени, чтобы вполне разобраться в сложной взаимосвязи между компонентами молока. Мы можем только пока в общих чертах объяснить эти корреляционные зависимости. При изучении молока и процессов, протекающих как в нем самом, так и в получаемых из него продуктах, необходимо всегда обращать внимание на полидисперсность молока и вытекающие отсюда последствия.

### 1. МОЛОКО, КАК ПОЛИДИСПЕРСНАЯ СИСТЕМА

Составные части молока находятся в различной степени дисперсности, образуя всю гамму переходов от ионно-дисперсных частиц до грубой дисперсии. В этой сложной системе одни вещества, дисперсионной средой для которых будет являться вода, будут в ней растворяться, а их растворы послужат дисперсионной средой для других веществ. Обыкновенно указывают, что в молоке дисперсионной средой является только вода, но это не совсем верно, так как некоторые составные части молока не могли бы находиться тогда в нем в дисперсном состоянии. Так, например, наступило бы разделение на две фазы жир — вода без присутствия белков, часть из которых в свою очередь поддерживается в растворе благодаря присутствию солей; часть солей также требует для своего существования в дисперсном состоянии сахара и органических солей. Поэтому для грубой дисперсии — жира — средой будет молочная плазма; для белков (казеиноген) — раствор солей, для сахара и части солей — вода. Размеры частиц отдельных компонентов молока видны из следующих данных.

*Жир* в виде грубой эмульсии в теплом молоке или суспензии в охлажденном — размеры частиц от 1 до 20  $\mu$  (есть частицы меньше 1  $\mu$ ), в среднем 3,5  $\mu$ .

*Белки:* казеиноген 5—100  $m\mu$  (1  $m\mu$  = 0,001  $\mu$ ), альбумин и глобулин 5—15  $m\mu$ . Белки находятся в типично коллоидальном растворе.

*Сахар* дает молекулярный раствор с величиной частиц дисперсной фазы в 1  $m\mu$ .

**Минеральные соли:** частично в виде коллоида (суспенсона) с размером частиц 10—20  $\mu$ ; частично в виде ионно-молекулярно-дисперсного раствора с величиной частиц в 0,5  $\mu$  и меньше.

Частицы жира видны в обыкновенный микроскоп при сравнительно небольшом увеличении; частицы казеиногена и некоторых минеральных солей обнаруживаются с помощью ультрамикроскопа, остальные частицы при существующих в настоящее время оптических методах не могут быть доступны непосредственному наблюдению.

Взвешенные в молоке частицы находятся в постоянном движении, известном под названием броуновского движения.

Несмотря на различие в уд. весах между дисперсионной средой и веществами, находящимися в молоке во взвешенном состоянии, молоко не может разделиться полностью на отдельные фазы.

Причина этого лежит в размерах частиц, с одной стороны, и некоторых коллоидальных явлениях, с другой. Коллоидальные частицы с удельным весом, большим уд. веса воды (раствора), не могут оседать на дно вследствие своих малых размеров и присущих им электрических зарядов. Что от размеров частиц зависит скорость оседания, видно из следующего примера:

Диаметр стеклянного шарика, пущенного в воду в стакане (высота 10 см)

|                                   |         |           |                |
|-----------------------------------|---------|-----------|----------------|
| 0,1 мм                            | 1 $\mu$ | 0,1 $\mu$ | 0,01 $\mu$     |
| Шарик достигает дна стакана через | 5 сек.  | 14 ч.     | 58 дней 18 лет |

Оседание этих частиц в молоке тормозят еще: вязкость раствора, небольшая разница в уд. весе раствора и взвешенных частиц и упомянутые выше электрические заряды, которые отталкивают частицы друг от друга.

Жировые шарики вследствие своих больших размеров и более низкого удельного веса жира по сравнению с молочной плазмой поднимаются вверх, но все-таки не образуют сплошного жирового слоя. Этому препятствуют капиллярные силы, действующие на границе двух фаз: жир—молочная плазма. Как известно, параллельно степеней раздробления растет также удельная поверхность, т. е. поверхность единицы объема. Если 1  $\text{см}^3$  вещества в виде куба дробить на все меньшие и меньшие кубики, то одновременно увеличивается число кубиков и их суммарная поверхность (табл. 55).

Таблица 55

| Длина ребра кубика  | Число кубиков | Общая поверхность |
|---------------------|---------------|-------------------|
| 1 см . .            | 1             | 6 $\text{см}^2$   |
| 1 мм . .            | $10^3$        | 60 "              |
| 0,1 " . .           | $10^6$        | 600 "             |
| 0,01 " . .          | $10^9$        | 6 000 "           |
| 1 $\mu$ . .         | $10^{12}$     | 6 $\text{м}^2$    |
| 0,1 " . .           | $10^{15}$     | 60 "              |
| 0,01 " . .          | $10^{18}$     | 600 "             |
| 1 $\text{м}\mu$ . . | $10^{21}$     | 6 000 "           |
| 0,1 " . .           | $10^{24}$     | 60 000 "          |

На границе двух фаз всегда действуют силы, называемые энергией поверхностного натяжения. Эти силы стремятся втя-

путь частицы, находящиеся на поверхности, внутрь, и при свободном передвижении молекул вещество принимает форму шара, уменьшая поверхность и сохраняя тот же объем. Чем меньше поверхность, тем меньше энергия поверхностного натяжения. Вещества стремятся, таким образом, уменьшить свою энергию поверхностного натяжения. Поверхностная энергия зависит не только от размера поверхности, но и от природы данного вещества. Существуют вещества с меньшей или большей поверхностной энергией, и если к веществу с большей поверхностной энергией прибавить вещество с меньшей энергией поверхностного натяжения, то последнее не распределится равномерно по всей среде, а часть сконцентрируется на границе двух фаз. В этом месте концентрация веществ с меньшим поверхностным натяжением будет больше, а с большим, наоборот, меньше. Происходит это оттого, что вещества стремятся уменьшить энергию поверхностного натяжения, и изменение концентрации веществ на границе двух фаз как раз достигает этой цели. Жировые шарики, несмотря на свои относительно большие размеры, обладают довольно значительной поверхностью, и на границе двух фаз жир — молочная плазма сказывается влияние энергии поверхностного натяжения. Многие органические вещества, в том числе белки, обладают способностью сильно понижать энергию поверхностного натяжения. В силу сказанного выше они будут концентрироваться на границе жир — раствор белка, т. е. вокруг каждого жирового шарика создается зона с более высокой концентрацией белка. Эта зона, создающая впечатление белковой оболочки, препятствует слиянию жировых шариков, тем более что у белковых частиц, как коллоидальных, остаются их электрические заряды, которые, как одноименные, будут друг друга отталкивать, а вместе с тем и жировые шарики.

Скорость продвижения вверх жировых шариков зависит от многих факторов, о которых речь будет идти в специальной части. Часть белков, а именно альбумин, как находящийся в более высокой степени дисперсности и имеющий одинаковый с казеиногеном заряд, является защитным коллоидом для него и, возможно, для тех солей, которые находятся в коллоидальном состоянии. Пока еще окончательно не выяснен вопрос, в каком состоянии находится двуметаллический фосфорнокислый кальций. Возможно, что он находится в виде соли в состоянии коллоидальной дисперсности или же в виде двойной или комплексной соли с белками, в частности с казеиногеном.

Белки молока показывают различное отношение к воде; хотя все они гидрофильные, но степень их гидрофильности различна, что особенно резко сказывается при разных температурах. При низких температурах альбумин — более гидрофильный белок, нежели казеиноген. С повышением температуры отношения меняются, альбумин понижает свою гидрофильность значительно сильнее и быстрее, чем казеиноген. Это обстоятельство определен-

но имеет отношение к качеству сгустка при створаживании молока сычужным ферментом. Степень дисперсности белков молока несомненно зависит от количества и качества находящихся в молоке электролитов. Чем больше последних и чем выше их рН (т. е. меньше активная кислотность), тем выше степень дисперсности. Этим, а также защитной ролью альбумина объясняется различное отношение молока альбуминового и казеинового к свертыванию кислотой и сычужным ферментом. В то время как казеиновое молоко двукопытных легко свертывается от кислоты и химозина, образуя плотный сгусток, альбуминовое молоко женщины и однокопытных, содержащее много альбумина (играющего защитную роль) и с низкой кислотностью, свертывается с большим трудом и дает мелкие хлопья коагулированного казеиногена. Прибавка к коровьему молоку защитных коллоидов, например желатинны, белка куриного яйца, крахмала и т. п., делает его в этом отношении подобным молоку однокопытных.

Наличие в молоке молекулярно- и ионно-дисперсных веществ обуславливает в нем определенное осмотическое давление и электропроводность.

Коллоидальные частицы молока, в частности белки, подвержены катафорезу, т. е. передвижению их к полюсам под влиянием электрического тока. Передвижение белковых частиц зависит от реакции среды. В кислой среде коллоидальные частицы белка будут двигаться к катоду, в щелочной, наоборот, к аноду. Эта зависимость связана с изоэлектрической точкой белков.

Молоко, следовательно, обладает свойствами как коллоидального, так и истинного раствора, и изучение свойств молока и протекающих в нем процессов возможно только при условии, если учитывается его полидисперсность.

## 2. ПЛОТНОСТЬ МОЛОКА

Плотность молока зависит от количества всех находящихся в нем составных частей, из которых белки, углеводы и соли повышают плотность, а жир понижает.

Удельный вес компонентов молока в отдельности при 15° таков:

|                          |           |
|--------------------------|-----------|
| Молочный жир . . . . .   | 0,93      |
| Молочный сахар . . . . . | 1,525     |
| Белки . . . . .          | 1,25—1,30 |
| Соли в среднем . . . . . | 2,3—2,4   |

Уд. вес коровьего молока колеблется в пределах от 1,029 до 1,034 при 15°. Введение определения плотности молока при 20°/4 взамен принятого до сих пор определения удельного веса

при 15° требует внесения поправки при пересчете величин уд. веса на величины плотности. Поправка эта выражается в —0,002.

Приводимый в книге цифровой материал по этому вопросу везде указан в виде величин уд. веса при 15° С.

Удельный вес молока других животных приведен в табл. 56, где также указан уд. вес молозива.

У кормящей женщины в более зрелом возрасте наблюдается понижение плотности молока, как это наблюдал Монти (Monti).

Таблица 56

| Молоко         | Удельный вес          |           |
|----------------|-----------------------|-----------|
|                | м о л о к а           | молозива  |
| Женщины . . .  | 1,028 — 1,033         | —         |
| Коровы . . .   | 1,029 — 1,034         | 1,06—1,08 |
| Буйволыцы . .  | 1,033 — 1,036         | 1,07      |
| Овцы . . .     | 1,035 — 1,038 (1,042) | 1,05—1,08 |
| Козы . . .     | 1,029 — 1,037         | —         |
| Кобылица . . . | 1,031 — 1,036         | —         |
| Свиньи . . .   | 1,0128—1,041          | —         |
| Собаки . . .   | 1,035                 | —         |
| Крольчихи . .  | 1,049                 | —         |

При заболеваниях плотность молока понижается частично за счет увеличения процента жира, частично за счет падения содержания остальных составных частей.

Плотность, определенная в молоке сразу же после его получения, ниже плотности, определенной через несколько часов его хранения. Разница равна 0,0008—0,0015. Объяснение этого явления находили в изменении состояния молочного сахара и в переходе в раствор части взвешенных

частиц (Кевен, — Quevenne) [90], а также в последующем набухании казеиногена (Рекнагель и Шредер) (Resknagel) [118] (Schroder) [90].

В последнее время Тойянага (Тоуанага) [118] дал другое, более верное объяснение: жир в свежесвыдоенном молоке находится в виде эмульсии, т. е. в жидком состоянии; при хранении молока жир затвердевает и при этом уменьшает свой объем. Доказательством правильности взгляда Тойянага может служить то, что нагретое до температуры выше точки плавления жира молоко и потом вновь охлажденное повторяет это явление, чего не наблюдается у обрат.

С изменением температуры изменяется также плотность молока, так как изменяется объем. Изменение объема молока при нагревании имеет другой характер, нежели у воды; минимум его объема лежит при температуре — 0,3°, но не при +4°, как у воды. Флейшман определил изменение объема молока при его нагревании и получил следующие величины для молока с уд. весом 1,0315 при 15° (табл. 57).

Молоко, следовательно, расширяется сильнее воды.

Таблица 57

| Температура   | Изменение объема |           |
|---------------|------------------|-----------|
|               | молока           | воды      |
| 0° . . . . .  | 1 000 000        | 1 000 122 |
| 1° . . . . .  | 1 000 080        | 1 000 087 |
| 4° . . . . .  | 1 000 391        | 1 000 000 |
| 10° . . . . . | 1 001 273        | 1 000 261 |
| 15° . . . . . | 1 002 134        | 1 000 847 |
| 20° . . . . . | 1 003 800        | 1 001 731 |
| 30° . . . . . | 1 006 414        | 1 004 2 0 |
| 50° . . . . . | 1 014 277        | 1 011 970 |
| 60° . . . . . | 1 019 243        | 1 016 940 |

### 3. ВЯЗКОСТЬ МОЛОКА

Вязкость, или сопротивление, оказываемое частицами жидкости при передвижении их внутри этой жидкости, в полидисперсной системе зависит от большого числа факторов, влияющих на отдельные компоненты системы. Особенные трудности представляет изучение вязкости коллоидных систем, состоящих как из суспензий, так и эмульсий. Такую систему как раз представляет собой молоко. Изучением вязкости молока занимались уже давно, и результатом этих исследований было сначала установление факта, что вязкость молока выше вязкости воды. Какие составные части молока принимают участие в повышении вязкости — мнения пока расходятся. Большинство авторов принимает, что вязкость молока зависит, главным образом, от присутствия в молоке жира и белков. Перов считает, что сахар не играет никакой роли в повышении вязкости и в концентрациях ниже 5% даже понижает ее. Такую же роль Перов приписывает и жиру, который в концентрациях до 4% понижает вязкость и только в количествах выше 4% незначительно ее повышает; по его мнению, главное участие в создании вязкости молока принимают только белок и его соли.

Обобщения и выводы на основании имеющегося опытного материала затрудняются еще тем, что величина вязкости определялась разными авторами различными методами, данные которых нельзя в большинстве случаев между собою сравнивать, так как определялась только относительная вязкость (по отношению к воде), но не в абсолютных единицах. Вследствие этих обстоятельств получался очень пестрый материал.

Для определения вязкости молока применялись следующие методы.

1. Вискозиметр Энглера, основанный на скорости вытекания через сравнительно большое отверстие 200 мл молока и воды при той же температуре (20°). Отношение времени вытекания испытуемой жидкости ( $T$ ) к времени вытекания воды ( $t$ ) дает представление об относительной вязкости в так называемых числах Энглера:  $E_{20} = \frac{T}{t}$ ; способ, наиболее простой, но и наименее точный.

2. Вискостагонометр Райшауера основан также на вытекании жидкости и воды через тонкий капилляр, но для суждения об относительной вязкости сравниваются вытекающие объемы или их вес в граммах. В этом случае также необходимо принять во внимание уд. вес испытуемой жидкости, так как последняя и вода вытекают под давлением собственной тяжести.

Сравнивая объем жидкости и воды, получим:

$$\text{вязкость} = \frac{\text{объем воды} \cdot S}{\text{объем жидкости}}$$

и при сравнении весов

$$\text{вязкость} = \frac{\text{вес воды} \cdot S^2}{\text{вес жидкости}}$$

где  $S$  — уд. вес испытуемой жидкости.

3. Вискозиметр Гесса основан на том же принципе, что и предыдущий, т. е. на сравнении объемов воды и испытуемой жидкости, проходящих через два капилляра одновременно; прохождение совершается не под давлением силы тяжести, а под давлением воздуха; при этом способе нет необходимости учитывать уд. вес испытуемой жидкости:

$$\text{вязкость} = \frac{\text{объем воды}}{\text{объем жидкости}}$$

4. Вискозиметр Вейса основан на скорости вращения металлического диска в воде и испытуемой жидкости.

Таблица 58

| Цельное молоко |              |        |         |          | О б р а т |         |          |
|----------------|--------------|--------|---------|----------|-----------|---------|----------|
| № пробы        | исколотность | % жира | Уд. вес | $\eta^1$ | % жира    | Уд. вес | $\eta^1$ |
| 1              | 18           | 3,8    | 1,031   | 0,0212   | 0,05      | 1,0345  | 0,0180   |
| 2              | 23           | 3,1    | 1,032   | 0,0212   | 0,0       | 1,0350  | 0,0183   |
| 3              | 25           | 3,2    | 1,033   | 0,0234   | 0,05      | 1,0365  | 0,0200   |
| 4              | 20           | 3,8    | 1,033   | 0,0211   | 0,0       | 1,0370  | 0,0183   |
| 5              | 18           | 3,8    | 1,034   | 0,0244   | 0,1       | 1,0380  | 0,0211   |
| 6              | 20           | 3,8    | 1,034   | 0,0231   | 0,05      | 1,0375  | 0,0194   |
| 7              | 18           | 4,5    | 1,032   | 0,0230   | 0,0       | 1,0370  | 0,0183   |
| 8              | 17           | 3,6    | 1,032   | 0,0223   | 0,05      | 1,0365  | 0,0191   |
| 9              | 17           | 3,9    | 1,033   | 0,0221   | 0,0       | 1,0375  | 0,0184   |
| 10             | 18           | 3,8    | 1,033   | 0,0222   | 0,05      | 1,0380  | 0,0189   |
| 11             | 20           | 3,6    | 1,033   | 0,0223   | 0,2       | 1,0375  | 0,0192   |
| 12             | 19           | 3,7    | 1,034   | 0,0244   | 0,05      | 1,0375  | 0,0199   |
| 13             | 18           | 3,8    | 1,033   | 0,0214   | 0,3       | 1,0375  | 0,0186   |
| 14             | 15           | 4,8    | 1,034   | 0,0264   | 0,4       | 1,0375  | 0,0206   |

Ясно, что при таком разнообразии методов и аппаратуры (а здесь перечислено еще не все) получились самые разнообразные числа для вязкости молока.

Наиболее детальное исследование вязкости молока принадлежит Коблеру (Kobler [120]), который пользовался вискозиметром

<sup>1</sup>  $\eta$  вычислено по формуле:  $\eta = Kdt$



Гесса. По его данным, вязкость колеблется в сравнительно узких пределах между 1,70—2,00 (вязкость воды=1). Из 300 исследованных им проб молока 80% проб показали вязкость в еще более узких границах: от 1,77 до 1,98. Первые порции молока имеют вязкость меньше, нежели последние—1,62 и 2,07 и в другом опыте—1,58 и 2,54. Повышение вязкости в конце удоя надо отнести за счет влияния жира, которого в последних порциях удоя особенно много. Исследования Таперну и Вильома расходятся с данными Перова, так как, по их исследованиям, обрат имеет вязкость всегда ниже цельного молока. Данные этих авторов приведены в табл. 58.

Молоко разных сосков имеет различную вязкость.

Вязкость молока резко повышена по сравнению с молоком (табл. 59).

По исследованиям Люциуса (Lucius) [121], утреннее молоко имеет вязкость меньше вечернего. Молоко беременных коров более вязко, нежели яловых, и под конец лактационного периода вязкость еще повышается. При заболеваниях вязкость молока также часто повышается. Вязкость молока, только что выдоенного, ниже, нежели постоявшего. Связано ли это явление с повышением к этому же времени уд. веса молока, с застыванием жира или последующим набуханием белков, пока неизвестно. Вязкость молока различных животных видна из табл. 60, где приведены данные исследований различных авторов.

Таблица 59

| День после отела | Вязкость |         |
|------------------|----------|---------|
|                  | утром    | вечером |
| 1 . . . .        | 28,80    | 12,80   |
| 2 . . . .        | 3,40     | 2,78    |
| 3 . . . .        | 2,27     | 2,03    |
| 4 . . . .        | 2,00     | 1,97    |
| 5 . . . .        | 1,86     | —       |

Таблица 60

| Молоко              | Вязкость  | Автор и температура в °C      |
|---------------------|-----------|-------------------------------|
| Коровы . .          | 1,67—2,03 | Люциус (Lucius) [128]; 18°    |
| Козы . . .          | 2,01—2,15 |                               |
| Коровы утреннее . . | 1,71—1,79 |                               |
| Коровы вечернее . . | 1,79—1,85 |                               |
| Овцы . . .          | 1,70—2,00 |                               |
| Собаки . .          | 4—5       | Коблер (Kobler) [125]; 15—18° |
|                     |           | Гриммер (Grimmer) [128]       |

Коблер при определении вязкости молока наблюдал интересное явление — понижение вязкости молока после многократного прохождения его через капилляр вискозиметра. В таком молоке нормальная вязкость самопроизвольно восстанавливалась при спокойном стоянии молока в течение 14—16 час. Такое же понижение вязкости с последующим ее восстановлением наступает и при встряхивании молока. Коблер, Батсман и Шарп (Kobler [120],

(Bateman, Scharp) [124] приходят на основании этого явления к выводу, что молоко обладает известной структурой, которая разрушается при механическом воздействии и вновь восстанавливается при стоянии. Тощее молоко — обрат — не обладает этим свойством, что наводит на мысль об участии жира в этой структуре.

Зависимость вязкости молока от его состава исследовали Пальмер и Андерсон (Palmer, Anderson) [59]; результаты их работы приведены в табл. 61:

Таблица 61

| П о р о д а           | Жир % | Обезжирен. сухой ост. (%) | Удельн. вес | рН   | Вязкость       |               |                   |
|-----------------------|-------|---------------------------|-------------|------|----------------|---------------|-------------------|
|                       |       |                           |             |      | све- жее (25°) | све- жее (0°) | через 21 час (0°) |
| Джерсейская . . . . . | 5,62  | 9,64                      | 1,0340      | 6,47 | 2,77           | 5,67          | 5,71              |
| Гернсейская . . . . . | 4,77  | 9,37                      | 1,0336      | 6,44 | 2,37           | 5,18          | 5,44              |
| Айрширская . . . . .  | 4,62  | 9,13                      | 1,0331      | 6,70 | 2,39           | 5,16          | 5,88              |
| Голландская . . . . . | 3,41  | 8,81                      | 1,0325      | 6,44 | 1,90           | 4,57          | 4,63              |

Данные Пальмера и Андерсона привели их к выводу, что главное значение для вязкости молока имеет обезжиренный сухой остаток.

Вязкость молока сильно меняется с изменением температуры, о чем будет речь дальше. Вязкость молока имеет свое значение для свободного движения жировых шариков, т. е. для отстаивания сливок.

#### 4. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

Свойства поверхности раздела, т. е. поверхности, отделяющей одну фазу системы от другой, резко отличаются от свойств внутренних частей системы. На поверхности всегда действуют особые силы, и вследствие этого имеется известный запас энергии, называемый поверхностной энергией или энергией поверхностного натяжения. Существование энергии поверхностного натяжения можно себе легко представить, рассматривая силы, действующие на молекулы системы внутри ее и на поверхности (рис. 10).

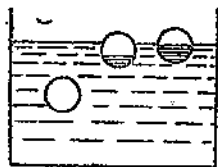


Рис. 10. Изображение молекул внутри и на поверхности жидкости

На частицы, лежащие внутри жидкости, действуют силы притяжения окружающих ее молекул равномерно во всех направлениях, тогда как частица на поверхности испытывает неравномерное притяжение. С одной стороны на нее действуют силы притяжения молекул самой жидкости; с другой стороны, она находится под влиянием притяжения молекул другой фазы — воздуха, стекла и т. п. Молекулу, находящуюся на поверх-

ности, окружающие ее снизу частицы стараются втянуть внутрь жидкости. Для передвижения частицы, находящейся внутри жидкости, необходимо затратить известную силу, пропорциональную массе частицы, трению между частицами и т. п. Для передвижения частицы, лежащей на поверхности, нужно затратить больше энергии, так как необходимо преодолеть не только трение между молекулами, массу и т. п., т. е. то же, что и в первом случае, но и ту силу, которая втягивает частицу внутрь жидкости. Этот излишек энергии и будет энергией поверхностного натяжения.

Энергия поверхностного натяжения может быть непосредственно измерена и вычислена в  $\text{эрг/см}^2$ , или в  $\text{дин/см}$ .

Поверхностное натяжение обыкновенно определяется по весу капли исследуемой жидкости и воды, вытекающих из тонкого капилляра, законченного внизу припаянной поверхностью (сталагмометр), или просто по числу капель в одинаковом объеме жидкости и воды. В первом случае энергия поверхностного натяжения может быть вычислена по формуле:

$$\sigma = \frac{72,5 \cdot a}{b},$$

где 72,5 — энергия поверхностного натяжения воды в  $\text{дин/см}$  при  $15^\circ$ ,  $a$  — вес одной капли исследуемой жидкости и  $b$  — вес одной капли воды. Во втором случае просто сравнивают число капель, принимая во внимание, что в одном и том же объеме число капель тем больше, чем меньше поверхностное натяжение. По числу капель можно также вычислить относительное по отношению к воде поверхностное натяжение по формуле:

$$\text{поверхностное натяжение} = \frac{L_w}{L} \cdot D,$$

где  $L_w$  — число капель для воды,  $L$  — число капель в таком же объеме исследуемой жидкости и  $D$  — уд. вес жидкости.

Исследование поверхностного натяжения молока Коблером показало, что оно значительно ниже, чем для воды. Для воды оно равно около 72  $\text{дин/см}$ , для молока же только около 49. Более низкое поверхностное натяжение молока объясняется присутствием в нем веществ, понижающих поверхностную энергию воды. К этим веществам Коблер причисляет казеиноген и жир. Не отрицая за казеиногеном и жиром известной доли участия в понижении поверхностной энергии, автор главное значение приписывает другим веществам белкового характера, а именно — упомянутому в главе о белках веществу, образующему пену. Согласно закону Джибса-Томсона вещества, понижающие поверхностное натяжение, концентрируются на границе двух фаз, а по исследованиям Рамсдена (Ramsden) коллоиды на границе двух фаз обладают способностью к переходу из состояния золя в состояние геля. Повышенная концентрация вещества на границе двух фаз, низкое поверхностное натяжение и способ-

ность и образованию геля создают условия для образования пены. Продолжительность сохранения пены зависит еще от одного условия, а именно — от прочности поверхностного слоя. Прочность пограничного слоя достигается определенной ориентировкой молекул, концентрирующихся на этой поверхности. Ориентировка молекул на поверхности и прочность поверхностного слоя зависят от целого ряда факторов, изучаемых коллоидальной химией. В молоке во всяком случае имеются вещества, вызывающие особые явления на поверхности раздела двух фаз: понижение поверхностного натяжения, создание прочного слоя на этой поверхности, способность к переходу в гель и повышение концентрации вещества на границе двух фаз.

Все эти явления имеют в технологии молока большое значение и будут дальше разобраны более подробно.

Общая сумма энергии поверхностного натяжения молока на границе двух фаз, например, молоко — воздух или молоко — стенка сосуда, в котором оно находится, сравнительно незначительна и приобретает только значение при образовании пены, когда поверхность раздела молоко — воздух достигает большого размера. В молоке существуют все условия для образования пены, и оно имеет большую ~~наклонность~~ склонность к пенообразованию, которое, с одной стороны, необходимо для некоторых технологических процессов (см. главу о масле), с другой — может вызвать потери и некоторые затруднения при обработке молока.

Но в молоке имеется еще одна граница двух фаз, кроме упомянутых, а именно — поверхность раздела между фазами жировые шарики — молочная плазма. Несмотря на небольшие размеры жировых шариков, их общая поверхность достигает величин, с которыми необходимо считаться. Общая суммарная поверхность жировых шариков в 1 л молока превышает 100 м<sup>2</sup>. При одном и том же проценте жира, но при различной величине жировых шариков общая их поверхность будет неодинакова.

По расчетам Белоусова (216), поверхность жировых шариков в 100 г жира наименьшая для сливок (самые крупные жировые шарики) и равняется в среднем 115 м<sup>2</sup>; наибольшая для обрат (самые мелкие жировые шарики) — 335 м<sup>2</sup> на 100 г жира; для молока поверхность жировых шариков занимает среднее положение, а именно 175 м<sup>2</sup>.

Чем меньше жировые шарики, тем больше их суммарная поверхность; это объясняется тем, что при раздроблении шарика объем его уменьшается пропорционально третьей степени радиуса, а поверхность — второй.

Для шарика мы имеем:

$$\text{поверхность } S = 4 \pi r^2$$

$$\text{объем } v = \frac{4}{3} \pi r^3,$$

где  $r$  — радиус шарика.

Относительная или удельная поверхность, т. е. поверхность, отнесенная к единице объема, будет:

$$\frac{S}{v} = \frac{4 \pi r^2}{\frac{4}{3} \pi r^3} = \frac{3}{r},$$

3

т. е. она обратно пропорциональна радиусу.

На поверхности раздела фаз жир—молочная плазма также наблюдается энергия поверхностного натяжения со всеми связанными с ней явлениями. Измерить величину этой энергии пока не удалось, но, судя по некоторым данным, она довольно значительна. Благодаря этой энергии также наблюдается концентрация веществ, понижающих энергию поверхностного натяжения. По всей вероятности вокруг жировых шариков концентрируются, по крайней мере частично, те же вещества белкового характера, что и при образовании пены. Возможно, что и там имеется тенденция к переходу золя в гель, вследствие чего вокруг жировых шариков создается уплотненная зона белков. Эта уплотненная зона обладает довольно большой прочностью, так что может быть разрушена только воздействием сильных реактивов, как едкие щелочи или крепкие кислоты, как это имеет место при определении жира в молоке.

Насколько механические воздействия (обивание масла) способны разрушать эту „оболочку“, вопрос пока окончательно не выяснен; существующие на этот счет мнения будут изложены в специальной главе. Эта адсорбционная зона вокруг жировых шариков мешает последним сливаться в одну сплошную массу жира но зато облегчает слипание шариков друг с другом. Поверхностные силы у мелких жировых шариков относительно больше, нежели у крупных, и все связанные с этими силами процессы проявляются более интенсивно. По всей вероятности, этим можно объяснить, почему в пахте остаются в большинстве случаев мелкие жировые шарики и почему иногда невозможно сбить масло из молока стародойных коров или гомогенизированного. В обоих случаях имеются налицо мелкие жировые шарики, в первом случае естественно образовавшиеся и во втором — искусственно полученные.

Как видно, явления, связанные с энергией поверхностного натяжения, имеют немаловажное значение в молочной промышленности, но, к сожалению, пока изучаются очень недостаточно. Что касается поверхностного натяжения молока, то пока известно, что оно непостоянно и изменяется под влиянием многих факторов. Молоко сразу же после дойки имеет поверхностное натяжение выше, нежели спустя несколько часов. Чем ниже температура хранения молока, тем быстрее достигается минимум. Вторичное нагревание молока до температуры 35—40° не повышает вновь величину поверхностного натяжения. Нагревание молока до 50° (Бауер) (Вауер) [125] вновь повышает поверхностное

натяжение почти до первоначальной величины. Причина понижения лежит, следовательно, не в затвердевании жира, а в каких-то коллоидных изменениях белков. Это предположение имеет свое основание еще в том, что параллельно с падением поверхностного натяжения повышается вязкость молока, как это видно из данных, приведенных в учебнике Инихова (таблица 62):

Таблица 62

| Время после дойки | Молоко сохранялось |          |              |          |
|-------------------|--------------------|----------|--------------|----------|
|                   | при 20°            |          | при 0°       |          |
|                   | число капель       | вязкость | число капель | вязкость |
| 7 час . . . . .   | 81,2               | 1,899    | —            | —        |
| 9 " . . . . .     | 81,7               | 1,911    | 86,4         | 1,859    |
| 11 " . . . . .    | 82,4               | 1,914    | 87,0         | 1,861    |
| 13 " . . . . .    | 82,2               | 1,940    | 86,8         | 1,871    |
| 15 " . . . . .    | 82,4               | 1,942    | 86,8         | 1,873    |
| 17 " . . . . .    | 82,8               | 1,943    | 86,8         | 1,877    |
| 19 " . . . . .    | 83,0               | 1,944    | 86,8         | 1,876    |

## 5. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОЛОКА

Молоко представляет собою непрозрачную жидкость желтовато-белого цвета, просвечивающую в тонких слоях. Обезжиренное молоко имеет голубоватый оттенок. Непрозрачность молока и его желтоватый оттенок вызываются наличием в молоке коллоидных частиц, рассеивающих свет. Желтоватый оттенок исчезает после удаления жира из молока, следовательно, желтизна вызывается именно его присутствием. Находящемуся в молоке казеиногену и его кальциевой соли приписывается причина непрозрачности молока. То, что казеиноген и его кальциевые соли обуславливают непрозрачность молока, не вызывает сомнения, но по всей вероятности и другие факторы принимают в этом участие. Если получить совершенно чистые кальциевые соли казеиногена, то растворы их в нейтральных солях будут вполне прозрачны, только опалесцируют слабее или сильнее в зависимости от количеств кальция. В присутствии избытка солей кальция они делаются непрозрачными. Возможно, что в молоке находятся комплексные соли казеиногена с фосфорнокислыми солями кальция, о которых упоминалось выше. Жир также создает условия для рассеивания света и тем самым вызывает непрозрачность молока. Чем мельче жировые шарики и чем их больше, тем непрозрачнее молоко. Шнек и Шленц (Schneck, Schlenz) [126] исследовали эффект Тиндаля в молоке как цельном, так и обезжиренном, а также в молочной сыворотке. На основании своих наблюдений они пришли к выводу, что в исследуемых ими жид-

костях коллоидная фаза, наиболее дисперсная, обуславливает наиболее сильное рассеивание света.

В последнее время большое значение приобретает исследование продуктов и материалов с помощью аналитической кварцевой лампы. Ртутно-кварцевая лампа испускает интенсивный свет, очень богатый ультрафиолетовыми лучами. Недавно изобретено стекло-фильтр, способное пропускать короткие волны ультрафиолетового света и совершенно непрозрачное для обыкновенных видимых лучей. Если через такой светофильтр пропустить лучи ртутно-кварцевой лампы, то он задерживает все видимые лучи и пропускает только невидимые — ультрафиолетовые. Вещества, освещенные таким невидимым светом, начинают сами светиться; явление это носит название люминисценции, или флюоресценции. Каждое вещество обладает своей собственной специфической для него флюоресценцией.

Молоко впервые исследовал с помощью ультрафиолетовых лучей Попп (Popp) и обнаружил у него канареечно-желтую люминисценцию. По исследованиям Гернгросса и Шульца (Gerngross, Schulz) [127] молоко коровы, овцы и козы флюоресцирует желтым цветом, а молоко кобылицы, ослицы и собаки — слабо желтым и очень часто синеватым. Молоко, постоявшее на сильном солнечном свете, теряет желтую и приобретает синюю люминисценцию. По исследованиям автора сине-фиолетовая люминисценция присуща белкам молока в чистом виде. Дальнейшие исследования многих авторов доказали, что желтую люминисценцию молока вызывают находящиеся в нем красящие вещества. Блейер и Кальман (Bleyer, Kallmann) [55] изолировали пигмент молока, вызывающий желтую люминисценцию, и назвали его лактохромом; он не идентичен с описанным выше каротином.

Анализ молока и молочных продуктов с помощью аналитической кварцевой лампы может дать ценные указания на присутствие следов металлов, загрязнение молока остатками корма, наличие в сырах и масле плесеней и т. п.

Луч света, проходя из среды с одной плотностью в среду с большей или меньшей плотностью, отклоняется от своего прямолинейного пути на определенный угол, величина которого зависит от разности в плотностях обеих сред. Эту преломляющую способность вещества выражают или показателем преломления, т. е. отношением синуса угла падения к синусу угла преломления луча, или же — в условной шкале — числом рефракции, величина которой зависит от системы рефрактометра. Среда с большей плотностью имеет всегда лучепреломляющую способность больше среды с меньшей плотностью. Молоко, как жидкость, с большим по сравнению с водой уд. весом, показывает коэффициент преломления больше последней.

Первые исследования Валентина (Valentin) [90] над коэффициентом преломления цельного молока показали, что преломляющая способность молока изменяется с течением лактационного

периода. В молозиве она выше всего, потом постепенно понижается, держится приблизительно на одном уровне в продолжение лактационного периода и к концу лактации вновь повышается. Данные Ватенгина подтверждаются позднейшими исследованиями Йоргенсена (Jorgensen) [128], который нашел коэффициент преломления для молозива равным 1,372 и для молока в пределах от 1,3470 до 1,3515. Коэффициент преломления довольно трудно определять в мутной жидкости, какой является молоко; поэтому определения ведут в молочной сыворотке, коэффициент преломления которой немногим ниже молока. Сыворотка молока здоровых животных имеет коэффициент преломления в довольно узких пределах, а именно — от 1,3433 до 1,3465, причем для большинства коров границы колебаний еще суживаются: от 1,3440 до 1,3455. Коэффициент преломления сыворотки молока больных коров обыкновенно понижается. Рефракция сыворотки зависит в значительной степени от способа ее приготовления, для чего принят сейчас единый метод ее получения — осаждение белков (казеиногена) хлористым кальцием (метод Аккермана).

Для хлоркальциевой сыворотки показатель преломления колеблется в пределах от 1,34200 до 1,34295. На величину показателя преломления сыворотки самое большое влияние оказывает молочный сахар ввиду его наибольшего процентного содержания; содержание остальных составных частей сыворотки сказывается сравнительно немного. Между показателем преломления и удельным весом существует корреляционная зависимость, что вполне понятно, так как обе величины зависят от количества содержащихся в сыворотке составных частей.

## 6. ОСМОТИЧЕСКОЕ ДАВЛЕНИЕ МОЛОКА

Осмотическое давление в молоке вызывается за исключением жира почти всеми остальными входящими в его состав веществами, но степень участия каждого из них неодинакова. Грубодисперсный жир как уже сказано, не участвует совсем в создании осмотического давления; роль коллоидальных веществ — белков и некоторых солей — незначительна, и только от высокодисперсных веществ — молочного сахара и части солей — зависит, главным образом, осмотическое давление молока. Осмотическое давление молока очень близко к давлению крови несмотря на более высокое содержание в первом сахара. Одинаковое осмотическое давление крови и молока указывает на особую роль молока в животном организме и резко отличает его от других жидкостей, выделяемых животным, в частности от мочи, в которой осмотическое давление значительно выше.

Осмотическое давление вычисляется обыкновенно на основании понижения точки замерзания, так как между этими величинами имеется непосредственная связь. По закону Авогадро-Жерара, примененному к растворам, грамм-молекула любого вещества, растворенного в 22,41 л растворителя, обуславливает в растворе



осмотическое давление, равное одной атмосфере, при температуре в  $0^{\circ}$  и при отсутствии распада вещества на ионы. В противном случае осмотическое давление будет больше, пропорционально абсолютной температуре и степени распада на ионы. Та же грамм-молекула вещества, растворенная в 1 л растворителя, вызывает осмотическое давление, равное 22,41 атм (закон Бойля-Мариотта) при тех же условиях. Упругость паров образования раствора всегда ниже упругости чистого растворителя, и в связи с этим у раствора имеется более высокая точка кипения и более низкая точка замерзания, как это видно из прилагаемой диаграммы (рис. 11).

В этой диаграмме верхняя кривая отвечает давлению пара для чистой воды при различных температурах. В точке замерзания ( $0^{\circ}$ ) имеется излом кривой, а точке кипения отвечает давление 760 мм. Нижняя кривая отвечает упругости пара при тех же температурах для раствора. Точка кипения раствора (760 мм) отвечает температуре в  $100^{\circ}$ , а точка замерзания лежит в точке пересечения обеих кривых, т. е. ниже  $0^{\circ}$ . Расстояние между обеими кривыми зависит от концентрации рас-

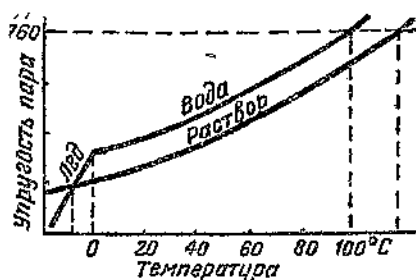


Рис. 11. Диаграмма упругости пара растворителя и раствора. Точка кипения раствора (760 мм) отвечает температуре в  $100^{\circ}$ , а точка замерзания лежит в точке пересечения обеих кривых, т. е. ниже  $0^{\circ}$ . Расстояние между обеими кривыми зависит от концентрации раствора: чем выше последняя, тем ниже лежит кривая для раствора и тем выше его точка кипения и ниже точка замерзания.

Опытным путем установлено, что для всех растворов, содержащих одну грамм молекулу вещества в 1 л растворителя, понижение точки замерзания и повышение точки кипения имеет одну и ту же величину, зависящую только от природы растворителя и независящую от природы растворенного вещества при условии, что последнее не распа-

Таблица 63

| Растворитель       | Молекулярное   |                |
|--------------------|----------------|----------------|
|                    | пони-<br>жение | повы-<br>шение |
| Вода . . . . .     | $1,86^{\circ}$ | $0,52^{\circ}$ |
| Спирт . . . . .    | —              | $1,15^{\circ}$ |
| Бензол . . . . .   | $5,12^{\circ}$ | —              |
| Уксусная кислота . | $3,90^{\circ}$ | —              |

дается на ионы. Грамм-молекула вещества в 1 л растворителя вызывает одинаковый эффект, называемый молекулярным понижением точки замерзания (молярная депрессия) или молекулярным повышением точки кипения. Молекулярные изменения для различных растворителей приведены в табл. 63.

Если вещество распадается на ионы, то величина понижения точки замерзания или повышения точки кипения увеличивается соответственно степени диссоциации.

Из приведенного выше ясно вытекает, что для всех молярных растворов имеется одинаковое понижение упругости паров, одинаковое понижение точки замерзания, повышение точки кипения и одинаковое осмотическое давление. Эти величины корреляционно связаны между собой, и, зная одну из них, можно вычислить остальные. Осмотическое давление и молекулярная концентрация наиболее часто вычисляются по понижению точки замерзания, как наиболее доступной для точного определения.

Вычисление производится очень просто по следующей схеме: предположим, что имеется водный раствор вещества неизвестной концентрации, замерзающий при температуре  $-0,75^{\circ}$ , тогда для молярной концентрации ( $M$ ) составим пропорцию:

$$\begin{array}{l} 1 \text{ моль} \dots\dots\dots 1,86^{\circ} \text{ пониж. точки замерзания;} \\ M \text{ " } \dots\dots\dots 0,75^{\circ}; \end{array}$$

$$M = \frac{0,75 \cdot 1}{1,86} = 0,403 \text{ моля,}$$

а для осмотического давления:

$$\begin{array}{l} 22,41 \text{ атм} \dots\dots\dots 1,86^{\circ} \\ X \dots\dots\dots 0,75^{\circ} \\ X = \frac{22,41 \cdot 0,75}{1,86} = 9,03 \text{ атм.} \end{array}$$

Осмотическое давление молока, измеренное по понижению точки замерзания, колеблется в очень узких пределах при нормальном состоянии здоровья животного и очень близко к осмотическому давлению других жидкостей организма. Последнее наглядно видно из данных Лаана (Laan), исследовавшего понижение точек замерзания молока, крови и желчи для ряда коров и других животных. Некоторые из многочисленных его данных приведены в табл. 64:

Таблица 64

| № животных        | Понижение точки замерзания |       |       |
|-------------------|----------------------------|-------|-------|
|                   | молока                     | крови | желчи |
| <b>Коровы</b>     |                            |       |       |
| 1 . . . . .       | 0,542                      | 0,545 | 0,540 |
| 2 . . . . .       | 0,532                      | 0,538 | 0,531 |
| 3 . . . . .       | 0,551                      | 0,547 | 0,551 |
| Среднее . . . . . | 0,546                      | 0,546 | 0,547 |
| <b>Козы</b>       |                            |       |       |
| 1 . . . . .       | 0,577                      | 0,589 | —     |
| 2 . . . . .       | 0,579                      | 0,573 | —     |
| Среднее . . . . . | 0,584                      | 0,584 | —     |

На основании многочисленных данных можно установить, что границы колебаний депрессии для коровьего молока лежат между  $-0,54$  и  $-0,57$  и в среднем равны  $-0,555^\circ$ , для женского молока между  $-0,59$  и  $-0,61^\circ$ . Депрессия молозива больше вследствие увеличенного содержания солей. Также увеличивается депрессия при заболеваниях вымени и то в зависимости от степени влияния заболевания на состав молока. Грасси (Grassi) [90] для молока туберкулезных женщин находил точку замерзания равной  $-1,74^\circ$ , т. е. в три раза больше нормальной.

Доля участия в создании осмотического давления в молоке молочного сахара и солей почти одинакова, что можно видеть из следующего расчета: если принять содержание сахара круглым числом равным 5%, то такой раствор будет иметь следующую точку замерзания:

342 — молекулярный вес молочного сахара;  
 $1,86^\circ$  — молярная депрессия;  
 50 г молочного сахара в 1 л (5%);

$$X = -\frac{1,86 \cdot 50}{342} = -0,272^\circ.$$

Молоко в среднем замерзает при  $-0,555^\circ$ , на долю сахара падает  $0,272^\circ$  и на все остальные вещества, из которых главное место занимают соли, остается:

$$-0,555 - (-0,272) = -0,283^\circ,$$

т. е. немногим больше половины.

Из последней величины можно вычислить молярную концентрацию:

1 моль . . . . .  $1,86^\circ$   
 X молей . . . . .  $0,283$

$$X = \frac{0,283}{1,86} = 0,152 \text{ моля.}$$

В общем вся депрессия молока в среднем отвечает молярной концентрации около 0,3 моля и осмотическому давлению около 6,6 атм.

В молоке половина осмотического давления падает на соли и половина на молочный сахар, хотя первых значительно меньше, нежели последнего, и кроме того часть солей, находящаяся в коллоидальном состоянии, практически не участвует в осмотическом давлении. Большое участие солей в создании осмотического давления при малом по сравнению с лактозой их содержании объясняется низким молекулярным весом солей и высоким молекулярным весом молочного сахара, а также распадом солей на ионы.

При заболеваниях животного состав молока меняется обыкновенно в сторону понижения содержания лактозы и повышения солей, в частности сильно диссоциирующих хлористых соединений. Понижение содержания сахара понижает осмотическое

давление (повышает точку замерзания), но одновременное повышение (хотя бы незначительное) солей не только компенсирует вызванное падением сахара понижение, но еще больше его повышает. Этим и объясняется сильное понижение точки замерзания в молоке больных животных. Осмотическое давление молока остается довольно постоянной величиной и оно может служить как для определения фальсификации молока, так иногда и состояния здоровья животного.

## 7. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В МОЛОКЕ

Полидисперсность молока обуславливает нахождение в нем частиц с различными электрическими зарядами. В нем находятся электронейтральные молекулы (например сахара), положительно и отрицательно заряженные ионы солей (и, вероятно, других веществ) и электрически заряженные коллоидальные частицы белков. Жировые шарики несут на себе какой-то заряд как собственный, так и, вне сомнения, адсорбированных ими белковых частиц. При пропускании через молоко электрического тока все эти частицы принимают участие в его прохождении, но участие их может быть различно в зависимости от качества и количества зарядов, величины частицы и т. п. Теоретически рассуждая, электронейтральные частицы сахара не способствуют прохождению электрического тока, а скорее тормозят его. То же можно сказать о жировых шариках, которые, хотя и имеют заряд, но вследствие громадной величины частицы (дисперсной, но не молекулярной), будут скорее тормозить, чем способствовать прохождению электрического тока. В меньшей значительно степени то же можно предположить относительно электрически заряженных коллоидальных частиц. В отсутствии электролитов коллоидальные частицы являлись бы единственными переносчиками электрического тока, но в присутствии сильно диссоциированных электролитов роль их, как переносчиков электронов, сильно падает, и при медленности своего движения они тоже могут тормозить движение быстро передвигающихся ионов. В конечном итоге этих теоретических рассуждений выходит, что переносчиками электричества в молоке единственно являются ионы солей, а остальные составные части молока скорее мешают, нежели помогают, этому переносу. Эти чисто теоретические рассуждения были подтверждены на практике Перовым [134], хотя работы по определению электропроводности молока проводились давно.

Электропроводность вообще выражается так называемыми обратными омами, т. е. единицей, деленной на сопротивление в омах.

Перов для выяснения роли каждой составной части молока в его электропроводности приготовлял искусственные смеси солей и, вводя последовательно в раствор солей жир, белок и

сахар, изучал изменение электропроводности после каждой прибавки. Результаты некоторых опытов Перова приведены в табл. 65:

Таблица 65

| Среда                       | Прибавленные<br>в среде веще-<br>ства (в %) | Сопро-<br>тивле-<br>ние в<br>омах | Электро-<br>провод-<br>ность<br>$K_{18} \cdot 10^{-4}$ |
|-----------------------------|---------------------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------------------------|
| 1% KCl . . . . .            | —                                           | 650                               | 146,00                                                 |
| 1% „ . . . . .              | 1,4 жира                                    | 668                               | 142,07                                                 |
| 1% „ . . . . .              | 5,6 „                                       | 685                               | 138,53                                                 |
| 1% „ . . . . .              | 11,2 „                                      | 712                               | 133,26                                                 |
| 1% „ . . . . .              | 1 лакт.                                     | 665                               | 142,70                                                 |
| 1% „ . . . . .              | 3 „                                         | 685                               | 138,53                                                 |
| 1% „ . . . . .              | 5 „                                         | 78                                | 134,02                                                 |
| 1% „ . . . . .              | 10 „                                        | 775                               | 122,40                                                 |
| 1% „ . . . . .              | 15 „                                        | 860                               | 110,32                                                 |
| 0,96 г NaCl . . . . .       | 1 казеиноген.                               | 1 960                             | 48,41                                                  |
| 0,84 „ KCl . . . . .        | 2 казеиноген.                               | 2 050                             | 46,29                                                  |
| 3,40 „ $K_2HPO_4$ . . . . . | 3 казеиноген.                               | 2 170                             | 43,73                                                  |
|                             |                                             | 2 270                             | 41,80                                                  |

Из этих данных видно, что все три органические составные части молока — жир, белки и сахар — понижают электропроводность, причем сильнее всего влияет белок. Перовым поставлен был еще один опыт, а именно определение электропроводности раствора золы, полученной от сжигания молока. Сначала определялась электропроводность молока, которое выпаривалось и сжигалось; полученная зола растворялась в воде, объем которой равнялся объему сжигаемого молока. Результат его опыта приведен в табл. 66:

Таблица 66

| Кличка коровы        | Сопро-<br>тивление<br>в омах | Электро-<br>проводн.,<br>$K_{18} \cdot 10^{-4}$ | Объем после-<br>дования |
|----------------------|------------------------------|-------------------------------------------------|-------------------------|
| „Маалитта“ . . . . . | 2 130                        | 44,55                                           | Молоко                  |
| „Маалитта“ . . . . . | 2 370                        | 4,04                                            | Раствор золы            |
| „Машка“ . . . . .    | 1 900                        | 47,92                                           | Молоко                  |
| „Машка“ . . . . .    | 2 280                        | 41,62                                           | Раствор золы            |
| „Бура“ . . . . .     | 2 320                        | 4,90                                            | Молоко                  |
| „Бура“ . . . . .     | 2 830                        | 33,53                                           | Раствор золы            |

Опыт этот интересен тем, что он доказывает, насколько сильно изменяются соли при прокаливании. Электропроводность раствора золы уменьшается по сравнению с электропроводностью молока вследствие уменьшения их растворимости.

Электропроводность молока при нормальном состоянии животного подобно осмотическому давлению является довольно постоянной величиной и колеблется в узких границах. Данные табл. 67 показывают пределы колебаний, установленные различными авторами:

Таблица 67

| Страна            | Автор                            | Предел колебаний               | Среднее                  |
|-------------------|----------------------------------|--------------------------------|--------------------------|
| Голландия . . . . | Лаан (v. Laan)                   | 54,33—62,16 · 10 <sup>-4</sup> | 57,35 · 10 <sup>-4</sup> |
| Германия . . . .  | Кёппе (Koepppe)                  | 48,7 — 55,1 · 10 <sup>-4</sup> | 50,8 · 10 <sup>-4</sup>  |
| Франция . . . . . | Лезаж и Данжье (Lesage, Dangier) | 40,29—50,68 · 10 <sup>-4</sup> | 47,62 · 10 <sup>-4</sup> |
| Швейцария . . . . | Гоц (Hotz)                       | 50,4 — 53,5 · 10 <sup>-4</sup> | —                        |
| Швейцария . . . . | Шнорф (Schnorf)                  | 38,0 — 62,0 · 10 <sup>-4</sup> | 48,5 · 10 <sup>-4</sup>  |
| Италия . . . . .  | Винаджи (Vinaghi)                | 47,97—49,78 · 10 <sup>-4</sup> | 48,70 · 10 <sup>-4</sup> |
| СССР . . . . .    | Перов                            | 39,37—51,29 · 10 <sup>-4</sup> | 43,91 · 10 <sup>-4</sup> |

Электропроводность молока других животных исследовалась немного; имеются данные Кёппе (Кюерпе) [90] для женского молока (14,9—84,3 · 10<sup>-4</sup>), которые поражают размахом своих колебаний. Винаджи определили электропроводность молока овец и коз и нашел для первых 47,97—49,78 · 10<sup>-4</sup> и для вторых 47,0—49,96 · 10<sup>-4</sup>. Данные Тортозы (Tortosa) [90] для козьего молока значительно выше, а именно 67,1—68,3 · 10<sup>-4</sup>. Необходимо отметить, что различные авторы определяли электропроводность молока при различных температурах, что значительно затрудняет сравнение имеющегося материала.

Электропроводность молока изменяется под влиянием тех же факторов, что и осмотическое давление, т. е. она выше в начале лактационного периода (молозиво), затем постепенно понижается и к концу лактации опять незначительно повышается. Патологическое состояние животного может сильно отразиться на электропроводности молока в сторону ее повышения. Электропроводность молока имеет для диагностики заболевания животного и для определения фальсификации молока такое же значение, как и осмотическое давление, причем методика определения проще и отнимает меньше времени.

Хотя белки молока не принимают непосредственного участия в прохождении через молоко электрического тока и на электропроводность влияют даже отрицательно, тем не менее заряды белков, как коллоидов, имеют определенное значение в общих свойствах молока, как полидисперсной системы. Всякий амфолит, т. е. амфотерный электролит, диссоциирует как в своей основной, так и в кислотной части молекулы, посылая в окружающую его среду (растворитель) положительные ионы H<sup>+</sup> и отрицательные ионы OH<sup>-</sup>. Одна и та же молекула амфолита, отщепляя положительные и отрицательные ионы, сама заряжается соответственно

противоположными зарядами. Молекула амфолита может, следовательно, нести на себе одновременно противоположные заряды, от количества которых зависит общий заряд молекулы. Заряды коллоидальной частицы и отщепляемых ею ионов создают двойное электрическое поле, характерное для коллоидальных амфолитов. Молекула такого амфолита может быть схематически представлена согласно рис. 12.

Аминогруппы —  $\text{NH}_2$ , гидратируясь за счет воды, образуют группы —  $\text{NH}_3\text{OH}^+$ , которые уже в свою очередь распадаются на ионы. Паружный круг схематически представляет внешнее электрическое поле, образованное из ионов, а второй круг — внутреннее электрическое поле, образовавшееся из зарядов молекул амфолита. От количества групп основных и кислотных и степени их ионизации зависит заряд всей молекулы. При большом количестве групп —  $\text{COOH}$  или сильной степени распада на ионы молекула имеет отрицательный заряд и в ней преобладают кислотные свойства. Противоположная картина наблюдается при перевесе —  $\text{NH}_2$  групп. При равном количестве обеих групп или одинаковой степени диссоциации как основной, так и кислотной части молекулы, последняя имеет нейтральный характер как в отношении реакции, так и электрических зарядов. При пропускании электрического тока через раствор, в котором находятся частицы амфолита, последние будут двигаться в зависимости от заряда к аноду или же останутся в покое, если у них одинаковое количество положительных и отрицательных зарядов. В последнем случае молекула будет находиться в изoeлектрической точке. Выше указывалось, что заряд молекулы амфолита зависит не только от количества тех или других групп в его молекуле, но и от степени их диссоциации. Степень распада на ионы зависит от целого ряда факторов и, между прочим, от введения тождественных ионов. Последнее обстоятельство имеет громадное теоретическое и практическое значение, так как от концентрации  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  ионов в растворе будет зависеть заряд белковой молекулы и состояние изoeлектрической точки. В изoeлектрической точке коллоиды имеют минимум растворимости, набухания, адсорбции и т. п.

Прибавляя к коллоидальному амфолиту кислоту, мы тем самым понижаем степень диссоциации в кислотной части молекулы, так как вводим тождественные ионы  $\text{H}^+$ , но одновременно немного увеличиваем степень распада на ионы в основной части, так как часть ионов  $\text{H}^+$  с ионами  $\text{OH}^-$  дает недиссоциированную молекулу воды, отчего и уменьшается концентрация ионов  $\text{OH}^-$ . В результате этого уменьшения нарушается равновесие, и ионы

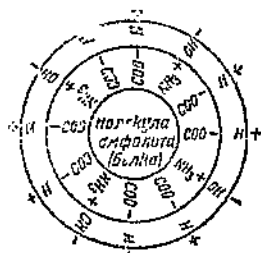


Рис. 12. Строение мицеллы белка

Прибавляя к коллоидальному амфолиту кислоту, мы тем самым понижаем степень диссоциации в кислотной части молекулы, так как вводим тождественные ионы  $\text{H}^+$ , но одновременно немного увеличиваем степень распада на ионы в основной части, так как часть ионов  $\text{H}^+$  с ионами  $\text{OH}^-$  дает недиссоциированную молекулу воды, отчего и уменьшается концентрация ионов  $\text{OH}^-$ . В результате этого уменьшения нарушается равновесие, и ионы

зация в основной части увеличивается. Прибавка кислоты, таким образом, одновременно уменьшает степень распада на ионы в кислотной части и увеличивает в основной. Добавление щелочи приводит как раз к противоположным результатам, т. е. к уменьшению диссоциации в основной и увеличению в кислотной части молекулы. В зависимости от реакции среды коллоидальная частица может иметь то положительный, то отрицательный заряд и при каком-то строго определенном pH будет находиться в изoeлектрической точке.

Основной белок молока — казеиноген — при пропускании электрического тока через молоко движется к аноду и имеет, следовательно, отрицательный заряд и кислую реакцию; таким образом, имеется более высокая степень диссоциации в карбоксильных группах (или, что не исключается, этих групп имеется больше, нежели —  $\text{NH}_2$ ). Прибавляя к молоку кислоту, мы тем самым уменьшаем степень распада на ионы в кислотной части и увеличиваем в основной. При осторожном и постепенном приливании к молоку или раствору казеиногена кислоты можно добиться состояния изoeлектрической точки казеиногена, при которой как раз наблюдается минимум растворимости, набухания и адсорбции. При дальнейшем прибавлении кислоты еще сильнее подавляется распад в кислотной части молекулы казеиногена и усиливается диссоциация в щелочной части (группы —  $\text{NH}_2$ ); молекула казеиногена принимает в этом случае положительный заряд. Приобретая противоположные заряды, казеиноген начинает вновь растворяться.

Из всего сказанного видно, что для получения наиболее чистого казеина и наиболее полного его осаждения необходимо прибавлять кислоту до достижения изoeлектрической точки, т. е. до момента минимальной растворимости и адсорбции.

В изoeлектрической точке молекула казеиногена имеет одинаковое количество положительных и отрицательных зарядов, одинаковую степень диссоциации как в кислой, так и основной своей части и вследствие этого нейтральную реакцию, хотя среда, в которой она находится, будет кислой. Кислотность среды будет зависеть от H-ионов прибавленной кислоты, но не казеиногена.

Изoeлектрическая точка казеиногена определялась различными авторами, данные которых приведены в табл. 68.

Что касается изoeлектрической точки молочного глобулина и альбумина, то работ по ее изучению пока нет; изoeлектрическая точка сывороточного альбумина лежит при  $\text{pH} = 4,7$ , яичного альбумина при  $\text{pH} = 4,8$  и сывороточного глобулина при  $\text{pH} = 5,4$ .

При пропускании электрического тока как постоянного, так и переменного через молоко в последнем происходит целый ряд изменений, вызываемых электролизом электролитов молока и изменением зарядов в его коллоидах; как показали исследования автора совместно с Самсоновым, эффект, вызываемый электротоком, в значительной степени зависит от материала, из которого сделаны

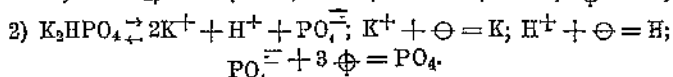
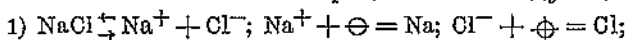


| Казеиноген молока    | Изоелектр.<br>точка | А в т о р                                            |
|----------------------|---------------------|------------------------------------------------------|
| Коровы . . . . .     | 4,61                | Ванг Чи-Че и Агнес Вуд<br>(Wang Chi-Che, Agnes Wood) |
| " . . . . .          | 4,60                | Михаэлис и Пехштейн<br>(Michaelis, Pechstein) [135]  |
| " . . . . .          | 4,58                | Ильпо [95]                                           |
| " . . . . .          | 4,46                | Мальм (Malm) [255] 1936                              |
| Козы . . . . .       | 4,58                | Ильпо [95]                                           |
| Собаки . . . . .     | 4,56                | Ильпо [95]                                           |
| Морской свинки . . . | 4,68                | Ильпо [95]                                           |

электроды. Так как за последнее время были изобретены аппараты для нейтрализации кислого молока электрическим током, то необходимо остановиться на химизме действия электротока на составные части молока.

Прохождение тока через молоко обусловлено главным образом наличием ионов солей молока. Часть электропроводности можно отнести за счет амфотерных электролитов, т. е. белков молока и их солей.

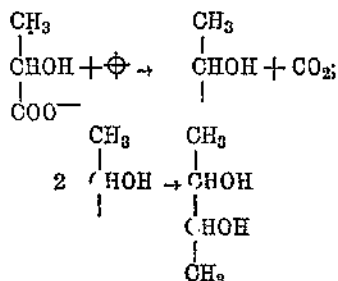
Солевая часть молока под влиянием постоянного электрического тока разлагается электролитически, причем анионы теряют свои отрицательные заряды на аноде, а катионы — положительные заряды на катоде. При потере своих зарядов катионы и анионы переходят в соответствующие атомы и молекулы и могут вызывать новые вторичные реакции. При наличии в молоке Na, K, Ca, Mg в виде солей соляной и фосфорной кислот разложение их можно схематически представить следующим образом:



Образующиеся при этом атомы Na, K, Ca, Mg несомненно реагируют с водой, образуя соответственные гидраты металлов, которые в свою очередь могут вступать в соединение с составными частями молока кислотного характера, например с белками. Судьба остатков кислот на аноде может быть различной, в зависимости от материала анода. Получающийся на аноде хлор может выделяться в свободном состоянии при платиновых и угольных электродах. В этом случае свободный хлор немедленно реагирует с белками молока, образуя хлорированный белок. Если анод сделан из благородного металла, то последний растворяется хлором с образованием хлористых металлов. Группа  $\text{PO}_4^{=}$  не может существовать в свободном виде и после потери зарядов

на аноде немедленно распадается на  $P_2O_5$  и  $3O$ ;  $P_2O_5$  реагирует с водой с образованием фосфорной кислоты, а последняя или реагирует с металлом анода, или же при нерастворимом аноде также соединяется или с основными группами белка или с кальцием, связанным с казеиногеном, или, наконец, со щелочами, образовавшимися на катоде. В конечном результате этих реакций на катоде выделяется водород, а на аноде кислород и хлор, но последний, как указывалось выше, связывается белком.

В молоке, кроме неорганических, имеются также органические соли лимонной кислоты и казеиногеновокислый кальций. Эти соли также подвергаются соответствующим изменениям. Судьба металла органических солей вполне аналогична катионам минеральных соединений, но органические анионы, повидимому, претерпевают более глубокие изменения. Анион органической кислоты, по всей вероятности, теряя свой отрицательный заряд, одновременно разлагается с выделением  $CO_2$ . Такие лишённые  $CO_2$  остатки кислот (радикалы) могут соединяться между собою, образуя новые вещества, характер которых зависит от исходной кислоты. Так, например, из молочной кислоты или ее кальциевой соли может образоваться гликол по следующему уравнению:



Образование гликола наблюдал Горьев при электролизе молочнокислого кальция (по еще неопубликованным данным). По данным иностраных исследователей, из аниона молочной кислоты образуется не гликол, а искусный альдегид. Его образование может быть объяснено отщеплением от аниона  $CO_2$  и одновременным окислением остатка за счет выделяющегося на аноде кислорода. Возможно, что в чистых растворах молочнокислого кальция, где нет выделения на аноде кислорода, образуется гликол; в присутствии же кислорода, выделяющегося на аноде при разложении находящейся в молоке фосфорной кислоты, может происходить образование альдегида. Что касается аниона казеиногена, движущегося к аноду, то, несомненно, что он, теряя свой электрический заряд, свертывается на аноде, образуя сплошную пленку. Происходит ли и у аниона казеиногена отщепление  $CO_2$  и потеря части его кислотных свойств,—пока неизвестно. По нашим наблюдениям коагулировавший на аноде

казеиноген теряет значительную часть своей растворимости, что отчасти указывает на более глубокое изменение в молекуле казеиногена, а не только на простую его коагуляцию. Все эти изменения приводят к тому, что реакция молока сильно меняется в сторону снижения его кислотности. При подходящих условиях силы тока и времени его воздействия реакция свежего молока может сделаться даже сильно щелочной.

### 8. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ

Как известно, молоко содержит ферменты и другие вещества, например, аскорбиновую кислоту (витамин С), которые могут каталитически ускорять процессы окисления или восстановления других органических веществ или же сами переходить в окисленную или восстановленную форму. Эти свойства связаны с изменением электрических зарядов (с переносом электронов) и, следовательно, с некоторым электрическим напряжением. Последнее носит название окислительно-восстановительного потенциала или сокращенно „редокс-потенциала“.

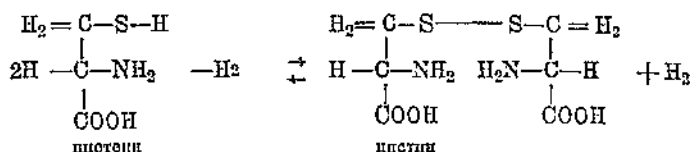
Представление о „редокс-потенциале“ дает следующая схема. Имеется раствор, содержащий одновременно соль закиси и окиси железа, причем концентрация ионов  $\text{Fe}^{+++} = C_1^{+++}$  и ионов  $\text{Fe}^{++} = C_1^{++}$ , и второй такой же раствор, но с концентрацией ионов  $\text{Fe}^{+++} = C_2^{+++}$  и  $\text{Fe}^{++} = C_2^{++}$ . Если в растворы погрузить электроды из индифферентного металла (Pt, Au), соединить растворы сифовым, содержащим электролит, а проволокой электроды, то в цепи можно обнаружить, при известных концентрациях солей, электрический ток. Силу тока можно измерить с помощью компенсационного метода Потгендорфа. Одновременно в растворах происходит химическая реакция: в одном растворе часть  $\text{Fe}^{++}$  окисляется до  $\text{Fe}^{+++}$ , в другом часть  $\text{Fe}^{+++}$  восстанавливается до  $\text{Fe}^{++}$ . Наблюдения показали, что сила тока, и даже вообще наличие тока, для очень разбавленных растворов не зависит от общей концентрации солей обоих раство-

ров, а только от отношений  $\frac{C_1^{+++}}{C_1^{++}}$  и  $\frac{C_2^{+++}}{C_2^{++}}$ . Если эти отноше-

ния в обоих растворах одинаковы, то вообще нельзя обнаружить тока даже в том случае, если концентрации обоих растворов будут различны. Это указывает, что ток появляется не в результате различной концентрации солей, а является следствием неодинаковой концентрации ионов, способных к окислению и восстановлению. Напряжение, с которым ионы достигают определенного равновесия путем окисления и восстановления, называется редокс-потенциалом и может быть измерено для любой жидкости потенциометрически. В этом случае составляется цепь из испы-

туемой жидкости и нормального электрода, а потенциал выражается в вольтах  $E_h^1$ .

Если к молоку прибавить метиленовой синьки, то она через некоторое, более или менее длительное, время обесцвечивается, переходя при этом в свою восстановленную форму — бесцветное лейкосоединение. Это обесцвечивание метиленовой синьки происходит благодаря тому, что в самом молоке находятся вещества, способные к легкому окислению, т. е. отдаче электронов. Если к молоку кроме метиленовой синьки прибавить еще альдегида, например, формалина, то кроме обесцвечивания краски можно констатировать окисление формальдегида до муравьиной кислоты. Следовательно, в молоке имеются также вещества, которые легко принимают электроны, т. е. сами восстанавливаются. Примером таких веществ может служить цистин, который легко окисляется с отдачей двух атомов водорода в цистин:



Цистин также легко может восстанавливаться до цистона. Аскорбиновая кислота (витамин С) может служить примером вещества, которое легко и восстанавливается и окисляется. Микробы при своей жизнедеятельности также вырабатывают вещества, которые создают вышеуказанную систему, обладающую способностью и окисляться и восстанавливаться. Все эти вещества создают в молоке окислительно-восстановительный напор, измеряемый в виде редокс-потенциала. Этот потенциал является показателем интенсивности энергии, с какой данная система (молоко) может окислять или восстанавливать другие вещества, например метиленовую синьку. Редокс-потенциал зависит от наличия указанных веществ в молоке и от pH и может быть измерен потенциометрически. Для свежего нормального молока редокс-потенциал колеблется в пределах от +0,2 до +0,3 вольта (водородный электрод).

Потенциал молока изменяется под влиянием различных причин и может даже переходить в отрицательный. Это изменение величины потенциала, например, под влиянием продуктов жизнедеятельности микроорганизмов, не является постепенным. Обычно потенциал держится продолжительное время на постоянном уровне, а затем быстро изменяется в продолжение 20—30 мин.

<sup>1</sup> Редокс-потенциал вычисляется по формуле:

$$E_h = E + 0,058 \log \frac{C_1}{C_2}$$

Если же в молоке находятся вещества, способные к реакции окисления или восстановления, например, метиленовая синька, то изменение потенциала идет по вогнутой нисходящей кривой; в момент обесцвечивания метиленовой синьки, который продолжается всего несколько минут, наступает перемена знака потенциала. Диаграмма на рис. 13 наглядно показывает сказанное.

В этой диаграмме помещены три кривые изменения  $E_h$  для молока при различных рН. Тупая сторона треугольников указывает на начало обесцвечивания метиленовой синьки, острый конец — на его окончание. Верхняя, почти горизонтальная кривая относится к нагретому молоку, в котором разрушена окислительно-восстановительная система, и синька не обесцвечивается.

По новым исследованиям Вебба и Гилемана [269] у летнего молока редокс-потенциал выше, чем у зимнего. Чем больше редокс-потенциал, тем сильнее в молоке металлический привкус от прибавки меди. Но летнее молоко составляет исключение из этого общего положения. Авторы предлагают использовать определение величины редокс-потенциала для суждения о наличии в молоке меди; последняя резко повышает редокс-потенциал.

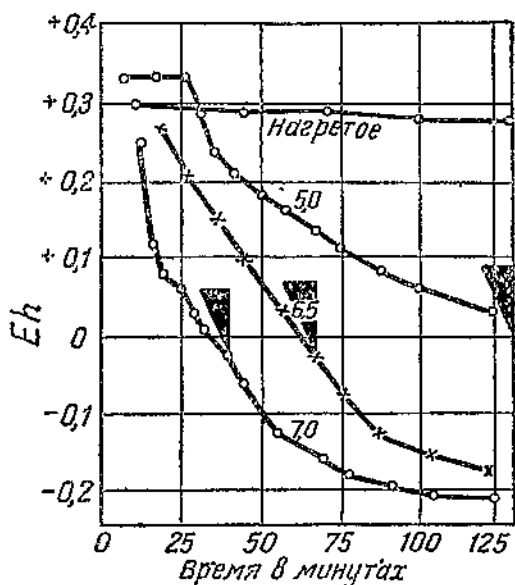


Рис. 13. Изменение редокс-потенциала в молоке

## 9. УДЕЛЬНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ МОЛОКА

Количество тепла, выраженное в калориях, необходимое для нагревания 1 г вещества на  $1^\circ$ , носит название удельной теплоемкости. За единицу принята удельная теплоемкость воды, для нагревания 1 г которой необходимо как раз затратить одну малую калорию при нагревании от  $14,5$  до  $15,5^\circ$ . Уд. теплоемкость меняется в зависимости от температуры, при которой она определяется. Обыкновенно определяют уд. теплоемкость, нагревая вещество от  $14,5$  до  $15,5^\circ$ . Определяя при этой температуре уд. теплоемкость молока, получают неверные цифры, так как часть затраченного тепла идет не на нагревание молока, а на плавление жира, который при этой температуре находится частично в твердом

состоянии. Эта так называемая скрытая теплота плавления искусственно увеличивает уд. теплоемкость молока. Этим обстоятельством объясняется тот факт, что уд. теплоемкость молока, определяемая при температуре между 14—16°, растет параллельно увеличению жира, тогда как она должна понижаться, так как жир имеет очень низкую уд. теплоемкость. Если определять уд. теплоемкость молока при более высоких температурах, при которых

Таблица 69

| Продукт          | Жи-<br>ра<br>в % | Уд. теплота |           |
|------------------|------------------|-------------|-----------|
|                  |                  | при 15°     | при 27,5° |
| Обрат . . . . .  | 0,2              | 0,9388      | 0,9455    |
| Цельное молоко . | 3,17             | 0,9457      | 0,9351    |
| Сливки . . . . . | 19,18            | 0,9833      | 0,8443    |

жир находится в жидком состоянии, то уд. теплоемкость молока понижается с повышением процента жира. Это подтверждается опытами Флейшмана, приведенными в табл. 69.

Чистый молочный жир в расплавленном состоянии (40 — 60°) имеет уд. теплоемкость

только 0,514 кал; определяемая при этой же температуре уд. теплоемкость сливок с различным процентным содержанием жира падает с повышением последнего, как это показали опыты Джонсона и Гаммера (Johnson, Hammer) [90]:

|                          |       |       |       |       |       |
|--------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Проц. жира в сливках . . | 15    | 20    | 30    | 45    | 60    |
| Уд. теплоемкость . . . . | 0,899 | 0,881 | 0,854 | 0,786 | 0,720 |

Уд. теплоемкость молока и молочных продуктов имеет значение при расчете льда на молочных заводах.

## БИОХИМИЧЕСКИЕ ИЗМЕНЕНИЯ СОСТАВНЫХ ЧАСТЕЙ МОЛОКА

В молоке, сохраняющемся более или менее продолжительное время, происходит ряд физических и химических процессов. Причинами одних из этих изменений являются факторы, заложенные в самом молоке, как полидисперсной системе, другие же обязаны жизнедеятельности микроорганизмов, попадающих в молоко при его получении. К первой группе изменений надо отнести в первую очередь отстаивание жира и некоторые изменения физико-химического характера, часть из которых уже упоминалась выше (изменение вязкости, поверхностного натяжения и т. п.).

Вторая группа изменений, протекающих под влиянием жизнедеятельности микроорганизмов, а отчасти и при воздействии собственных ферментов молока, имеет в практике молочного хозяйства колоссальное значение, так как с одной стороны может привести к порче молока, с другой же стороны она необходима при получении целого ряда молочных продуктов. Ввиду важности этих процессов они выделены в отдельную главу.

Молоко только с применением целого ряда мер предосторожности может быть получено асептическим, т. е. свободным от микроорганизмов. При обыкновенных условиях получения молока оно всегда содержит большее или меньшее количество бактерий, наличие которых зависит от условий содержания скота, чистоты как животных, так и обслуживающего персонала, чистоты воздуха на скотном дворе, качества корма и способа его дачи и т. п. При соблюдении соответствующих условий можно сильно уменьшить количество микробов, попадающих в молоко, но нельзя свести их на-нет.

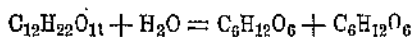
В молоко могут попадать самые разнообразныe микроорганизмы, в том числе и патогенные; часть из них погибает под влиянием бактерицидных свойств молока, часть же выживает, особенно те, которые попадают в самом большом количестве и для которых молоко является элективной питательной средой. Бактерицидные свойства молока сохраняются сравнительно недолго; по исследованиям О. Йенсена (Iensen), чем выше температура хранения молока, тем сильнее бактерицидные свойства, но тем быстрее они пропадают. При хранении молока при температуре 5° они сохраняются 24—36 час. По данным О. Йенсена, длительная пастеризация при низкой температуре не уничтожает бактерицидных свойств молока; они разрушаются только при нагревании молока в течение пяти минут до 75° и выше.

Благодаря этим бактерицидным свойствам, число микробов, попавших в молоко, в начале уменьшается, и быстрое развитие их, зависящее от температуры и других факторов, начинается только после исчезновения бактерицидных свойств. Жизнедеятельность микрофлоры молока производит глубокие изменения в составных его частях, приводящие к значительным переменам в его свойствах. Подобные же изменения происходят и при получении многих молочных продуктов, например кисломолочных, сыров, масла и т. п.

Бактериальному разложению легче всего доступны углеводы и белки как питательный материал, и труднее всего жир, который без присутствия первых двух не может служить питательной средой для микробов.

## 1. РАЗЛОЖЕНИЕ МОЛОЧНОГО САХАРА

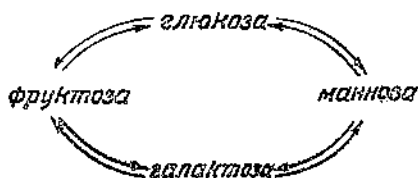
Ни один из ди- или полисахаридов не используется непосредственно микроорганизмами без предварительного расщепления их до моносахаридов. Первой стадией разложения лактозы является, таким образом, ее расщепление на моносахариды, которое проходит под влиянием фермента лактазы. Расщепление лактозы происходит с присоединением молекулы воды по эмпирическому уравнению:



лактоза

глюкоза + галактоза

Дальнейшему разложению подвергается обыкновенно только глюкоза; остальные же моносахариды превращаются предварительно в глюкозу, так как в растворе уже при слабо щелочной реакции моносахариды превращаются друг в друга, достигая известного состояния равновесия:



При постоянном расходе одной из них (глюкозы) равновесие нарушается, и для его восстановления часть остальных моносахаридов превращается далее в глюкозу.

Глюкоза перед ее разложением подвергается сначала активированию, т. е. превращению в особую активную форму —  $\gamma$ -глюкозу. Активирование происходит с помощью фосфорной кислоты, которая временно вступает в соединение с глюкозой; это соединение вновь расщепляется на фосфорную кислоту и активную  $\gamma$ -глюкозу. Соединение фосфорной кислоты с глюкозой происходит под влиянием фермента фосфатазы, а разложение катализируется ферментом фосфатазой.

Дальнейшее разложение  $\gamma$ -глюкозы может идти в нескольких направлениях в зависимости от вида микроорганизмов. Из них наиболее важными типами брожения являются:

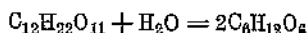
- а) молочнокислое брожение с образованием молочной кислоты;
- б) маслянокислое брожение с образованием масляной кислоты;
- в) уксуснокислое брожение с образованием уксусной кислоты;
- г) пропионовокислое брожение с образованием пропионовой и уксусной кислот;

д) алкогольное брожение с образованием этилового спирта.

При каждом брожении могут, кроме основных, образоваться и побочные продукты, газы и т. п.; только в редких случаях получаются конечные продукты разложения в теоретически вычисленных количествах. Так например, только истинные микробы молочнокислого брожения дают теоретически вычисленное количество молочной кислоты. Другие микробы молочнокислого брожения хотя и образуют молочную кислоту, но кроме нее дают еще ряд побочных продуктов, так что количество образующейся молочной кислоты меньше теоретически вычисленного.

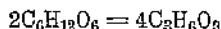
а) Молочнокислое брожение — наиболее часто встречающийся процесс почти во всех молочных продуктах — протекает под влиянием молочнокислых палочек и кокков различных рас, сбраживающих молочный сахар количественно до молочной кислоты по уравнению:





ЛАКТОЗА

ГЛЮКОЗА, ГАЛАКТОЗА



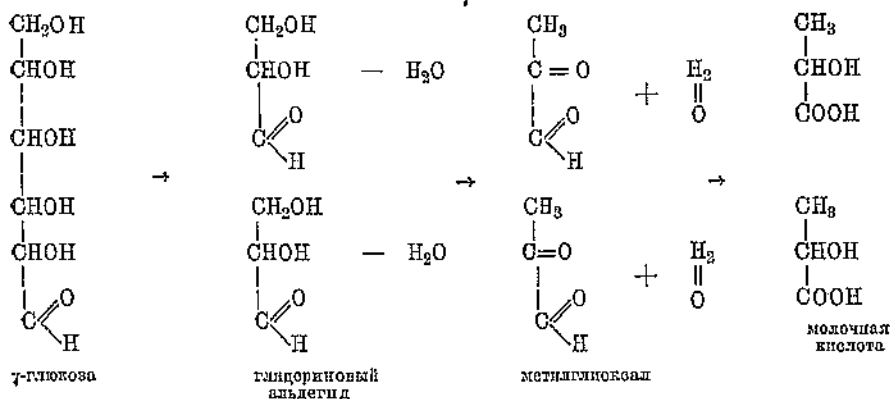
ГЛЮКОЗА

МОЛОЧНАЯ КИСЛОТА

Из этого эмпирического уравнения видно, что при молочно-кислом брожении происходит только внутренняя перегруппировка атомов, так как глюкоза целиком превращается в кислоту без присоединения кислорода и без выделения побочных продуктов. Эта перегруппировка атомов связана с выделением энергии, используемой микробами при их жизненных процессах. Что при этой перегруппировке выделяется энергия, видно из того, что 1 г глюкозы при сгорании дает больше калорий, нежели 1 г образовавшейся из нее молочной кислоты: 1 г глюкозы дает 3742,6 *кал*, 1 г молочной кислоты дает 3413,0 *кал*.

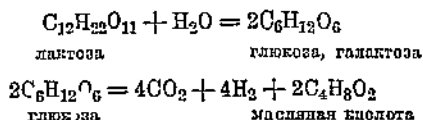
При превращении 1 г глюкозы в 1 г молочной кислоты выделяется  $3742 - 3413 = 329$  *кал*. Молочнокислое брожение может происходить в анаэробных условиях, т. е. без доступа кислорода.

Механизм разложения глюкозы в образовании молочной кислоты изучен очень подробно, так как подобный же процесс имеет место при расхождении глюкозы в животном организме. По современным данным разложение  $\gamma$ -глюкозы проходит через стадии образования глидеринового альдегида и метилглиоксала по следующей схеме:



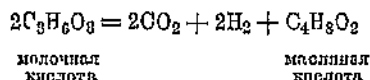
Процесс превращения метилглиоксала в молочную кислоту осуществляется при помощи фермента глиоксалазы, открытого Нейбергом (Neuberg) [85] в животном организме и в бактериальных клетках (дрожжи). Фермент этот, называемый также кетон-альдегидмутазой, принадлежит, как вообще все ферменты, вызывающие глубокий распад молекулы, к группе десмолаз.

б) Маслянокислосое брожение происходит с выделением газов, а именно углекислого газа и водорода, причем из одной молекулы лактозы образуются только две молекулы масляной кислоты:



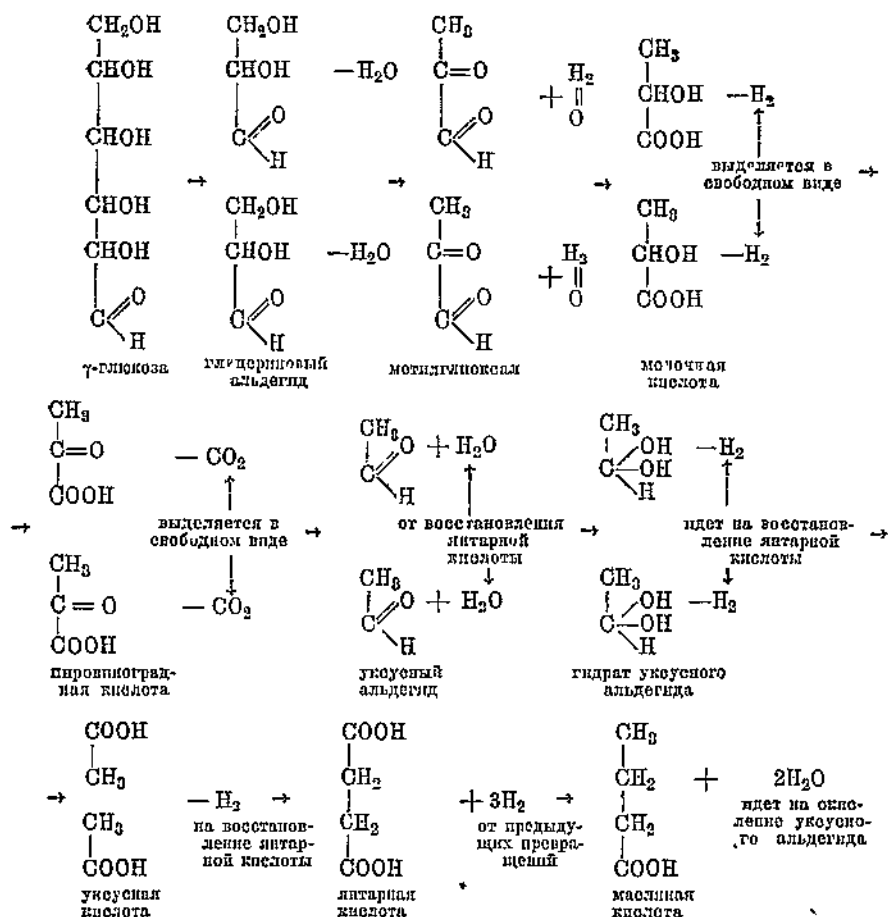
Разложение лактозы до масляной кислоты происходит в анаэробных условиях. Оно может принести вред при переработке молока, образуя целый ряд пороков в молочных продуктах, из которых очень вредным является вспучивание сыров.

Под влиянием жизнедеятельности микробов маслянокислого брожения масляная кислота может образоваться не только из лактозы, но и из молочной кислоты и ее солей:



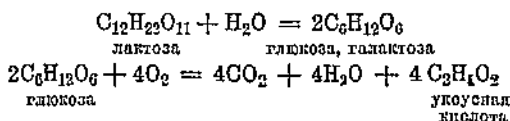
Химизм превращения глюкозы в масляную кислоту еще совсем не изучался, но по аналогии с более детально изученным разложением жир в и на основании того, что масляная кислота может образоваться из двух молекул молочной кислоты, можно наметить следующую схему: из глюкозы образуется сначала молочная кислота, из которой потом путем дегидрирования получается пировиноградная кислота, причем выделяются две молекулы водорода. От двух молекул пировиноградной кислоты под влиянием фермента карбоксилазы отщепляются две молекулы  $\text{CO}_2$ , и образуется уксусный альдегид. Последний окисляется за счет кислорода двух молекул воды до уксусной кислоты, причем вновь выделяются две молекулы водорода.

Две молекулы уксусной кислоты соединяются вместе, выделяя молекулу водорода и образуя янтарную кислоту. При этих процессах выделилось всего пять молекул водорода и две молекулы углекислого газа. За счет трех молекул водорода янтарная кислота восстанавливается до масляной кислоты, а две молекулы водорода и две молекулы  $\text{CO}_2$  выделяются в виде газа. Образовавшиеся при восстановлении янтарной кислоты две молекулы воды идут вновь на окисление уксусного альдегида; таким образом, вода при всем процессе не выделяется и не присоединяется, а выделяются только водород и углекислый газ. Хотя эта схема экспериментально изучена не была, но только с ее помощью можно объяснить образование масляной кислоты из двух молекул молочной кислоты. Описанная схема может быть представлена указанными уравнениями:



Возможно, что химизм разложения глюкозы до масляной кислоты еще сложнее, так как при маслянокислом брожении кроме масляной образуются также в небольшом количестве муравьиная и пропионовая кислоты, а также спирты. Но последнее обстоятельство, т. е. образование этилового спирта, как раз говорит в пользу этой пока гипотетической схемы, так как образование этилового спирта проходит тоже через стадию уксусного альдегида.

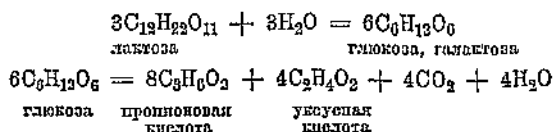
в) Уксуснокислое брожение. Процесс аэробный, т. е. образование уксусной кислоты происходит в присутствии кислорода воздуха. При этом брожении, кроме уксусной кислоты, выделяются еще углекислый газ и вода:



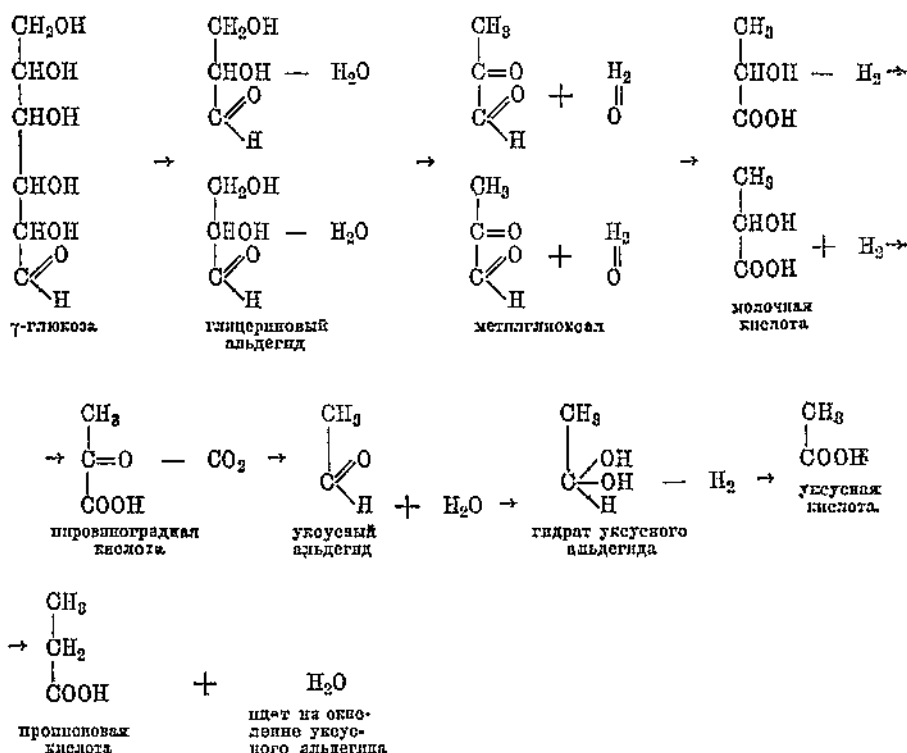


который, таким образом, через воду окисляет уксусный альдегид.

г) Пропионовокислое брожение протекает по уравнению:



Из этого уравнения видно, что на две молекулы пропионовой кислоты образуется одна молекула уксусной. Пропионовокислое брожение протекает в анаэробных условиях и обыкновенно имеет место при созревании твердых сыров. Химизм процессов при образовании пропионовой кислоты также не изучен и может быть схематически представлен в следующем виде:



Остающийся от дегидрирования гидрата уксусного альдегида водород идет на восстановление молекулы молочной кислоты из второй молекулы  $\gamma$ -глюкозы. В конечном итоге имеем:

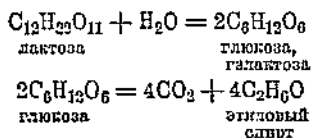
три молекулы  $\gamma$ -глюкозы дают шесть молекул молочной кислоты, из которых четыре восстанавливаются до пропионовой кислоты, а две окисляются до уксусной. При этом выделяются две молекулы  $\text{CO}_2$  и две  $\text{H}_2\text{O}$ . В этой схеме разложения глюкозы имеется пример реакции Кавиццо (Cavizzzo) — одновременного окисления и восстановления двух молекул одного и того же вещества. Такая реакция типична для окислительно-восстановительных ферментов (оксидоредуктазы).

д) Спиртовое брожение вызывается дрожжами, причём лактозу сбраживают специальные молочные дрожжи, способные разложить молочный сахар сначала до моносахаридов, а затем до спирта и углекислоты. Спиртовое брожение может идти в аэробных условиях, хотя кислород воздуха не участвует в разложении сахара и образовании спирта.

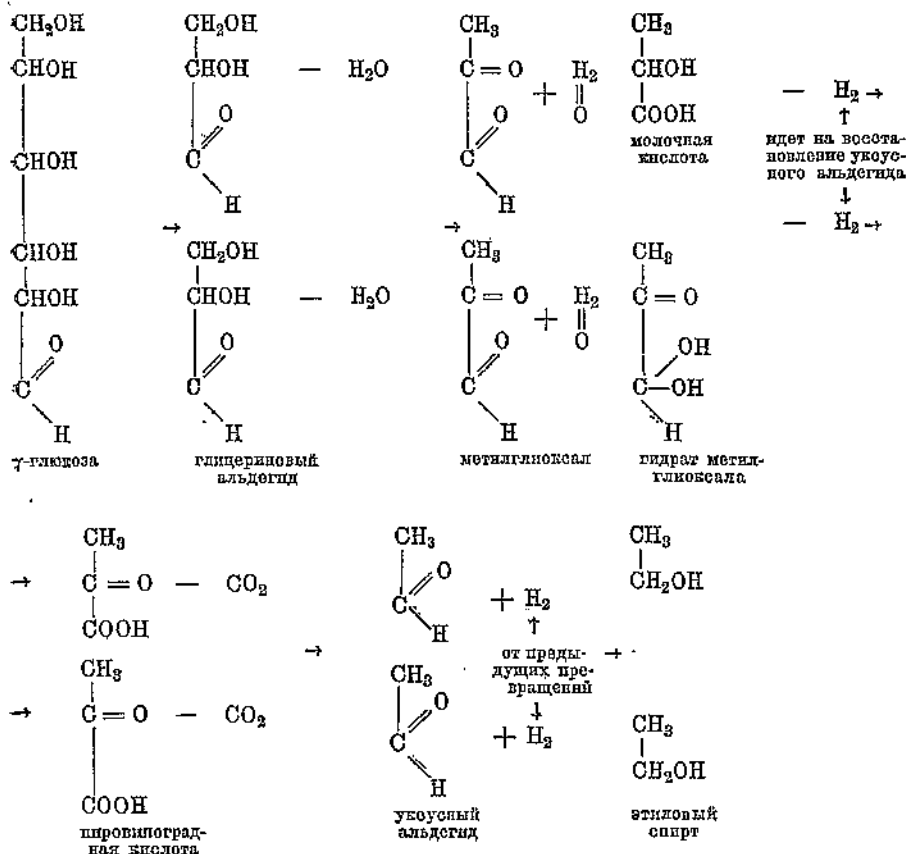
Химизм спиртового брожения изучен лучше всего благодаря многолетним работам Нейберга (Neuberg) [85] и его сотрудников. При спиртовом брожении разложение глюкозы идет до образования метилглюксала, как и в предыдущих превращениях, но дальнейшие этапы процесса идут в двух направлениях: часть метилглюксала превращается, как обычно, в молочную кислоту; часть же, значительно большая, непосредственно превращается в пировиноградную кислоту путем отщепления водорода от гидрата метилглюксала. Отщепленный водород идет на восстановление уксусного альдегида до этилового спирта. Образовавшееся небольшое количество молочной кислоты также превращается в пировиноградную кислоту и в дальнейшем в этиловый спирт. Выше, когда шла речь о молочнокислом брожении, указывалось, что образование молочной кислоты идет с выделением энергии. Превращение части глюкозы в молочную кислоту, повидимому, предоставляет дрожжам источник энергии для дальнейшей жизнедеятельности. Это предположение оправдывается тем, что образование спирта из глюкозы происходит с выделением меньшего количества энергии, нежели образование молочной кислоты, как это видно из следующих данных.

1 г глюкозы дает 3 742 кал; образовавшиеся из 1 г глюкозы 0,51 г этилового спирта дают 3 664 кал, т. е. только на 78 кал меньше. Превращение же глюкозы в молочную кислоту дает 329 кал. Из этого видно, что реакции дальнейшего превращения пировиноградной кислоты в этиловый спирт требуют затраты некоторого количества энергии, источником которой как раз является образование некоторого количества молочной кислоты.

Спиртовое брожение теоретически идет по следующему уравнению:



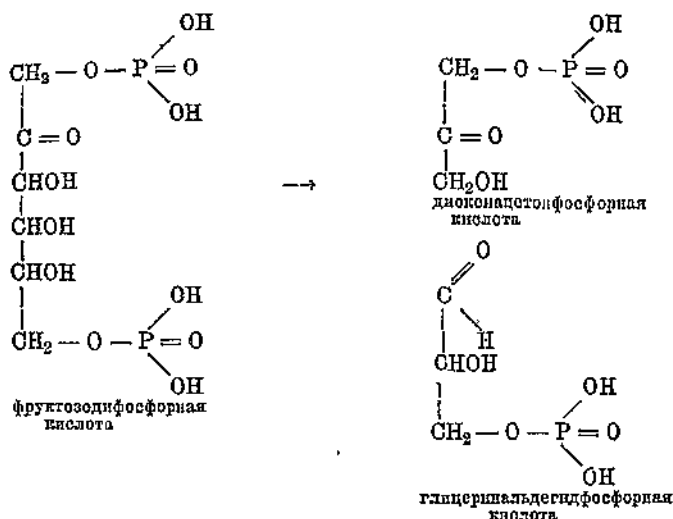
Схему химических превращений можно представить в такой последовательности:



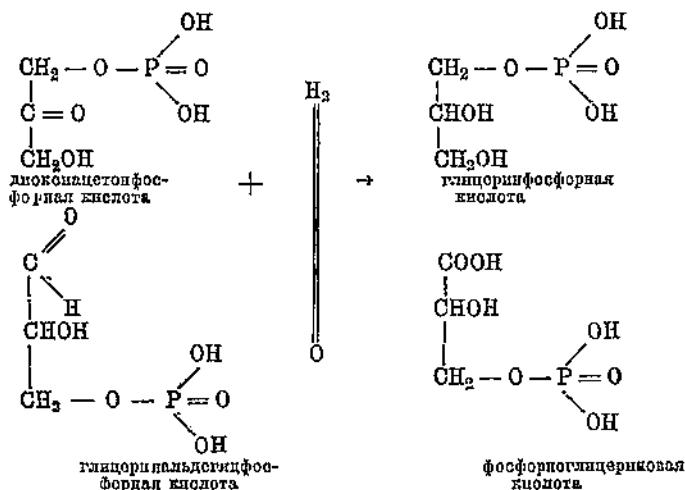
В схеме указано, что одна молекула метилглиоксала превращается в молочную кислоту, другая через его гидрат — в пировиноградную. Такое отношение принято только для удобства схемы, фактически же молочной кислоты образуется значительно меньше, нежели пировиноградной.

Приведенные выше схемы разложения глюкозы не объясняют всех деталей механизма и химизма процесса разложения, и во многих случаях они экспериментально еще не доказаны. Поэтому имеются постоянные попытки создать новые схемы, более совершенные и объединяющие больше фактов. Одной из таких схем является теория разложения углеводов Эмбдена. По этой теории распаду подвергается не γ-глюкоза, а ее дифосфорнокислый эфир; кроме того по схеме Эмбдена центральное место среди промежуточных продуктов занимает не метилглиоксаль, а пировиноградная кислота. В основном разложение гексозы

идет через следующие стадии<sup>1</sup>. Образование гексозодифосфорной кислоты и распад ее на две молекулы триовофосфорных кислот:



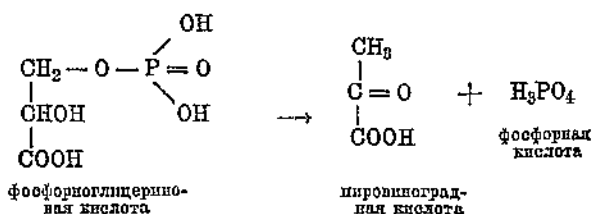
За счет водорода и кислорода воды двоксиацетонфосфорная кислота восстанавливается до глицеринфосфорной кислоты, а глицеринальдегидфосфорная кислота окисляется до фосфорноглицериновой кислоты:



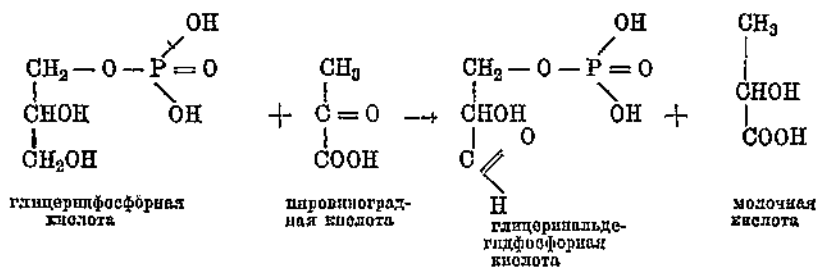
<sup>1</sup> Ниже приводится упрощенная и сокращенная схема.



От фосфорноглицериновой кислоты отщепляется фосфорная кислота с образованием пировиноградной кислоты:



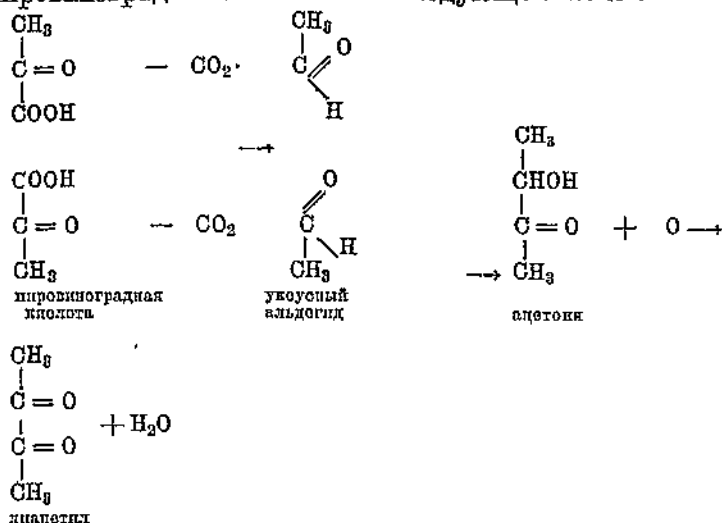
Образующаяся пировиноградная кислота может потом подвергаться дальнейшему превращению. Образование, например, молочной кислоты идет путем восстановления пировиноградной кислоты при одновременном окислении глицеринфосфорной кислоты:



Глицеринальдегидфосфорная кислота участвует потом дальше в превращениях, как указано в начале схемы.

Особый интерес представляет образование в сливках, закваске и масле ароматических веществ, придающих маслу свойственный ему аромат. Несомненно, в образовании аромата масла принимает участие ряд летучих веществ различного характера. Овчинников считает, что аромат в заквасках обуславливается летучими кислотами — уксусной и пропионовой, а также эфирами и диацетилом. Большинство авторов основную роль в образовании аромата приписывает ацетону и образуемому из него диацетилю. Диацетил образуется в результате жизнедеятельности микроорганизмов и, по данным некоторых авторов, при обрабатывании лактозы. Гибшман выделила специальные культуры, которые способны образовать значительные количества ацетона, а последний, по данным Виртанена (Virtanen) [250], окисляясь кислородом воздуха, дает диацетил.

Образование ацетона из лактозы проходит, вероятно, через стадию пировиноградной кислоты по следующей схеме:



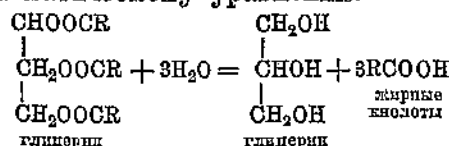
По исследованиям той же Гиббман, прибавка к закваске уксусного альдегида или пировиноградной кислоты значительно усиливает образование микробами ацетона. Ацетон и диацетил может также образоваться из лимонной кислоты при разложении ее микробами типа *str. citrovorus*. Прибавкой к сливкам или закваске лимонной кислоты или ее натриевой соли можно усилить аромат масла. Химизм и механизм разложения микробами лимонной кислоты с образованием ацетона еще совершенно не изучен.

## 2. РАЗЛОЖЕНИЕ ЖИРОВЫХ ВЕЩЕСТВ

Жировые вещества молока являются еще более лабильными, нежели молочный сахар. В то время как последний разлагается только в присутствии микроорганизмов и среды, которая обеспечивает бы их развитие, жир молока может разлагаться как под влиянием жизнедеятельности микробов, так и без них. В последнем случае разложение идет под влиянием факторов, действующих каталитически на реакции разложения. Хотя последние не могут быть причислены к биохимическим процессам, но ввиду единства их химизма и конечных продуктов их целесообразно разобрать вместе.

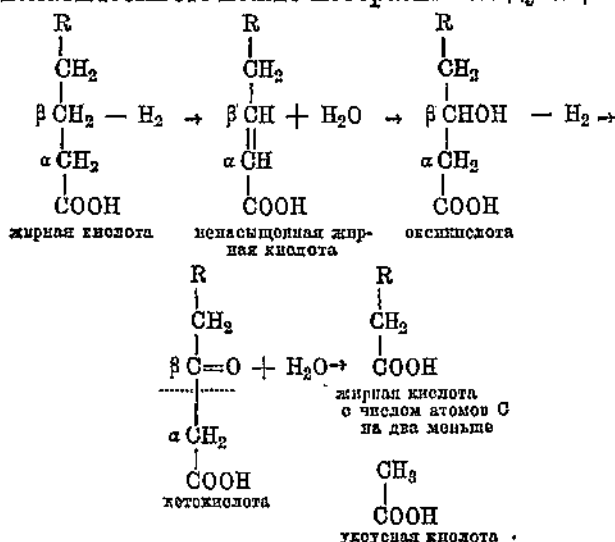
Внутриклеточное разложение жиров изучено довольно хорошо, и в этом немаловажную роль сыграли работы Кюппа (Кюпп) [132], принципы которых будут изложены ниже. Молочный жир имеет некоторые особенности, которые заключаются в том, что в его состав входят насыщенные и ненасыщенные кислоты только с четным числом атомов углерода. Эти обстоятельства имеют некоторое значение при разложении молочного жира. Раньше чем

излагать направление и пути распада молочного жира, необходимо познакомиться с химизмом внутриклеточного обмена жиров. Первой стадией разложения жиров клетками является его расщепление на глицерин и жирные кислоты, которые уже потом подвергаются дальнейшему разложению. Омыление жиров, т. е. разложение их на составные части, осуществляется липолитическим ферментом — липазой с присоединением молекул воды по следующему схематическому уравнению:



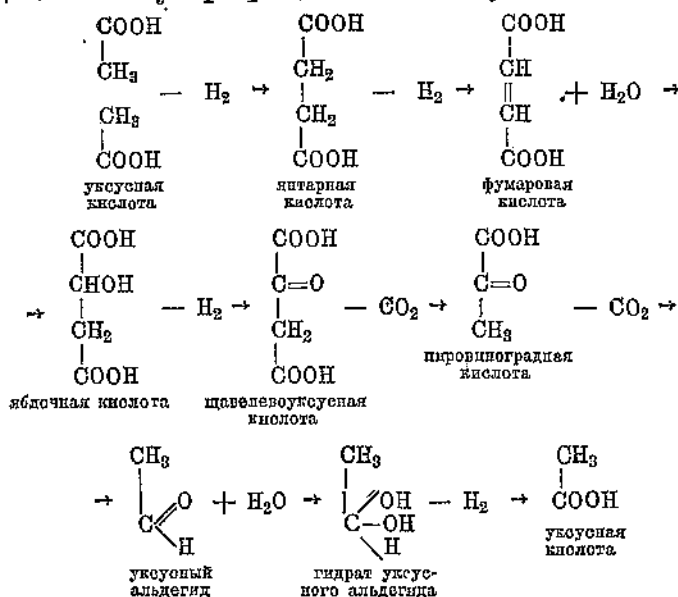
Образующийся глицерин может путем отщепления двух атомов водорода превращаться в глицериновый альдегид, который в свою очередь может дальше разлагаться по одному из выше разобранных направлений.

Разложение жирных кислот идет путем окисления при  $\beta$ -атоме углерода, как это удалось доказать Кноппу. Это окисление идет за счет кислорода воды по той же вышеуказанной схеме, т. е. путем отнятия водорода и присоединения воды (Wieland) [132]. При этом окислении углеродная цепь жирной кислоты уменьшается на два атома углерода, образуя жирные кислоты того же гомологического ряда, но с числом атомов углерода на два меньше. Атомы углерода отщепляются в виде уксусной кислоты. Схематически это можно изобразить следующим образом



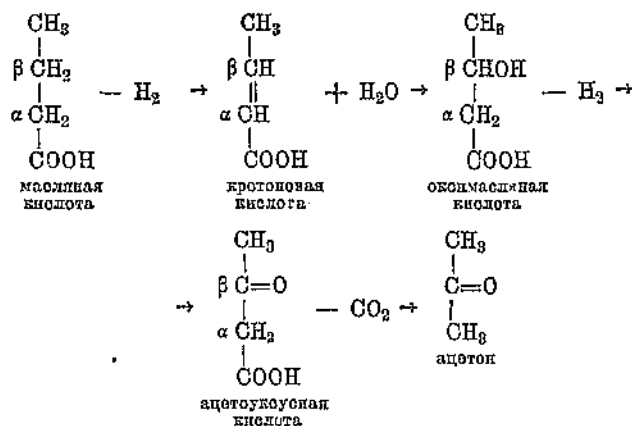
При таком разложении жирных кислот, т. е. при постепенном уменьшении числа атомов углерода на два, все жирные

кислоты с четным числом атомов углерода должны пройти через масляную кислоту. Образующаяся уксусная кислота подвергается еще дальнейшему превращению по следующей схеме:

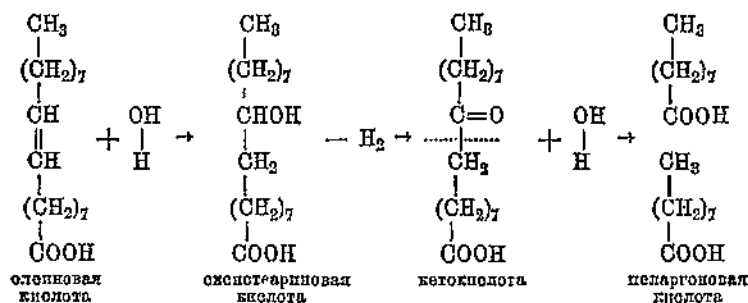
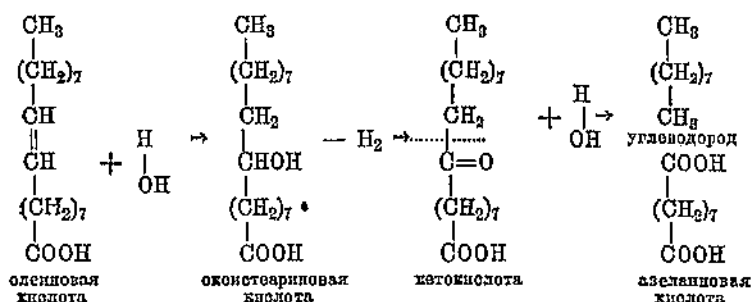


Выделяющийся водород окисляется кислородом воздуха в воду. В конечном итоге всех этих превращений образовалась уксусная кислота, т. е. как раз то вещество, с которого начался весь процесс. Но из двух молекул уксусной кислоты осталась только одна, вторая окислилась до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ .

Масляная кислота, через стадию которой должны пройти все жирные кислоты молочного жира, может также служить источником образования ацетона по следующей схеме:

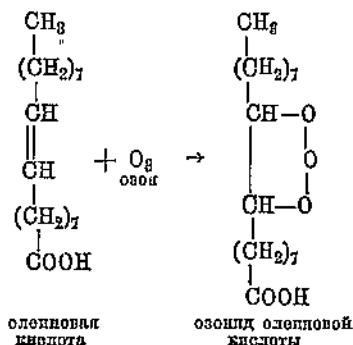
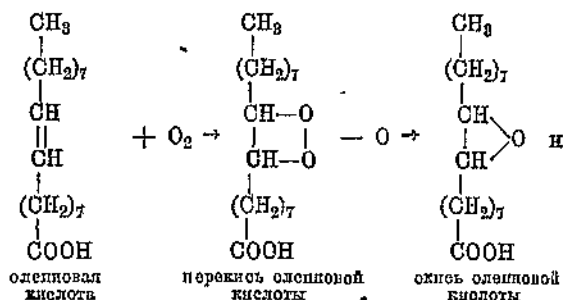


Ненасыщенные жирные кислоты окисляются таким же путем, причем процесс окисления начинается присоединением воды по месту двойной связи и образованием оксикислоты. Дальнейшее окисление ненасыщенных кислот продолжается по вышеуказанной схеме, если двойная связь находится между  $\alpha$ - и  $\beta$ -атомами углерода. Иначе обстоит дело с олеиновой кислотой, двойная связь которой находится как раз по середине углеродной цепи. Окисление ее как биологическим путем, так и другими катализаторами приводит к образованию целого ряда промежуточных и конечных продуктов. Некоторые возможные пути окисления олеиновой кислоты приводятся ниже.

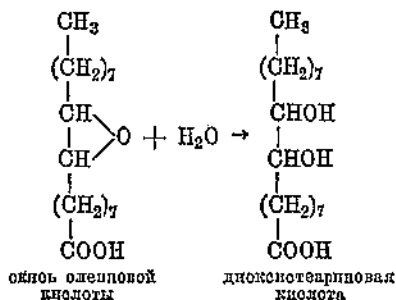


Олеиновая кислота может окисляться непосредственно кислородом воздуха, причём этот процесс ускоряется лучистой энергией, следами тяжёлых металлов и т. д. При этом окислении может получиться тоже целый ряд различных продуктов, химизм образо-

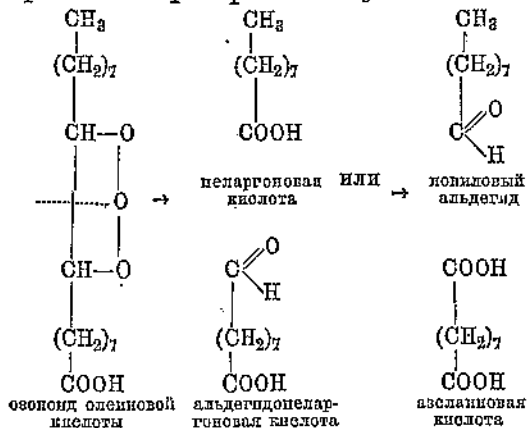
вания которых изучался Чирхом и Варбенем (Tschirch, Varben) [133]. Непосредственное присоединение молекулы кислорода в олеиновой кислоте приводит к образованию перекиси, которая, разлагаясь, дает окись олеиновой кислоты и атомный кислород. Последний, будучи весьма активным, может легко окислить или вторую молекулу олеиновой кислоты до окиси или же воду до перекиси водорода и молекулярный кислород воздуха до озона. Перекись водорода в свою очередь может окислить олеиновую кислоту, а озон — дать с ней непосредственно озонид:



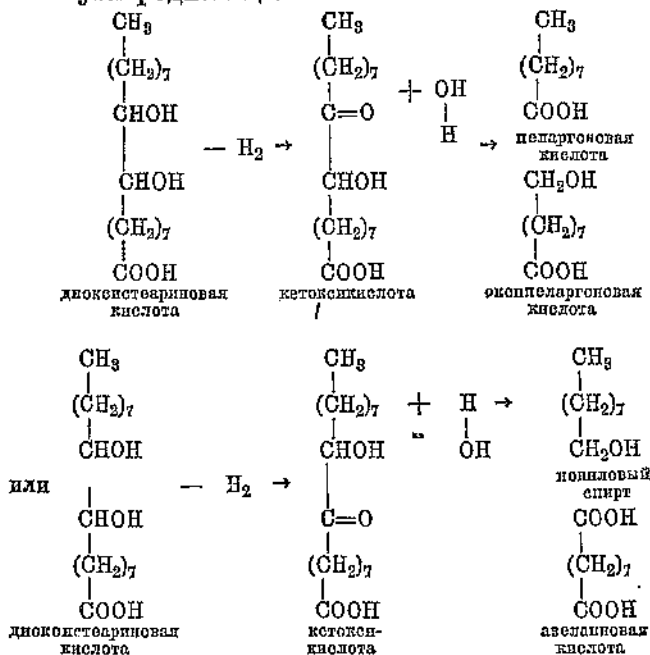
Окись олеиновой кислоты может непосредственно присоединять воду, образуя диоксистеариновую кислоту:



а озонид путем внутренней дисмутации атомов и разрывом углеродной цепи может привести к целому ряду веществ, обыкновенно с неприятным прогорклым вкусом и запахом:

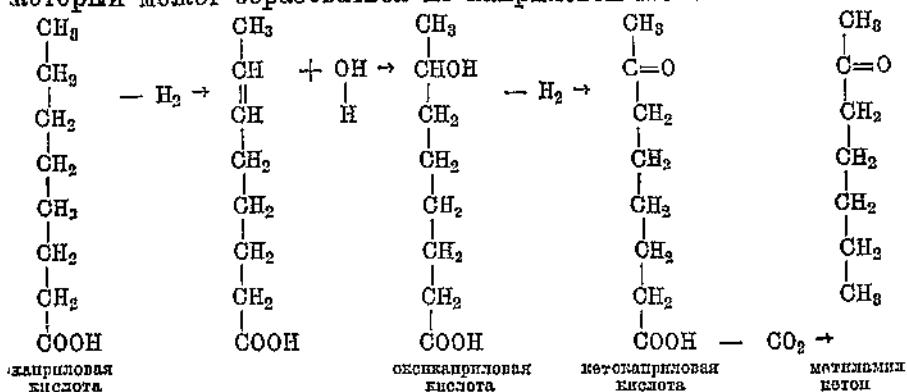


Диоксистеариновая кислота также может дальше разлагаться с разрывом углеродной цепи:

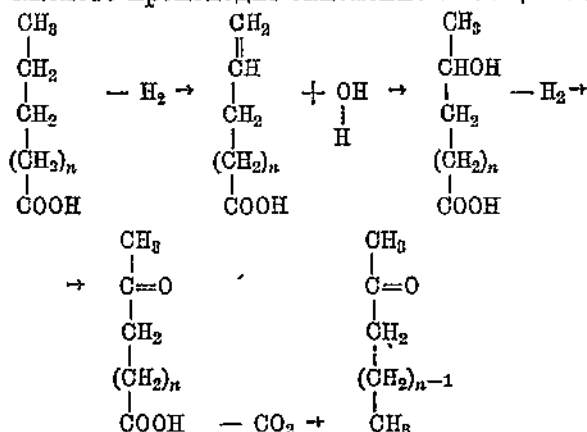


Все эти вещества могут помимо того вступать еще в соединения между собой, образуя например эфиры. Иных в своей коллекции прогорклых жиров имеет образцы с ясно выраженным запахом масляноэтилового или масляноамлилового эфиров, а

Амтору (Amthor) [134] даже удалось изолировать масляноэтиловый эфир. При разложении жиров микроорганизмами всегда образуются также альдегиды и кетоны; так, например, Штеркле (Stärkle) [135] обнаружил в испорченном молочном жире метиламилкетон, который может образоваться из каприловой кислоты:



По исследованиям Даккина процесс прогоркания масла связан с образованием метилкетонов, образующихся не из олеиновой кислоты, а из любой насыщенной жирной кислоты. Образование метилкетонов можно схематически представить таким образом, что в жирной кислоте происходит окисление и отщепление  $\text{CO}_2$ :



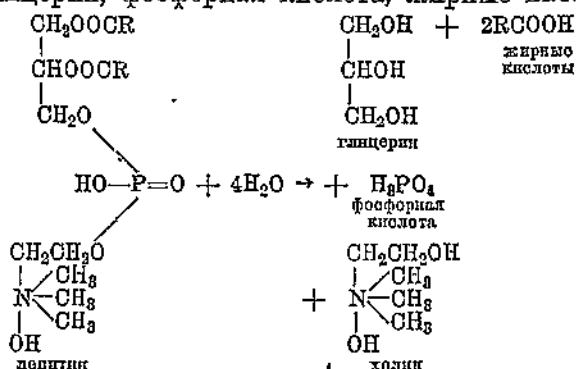
При этих реакциях из жирных кислот получают кетоны с различным числом атомов углерода. Из каприловой кислоты образуется метиламилкетон, из каприновой — метилгептилкетон и т. д.

В различных видах разложения молочного жира, вызываемого жизнедеятельностью микроорганизмов и другими факторами, образуются многие промежуточные и конечные продукты, изолировать которые, а тем более проследить химизм их образования — далеко непростая задача. Нам до сих пор малоизвестно,

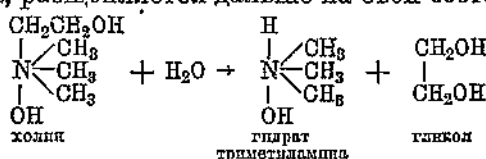


какие вещества образуются теми или другими видами микроорганизмов при разложении жира.

Липоиды, в частности лецитин, тоже подвергаются разложению как ферментами микроорганизмов, так и другими катализаторами. Среди последних особое место занимает железо, которое каталитически ускоряет отщепление холина от лецитина и образование из него триметиламина. Разложение лецитина идет сначала обычным путем омыления сложных эфиров, причем образуются глицерин, фосфорная кислота, жирные кислоты и холин:



Холин, являясь в свою очередь производным гидрата триметиламина и гликоля, расщепляется дальше на свои составные части:



Образующийся при этом триметиламин обладает неприятным селедочным запахом.

### 3. РАЗЛОЖЕНИЕ БЕЛКОВЫХ ВЕЩЕСТВ

Белки молока разлагаются под влиянием ферментов, вырабатываемых микроорганизмами или внесенных в молоко при некоторых технологических процессах (сыроварение). Разложение белков может идти до различной стадии и в различном направлении в зависимости от вида бактерий и качества внесенных ферментов. Что касается микроорганизмов, то молочнокислые палочки и кокки мало затрагивают белки, но плесени и протеолитические микробы энергично их разлагают. Ферменты, выделяемые желудочнокишечным трактом, разлагают белки в следующей последовательности:

- 1) ферменты желудочного сока — *пепсин* и *химозин* — расщепляют белки до высокомолекулярных пептонов и альбумоз, но не могут разлагать последних до дипептидов и аминокислот;
- 2) фермент поджелудочного сока — *трипсин* — может расщеплять пептоны и альбумозы до дипептидов, но не до аминокислот;

кислот, а в присутствии активатора *энтерокиназы* может действовать также на белки;

3) *эрепсин*, выделяемый стенками тонких кишок, может разлагать только дипептиды до аминокислот, но не действует на белки и пептоны;

4) аминокислоты дальше могут разлагаться только ферментами внутриклеточного обмена, т. е. десмолазами. Наглядное представление о последовательности действия ферментов дает табл. 70:

Таблица 70

|                         | Пепсин,<br>химозин | Трипсин<br>с энтеро-<br>киназой | Трипсин | Эрепсин | Десмо-<br>лазы |
|-------------------------|--------------------|---------------------------------|---------|---------|----------------|
| Белки . . . . .         | +                  | +                               | —       | —       | —              |
| Пептоны и альбумозы . . | —                  | +                               | +       | —       | —              |
| Дипептиды . . . . .     | —                  | —                               | —       | +       | —              |
| Аминокислоты . . . . .  | —                  | —                               | —       | —       | +              |

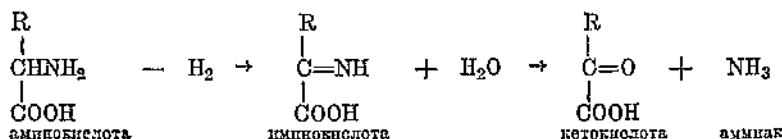
Указываемые здесь пептоны и альбумозы являются промежуточными продуктами разложения белков и отличаются друг от друга высаливанием сернокислым аммонием при различной концентрации его. И альбумозы и пептоны растворимы в воде; если к их раствору прибавить сернокислого аммония до полунасыщения, то получится осадок первичных альбумоз; при полном насыщении раствора сернокислым аммонием получается осадок вторичных альбумоз; пептоны совсем не высаливаются, и их можно только осадить некоторыми реактивами, как-то: аммиачным раствором уксуснокислого свинца, хлорной ртутью, таннином, пикриновой кислотой, фосфорновольфрамовой кислотой и др. Пептоны отличаются от альбумоз не величиной своей молекулы, как это обычно думают, а ее составом. Альбумозы, как высаливающиеся соединения, должны бы иметь величину молекулы больше, чем невысаливающиеся пептоны. На самом деле имеются высаливающиеся альбумозы, молекула которых состоит всего из трех-четырех аминокислот, и, наоборот, имеются невысаливающиеся пептоны, молекула которых имеет большой молекулярный вес. Поэтому целесообразно и альбумозы и пептоны объединить одним названием пептоны, как это предложил Абдергальден.

Степень разложения белков ферментами группы гидролаз зависит от качества и количества фермента, продолжительности его действия, температуры, реакции среды и т. п. Можно говорить об обширности распада и его глубине. В первом случае большое число молекул белка распадается, но неглубоко, т. е. только до первичных продуктов распада белков. Во втором случае большее или меньшее число молекул белка распадается до аминокислот

и дальше. О степени распада белков можно судить по нарастанию количества растворимого азота, если белок не растворялся в воде; чем больше растворимого азота, тем больше разложилось белка. О глубине разложения можно судить по количеству азота аминокислот и о степени разложения последних — по количеству аммиачного азота.

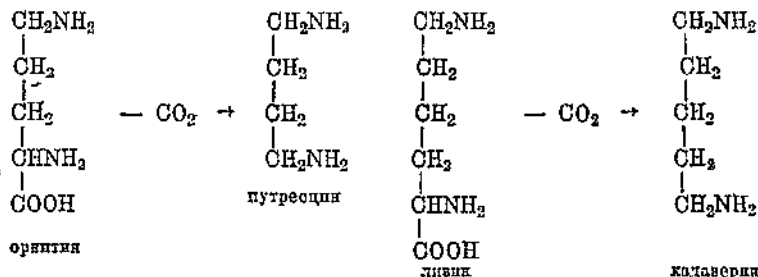
Белки под влиянием ферментов, принадлежащих к группе гидролаз, разлагаются, как обыкновенно, с присоединением молекул воды. При этом разрываются или полипептидные связи или разъединяются дикетопиперазиновые кольца с освобождением карбоксильных и аминных групп. В зависимости от перечисленных выше факторов это разложение может идти в различной степени вплоть до аминокислот.

Аминокислоты под воздействием ферментов группы десмолаз тоже могут разлагаться, и первой стадией разложения аминокислот является их дезаминирование, т. е. отщепление  $\text{—NH}_2$  группы в виде аммиака. Дезаминирование осуществляется ферментом дезаминазой, причем образуется кетокислота. По исследованиям Кноппа химизм дезаминирования и образования кетокислоты сопровождается, как и вышеописанные процессы окисления жирных кислот, отнятием водорода и присоединением воды; промежуточным продуктом является иминокислота:

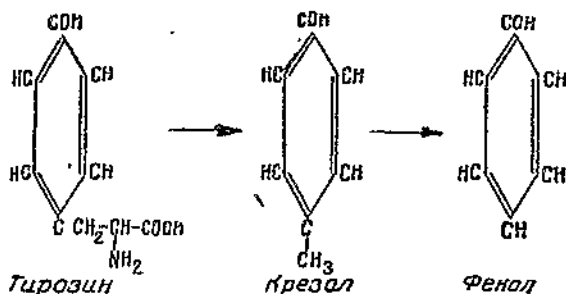


Образующаяся кетокислота может подвергаться дальнейшему окислению указанным выше для жирных кислот способом. Ароматические аминокислоты разлагаются таким же образом.

Под влиянием гнилостных бактерий разложение аминокислот может идти другим путем, а именно происходит отщепление  $\text{CO}_2$  и превращение аминокислот в амины, очень вредные для здоровья. Так например, из орнитина может образоваться путресцин, а из лизина кадаверин, оба очень сильные яды (трупные яды — п т о м а н ы):

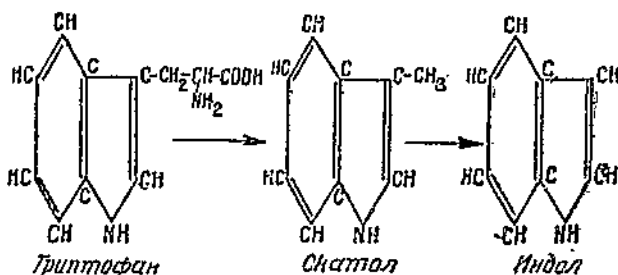


Микроорганизмы способны образовать ароматические спирты, фенол и крезол из циклической аминокислоты тирозина:

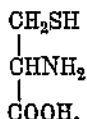


Образование фенола и крезола происходит путем отщепления от тирозина, после предварительного дезаминирования или всей боковой цепи или только части ее.

Таким же образом происходит образование скатола и индола из триптофана:



При бактериальном разложении белков образуется также сероводород, источником которого является содержащая серу аминокислота — цистеин:



из которой может образоваться метилмеркаптан  $\text{CH}_3\text{SH}$ . Механизм его образования пока мало изучен.

Биохимическое разложение составных частей молока приводит к образованию ряда промежуточных, побочных и конечных соединений, которые в свою очередь могут вступать во взаимодействие между собой, образуя еще новые вещества. При технологических процессах переработки молока, например при получении кисломолочных продуктов, созревании сыров и т. п., как раз

имеют место такие биохимические изменения составных частей приготовляемого продукта. Даже при получении, а тем более хранении и переработке молока и вообще при приготовлении и хранении молочных продуктов постоянно происходят изменения, которые иногда резко меняют свойства этих продуктов. Состав, свойства, качество молока, присущие ему в данный момент, могут и будут отличаться от тех же свойств предшествующих или последующих моментов. Эту лабильность молока и почти всех получаемых из него продуктов необходимо всегда учитывать при изучении как молока, так и технологических процессов при его переработке.

## ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА МОЛОКО

Только что выдоенное молоко имеет температуру тела животного, т. е. около  $37^{\circ}$ , и с течением времени принимает температуру окружающего его пространства. Если последняя температура не очень отличается от первоначальной температуры молока, то вызываемые ею изменения физических свойств сравнительно незначительны. Здесь, конечно, идет речь о влиянии температуры как таковой, но не о биохимических и биологических процессах, ускоряемых или замедляемых повышением или понижением температуры (развитие микроорганизмов). Понижение температуры молока, но не ниже его точки замерзания, изменяет только некоторые его физические свойства. Выше уже упоминалось об увеличении уд. веса молока в связи с переходом жировых шариков из жидкого в твердое состояние, что связано с уменьшением их объема. Это увеличение уд. веса наблюдается через 3—4 часа стояния молока в холодном помещении (чем ниже температура, тем быстрее) и колеблется от 0,0003 до 0,0015, в среднем 0,0006. Это повышение уд. веса нельзя смешивать с обычным повышением его при определении при низких температурах.

Охлаждение молока сказывается также на его вязкости, которая довольно сильно повышается. Значительные изменения претерпевает молоко при его охлаждении до температуры ниже его точки замерзания. Изменения молока при его замораживании могут иметь два направления, а именно: изменения как коллоидального раствора, т. е. свойств молока в целом, и изменения, касающиеся различного распределения составных частей молока в замерзшей массе. Изменения молока как коллоидальной системы могут быть обратимыми или необратимыми. Эти изменения связаны с изменением концентрации коллоида и стабилизирующего его электролита. Замораживание любого раствора приводит сначала к переходу в твердое состояние части растворителя, причем в остальной части растворителя концентрация растворенного вещества увеличивается. Поскольку дело идет о растворах не коллоидального характера, увеличение концентрации влечет за

собой понижение точки замерзания (см. осмотическое давление), и остальная часть раствора замерзает уже при более низкой температуре. При дальнейшем охлаждении замерзает еще часть растворителя, и, наконец, в твердое состояние переходит весь раствор при эвтектической точке.

Иначе дело обстоит с коллоидальными растворами. При их замораживании также сначала замерзает часть растворителя, и в остальной части увеличивается концентрация как коллоида, так и стабилизирующего электролита. На понижении точки замерзания остальной части раствора это увеличение концентрации сказывается очень слабо, так как коллоид влияет на точку замерзания весьма незначительно, а концентрация стабилизирующего электролита вообще невысока и потому не может резко понизить точку замерзания золя. Повышение концентрации коллоидального раствора приводит при известных условиях к его коагуляции. Коагуляция золя при увеличении его концентрации обуславливается двумя факторами: 1) в единице объема золя находится после его концентрирования больше коллоидальных частиц, и вероятность сближения и столкновения значительно возрастает. Часть таких «удачных» столкновений может привести к образованию агрегатов молекул и к частичной или полной коагуляции; 2) находящийся в растворе электролит частично адсорбируется коллоидом и частично находится в виде молекул и ионов. Адсорбированная часть обладает как раз стабилизирующими коллоиды свойствами. При достаточном наличии в золе электролита и при увеличении его концентрации замораживанием таковая может достигнуть предела, при котором электролит начинает разряжать коллоидальные частицы, вызывая их коагуляцию. Конечно, возможен случай, когда действуют одновременно оба фактора.

Молоко является как раз таким сложным раствором, в котором находятся и коллоидальные частицы и стабилизирующие его вещества. К последним нужно отнести не только электролиты (неорганические и органические соли), но и молочный сахар. При замораживании молока в отдельных его участках получается увеличение концентрации всех его составных частей, как стабилизирующих коллоиды, так и стимулирующих коагуляцию. Исследование отдельных слоев замерзшего молока показывает, что увеличение концентрации коллоидов, в частности казеиногена, не настолько велико, чтобы вызвать его полную коагуляцию. Этому вероятно также препятствует одновременное увеличение концентрации стабилизирующих казеиноген веществ. Поэтому, если молоко оттаивать вскоре после его замораживания, то оно не обнаруживает видимого изменения в коллоидальной своей части. И тем не менее какие-то изменения в молоке имеют место, так как такое замороженное и оттаянное молоко легче свертывается от сычужного фермента и кислот. При длительном сохранении молока в замороженном состоянии (2—3 дня) после его оттаивания

получается небольшой осадок свернувшихся белков, количество которых зависит от продолжительности хранения молока в замороженном состоянии и температуры замораживания. Если осадка немного, то он при нагревании молока вновь переходит в состояние зомя. При продолжительном хранении замороженного молока может наступить полное его свертывание, обнаруживаемое после отстаивания. Пасколько сильно влияет на коллоидальное состояние белков молока его замерзание, видно еще из того, что женское молоко, которое не обладает способностью свертываться от сычужного фермента, приобретает таковую после трехдневного его хранения в замороженном виде.

Все эти явления указывают, что при замерзании молока в его белковой части происходят изменения физико-химического характера, приводящие его к частичной или полной коагуляции. Коагуляция эта вызывается увеличением вероятности «удачных» столкновений коллоидальных частиц, приводящих к созданию более крупных агрегатов, но не сдавливанием частиц пластинками льда, как это объясняет Иппов [6]. Число «удачных» столкновений вообще невелико, и поэтому для образования осадка необходимо время, тогда как сдавливание происходило бы сразу же после замерзания и не зависело бы от времени.

Изменения в физических свойствах молока при его замерзании касаются почти исключительно его коллоидального состояния. Эти изменения при известных условиях могут быть обратимыми. Сильное охлаждение вызывает также изменения в физическом состоянии жира в жировых шариках. Об этих изменениях будет речь дальше.

Практическое значение имеет изменение состава замерзшего молока в различных его участках. Эти изменения зависят от скорости замерзания молока и от нахождения его в покое или движении в момент замерзания. При замерзании молока в первую очередь переходит в твердое состояние вода, как это уже указывалось выше, что приводит к изменению в концентрации составных частей молока. Если молоко замерзает медленно и в то же время находится в покое, то создаются условия для более глубокого расслаивания его и для более полного отстаивания жира на его поверхности. Быстрое замораживание и одновременное движение молока создадут совершенно другие условия, и разница в концентрации веществ в различных участках замерзшего молока будет менее резко выражена. К сожалению до сих пор нет специальных исследований влияния этих факторов, т. е. скорости замерзания и движения молока на его расслаивание. Имеются только наблюдения над замерзанием молока при спокойном его стоянии и медленном охлаждении без указания скорости и над замерзанием быстро движущегося молока при приготовлении мороженого. В последнем случае получается смесь мелких кристаллов воды с остальными составными частями молока, макроскопически довольно однородная.

Изучением распределения веществ в замороженном молоке занимались многие исследователи, но полученные ими данные не могут быть сравнимы между собой именно из-за различной скорости замораживания молока. Во всех наблюдаемых случаях характер изменений одинаковый, разница только количественная. Характер этих изменений может быть кратко изложен в следующих положениях.

1. Молоко при замораживании охлаждается снаружи внутрь, и в связи с этим наружные слои замороженного куска наиболее бедны составными частями молока, внутренние — наиболее богаты. Исключение составляет жир, который, успевая при медленном охлаждении и спокойном стоянии молока подняться вверх, концентрируется в верхнем слое.

2. Все составные части молока за исключением жира увеличивают свою концентрацию снаружи внутрь приблизительно в одинаковой степени, пропорционально их начальной концентрации, так что увеличивается только их количественное содержание, но соотношения составных частей друг к другу остаются сравнительно незначительно.

3. Параллельно с изменением химического состава отдельных слоев изменяются также физические свойства этих слоев молока, как-то: уд. вес, вязкость, кислотность, электропроводность и т. п. Активная концентрация ионов водорода во всех частях замороженного куска молока остается почти одинаковой, что объясняется большой буферной емкостью молока.

4. В гомогенизированном молоке жир распределяется почти так же, как и остальные составные части молока.

Эти выводы сделаны на основании ряда наблюдений различных авторов. Здесь приводятся данные последней работы по этому вопросу Цвитля (Cvitič) [136]. Цвитль исследовал состав молока и его свойства в четырех слоях замороженного куска молока, а именно: наружные — боковой, верхний и нижний, а также посредине всего замороженный — средний. Результаты его многочисленных исследований сведены в табл. 71 и 72.

Химический состав молока (в %)

Таблица 71

|                                          | Жир   | Казеин | Альбумин | Глобулин | Сахар | Cl    | Сухой остаток | Обезжир. сухой остаток | Кислот. градус | Средняя |
|------------------------------------------|-------|--------|----------|----------|-------|-------|---------------|------------------------|----------------|---------|
| Свежее молоко                            | 3,23  | 2,97   | 0,46     | 0,16     | 5,80  | 0,064 | 12,81         | 9,58                   | 7,9            |         |
| Молоко после замораживания (смет.) . . . | 3,22  | 2,97   | 0,46     | 0,16     | 5,73  | 0,066 | 12,88         | 9,66                   | 8,0            |         |
| Нижний слой . . .                        | 1,24  | 3,70   | 0,59     | 0,13     | 6,88  | 0,078 | 13,06         | 11,82                  | 10,0           |         |
| Боковой " . . .                          | 0,54  | 2,22   | 0,34     | 0,11     | 3,32  | 0,040 | 6,49          | 5,95                   | 4,3            |         |
| Средний " . . .                          | 0,99  | 5,80   | 0,90     | 0,21     | 10,86 | 1,137 | 18,91         | 17,92                  | 11,5           |         |
| Верхний " . . .                          | 10,52 | 2,02   | 0,32     | 0,12     | 4,81  | 0,044 | 18,50         | 7,98                   | 6,9            |         |



## Физические свойства молока

|                                                | Уд. вес | Вязкость | Электро-<br>проводн.<br>$K_{18} \cdot 10^{-4}$ | Рефракц. | pH   |
|------------------------------------------------|---------|----------|------------------------------------------------|----------|------|
| Свежее молоко . . . . .                        | 1,0347  | 1,78     | 42,39                                          | 30,9     | 6,56 |
| Молоко после заморажи-<br>вания и оттаивания . | 1,0350  | 1,79     | 42,70                                          | 30,5     | 6,56 |
| Нижний слой . . . . .                          | 1,0449  | 1,84     | 46,65                                          | 46,5     | 6,46 |
| Боковой „ . . . . .                            | 1,0713  | 1,35     | 28,62                                          | 29,5     | 6,68 |
| Средний „ . . . . .                            | 1,0684  | 2,60     | 58,98                                          | 59,4     | 6,44 |
| Верхний „ . . . . .                            | 1,0229  | 2,43     | 36,15                                          | 36,1     | 6,61 |

Как видно из этих данных, молоко в отдельных слоях меняет свой состав согласно вышеприведенным положениям. Кроме того цифры показывают, что оттаявшее после замораживания молоко не изменяет своих физических свойств.

Высокая температура вызывает более глубокие изменения составных частей молока, и эти изменения зависят как от степени нагревания молока, как и от его продолжительности. Чем выше температура, до которой нагрето молоко, и чем дольше она действует, тем глубже вызываемые ею изменения. Никакая сравнительно температура при продолжительном действии может вызывать такие же изменения, как высокая при непродолжительном влиянии. В последнем случае изменяются не все составные части молока. При различных технологических процессах молоко подвергается влиянию нагревания в широких температурных пределах — от 40 до 120°. Практическое значение имеет температура от 50° и выше, хотя при варке сыров на качество сгустка сказывается уже температура в 30°. Изменения, вызываемые нагреванием, касаются физического состояния коллоидов молока и химических свойств его составных частей. Изменение химических свойств в свою очередь может вызывать перемены в физическом состоянии. Нагревание молока сопровождается удалением из него растворенных газов и между ними углекислоты; улетучивание последней сказывается понижением кислотности молока. Дальнейшее нагревание вызывает вновь повышение кислотности, связанное уже с химическим разложением молочного сахара. Разложение лактозы в присутствии составных частей молока начинается при 70—80°, и оно пропорционально как продолжительности, так и степени нагревания. Распад лактозы идет в направлении образования муравьиной, молочной и других кислот. В щелочной среде лактоза разлагается быстрее, чем в кислой. Зависимость образования в молоке кислот из лактозы от тем-

пературы и продолжительности нагревания видна из следующих данных (табл. 73):

Таблица 73

| Температура (°C) | Время (час.) | 100 мл молока содержит кислот (мг) |            |
|------------------|--------------|------------------------------------|------------|
|                  |              | молочной                           | муравьиной |
| 120 . . . . .    | 1/2          | 202,3                              | 42,1       |
| 100 . . . . .    | 3            | 85,6                               | 22,4       |

Как видно, при 120° в течение 1/2 часа образовалось значительно больше кислот, чем при нагревании молока до 100° в продолжение 3 час. Количество молочной кислоты больше муравьиной в четыре-пять раз. По расчетам количество образующихся кислот отвечает количеству израсходованной лактозы, но titруемая кислотность не соответствует количеству образующихся кислот, как это видно из данных табл. 74.

Количество разложившейся лактозы значительно больше, чем это отвечает образующейся кислоте. Разница объясняется тем, что из лактозы образуются кроме кислот и другие вещества, мало пока изученные.

Таблица 74

|                          | pH   | Кислотн.<br>в °T | Повышен.<br>кислотн.<br>молочной<br>кислоты<br>(мг) | Уменьшен.<br>лактозы<br>(мг) |
|--------------------------|------|------------------|-----------------------------------------------------|------------------------------|
| Свежее молоко . . . . .  | 6,65 | 17,5             | —                                                   | —                            |
| 1/2 часа нагрето до 100° | 6,57 | 18,5             | 9                                                   | 28                           |
| „ „ до 110°              | 6,38 | 22,6             | 86,9                                                | 92                           |
| „ „ до 120°              | 6,19 | 26,1             | 77,4                                                | 126,5                        |

Нагревание молока вызывает еще другое изменение лактозы, а именно ее карамелизацию. Особенно сильно карамелизуется молочный сахар при стерилизации (110—120°) или длительном кипячении молока (топленое молоко). О карамелизации можно судить по побурению молока, которое тем сильнее, чем больше лактозы карамелизовано. Что побурение молока вызывается не разложением белков, как это раньше предполагали, доказано опытами Райта (Wright) [137], который нагревал до 120° в течение 30 мин. растворы казеиногена и лактозы в отдельности и в смеси

друг с другом, а также с жиром. Результаты его наблюдений следующие:

|                                   |                                            |
|-----------------------------------|--------------------------------------------|
| Казеиноген . . . . .              | Нет побурения                              |
| Казеиноген + 4% лактозы . . . . . | Сильное побурение                          |
| Казеиноген + 5% сливок . . . . .  | Легкое пожелтение<br>за счет сахара сливок |
| Лактоза . . . . .                 | Светлорычевая ок-<br>раска                 |

Карамелизация лактозы, повидимому, каталитически ускоряется коллоидальным казеиногеном, и красящее вещество, вероятно, адсорбируется казеиногеном. Карамелизация лактозы сильно ускоряется щелочами, и прибавка соды перед стерилизацией конденсированного молока, как это обычно практикуется за границей, во избежание его свертывания, может вызвать сильное побурение его.

Дьяченко [138] тоже исследовал факторы, влияющие на карамелизацию молочного сахара и побурение молока при его стерилизации. По данным Дьяченко, карамелизация молочного сахара и побурение молока ускоряются не коллоидальным казеиногеном, а дву- или трехметаллическими солями фосфорной кислоты и щелочных металлов. Кислая реакция задерживает карамелизацию, тогда как ионы —ОН, наоборот, ускоряют.

Белки молока претерпевают некоторые изменения при его нагревании, и степень этих изменений зависит от температуры и продолжительности нагревания. Выше указывалось, что степень набухания белков молока зависит от температуры; набухаемость альбумина понижается с повышением температуры значительно быстрее, чем казеиногена. Вследствие этого альбумин при нагревании молока будет обезвреживаться, и при температуре свыше 68—70° он свертывается. Коагуляция альбумина — процесс необратимый, и альбумин при охлаждении молока не переходит обратно в золь.

Свертывание альбумина зависит не только от температуры, но и от продолжительности ее воздействия. Это наглядно видно из данных табл. 75 и 13, хотя абсолютные величины, полученные различными авторами, не совпадают. Вообще этот вопрос требует дальнейшего изучения.

Таблица 75

| Продолжительность<br>нагревания (мин.) | % свертывания альбумина при |     |     |     |     |     |
|----------------------------------------|-----------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
|                                        | 60°                         | 65° | 70° | 75° | 80° | 85° |
| Моментальное . . . . .                 | —                           | —   | —   | 15  | 39  | 71  |
| 5 . . . . .                            | —                           | 2   | 10  | 49  | 90  | 100 |
| 10 . . . . .                           | —                           | 6   | 18  | 55  | 90  | 100 |
| 15 . . . . .                           | —                           | 8   | 18  | 62  | 91  | 100 |
| 30 . . . . .                           | 1                           | 10  | 30  | 85  | 100 | 100 |
| 60 . . . . .                           | 5                           | 15  | 37  | 93  | 100 | 100 |

Молозиво также свертывается при нагревании, так как содержит большие количества альбумина и глобулина.

Казеиноген изменяется при нагревании молока, особенно на поверхности, где он соприкасается с воздухом. На поверхности молока образуется пленка, состоящая, главным образом, из белков молока (и жира у цельного молока), содержащая очень много фосфорнокислого кальция (до 4%). С молока можно снять до 50 таких пленок, причем состав их постепенно меняется. Первые пленки богаты жиром и золой, состоящей из фосфорнокислых солей кальция; последние пленки богаты белком, и зола их содержит больше магния и щелочных металлов. Образование пленок связано с окислением белков молока, так как молоко, покрытое слоем жира или кипяченое в атмосфере углекислоты, не дает пленок. Процесс этот также необратимый.

Состояние казеиногена в молоке изменяется и независимо от образования пленок. Несомненно, образующиеся при кипячении молока из лактозы органические кислоты отщепляют от соли казеиногена кальций, так что в кипяченом молоке имеется больше казеиногеновой кислоты и меньше ее кальциевой соли, чем в сыром молоке. Число свободных карбоксильных групп увеличивается, но не за счет гидролиза белка. Кометиани доказал, что наряду с увеличением карбоксильных групп число  $\text{NH}_2$ -групп в молекуле казеиногена — остается без изменения, между тем при гидролизе белка количество последних должно бы тоже увеличиться. Белки при нагревании молока подвергаются и более глубокому разложению. Многие авторы наблюдали при кипячении молока образование сероводорода. Эйхлоф (Eichloff) [139] определил даже его количество, а именно 0,204 мг на 100 мл молока при нагревании его в течение  $2\frac{1}{2}$  час. до кипения. Образование же сероводорода возможно только при глубоком распаде белков.

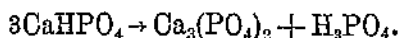
Мейссель (Meissel) [90], Клемперер (Klemperer) [90] и др. наблюдали также образование аммиака.

Кипяченое молоко свертывается с большим трудом, а иногда совсем не свертывается от сычужного фермента. Это связано с изменением состояния солей кальция, о чем будет речь дальше. Но если к кипяченому молоку прибавить растворимых солей кальция, то оно свертывается сычужным ферментом быстрее сырого. Любавин наблюдал даже отщепление от казеиногена почти всего фосфора, частично в виде фосфорной кислоты и частично в виде летучих фосфористых соединений. Все это говорит о довольно глубоких изменениях как химических, так и физических свойств белков молока. Иначе и быть не может. Белки с их сложной молекулой очень чувствительны ко всяким воздействиям, тем более, если они находятся в виде золя.

Нагревание молока вызывает также разложение лимонной кислоты.

Выше указывалось, что молоко после кипячения теряет способность свертываться от сычужного фермента и вновь ее приоб-

ретае после прибавления к нему растворимых солей кальция. Явление это указывает на какие-то изменения в минеральной части молока, и именно в солях кальция. По мнению большинства авторов нагревание молока вызывает переход фосфорнокислого кальция двуметаллического в трехметаллический по уравнению:



При этом количество растворимой соли кальция уменьшается, а коллоидального фосфата увеличивается. Де-Вриз и Векоут (de Vries, Voeshhout) [140], а также ван-Дам (van Dam) [141] доказали, что половина прибавляемого к молоку хлористого кальция переходит в нерастворимое состояние, и на основании этого пришли к заключению, что для свертывания молока сычужным ферментом необходимо присутствие солей кальция в коллоидном состоянии. Исследования Кометиани показали, что в кипяченом и сыром молоке имеется одинаковое количество растворимых фосфатов кальция, т. е. что кипячение молока не влияет на количество коллоидальных фосфатов. Его данные противоречат наблюдениям прежних авторов. На основе этих исследований он приходит к выводу, что кипячение молока вызывает агрегацию фосфорнокислых солей кальция, находящихся в коллоидальном состоянии, и не изменяет растворенной части солей кальция.

По всей вероятности высокая температура вызывает изменения как растворенной, так и коллоидной части минеральных солей. Весьма возможно, что также происходят изменения в адсорбированной казеиногенном части фосфорнокислых солей кальция. В свежем молоке соли кальция и фосфорной кислоты находятся в трех состояниях: растворенном, коллоидальном и связанном с казеиногеном в виде двойной (или комплексной) соли или адсорбированной. Между всеми этими видами солей кальция существует равновесие, которое нарушается при нагревании, и то, несомненно, в сторону уменьшения степени их дисперсности, как это обыкновенно бывает у гидрофобных коллоидов. Это нарушение равновесия — процесс необратимый, и после охлаждения молока не возвращается к первоначальному состоянию. Прибавка растворимых в воде солей кальция частично восстанавливает это равновесие, хотя и в других количественных отношениях, и молоко вновь приобретает способность свертываться от сычужного фермента. вполне возможно допустить, что прибавление солей кальция восстанавливает образование комплексной с казеиногеном соли.

Длительное нагревание молока при температуре кипения приводит к его коагуляции. Уиттер и Бентон (Whitler, Benton) [142] нагревали обрат с обратным холодильником до кипения (101,5°) и получили его свертывание через 12 час. Кислотность при этом поднялась до 14° Сокалета, т. е. около 35° Тернера. По их мнению повышение кислотности связано с разложением молочного

сахара. Прибавление к обрату молочного сахара ускоряло образование кислоты пропорционально прибавленной лактозе.

Кислотность молока играет громадную роль при свертывании молока от нагревания. Чем выше кислотность, тем ниже температура, при которой свертывается молоко. Табл. 76 дает представление о связи между температурой свертывания и кислотностью молока:

Таблица 76

| Кислотность<br>°Т | Температу-<br>ра свертыва-<br>ния (°С) | Кислотность<br>°Т | Температу-<br>ра свертыва-<br>ния (°С) |
|-------------------|----------------------------------------|-------------------|----------------------------------------|
| 27,5              | 85                                     | 47,5              | 63                                     |
| 30,5              | 77                                     | 53,0              | 49                                     |
| 37,0              | 68                                     | 64,0              | 21                                     |
| 43,0              | 65                                     |                   |                                        |

Мк. Инерней (Mc. Inerney) [143] нашел, что в интервале между 38 и 65° незначительное увеличение кислотности сильно отзывается на температуре свертывания.

Соли кальция также имеют значение для свертывания молока от нагревания. Если к молоку прибавить хлористый кальций, то температура, при которой свертывается молоко, тем ниже, чем больше прибавлено  $\text{CaCl}_2$ . Влияние солей на свертывание молока при нагревании подробно изучалось Зоммером и Хартом (Sommer, Hart) [144]. Они нашли, что в одних пробах молока прибавка незначительных количеств солей кальция или магния ускоряла свертывание, в других, наоборот, задерживала. Такое же противоположное действие оказывала прибавка лимоннокислых и фосфорнокислых солей к различным пробам молока. Как правило, соли кальция и магния ускоряют свертывание, соли лимонной и фосфорной кислот натрия и калия замедляют, но в отдельных пробах соли эти оказывают как раз противоположное действие.

Для объяснения этих противоречий Зоммер и Харт выдвинули теорию солевого равновесия в молоке. Стабильность казеиногена в молоке имеет свой оптимум при определенном соотношении между кальцием и магнием, с одной стороны, и фосфатами и цитратами, с другой. При перевесе одного из этих компонентов стабильность казеиногена нарушается, и молоко свертывается. Прибавка к молоку той или другой из солей, составляющих равновесие, может или еще больше стабилизировать казеиноген или же, наоборот, делать его менее устойчивым. Первый случай имеет место тогда, когда в естественном молоке соли не находятся в желательном равновесии ввиду недостатка одного из компонентов; добавление его стабилизирует казеиноген,

и свертывание молока задерживается. Если же в молоке соотношение солей отвечало максимальной стабильности казеиногена, то добавление любой из солей, находящихся в равновесии, ускоряет свертывание при нагревании. Бентон и Альбери (Benton, Albery) [145] прибавляли к молоку буферные смеси цитратов с различной концентрацией ионов водорода ( $pH = 3,69$  до  $12,30$ ) и нашли, что в пределах  $6,58$  и  $6,65$  равновесие солей имеет большое значение, но за этими пределами концентрация ионов водорода покрывает полностью остальные факторы. Они кроме того нашли, что в отдельных случаях стабилизирующее влияние проявляли буферные смеси с кислой реакцией, а в других, наоборот, со щелочной.

Обыкновенно в молоке роль солей при нагревании его сравнительно незначительна, но она сильно увеличивается при сгущении молока и его стерилизации. Вынашивание молока увеличивает концентрацию белков, что само по себе делает их менее устойчивыми. Если сюда присоединить увеличенную концентрацию солей в неправильном соотношении, то сгущенное молоко может легко свернуться при нагревании или стерилизации.

Нагревание молока понижает его вязкость, которая с повышением температуры уменьшается в большей степени, чем вязкость воды, как это видно из диаграммы на рис. 14 по Уитакеру, Шерману и Шарпу (Whitaker, Scherman, Sharp) [59] на основании исследования вязкости обрата при различных температурах. Сохлет, Тайлор, Коблер и др. (Soxhlet, Taylor, Kobler) [59] получили такие же результаты и для цельного молока.

По исследованиям Уитакера и его сотрудников, нагревание молока вызывает в нем настолько сильные изменения, что вязкость молока после его охлаждения не возвращается к первоначальной величине. Эти изменения касаются, главным образом, состояния белков, так как авторы наблюдали постоянное изменение вязкости после нагревания в обрата, т. е. в отсутствие жира. По их данным вязкость обрата сначала понижается после его нагревания до  $70^\circ$ , а после дальнейшего нагревания до более высокой температуры вновь увеличивается. В своих опытах авторы нагревали обрат до разных температур в течение  $30$  мин. и определяли потом вязкость при  $24^\circ$ . Изменение вязкости, повидимому, не связано с коагуляцией альбумина, так как падение вяз-

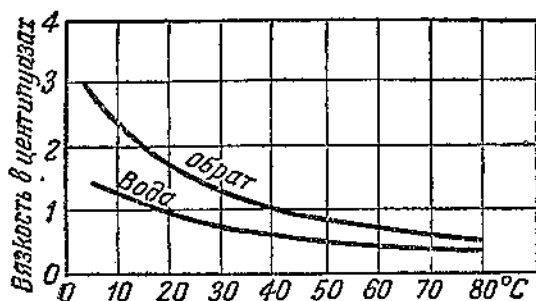


Рис. 14. Диаграмма влияния температуры на вязкость молока

жкости наблюдается после нагревания молока до температуры, при которой еще не наступает свертывание альбумина (рис. 15).

Исследования Бабкока и Русселя (Babcock, Russel) [59] показали, что нагревание цельного молока также понижает его вязкость, что объясняется разрушением кучек жировых шариков.

В последнее время Дальберг и Хенинг (Dahlberg, Henning) [146] исследовали влияние нагревания молока на его вязкость в связи с различным охлаждением после нагревания. В результате своих исследований авторы пришли к выводу, что на вязкость молока (и сливок) значительное влияние оказывает не только образование кучек из жировых шариков, но и состояние жира. Сырое сильно охлажденное молоко (или сливки) имеет всегда более высокую вязкость по сравнению с тем же молоком после его пастеризации и охлаждения до той же низкой температуры. Предварительно сильно охлажденное молоко, в котором жир перешел целиком в твердое состояние, после нагревания и вторичного охлаждения имеет более высокую вязкость, чем без предварительного охлаждения.

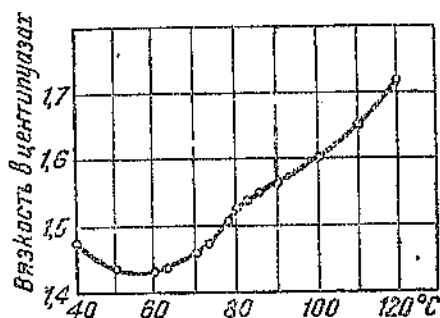


Рис. 15. Диаграмма влияния температуры на вязкость молока

Нагревание, как и охлаждение молока, вызывает изменения в физическом состоянии жировых шариков, а также в окружающей их белковой адсорбционной зоне. Эти изменения имеют в маслоделии большое значение и будут изложены в главе о масле.

Высокая температура сильно сказывается на биологических свойствах молока. В первую очередь повышение температуры вызывает разрушение ферментов, которое начинается разрушением амилазы при 55°, а 5-минутное нагревание молока до 80° разрушает все ферменты. Нагревание молока до температуры 100° сильно отражается на содержании в нем витаминов. К высокой температуре, особенно в присутствии кислорода воздуха, чувствительны витамины А, В и С. Степень их разрушения зависит от температуры нагрева, его продолжительности и доступа воздуха. Изменение состояния белков, вызываемое повышением температуры, отражается также на переваримости белков молока. Вопрос этот изучался много раз различными исследователями, по данным которых белки кипяченого молока перевариваются хуже, чем сырого молока. Но так как методика постановки опытов в большинстве случаев была недостаточно удовлетворительной, то полностью основываться на этих данных не приходится. Трудно предполагать, чтобы нагретые белки переваривались в меньшей степени, чем свежие; речь может идти только о времени пере-

варивания, а также о времени хранения. Вопрос этот изучался много раз различными исследователями, по данным которых белки кипяченого молока перевариваются хуже, чем сырого молока. Но так как методика постановки опытов в большинстве случаев была недостаточно удовлетворительной, то полностью основываться на этих данных не приходится. Трудно предполагать, чтобы нагретые белки переваривались в меньшей степени, чем свежие; речь может идти только о времени пере-

варивания, а также о времени хранения. Вопрос этот изучался много раз различными исследователями, по данным которых белки кипяченого молока перевариваются хуже, чем сырого молока. Но так как методика постановки опытов в большинстве случаев была недостаточно удовлетворительной, то полностью основываться на этих данных не приходится. Трудно предполагать, чтобы нагретые белки переваривались в меньшей степени, чем свежие; речь может идти только о времени пере-



варивания. Аналогичное явление имеет место с белками куриного яйца, которые в сваренном виде перевариваются полностью, но только времени для полного переваривания требуется больше. В присутствии выделившегося желудочного сока переваривание белков сырого и кипяченого молока отличается очень незначительно, как это видно из данных опыта Ягера (Jagers), который подвергал перевариванию молоко смесью пепсина с различным содержанием соляной кислоты. Его данные приведены в табл. 77.

Таблица 77

| М о л о к о     | Переваримость белков при |          |           |
|-----------------|--------------------------|----------|-----------|
|                 | 1 % HCl                  | 0,5% HCl | 0,25% HCl |
| Сырое . . . . . | 87,4                     | 83,5     | 81,3      |
| Пастеризованное | 86,7                     | 79,7     | 77,4      |
| Кипяченое . . . | 85,0                     | 81,5     | 78,8      |
| Стерилизованное | 85,1                     | 80,5     | 78,1      |

Ягер продолжал свои опыты во всех случаях 3 часа, и даже при одинаковых условиях времени разница в переваримости белка в присутствии желудочного сока (0,5% HCl) достигает всего только 3%. При продолжении опыта, несомненно, получилось бы во всех пробах одинаковое переваривание. Вопрос о биологической ценности кипяченого или стерилизованного молока имеет громадное значение как для людей, так и для животных. Можно с достаточной уверенностью сказать, что понижение биологической ценности молока при его нагревании связано, главным образом, с уничтожением в нем биологических факторов — ферментов, витаминов и иммунных тел — и меньше всего с переваримостью составных частей его, хотя и она может играть некоторую незначительную роль.

## ВЛИЯНИЕ НА МОЛОКО МЕХАНИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ

При спокойном стоянии молока в нем происходят некоторые изменения, связанные с коллоидальным состоянием его компонентов и с распределением в нем жира. Само собой понятно, что здесь не идет речь об изменениях, связанных с жизнедеятельностью микроорганизмов.

Коллоидальная система молока не является вполне устойчивой, как и коллоиды вообще, а изменяется с течением времени. Изменения эти касаются, главным образом, укрупнения коллоидальных частиц. Это укрупнение медленно, но неуклонно приводит к образованию осадка белков. Коагуляция белков в данном случае не связана с жизнедеятельностью бактерий и с наличием в молоке ферментов, так как даже в стерилизованном молоке образуется осадок. Были случаи, когда стерилизованное молоко спустя 3 года свертывалось полностью. В обычной практике с этим фактом не приходится иметь дела. Гораздо важнее изменения в распределении жира в молоке при спокойном его

стоянии. Жировые шарики имеют уд. вес ниже уд. веса молочной плазмы, в которой они находятся. Вследствие этой разницы в уд. весе жировые шарики будут подниматься вверх и скопляться на поверхности молока, образуя слой, богатый жиром — сливки.

Скорость движения шариков и образование сливок имеет большое практическое значение и зависит от многих факторов, которые будут изложены подробно в дальнейшем.

Встряхивание и взбалтывание молока отзывается на коллоидальном состоянии некоторых составных частей его. Длительное встряхивание может также привести к коагуляции белков, и бывают случаи, когда совершенно свежее молоко при длительной переноске или перевозке свертывается. Здесь механическое воздействие приводит к укрупнению коллоидальных частиц и переходу золя в гель. Понятно, что образованию агрегатов будут подвергаться наиболее крупные частицы (в наименьшей степени дисперсности), т. е. частицы казеиногена. Но взбалтывание молока сказывается и на других белках молока, в частности на упомянутом выше веществе, способном образовывать пену.

Жидкость, богатая белками или другими поверхностно активными веществами, при встряхивании образует пену и тем самым в значительной степени увеличивает свою поверхность, разделяющую две фазы: золь — воздух. По закону Джибса-Томсона поверхностно активные вещества, понижающие поверхностное натяжение, концентрируются на границе двух фаз, т. е. в пене. Как указывалось выше, коллоидальные вещества обладают способностью к переходу из золя в гель. Процесс этот, по крайней мере по отношению к некоторым белковым веществам молока, необратим.

Образование пены приводит к накоплению в ней белковых тел, к переходу их из состояния золя в состояние геля и постепенному обеднению молока этими веществами в состоянии золя.

Дальше будет сказано о значении пенообразования для сбивания масла. Встряхивание или взбалтывание молока в продолжение даже  $\frac{3}{4}$ —1 часа может привести к полному превращению в гель пенообразующего вещества. Как мы увидим дальше, сбить масло из такого молока не представляется возможным. Чтобы избежать этого явления, при перевозке молока необходимо наполнять фляги почти доверху для предотвращения взбалтывания молока и образования пены.

Встряхивание молока также приводит к изменению распределения жировых шариков. Последние сбиваются под влиянием механических ударов в кучки, а продолжительное встряхивание может привести к образованию комочков масла. Механическое воздействие, вероятно, остается не без влияния на адсорбционный слой белков вокруг жировых шариков. О всех изменениях, касающихся жировых шариков, будет сказано далее.

Звуковые волны можно тоже отнести к механическим воздействиям на молоко. Недавно Ген и Шамбр (Gaines, Chambres) [152]

открыли способ стеримизации молока звуковыми волнами высокой частоты (неслышимыми). С помощью электрического прерывателя металлическая пластинка приводится в колебательное движение с очень высокой частотой колебаний. По исследованиям авторов микробы молока погибают так же, как при его пастеризации. Как сказываются звуковые волны на состоянии и свойствах самого молока, пока неизвестно, но можно предполагать, что они во всяком случае будут меньше изменять молоко, чем воздействие высокой температуры.

### ВЛИЯНИЕ ЛУЧИСТОЙ ЭНЕРГИИ НА МОЛОКО

Солнечный свет, особенно ультрафиолетовые лучи, сильно влияет на химические свойства жира молока. Влияние это особенно сильно сказывается в присутствии кислорода воздуха. Влияние ультрафиолетовых лучей на молоко начали изучать со вре-

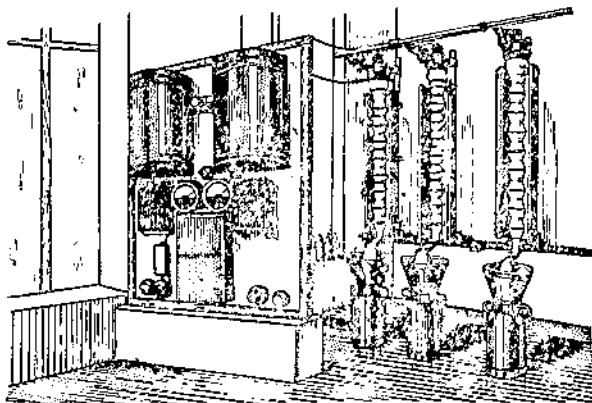


Рис. 16. Установка для витаминизации молока

мени установления факта образования под их действием антирахитического витамина D из эргостерина. Первые работы в этом направлении показали, что молоко после освещения ультрафиолетовыми лучами приобретает антирахитические свойства, и один стакан (200 мл) такого облученного молока в день предохраняет ребенка от заболевания рахитом и даже излечивает начальные его стадии. Но одновременно с образованием витамина D молоко после освещения ультрафиолетовыми лучами приобретает очень неприятный привкус и запах рыбьего жира. Такое молоко очень неохотно принимается как людьми, так и животными. В последнее время сконструирован аппарат, в котором молоко подвергается освещению ультрафиолетовыми лучами в атмосфере углекислого газа после предварительного удаления из молока растворенного кислорода (рис. 16). При этих условиях молоко не изменяет своего вкуса и запаха и становится богатым витамином D.

В 1937 г. Штруц (Strutz) [249] для облучения сконструировал аппарат, в котором молоко подвергается действию ультрафиолетовых лучей в слое толщиной всего в 0,01 мм в течение 0,1 сек. и при давлении 0,1 атм. При этих условиях автор, изучая одновременно влияние ультрафиолетовых лучей на патогенных микробов, отметил, что молоко обогащается витамином D и в нем одновременно погибают патогенные микробы.

В целях стерилизации молока изучалось также влияние лучей с очень короткой длиной волны, а именно лучей Рентгена и радия. Опыты показали, что применение для этой цели указанного вида лучистой энергии не имеет практического значения.

Тейхерт и Штокер (Teuchert, Stocker) [148] изучали влияние окрашенных стекол на качество молока. По их данным молоко, хранящееся в бутылках из белого стекла, быстрее всего приобретает салостный вкус, в коричневых же бутылках всего медленнее.

Скисание молока, наоборот, наступает быстро в коричневых и медленно в синих бутылках.

---

# Молочные продукты

## ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Молоко, один из наиболее ценных пищевых продуктов, является малостойчивым при хранении и экономически менее выгодным, чем другие молочные продукты для транспорта на большие расстояния вследствие большого содержания воды. Все составные части сухого остатка молока представляют известную питательную ценность, которая обуславливается правильным количественным соотношением его компонентов. Высокая питательная ценность молока побудила человека изыскать способы сохранять молоко в цельном виде, вырабатывать продукты с преобладанием той или иной из его составных частей, имеющих большую прочность, чем молоко, и стремиться к наиболее полному использованию всех составных частей молока. Наблюдения над изменением свойств молока, изучение этих изменений послужили первым обоснованием для переработки молока. Нет сомнения, что первыми наблюдаемыми явлениями в молоке были отстаивание сливок и скисание молока. Кислое молоко, приобретая приятный вкус, в то же время сохраняется значительно дольше, не теряя в заметной степени своих питательных свойств.

Приготовление кислого молока и культивирование этого процесса привели естественно к подбору микроорганизмов, характерному для отдельных местностей. Отстаивание жира, связанное с образованием сливок, явилось основой для ряда технологических процессов, в частности для получения масла. Получение масла как пищевого продукта развилось значительно позже сыроварения, с которым были знакомы уже в древней Греции, Риме.

При изготовлении сыра и масла не используются все питательные вещества молока.

В дальнейшем рост крупных промышленных центров требовал доставки больших количеств молока для непосредственного снабжения им населения. Поэтому с усовершенствованием техники начинают удалять из молока воду; так зарождается производство молочных конденсатов.

В производстве масла и сыра часть составных частей молока оставалась не использованной; остающаяся сыворотка и обрат являются ценным сырьем для получения технического казеина,

молочного сахара, молочной кислоты, кормовых и др. продуктов.

В настоящее время технология молока почти достигла полного использования всех составных частей молока. Чтобы полностью овладеть технологическими процессами, необходимо подробно изучить те химические и физико-химические явления и изменения, которые имеют место при переработке молока.

## ЖИРОВЫЕ ШАРИКИ И ОТСТАИВАНИЕ ЖИРА

Жир находится в молоке в виде жировых шариков, мельчайших капелек, диаметр которых колеблется от 0,5 до 20  $\mu$ . В одной и той же пробе молока можно встретить как мелкие, так и крупные жировые шарики. В 1 мл молока содержится около 4 млрд. шариков, и количество их может колебаться довольно значительно в ту или другую сторону. Из этого числа на долю крупных жировых шариков падает очень незначительное количество, всего несколько тысяч в 1 мл. Самых мелких шариков тоже сравнительно немного, но значительно больше, чем крупных. Главная масса жировых шариков падает на диаметр от 1 до 4  $\mu$ . Распределение жировых шариков по их размерам приведено в табл. 78:

Таблица 78

| Класс | Средний диаметр ( $\mu$ ) | Число жировых шариков | Жир (%) | Класс | Средний диаметр ( $\mu$ ) | Число жировых шариков | Жир (%) |
|-------|---------------------------|-----------------------|---------|-------|---------------------------|-----------------------|---------|
| 0—1   | 0,5                       | 78                    | 0,025   | 11—12 | 11,5                      | 2                     | 7,8     |
| 1—2   | 1,5                       | 155                   | 1,4     | 12—13 | 12,5                      | 0                     | 0       |
| 2—3   | 2,5                       | 145                   | 5,9     | 13—14 | 13,5                      | 0                     | 0       |
| 3—4   | 3,5                       | 117                   | 12,5    | 14—15 | 14,5                      | 0                     | 0       |
| 4—5   | 4,5                       | 55                    | 13,2    | 15—16 | 15,5                      | 1                     | 9,6     |
| 5—6   | 5,5                       | 25                    | 10,7    | 16—17 | 16,5                      | 0                     | 0       |
| 6—7   | 6,5                       | 14                    | 9,9     | 17—18 | 17,5                      | 1                     | 13,8    |
| 7—8   | 7,5                       | 5                     | 5,5     | 18—19 | 18,5                      | 0                     | 0       |
| 8—9   | 8,5                       | 2                     | 3,2     | 19—20 | 19,5                      | 0                     | 0       |
| 9—10  | 9,5                       | 3                     | 6,5     |       |                           |                       |         |
| 10—11 | 10,5                      | 0                     | 0       | —     | —                         | 600                   | 100     |

Из 600 подсчитанных и измеренных жировых шариков главная масса имеет диаметр от 1,5 до 4,5  $\mu$ . Шарики с большим диаметром встречались в значительно меньших количествах; очень мелкие шарики в исследованной пробе тоже находились в сравнительно большом числе, но доля их участия в общем содержании жира очень незначительна. 78 жировых шариков со средним диаметром 0,5  $\mu$  содержали только 0,025% от всего жира, находящегося во всех 600 жировых шариках, тогда как на долю одного шарика с диаметром 17,5  $\mu$  падает 13,8% жира. Эти цифры взяты из данных исследованной О. Раном (O. Rahn)

[59] пробы сливок. В молоке встречаются подобные же отношения, но число крупных жировых шариков еще меньше.

В молоке находятся как крупные, так и мелкие жировые шарики, но в молоке коров различных пород имеется определенный перевес числа шариков с тем или другим диаметром. Ввиду этого разнообразия величин диаметра жировых шариков при сравнении различных проб молока приходится принимать во внимание их средний диаметр. Последний колеблется для молока различного происхождения в пределах от 2 до 3,5  $\mu$ .

Число жировых шариков также не является постоянным и в молоке коров различных пород колеблется в пределах от 2 до 4 млрд. в 1 мл.

Как число, так и величина жировых шариков связаны с индивидуальными особенностями животного, его породой, видом корма, лактационным периодом и т. п. Связь между породой, количеством и величиной жировых шариков видна из данных табл. 79:

Таблица 79

| П о р о д а              | Число жировых шариков в 1 мл <sup>3</sup> молока | Средний диаметр ( $\mu$ ) по данным |           |               |
|--------------------------|--------------------------------------------------|-------------------------------------|-----------|---------------|
|                          |                                                  | Гутцейта                            | Федоровой | Шелленбергера |
| Домшарская . . . . .     | 1 604 000—4 466 000                              | —                                   | —         | —             |
| Ирославская . . . . .    | 789 460—4 825 200                                | —                                   | 3,36      | —             |
| Флонская . . . . .       | 2 715 000                                        | —                                   | 3,03      | —             |
| Джерсейская . . . . .    | 2 064 100—4 643 300                              | 3,50                                | —         | 2,05          |
| Фойхлендерская . . . . . | 1 944 000—4 476 900                              | —                                   | —         | 2,73          |
| Симментальская . . . . . | 2 995 000—5 210 300                              | —                                   | —         | 2,56          |
| Дессауская . . . . .     | 3 070 000—6 308 600                              | —                                   | —         | —             |
| Ангельнская . . . . .    | 2 886 000—6 200 000                              | 2,95                                | —         | 2,20          |
| Остфрисская . . . . .    | 2 521 000—5 911 000                              | —                                   | —         | 2,30          |
| Швицкая . . . . .        | 4 008 000—5 326 700                              | —                                   | —         | 2,33          |

Как видно из этих данных, число жировых шариков у одной и той же породы колеблется в довольно широких границах. Средний диаметр шариков у отдельных пород отличается сравнительно незначительно. Если же принять во внимание распределение жировых шариков по их диаметру, то значение породы коров для величины жировых шариков сказывается гораздо нагляднее. В табл. 81 приводятся данные О. Рава [59] относительно распределения жировых шариков по их величине в молоке четырех пород коров, из которых три первые являются скотом низменным и последняя — горным скотом.

Данные табл. 80 ясно показывают, что в молоке коров низменных пород на долю жировых шариков с диаметром 0—3  $\mu$  падает около 60%, тогда как горный скот дает больше крупных шариков. В молоке коров горных пород шарики с диаметром 3—6  $\mu$  занимают 60%, в то время как шарики размером 0—3  $\mu$  — только

30%. Как общее правило, констатирована следующая закономерность: породы коров, дающих молоко, богатое жиром, дают одновременно более крупные шарики, и молоко коров горных пород имеет более крупные шарики, чем коров низменных пород. Вейгман (Weigmann) [149] пришел кроме того к заключению, что за последние 30—40 лет величина жировых шариков значительно увеличилась в молоке германского скота. Это увеличение Вейгман относит за счет отбора животных по высокому процентному содержанию жира в молоке и за счет улучшения кормления скота в зимний период.

Относительно влияния корма при летнем и зимнем содержании скота на величину жировых шариков данные различных авторов расходятся. Инихов [6] для вологодского молока нашел уменьшение диаметра жировых шариков при переходе от стойлового содержания к пастбищному. Шелленбергер нашел как раз противоположное, т. е. укрупнение шариков при зеленом корме.

Таблица 50

| Диаметр<br>( $\mu$ ) | 100 жировых шариков распределяются: |              |                              |                  |
|----------------------|-------------------------------------|--------------|------------------------------|------------------|
|                      | Эльбмаршская                        | Шортгорнская | Черно-пестрая<br>голландская | Пестрая швабская |
| 0—1                  | 8,61                                | 18,29        | 9,02                         | 2,1              |
| 1—2                  | 27,39                               | 22,11        | 26,92                        | 8,02             |
| 2—3                  | 21,48                               | 23,25        | 25,63                        | 19,29            |
| 3—4                  | 16,88                               | 22,54        | 24,04                        | 30,71            |
| 4—5                  | 10,56                               | 9,86         | 8,96                         | 19,96            |
| 5—6                  | 6,92                                | 5,48         | 4,06                         | 12,94            |
| 6—7                  | 2,89                                | 2,08         | 1,04                         | 4,75             |
| 7—8                  | 2,39                                | 1,06         | 0,29                         | 1,46             |
| 8—9                  | 1,65                                | 0,33         | 0,04                         | 0,38             |
| 9—10                 | 0,73                                | —            | —                            | 0,12             |
| 10—11                | 0,33                                | —            | —                            | —                |
| 11—12                | 0,13                                | —            | —                            | —                |
| 12—13                | 0,04                                | —            | —                            | —                |

Вейгман констатировал, что изменение величины жировых шариков при переходе от зеленого к сухому корму зависит от последнего: сухое сено без концентрированных кормов (жмыхов) уменьшает диаметр шариков, тогда как дача льняных жмыхов увеличивает его. Мелкие и крупные жировые шарики в молоке одного и того же удоя имеют один и тот же химический состав. Работы первых авторов по этому вопросу указывали на различие в химическом составе жира мелких и крупных шариков.

Более поздние исследования, например Инихова, показали, что жир шариков одного и того же удоя имеет одинаковый химиче-



ский состав. С течением лактационного периода изменяется функция молочной железы, шарики становятся более мелкими, изменяется их состав, но это связано не с величиной жировых шариков, а с функцией животного организма.

Лактационный период в очень сильной степени влияет на величину жировых шариков. В начале его, т. е. в молозиве жировые шарики имеют самый большой диаметр; последний довольно быстро понижается до величины, характерной для данной породы, индивидуума и т. п., и держится на этом уровне почти весь лактационный период. К концу лактации наступает резкое снижение диаметра шариков. Для характеристики влияния лактационного периода на величину жировых шариков приводятся данные из работы О Федоровой [150] (табл. 81), которая обследовала стадо Детскосельской опытной станции по молочному хозяйству.

Таблица 81

| Время после отела (мес.) | Число коров | Число шариков в 1 мм <sup>3</sup> молока |                     |                   |                    | Средний диаметр (μ) |
|--------------------------|-------------|------------------------------------------|---------------------|-------------------|--------------------|---------------------|
|                          |             | общее                                    | крупных 4,8 - 7,8 μ | средних 2,4—4,8 μ | мелких 0,6—2,4 (μ) |                     |
| 1                        | 13          | 1 625 000                                | 268 000             | 521 000           | 834 000            | 3,87                |
| 2                        | 4           | 2 106 000                                | 222 000             | 660 000           | 1 224 000          | 3,58                |
| 3                        | 20          | 2 600 000                                | 179 000             | 651 000           | 1 530 000          | 3,17                |
| 4                        | 6           | 2 587 000                                | 193 000             | 815 000           | 1 579 000          | 3,21                |
| 5                        | 9           | 2 391 000                                | 163 000             | 718 000           | 1 500 000          | 3,16                |
| 6                        | 6           | 2 692 000                                | 154 000             | 725 000           | 1 813 000          | 2,96                |
| 7                        | 5           | 2 612 000                                | 171 000             | 665 000           | 1 777 000          | 2,93                |
| 8                        | 6           | 1 173 000                                | 208 000             | 979 000           | 1 936 000          | 2,82                |
| 9                        | 6           | 4 883 000                                | 116 000             | 1 043 000         | 3 686 000          | 2,64                |
| 10                       | 6           | 3 884 000                                | 118 000             | 1 067 000         | 2 699 000          | 2,83                |
| 11                       | 2           | 3 741 000                                | 135 000             | 974 000           | 2 632 000          | 2,78                |

Как видно из этих данных, к концу лактационного периода величина жировых шариков сильно понижается, но количество их в 1 мм<sup>3</sup>, наоборот, возрастает.

По тем же последованиям Федоровой возраст коровы также сказывается на величине жировых шариков: с возрастом животного увеличивается как средний диаметр шариков, так и процент крупных за счет уменьшения количества мелких (табл. 82).

Журауская [151] исследовала число и величину жировых шариков в молоке сибирских коров в течение всего лактационного периода и нашла такие же закономерности. По ее данным, количество жировых шариков в первом периоде лактации мало изменяется с течением времени. В середине лактационного периода уже наблюдается увеличение числа жировых шариков, достигающее максимума в последний месяц перед сухостю.

Величина жировых шариков имеет большое значение в практике молочного хозяйства. Мелкие жировые шарики трудно переходят в сливки, остаются в обрате и пахте и сильно затруд-

| Возраст коров       | Число жи-<br>вотных | Количество шариков в 1 мл <sup>3</sup> молока |     |                      |      |                     |      | Всего<br>тыс. | Средний<br>диаметр (μ) |
|---------------------|---------------------|-----------------------------------------------|-----|----------------------|------|---------------------|------|---------------|------------------------|
|                     |                     | крупных<br>4,8—7,2 μ                          |     | средних<br>2,4—4,8 μ |      | мелких<br>0,6—2,4 μ |      |               |                        |
|                     |                     | (тыс.)                                        | %   | (тыс.)               | %    | (тыс.)              | %    |               |                        |
| До 6 лет . . . . .  | 14                  | 179                                           | 5,9 | 704                  | 23,4 | 2,129               | 70,7 | 3,012         | 2,99                   |
| От 6 до 10 лет .    | 23                  | 177                                           | 7,0 | 776                  | 30,5 | 1,587               | 62,5 | 2,540         | 3,16                   |
| От 10 до 15 лет . . | 11                  | 180                                           | 8,4 | 689                  | 32,1 | 1,269               | 59,4 | 2,138         | 3,21                   |

няют сбивание масла. Наблюдались факты, что масло не сбивалось из молока стародойных коров даже при непрерывном 24-часовом сбивании.

Отстаивание жировых шариков в молоке при спокойном его стоянии совершается по законам физики. Жир, имеющий уд. вес ниже молочной плазмы (0,93 и 1,035), всплывает на поверхность молока. Скорость поднятия шариков зависит от уд. веса жира и молочной плазмы, от радиуса жировых шариков и вязкости жидкости и может быть вычислена по формуле Штокса (Stokes):

$$v = \frac{2 \cdot 981 (D - d) \cdot r^2}{9 \eta},$$

где  $v$  — скорость движения жировых шариков,  $D$  и  $d$  — уд. веса обрата и жира,  $r$  — радиус жирового шарика и  $\eta$  — вязкость молока в динах. Вычисленная по этой формуле и непосредственно измеренная скорость движения вверх жировых шариков совпадает довольно хорошо, как это видно из данных Троя и Шарпа (Troay, Scharp) [59] (табл. 83).

Как видно из этих данных, жировые шарики даже крупного размера (4—6 μ) продвигаются в молоке крайне медленно, в час всего на несколько миллиметров. Вигнер (Wiegner) [152] рассчитал, что жировые шарики в воде при 15° продвигаются вверх на расстояние 10 см в сроки, указанные в табл. 84.

По данным ван-дер-Бурга (van der Burg) [153], за 24 часа жировой шарик диаметром 10 μ проходит путь в 25 см, а диаметром 2 μ только в 1 см. Отсюда видно, что жировые шарики поднимаются вверх крайне медленно и что из молока, помещенного в высокий сосуд, в течение 24 час. образовались бы сливки только из верхнего слоя толщиной 6—12 см. На самом деле наблюдаются значительно более быстрое образование сливок, п, что особенно заслуживает внимания, отстаивание сливок в глубоких сосудах идет быстрее, чем в плоских. Это противоречие между теоретически вычисленной и фактически наблюдаемой

| Диаметр шарика (μ) | Скорость движения (мм/час) |             | Диаметр шарика (μ) | Скорость движения (мм/час) |             |
|--------------------|----------------------------|-------------|--------------------|----------------------------|-------------|
|                    | вычисленная                | наблюдаемая |                    | вычисленная                | наблюдаемая |
| 1,8                | 0,44                       | 0,55        | 9,9                | 13,3                       | 14,7        |
| 2,0                | 0,54                       | 0,67        | 10,8               | 15,9                       | 19,8        |
| 2,25               | 0,70                       | 0,85        | 12,6               | 21,6                       | 27,6        |
| 2,40               | 0,78                       | 0,97        | 14,4               | 28,3                       | 29,8        |
| 2,52               | 0,86                       | 1,05        | 16,2               | 35,8                       | 38,8        |
| 2,70               | 0,99                       | 1,18        | 18,0               | 44,1                       | 41,1        |
| 3,20               | 1,38                       | 1,26        | 19,8               | 53,3                       | 49,7        |
| 3,60               | 1,76                       | 2,04        | 21,6               | 63,7                       | 66,0        |
| 4,50               | 2,74                       | 2,70        | 25,2               | 85,8                       | 85,0        |
| 4,95               | 3,32                       | 3,52        | 27,0               | 99,5                       | 124,0       |
| 5,40               | 4,0                        | 3,9         | 30,6               | 127                        | 119         |
| 5,75               | 4,5                        | 4,1         | 32,4               | 143                        | 161         |
| 6,30               | 5,3                        | 4,4         | 34,2               | 160                        | 143         |
| 6,8                | 6,3                        | 5,5         | 36,0               | 177                        | 174         |
| 7,2                | 7,0                        | 6,6         | 37,8               | 195                        | 185         |
| 7,50               | 7,8                        | 8,3         | 39,6               | 214                        | 215         |
| 8,2                | 9,1                        | 9,7         | 41,0               | 229                        | 242         |
| 8,5                | 9,8                        | 11,3        | —                  | —                          | —           |

скоростями образования сливок подробно исследовалось О. Ра-ном. Последний изучил в первую очередь значение для отстаивания сливок одного из факторов, имеющегося в формуле Штокса, а именно вязкости молока. Скорость движения жировых

Таблица 84

| Диаметр шарика (μ) | Время продвижения на 10 см | Диаметр шарика (μ) | Время продвижения на 10 см |
|--------------------|----------------------------|--------------------|----------------------------|
| 10                 | 7,28 час.                  | 0,1                | 8,31 года                  |
| 1                  | 30,3 дня                   | 0,01               | 831 год                    |

шариков обратно пропорциональна вязкости молока. Прибавление к молоку веществ, повышающих его вязкость, должно бы еще более замедлить движение шариков и образование слоя сливок. Действительно, в молоке, к которому прибавлен для повышения его вязкости сахар или растворимое стекло, замедляется отстаивание жира; другие же вещества, как альбумин, желатин, гуммиарабик, прибавленные к молоку, не только не замедляют образования сливок, а, наоборот, ускоряют его. Это расхождение с формулой Стокса объясняется тем, что жировые шарики склеиваются между собой, образуя кучки, а последние поднимаются

значительно быстрее. Из предыдущей таблицы видно, насколько быстро возрастает скорость движения шариков с увеличением их диаметра. Шарик диаметром в 3  $\mu$  проходит в час всего около 1 мм, тогда как диаметром 41  $\mu$  движется со скоростью 229 мм/час. Увеличение диаметра в 14 раз ускоряет движение в 230 раз.

Образование кучек из жирных шариков имеет место и в свежем молоке благодаря белковому адсорбционному слою, о котором говорилось выше. Все факторы, усиливающие образование кучек и слипание жировых шариков, в то же время ускоряют отстаивание сливок. Высокий слой молока способствует этому процессу, так как жировые шарики (крупные в первую очередь), поднимаясь вверх, захватывают на своем пути другие шарики, образуют кучки, которые быстрее потом поднимаются. Прибавление к молоку таких веществ, как альбумин, желатина и т. п., несмотря на увеличение его вязкости, ускоряет отстаивание сливок, так как способствует слипанию жировых шариков.

Слипание жировых шариков играет главную и решающую роль в образовании сливок; это видно еще из того, что в кипяченом молоке отстаивание жира идет значительно медленнее, чем в сыром. Нагревание молока изменяет адсорбционные зоны белка вокруг жировых шариков, и последние теряют способность склеиваться. Фотографические снимки (рис. 17 и 18 — см. приложение) микроскопической картины сырого и кипяченого молока ясно показывают наличие кучек в первом и отсутствие их во втором молоке.

Подсчет кучек в сыром и кипяченом молоке также показывает значительное их уменьшение после нагревания молока (табл. 85):

Таблица 85

| № опыта  | Сырое молоко       |                     |                       | Кипяченое молоко   |                     |                       |
|----------|--------------------|---------------------|-----------------------|--------------------|---------------------|-----------------------|
|          | Жировых шариков    | Кучек из 10 шариков | Кучек из > 10 шариков | Жировых шариков    | Кучек из 10 шариков | Кучек из > 10 шариков |
|          | млн. в 1 мл молока |                     |                       | млн. в 1 мл молока |                     |                       |
| 1        | 6 600              | 300                 | 1,1                   | 6 200              | 200                 | 0,2                   |
| 2        | 4 280              | 220                 | 1,0                   | 5 100              | 120                 | 0,0                   |
| 3        | 4 780              | 250                 | 1,9                   | 5 410              | 210                 | 0,2                   |
| 4        | 3 860              | 240                 | 0,2                   | 3 670              | 80                  | 0,0                   |
| 5        | 3 570              | 219                 | 0,5                   | 4 900              | 230                 | 0,0                   |
| 6        | 8 970              | 360                 | 2,9                   | 3 050              | 127                 | 0,6                   |
| Среднее. | 4 520              | 260                 | 1,26                  | 4 730              | 161                 | 0,07                  |

Нагревание молока разрушило маленькие кучки наполовину, а большие, наиболее важные для отстаивания сливок, на 94%.

Данные эти не вызывают сомнения в том, что в образовании сливок большую роль играют кучки жировых шариков, что последние образуются вследствие адсорбционного белкового слоя и что нагревание каким-то образом изменяет белки этого слоя.

Для практики имеет большое значение температура, при которой изменяются свойства адсорбционной зоны. Уже исследования Бурри (Burri) [154], подтвержденные потом Гардингом (Harding) [95], показали, что молоко приобретает лучшую способность отстаивания сливок после его нагревания до 61° в продолжение 30 мин. После такой пастеризации объем отстаившихся сливок увеличивался, и процент жира, остающийся в обрате, уменьшался. Уитакер, Арчибальд, Шере и Клемент (Whitaker, Archibald, Shere, Clement) [155] подробно исследовали влияние длительной пастеризации молока на отстаивание сливок и содержание жира в топком молоке. Их данные приведены в табл. 86.

Таблица 86

| № молока    | Объем сливок (%) из |                             |      |              | Жир в молоке (%) |                               |      |              |
|-------------|---------------------|-----------------------------|------|--------------|------------------|-------------------------------|------|--------------|
|             | Сырого<br>молока    | Пастеризованного<br>при $t$ |      |              | Сыром            | После пастеризации<br>при $t$ |      |              |
|             |                     | 61—<br>61,5°                | 63°  | 64—<br>64,5° |                  | 61—<br>61,5°                  | 63°  | 64—<br>64,5° |
| 1           | 15,0                | 14,0                        | 13,5 | 9,5          | 0,8              | 0,3                           | 0,5  | 1,5          |
| 2           | 14,5                | 14,0                        | 11,5 | 9,5          | 1,6              | 1,05                          | 1,8  | 2,35         |
| 3           | 14,5                | 13,0                        | 9,0  | 9,0          | 1,6              | 1,1                           | 2,15 | 2,10         |
| 4           | 11,5                | 12,5                        | 10,5 | 8,0          | 1,0              | 0,75                          | 1,55 | 2,11         |
| 5           | 11,5                | 12,5                        | 11,0 | 8,0          | 1,0              | 0,65                          | 1,00 | 2,70         |
| 6           | 10,0                | 11,5                        | 10,5 | 8,5          | 1,15             | 0,70                          | 0,90 | 1,35         |
| 7           | 16,5                | 15,5                        | 14,5 | 11,0         | 0,5              | 0,5                           | 1,00 | 2,10         |
| Среднее . . | 13,4                | 13,3                        | 11,5 | 9,1          | 1,09             | 0,72                          | 1,27 | 2,03         |

В отдельных пробах молока нагревание до 61° вызвало, во-первых, увеличение объема сливок и, во-вторых, во всех пробах привело к снижению процента жира, остающегося в топком молоке. Пастеризация при более высоких температурах снижает объем сливок и резко повышает процент жира, не переходящего в сливки.

Гомогенизация молока применяется со специальной целью предотвратить образование слоя сливок при хранении молока. Это достигается раздроблением как образовавшихся кучек, так и самих жировых шариков. Пропускание молока через капиллярные отверстия гомогенизатора разбивает жировые шарики на более мелкие. В гомогенизированном молоке величина жировых шариков в главной своей массе не превышает 2  $\mu$ , а кучки отсутствуют совсем (рис. 19 — см. приложение). Распределение

жировых шариков в гомогенизированном и тощем молоке видно из данных табл. 87:

Таблица 87

| Диаметр шариков (μ) | Распределение жировых шариков (в %) |              | Диаметр шариков (μ) | Распределение жировых шариков (в %) |              |
|---------------------|-------------------------------------|--------------|---------------------|-------------------------------------|--------------|
|                     | Гомогенизированное молоко           | Тощее молоко |                     | Гомогенизированное молоко           | Тощее молоко |
| 0—1                 | 1,2                                 | 1,7          | 3—4                 | 0                                   | 13,4         |
| 1—2                 | 83,6                                | 40,6         | 4—5                 | 0                                   | 8,0          |
| 2—3                 | 15,2                                | 30,8         | 5—6                 | 0                                   | 6,0          |

Небольшой диаметр жировых шариков и главным образом полное отсутствие кучек сильно задерживают образование слоя сливок. При длительном стоянии гомогенизированного молока отстаивание жира все-таки наступает.

Механические воздействия на молоко, имеющие место при всех технологических процессах, также отражаются на величине жировых шариков и на образовании кучек. Из этих воздействий наиболее важным являются встряхивание при транспорте молока и пропускание его через молочные машины. Встряхивание молока, особенно при сравнительно высоких температурах (перевозка летом), приводит к образованию кучек жировых шариков и даже комочков масла. Пропускание молока через подогреватель с мешалкой раздробляет крупные жировые шарики и тем больше, чем выше температура молока. Приведенные ниже цифры

Таблица 88

| Диаметр шариков (μ) | 100% жира распределяются по размерам шариков в |                    |      |      |
|---------------------|------------------------------------------------|--------------------|------|------|
|                     | Сыром молоке                                   | нагретом молоке до |      |      |
|                     |                                                | 25°                | 45°  | 65°  |
| 0—2                 | 2,4                                            | 3,8                | 1,8  | 3,6  |
| 2—3                 | 4,3                                            | 3,7                | 4,7  | 6,9  |
| 3—6                 | 57,2                                           | 68,4               | 66,7 | 72,6 |
| >6                  | 36,1                                           | 24,1               | 26,8 | 16,8 |

(табл. 88) получены Раном [59] при исследовании молока, прошедшего подогреватель при различных температурах и 200 об/мин.

Табл. 89 показывает, как распределяется жир между шариками различного диаметра после прохождения молока через подогреватель, центрофугу для удаления грязи и ротационный подогреватель перед ванной для длительной пастеризации. Температура молока после каждого аппарата приведена в табл. 89.

Хотя Ран на основании этих данных приходит к выводу, что эти машины не вызывают изменения в величине жировых шариков, однако его заключение недостаточно обосновано. Здесь, несомненно, имеет место укрупнение жировых шариков за счет слипания мелких. Речь уже идет не о слипании жировых шариков

Таблица 89

| Диаметр шариков (μ) | 100% жира распределяются по величине шариков |                         |                                         |
|---------------------|----------------------------------------------|-------------------------|-----------------------------------------|
|                     | после подогревателя 30—35°                   | после центрофуги 31—40° | после ротационного подогревателя 60—63° |
| 0—2                 | 4,9                                          | 2,3                     | 2,6                                     |
| 2—3                 | 9,4                                          | 9,5                     | 8,1                                     |
| 3—6                 | 57,2                                         | 65,5                    | 57,7                                    |
| >6                  | 23,5                                         | 22,7                    | 31,6                                    |

ков своими адсорбционными слоями, а о слиянии жира в более крупные шарики. При прохождении молока через эти машины число мелких шариков уменьшилось на 50%, что выходит далеко за пределы ошибок подсчета. Пропускание молока через центрофугу увеличило число средних шариков (3—6 μ) и уменьшило число крупных. Ротационный подогреватель при высокой температуре вызвал как раз противоположные изменения: уменьшение средних за счет увеличения крупных жировых шариков. Что такое слияние жировых шариков и образование более крупных может иметь место при прохождении молока через молочные машины, видно из исследований того же Рана относительно изменения величины жировых шариков после пропускания молока через подогреватель, центрофугу, пастеризатор, центробежный насос и трубопровод длиной 24 м (табл. 90). Через подогреватель и центрофугу молоко проходило холодным и только в пастеризаторе нагревалось до 45°.

Таблица 90

| Диаметр шариков (μ) | До аппаратов (%) | После аппаратов (%) | Диаметр шариков (μ) | До аппаратов (%) | После аппаратов (%) |
|---------------------|------------------|---------------------|---------------------|------------------|---------------------|
| 0—2                 | 0,57             | 0,26                | 6—9                 | 43,50            | 41,86               |
| 2—3                 | 2,90             | 1,40                | 9—14                | 16,83            | 21,94               |
| 3—6                 | 36,20            | 23,65               | 14—17               | 0                | 10,80               |

В молоке после пропускания его через все эти машины не только увеличилось количество крупных жировых шариков (с 17 до 22%), но появились шарики с диаметром 14—17 μ, которых в первоначальном молоке совсем не было.

Образование крупных жировых шариков диаметром выше 20—30 μ наблюдается довольно часто при прохождении молока через ряд машин и трубопроводы, особенно, если последние имеют много изгибов. На одном сыроваренном заводе молоко поступало в сырный котел после центрофуги, пастеризатора и

центробежного насоса через трубу длиной 23 м с семью коленами. При этом происходило настолько сильное слияние жировых шариков в крупные комочки, что сливки в сыром котле отстаивались раньше, чем молоко успевало свернуться от сычужного фермента.

Продолжительная обработка молока на молочных машинах при сильном механическом воздействии безусловно приводит к слиянию жировых шариков.

В сливках, где расстояние между жировыми шариками меньше, чем в молоке, такое образование крупных жировых шариков происходит еще легче. Исследования Рана и Мора (Mohr) [156] показали, что образование комочков жира в сливках возрастает с увеличением процента жира. Слияние шариков значительно ускоряется температурой. Сливки с 13—24% жира увеличили число крупных жировых шариков в 1,2—2,8 раза при пропускании через пастеризатор с температурой 25°, при 30° в 4,5 раза, а при 30—40° даже в 43 раза.

Отделение сливок с помощью центрофуги (сепаратора) основано на тех же законах, что и отстаивание, только здесь процесс сильно ускоряется вследствие применения центробежной силы. Для вычисления скорости движения жирового шарика в центрофуге можно применить формулу Штокса:

$$v = \frac{2 \cdot 981(D-d)r^2}{9\eta},$$

в которой только фактор 981 (земное ускорение) надо заменить выражением для центробежной силы. Последнее определяется уравнением:

$$\left(\frac{2\pi}{60}\right)^2 Ru^2,$$

где  $R$  — расстояние жирового шарика от оси вращения и  $u$  — скорость вращения в минуту. Вычисленные с помощью этой формулы скорости показывают, что шарики с радиусом меньше 1  $\mu$  не могут быть отделены и остаются в оброте. При применяемых в обычных сепараторах скоростях эти шарики, подобно частицам белка и сахара, не поддаются в достаточной степени воздействию центробежной силы. Движение шариков с диаметром от 1 до 2  $\mu$  также ускоряется незначительно. Процент жира, остающегося в оброте, почти целиком падает на шарики этого диаметра. Таким образом, для полноты отделения жира в сепараторах решающее значение имеет величина жировых шариков. Чем больше в молоке мелких шариков, тем выше процент жира, остающегося в оброте. Кроме величины жировых шариков, вязкость, плотность плазмы молока, его температура и т. п. оказывают свое влияние на количество жира в оброте. Вейгман (149) сепарировал молоко коров различных пород через один и тот же сепаратор при совершенно одинаковых условиях и нашел,



что в обрате остается больше жира у тех пород, жировые шарики которых меньше. Его данные сведены в табл. 91:

Таблица 91

| Диаметр шарика<br>( $\mu$ ) | Эльб-<br>марш-<br>ская | Шорт-<br>гораская | Голштин-<br>ская | Верхне-<br>плав-<br>ская |
|-----------------------------|------------------------|-------------------|------------------|--------------------------|
| % жира в молоке             |                        |                   |                  |                          |
| 2 . . . . .                 | 0,04                   | 0,06              | 0,08             | 0,12                     |
| 2-3 . . . . .               | 0,15                   | 0,28              | 0,36             | 0,15                     |
| 3-6 . . . . .               | 1,27                   | 2,16              | 2,22             | 2,62                     |
| >6 . . . . .                | 1,92                   | 0,91              | 0,47             | 1,11                     |
| Сумма . . .                 | 3,38                   | 3,41              | 3,13             | 3,00                     |
| % жира в<br>обрате . . .    | 0,055                  | 0,088             | 0,116            | 0,035                    |

По формуле Штокса, на скорость движения жирового шарика влияют также вязкость и разница между уд. весом жира и уд. весом плазмы, причем скорость движения обратно пропорциональна вязкости и прямо пропорциональна разнице уд. весов. Обе величины — вязкость и разница уд. весов — меняются в зависимости от температуры. Вязкость, как известно, с повышением температуры понижается, что должно ускорить движение шарика. Что же касается разности уд. весов, то она может остаться или постоянной, если с изменением температуры уд. вес молочной плазмы и жира изменяется одинаково, или повышается, если с повышением температуры уд. вес плазмы уменьшается меньше уд. веса жира или же, наоборот, разность понижается при обратном соотношении изменения уд. весов жира и молочной плазмы.

Исследования Шарпа [59] показали, что разность уд. весов жира и плазмы с повышением температуры растет, так как жир быстрее понижает уд. вес с повышением температуры, чем молочная плазма. Разность уд. весов увеличивается быстро при повышении температуры до точки плавления жира и при дальнейшем нагревании тоже растет, но значительно медленнее. Таким образом сепарирование нагретого молока ускоряет движение жировых шариков, так как уменьшается вязкость, тормозящая движение, и увеличивается разность уд. весов, ускоряющих движение. Шарп на основании этих данных вычислил, что нагревание молока от 10 до 20° удваивает скорость движения жировых шариков при сепарировании молока. Дальнейшее повышение температуры до 40° еще раз удваивает скорость, но для того, чтобы еще раз удвоить скорость движения шариков, уже молоко необходимо нагреть до 80°. В связи с ускорением движения жировых шариков в сепараторе с повышением температуры молока в обрате остается меньше жира, что видно из данных

табл. 92. [Необходимо отметить, что в условиях проведенного Шарпом опыта количество жира в оброте значительно больше, чем обычно остается при нормальных условиях работы сепаратора (0,04—0,08 %)].

Эти данные вполне подтверждают вышеприведенные теоретические рассуждения, и из них

Таблица 92

| Температура молока (° C) | Число опытов | Жир в оброте (%) |
|--------------------------|--------------|------------------|
| 25—26                    | 6            | 0,19             |
| 30—32                    | 6            | 0,11             |
| 35—36                    | 16           | 0,11             |
| 40                       | 11           | 0,09             |
| 45                       | 1            | 0,08             |

видно, что наибольшее влияние на процент жира в оброте имеет повышение температуры до 30—32°, т. е. до точки плавления жира. Повышение температуры выше точки плавления молочного жира уже только незначительно понижает содержание последнего в оброте.

Слияние жировых шариков в более крупные при пропускании молока через сепаратор также имеет место, как это видно из данных Рана [59] (табл. 93).  
Здесь в сливках также появились жировые шарики с диаметром свыше 10  $\mu$ , которых в исходном молоке совершенно не было. Этих крупных шариков стало в сливках около 2 % от общего их количества, и они могли образоваться исключительно только за счет слияния мелких шариков. Из данных этой таблицы кроме того наглядно видно, что в оброте главная масса жировых шариков (90 %) имеет диаметр до 2  $\mu$ , тогда как с диаметром выше 3  $\mu$  их только 0,3 %.

Таблица 93

| Диаметр шариков ( $\mu$ ) | Жировые шарики (%) |                |       | Диаметр шариков ( $\mu$ ) | Жировые шарики (%) |                |       |
|---------------------------|--------------------|----------------|-------|---------------------------|--------------------|----------------|-------|
|                           | Сливки             | Цельное молоко | Обрат |                           | Сливки             | Цельное молоко | Обрат |
| 0—1                       | 12,3               | 16,9           | 41,8  | 10—11                     | 0,3                | —              | —     |
| 1—2                       | 24,5               | 24,3           | 47,8  | 11—12                     | 0,6                | —              | —     |
| 2—3                       | 22,5               | 28,4           | 9,2   | 12—13                     | 0,1                | —              | —     |
| 3—4                       | 17,8               | 14,8           | 0,9   | 13—14                     | 0,2                | —              | —     |
| 4—5                       | 9,6                | 9,1            | 0,2   | 14—15                     | —                  | —              | —     |
| 5—6                       | 6,5                | 4,5            | 0,1   | 15—16                     | 0,1                | —              | —     |
| 6—7                       | 2,8                | 1,3            | —     | 16—17                     | —                  | —              | —     |
| 7—8                       | 1,2                | 0,5            | —     | 17—18                     | 0,1                | —              | —     |
| 8—9                       | 0,7                | 0,2            | —     |                           |                    |                |       |
| 9—10                      | 0,7                | —              | —     | Сумма                     | 100                | 100            | 100   |

Все приведенные в этой главе факты и явления указывают на большое значение для молочной промышленности размера жировых шариков. Их величина может сильно отразиться на технологических процессах. Очень мелкие жировые шарики могут быть причиной больших потерь жира в оброте, пахте, сыворотке и т. п., а иногда могут даже помешать нормальному

ходу сбивания масла. Жировые шарики с очень крупным диаметром, наоборот, быстро поднимаются вверх, что при некоторых обстоятельствах тоже может влиять на ход технологических процессов, как например указанный выше факт быстрого отстаивания сливок в сырном котле. Правда, в этом случае большую роль играло слияние жировых шариков, т. е. образование комочков, а они легче всего образуются при наличии крупных шариков.

Белковый адсорбционный слой и его свойства тоже имеют немаловажное значение при переработке молока. Свойства этого слоя изменяются при повышении температуры. Адсорбционная зона предохраняет капельки жира от слияния в более крупные капли и в то же время способствует слипанию жировых шариков. Эти белковые зоны достаточно прочны, чтобы препятствовать слиянию жировых шариков в обычных условиях, но эта прочность мала, чтобы устоять против механического воздействия. Последнее обстоятельство особенно важно для получения масла, о чем речь будет дальше. Чем мельче жировые шарики, тем относительно прочнее адсорбционная зона. При раздроблении жировых шариков вокруг них под действием сил поверхностного натяжения сразу же образуется новый адсорбционный слой. Этим и объясняется устойчивость супенсии жира в гомогенизированном молоке. Если бы жировые шарики имели оболочку, как это считали раньше, то раздробление жировых капелек приводило бы к разрушению этих оболочек, и капельки жира, „не защищенные“ теперь оболочкой, сливались бы в одну каплю. Образование же адсорбционного слоя препятствует этому слиянию.

Высокая температура в сильной степени изменяет свойства этой зоны. Уменьшение способности к склеиванию уже доказывает изменение этого адсорбционного слоя. Весьма вероятно, что здесь происходит коагуляция белков — переход золя в гель. Возможно также, что имеет место сильная дегидратация коллоидов или даже еще более глубокое изменение. Это можно предполагать на основании слияния жира при длительном действии высокой температуры, как это имеет место у топленого молока. У последнего всегда образуются крупные капли жира на его поверхности. При длительном нагревании молока адсорбционная зона теряет свою способность защищать жировые шарики от слияния.

Определение жира по любому из существующих способов возможно только после разрушения адсорбционного слоя и предотвращения образования нового. Первое достигается прибавлением к молоку реактивов (серной кислоты, щелочей, солей), второе — добавлением веществ поверхностно-активных, но не образующих прочной поверхностной пленки (амиловый, бутиловый спирт и т. п.). Они адсорбируются тогда на границе двух фаз — жир — раствор, но, не обладая прочностью, не препятствуют слиянию жировых шариков.

## КИСЛОМОЛОЧНЫЕ ПРОДУКТЫ

Молоко, являясь очень ценным пищевым продуктом, в то же время не может долго сохранять свои первоначальные свойства. Причина этого кроется в том, что молоко является прекрасной питательной средой для микробов.

При хранении молока при температуре 16—20° в нем начинают развиваться микробы, среди которых обычно берут перевес молочнокислые, сбраживающие молочный сахар в молочную кислоту. Образующаяся молочная кислота задерживает дальнейшее развитие большинства других форм, попавших в молоко.

Спутниками молочнокислого процесса обычно бывают дрожжи, а последующей микрофлорой за молочнокислой — плесневые грибки. Но развитие их идет очень медленно, и только один *Oidium lactis* растет сравнительно быстро.

Наращение в молоке молочной кислоты сопровождается частичным разложением молочного сахара и, в зависимости от количества кислоты, переходом казеиногена в желеобразное состояние, а также переходом в раствор части фосфорнокислых солей кальция, которые в свежеполученном молоке находятся в коллоидальном виде. На изменение консистенции молока при его скисании и сравнительно большую прочность продукта в этом виде обратил внимание человек в очень давние времена.

Подмечено было также улучшение качества продукта и ускорение сквашивания при заквашивании новых порций молока ранее сквашенным молоком. Кислое молоко было с давнего времени обычной пищей кочевников. Приготовление изо дня в день все новых порций кислого молока привело к получению закваски, в которой из разнообразных микроорганизмов, попадающих в молоко при его получении, естественным путем сочетались те формы возбудителей брожения в молоке, которые оказались наиболее устойчивыми при совместном существовании.

В результате такого длительного применения пересадок заквасок из молока в молоко в ряде мест создались своеобразные напитки и блюда из кислого молока. К таким кисломолочным продуктам можно отнести у нас донскую простоквашу, агурт у болгар, мацони у грузин, кефир на Северном Кавказе, кумыс у киргизов и казахов и т. п.

В микробиологическом отношении все они представляют собой сочетание трех основных видов микробов: молочнокислой палочки, молочнокислого кока и дрожжей. Помимо этих основных трех видов часто присоединяются другие, которые в зависимости от условий получения продукта развиваются в большей или меньшей мере и придают продукту некоторый особый вкус.

Из основных микробиологических форм естественных заквасок молочнокислый стрептококк (*str. lactis*) обычно начинает процесс разложения лактозы; более медленно развивающаяся па-

лочка приходит на смену стрептококку, который приостанавливает свою деятельность, когда общая кислотность достигает 100—120° Т. Палочка, как более кислотоустойчивая, дальше ведет процесс сбраживания молочного сахара в молочную кислоту, количество которой под конец может достигнуть 300—350° Т и даже выше. Обычно брожение доводят только до момента свертывания молока и сразу выносят его на холод, вследствие чего дальнейшее сбраживание лактозы идет крайне медленно, так как большинство палочковидных молочнокислых бактерий является термофилами.

Дрожжи, неизменный спутник всех естественных заквасок молока, бывают нескольких видов. Если сквашивание ведется при высокой температуре, которая неблагоприятна для спиртового брожения, то среди продуктов разложения преобладает молочная кислота; если же температура сквашивания низка, то наряду с молочнокислым брожением наблюдается значительное количество спирта.

Получаемые при этих брожениях кисломолочные продукты отличаются друг от друга своими свойствами в зависимости от многих факторов. Вид бактерий, различные расы того же вида, симбиоз видов между собой, условия и, что самое главное, продолжительность их воздействия являются главными факторами, от которых зависит качество и свойства продукта. В связи с этим нельзя говорить о каком-либо постоянстве химического состава кисломолочных продуктов, тем более что при одинаковом аналитически определяемом химическом составе качество продукта может быть различно. Всякий микробиологический процесс сопровождается всегда образованием хотя бы ничтожных количеств побочных и промежуточных продуктов, которые могут придавать тот или другой вкус и запах. Вещества эти пока не поддаются аналитическому определению, и в данном случае приходится ограничиваться органолептической оценкой. Только грубые сравнительно отклонения в химическом составе могут быть аналитически обнаружены и служить для оценки продукта. В настоящее время производство кисломолочных продуктов ведется с применением чистых культур молочнокислых бактерий.

Молочнокислые стрептококки при своей жизнедеятельности образуют сравнительно немного молочной кислоты, так как они сами не являются кислотоустойчивыми. Разные расы этого микроба дают в молоке титруемую кислотность от 90 до 120° Т. Среди рас молочнокислого стрептококка встречаются такие, которые кроме молочной кислоты образуют еще другие вещества, придающие молоку определенный вкус и запах. Молочная кислота отщепляет кальций, связанный с казеиногеном, и дает молочнокислый кальций. Молочная кислота может также перевести в растворимое состояние часть фосфорнокислых солей кальция, находящихся в коллоидальном растворе.

Молочнокислый стрептококк в условиях молочной жидкости очень мало использует белки молока. Проведенные мной совместно с Н. Н. Зайковской [157] опыты показали, что при культивировании молочнокислого стрептококка в молоке в течение 2 недель количество растворимого азота в сыворотке увеличилось по сравнению с контролем только на 0,042—0,120%.

Что же касается физико-химических изменений, то наиболее важным из них является свертывание молока вследствие перехода казеиногена из золя в гель. Характер получаемого коагулята зависит от многих факторов, из которых наиболее важны градусы кислотности и температура. Чем выше кислотность и температура, тем плотнее сгусток. При слишком высокой температуре может произойти настолько сильное сжатие сгустка (синерезис), что отделяется сыворотка. Выделение сыворотки наблюдается также у старого свернувшегося молока, даже при низкой температуре хранения.

Брожение, вызываемое молочнокислыми палочками, отличается от предыдущего тем, что этот вид микроорганизмов, являясь более кислотоустойчивым, может повышать кислотность молока до более высоких пределов. Некоторые расы молочнокислых палочек могут давать кислотность молока свыше 400°Т. В связи с этим консистенция свернувшегося молока отличается большей плотностью. Разложение белков молочнокислыми палочками происходит в более значительной степени, чем стрептококком.

При одновременном развитии и симбиозе кокков и палочек проходят те же процессы, только вкусовые качества кислого молока могут быть другими в зависимости от рас микроорганизмов.

Одновременное наличие молочнокислых бактерий и дрожжей резко меняет свойства получаемого продукта. Дрожжи обрабатывают сахар до спирта и углекислоты; получаемые при их жизнедеятельности кисломолочные продукты содержат всегда некоторые количества этилового спирта. Наличие углекислоты придает этим продуктам не только своеобразный приятный освежающий вкус, но и своеобразный характер коагулята. Молоко, пронизанное пузырьками газа, не дает сплошного сгустка, как при чисто молочнокислом брожении, а мелкий распыленный осадок казеиногена. Целебные свойства кефира, жумыса и т. п. заключаются в легкой переваримости такого коагулята и в возбуждающем действии незначительных количеств спирта, молочной и особенно угольной кислоты.

Приятный освежающий вкус, легкая переваримость и усвояемость и вызываемое ими незначительное возбуждение придают этим кисломолочным продуктам большую питательную и лечебную ценность. Симбиоз молочнокислых бактерий и молочных дрожжей принадлежит тоже к своеобразному естественному отбору. Сочетание молочнокислых кокков, палочек и молочных

дрожжей оказалось очень жизнеустойчивым. По исследованиям Зайковской дрожжи способствуют сохранению жизнеспособности молочнокислых бактерий. При таком симбиозе протеолиз белков идет в более сильной степени, чем при одном молочнокислом брожении.

В опытах Зайковской [158] наблюдалось увеличение растворимого в воде белка при культивировании в молоке одних молочнокислых микробов только на 0,3%, тогда как при совместном их росте с дрожжами на 3,09%.

Химизм разложения составных частей молока при этих микробиологических процессах был изложен раньше в специальной главе. Несомненно (как это уже указывалось выше), при микробиологических процессах разложения компонентов молока идет не только образование основного продукта данного брожения, но и ряда побочных. От последних в значительной степени зависят качество и вкусовые достоинства кисломолочных продуктов. Присутствие посторонней микрофлоры может полностью изменить характер брожения и дать совершенно негодный к употреблению продукт.

Большинство получаемых в настоящее время кисломолочных продуктов основано на симбиотическом брожении трех видов микроорганизмов. Во всех этих продуктах имеется более или менее выраженное спиртовое брожение.

## 1. КЕФИР

К продуктам со спиртовым брожением принадлежит кефир, издавна известный на Северном Кавказе, откуда он распространился почти на всю Европу. Кефир готовится обычно из коровьего молока, но иногда также из козьего или овечьего и является излюбленным напитком коренного населения Кавказа. В настоящее время он широко применяется с лечебными целями не только благодаря вышеуказанным питательным свойствам, но, вероятно, из-за содержания в нем витаминов. Для приготовления кефира употребляются так называемые кефирные грибки или чистые культуры специально подобранных для этой цели микроорганизмов. Грибки в высушенном виде представляют собой большей или меньшей величины желтоватые зерна, по внешнему виду похожие на технический казеин. Состав сухих кефирных зерен следующий:

|                            |        |
|----------------------------|--------|
| Вода . . . . .             | 12,34% |
| Жир . . . . .              | 3,79%  |
| Белки . . . . .            | 75,71% |
| Зола . . . . .             | 6,62%  |
| Молочная кислота . . . . . | 1,44%  |
| Итого . . . . .            | 99,90% |

Белковая часть зерен, по видимому, состоит из белков клеток микроорганизмов и белков молока. По крайней мере анализ ке-

фирных зерен, произведенный Боголюбовым [159], показал наличие в них пептонов до 11%. Наличие в зернах пептонов, как растворимых в воде продуктов разложения белков, сомнительно.

При размачивании сухих кефирных грибков в воде они сильно набухают, увеличивая при этом объем в два-три раза. Набухание продолжается несколько часов, после чего зерна принимают вид, напоминающий в миниатюре головку цветной капусты. После набухания цвет их делается более светлым.

Кефирные грибки обладают определенной структурой. Основа их состоит из тонких волокон, напоминающих соединительную ткань. С этой основой соединены поверхностные бугорки, более рыхлые по своему строению, чем основа. По данным Подвысоцкого [160] основа состоит из палочковидного микроба типа сенной палочки, способной образовать споры. В петлях этой основы лежат еще два вида микроорганизмов, а именно — молочнокислый стрептококк и молочные дрожжи. На набухших зерен микробы попадают в молоко и вызывают в нем молочнокислое и спиртовое брожение. Одновременно идет также развитие кефирных грибков, причем образуются и новые зерна, а старые увеличиваются в объеме.

Характер получаемого кефира в значительной степени зависит от условий, при которых происходит сбраживание молока. Наиболее важными надо признать чистоту и температуру.

Бактериологическая чистота может быть соблюдена только в условиях механизированного предприятия, и кефир, получаемый в так называемых бурдюках, кожаных мешках, не отличается высоким качеством. Этот способ получения кефира издавна практиковался в аулах местного населения Кавказа, где мешки, сшитые обычно из цельной бараньей кожи, наполняются молоком и заражаются кефирными грибами. По мере расходования готового кефира мешки дополняются свежим молоком.

В заводских условиях хорошо набухшие и промытые водой и однопроцентным раствором соды кефирные зерна заливают пастеризованным обратом, который сменяют несколько раз до полного освежения грибков, что узнается по всплыванию их на поверхность обрата. Освежение зерен ведется при температуре около 18°. Освеженными грибками заражают пастеризованное молоко, разлитое по бутылкам. От применения грибков или закваски зависит качество получаемого кефира. Но самое главное значение имеет температура, при которой происходит брожение, а также продолжительность последнего. От температуры зависит интенсивность как молочнокислого, так и спиртового брожения. Высокая температура способствует более быстрому развитию микроорганизмов, вызывающих молочнокислое, но не спиртовое брожение; низкая, наоборот, подавляет жизнедеятельность молочнокислых бактерий и сравнительно мало отзывается на развитии дрожжей. Вследствие этого при температуре свыше 20° получается кислый кефир с небольшим со-



держанием спирта и углекислоты. Понижение температуры брожения ниже  $15^{\circ}$  создает условия для более энергичного спиртового брожения по сравнению с молочнокислым. В таком кефире образуется сравнительно немного молочной кислоты, но зато вследствие усиленного спиртового брожения кефир содержит много спирта и углекислого газа. Газообразование при низкой температуре может быть иногда настолько сильным, что кефир рвет бутылки. В хорошем кефире должно быть известное соотношение между молочнокислым и спиртовым брожением. При правильном ходе микробиологического процесса это соотношение достигается при  $16-19^{\circ}$  в течение суток, после чего свернувшийся кефир выносят в холодное помещение, где и хранят до момента употребления. Зимой температура брожения должна быть немного выше, чем летом.

При кефирном брожении в молоке в первую очередь подвергается разложению молочный сахар, который идет на образование молочной кислоты и этилового спирта. Чем интенсивнее брожение и чем дольше оно продолжается, тем больше разлагается сахара. Образующаяся молочная кислота вызывает те же физико-химические и химические изменения молока, о которых говорилось выше. Кроме разложения молочного сахара при кефирном брожении происходит также разложение белков молока. До какой степени идет протеолиз белков, пока в точности не установлено; многие авторы находили в кефире пептоны, ацидальбуминаты. Объем разложения белков зависит от продолжительности кефирного брожения. Последняя имеет вообще большое значение для химического состава и физических свойств кефира.

Обычно для лечебных целей готовят кефир трех возрастов: одно-, двух- и трехдневный. Однодневный кефир представляет собой густую жидкость с малым содержанием углекислоты и спирта и незначительным протеолизом белков. Трехдневный — жидкий, с большим содержанием всех продуктов разложения составных частей молока.

Представление об изменении химического состава молока при кефирном брожении дает табл. 94.

Из данных этой таблицы видно, что при кефирном брожении жир совершенно не изменяется, и что в белковой части альбумин в трехдневном кефире полностью разложен до пептонов и альбумов. Некоторые авторы указывают, что казеин тоже подвергается протеолитическому разложению, как это видно из данных Вилля, полученных им в конце прошлого столетия. При анализе белков кефира различного возраста он нашел изменения, приведенные в табл. 95.

Физиологическое действие кефира находится в зависимости от изменения его химического состава, что в свою очередь обуславливается количеством времени, протекшего с момента приготовления кефира. Однодневный кефир обладает слегка послабляющими свойствами, трехдневный, наоборот, закреп-

Таблица 94

| Составные части              | Моло-<br>ко | К е ф и р        |                  |                  |
|------------------------------|-------------|------------------|------------------|------------------|
|                              |             | одно-<br>дневный | двух-<br>дневный | трех-<br>дневный |
| Вода . . . . . в %           | 87,27       | 87,27            | 87,27            | 87,27            |
| Зола . . . . . "             | 0,72        | 0,72             | 0,72             | 0,72             |
| Жир . . . . . "              | 3,68        | 3,68             | 3,68             | 3,68             |
| Лактоза . . . . . "          | 4,70        | 3,75             | 3,22             | 3,094            |
| Казеиновые белки . . . . . " | 2,88        | —                | —                | —                |
| Казеиноген . . . . . "       | —           | 2,77             | —                | —                |
| Альбумин . . . . . "         | 0,51        | 0,25             | 0,11             | 0,00             |
| Ацидальбумин . . . . . "     | 0           | 0,095            | 0,1075           | 0,200            |
| Альбумозы . . . . . "        | 0           | 0,19             | 0,281            | 0,408            |
| Пептоны . . . . . "          | 0           | 0,035            | 0,048            | 0,081            |
| Молочная кислота . . . . . " | 0           | 0,540            | 0,565            | 0,652            |
| Алкоголь . . . . . "         | 0           | 0,12             | 0,66             | 0,88             |
| Углекислота . . . . . "      | 0           | 0,03             | 0,19             | 0,22             |

Таблица 95

| На 100 частей белков    | К е ф и р        |                  |                  |
|-------------------------|------------------|------------------|------------------|
|                         | одно-<br>дневный | двух-<br>дневный | трех-<br>дневный |
| Казеиногена . . . . .   | 88,47            | 86,07            | 80,20            |
| Альбумина . . . . .     | 3,05             | 0,90             | 0,00             |
| Ацидальбумина . . . . . | 2,52             | 3,22             | 6,69             |
| Альбумоз . . . . .      | 5,03             | 8,43             | 10,93            |
| Пептонов . . . . .      | 0,92             | 1,38             | 2,18             |

ляет. Двухдневный в этом отношении не оказывает никакого действия. Свойства и состав кефира зависят от микробиологических процессов и могут в кефире различного происхождения значительно отклоняться в ту или другую сторону от приведенных выше цифр. При несоблюдении бактериологической чистоты в кефире может развиваться маслянокислое брожение, которое придает ему очень неприятный вкус и запах. Большой процент жира в молоке, употребляемом для изготовления кефира, по наблюдениям некоторых исследователей способствует развитию бактерий маслянокислого брожения.

## 2. КУМЫС

Кумыс, напиток древних кочевых народов юго-восточных степей Европейской части СССР и Западной Сибири, известный уже несколько столетий, лишь полтора столетия назад впервые обратил на себя внимание английского путешественника Джона Гривса (John Greaves) своими питательными и целебными свой-

ствами. Несмотря на столь давнее знакомство и употребление кумыса, более серьезное его изучение началось только за последние годы. В 1929 г. Наркомздрав организовал специальную экспедицию под руководством проф. Инихова для изучения кумыса. Кумыс готовится из кобыльего молока, которое, как известно, содержит меньше жира и казеиногена и больше молочного сахара и альбумина, чем молоко коровы. Процессы брожения, имеющие место в кумысе, мало отличаются от таковых в кефире.

Обязательной микрофлорой кумыса признается: 1) длинная палочка молочнокислого брожения типа *bac. bulgaricum* и 2) молочные дрожжи. Кроме того в кумысе встречаются молочнокислые стрептококки и другого вида дрожжи типа *Mycoderma*. Последние два микроорганизма не являются необходимой составной частью микрофлоры кумыса, так как в некоторых районах приготавливают в настоящее время кумыс на чистых культурах молочнокислой палочки и молочных дрожжей. Повидимому, кокки и микодерма встречаются в кумысе, приготавливаемом кустарным способом в сабах, или турсуках. Длинные до 90 см мешки с узким горлом, спитые из лошадиной кожи, называются сабами, или турсуками. Мешки наполняют кобыльим молоком, последнее заражают закваской — старым кумысом — и оставляют бродить, время от времени перемешивая содержимое мешка палкой с насаженным на нее деревянным кружком с отверстиями. Более чистые условия брожения имеют место при приготовлении кумыса в челяках — в высоких и узких деревянных кадках. Биохимическое разложение составных частей молока — молочного сахара и белков — идет по тому же пути, что и в кефире, т. е. происходит образование молочной кислоты и этилового спирта из лактозы и протеолиз белковых веществ. Отличие кумысного от кефирного брожения заключается в том, что брожение в кумысе ведут при более высокой температуре, а именно — при 22—25° и даже 30°. Благодаря высокой температуре процесс брожения идет значительно быстрее, с образованием молочной кислоты. Само собой понятно, что изменением температуры можно регулировать направление брожения в сторону молочной кислоты или спирта, как это было описано в отношении кефира. В отдельных районах придерживаются различных температурных условий брожения и хранения кумыса, отчего состав его является различным. Изменение химического состава с возрастом кумыса можно видеть из данных табл. 96, полученных Шикиным для оренбургского кумыса.

В 48-часовом кумысе лактоза разложилась на 75% от первоначального ее содержания, но из нее образовалось 2% этилового алкоголя и 1% молочной кислоты.

Что касается протеолиза белков молока, то наиболее энергичное их разложение происходит в первые 20 час. брожения, как это видно из данных Инихова (табл. 97):

Таблица 96

|                                                          | Время после прибавления молока к закваске |        |         |         |         |         |
|----------------------------------------------------------|-------------------------------------------|--------|---------|---------|---------|---------|
|                                                          | 3 час.                                    | 6 час. | 12 час. | 18 час. | 24 час. | 48 час. |
| Уд. вес . . . . .                                        | 1,0264                                    | 1,0243 | 1,0235  | 1,0228  | 1,0224  | 1,0212  |
| Сухой остаток . . .                                      | 9,09                                      | 8,61   | 7,89    | 7,44    | 7,34    | 7,04    |
| Лактоза . . . . .                                        | 4,02                                      | 3,56   | 3,13    | 2,53    | 2,27    | 0,98    |
| Спирт . . . . .                                          | 0,60                                      | 0,69   | 0,86    | —       | 1,25    | 2,06    |
| Жир . . . . .                                            | 2,10                                      | 2,10   | 2,10    | 2,10    | 2 10    | 2 10    |
| Зола . . . . .                                           | 0,36                                      | 0,36   | 0,36    | 0,36    | 0,36    | 0,36    |
| Кислотность, выра-<br>женная в ‰ мо-<br>лочной кислоты . | 0,76                                      | 0,86   | 0,99    | —       | 1,03    | 1 10    |
| Белковые вещества                                        | 1,98                                      | —      | —       | —       | —       | —       |

Таблица 97

| 100 г кумыса содержат      | Возраст кумыса |         |         |
|----------------------------|----------------|---------|---------|
|                            | 16 час.        | 20 час. | 24 часа |
| Азот казеиногена . . . . . | 0,287          | 0,228   | 0,225   |
| „ альбумина . . . . .      | 0,054          | 0,057   | 0,053   |
| „ пептонов . . . . .       | 0,039          | 0,040   | 0,046   |
| „ аминокислот . . . . .    | 0,030          | 0,032   | 0,034   |
| Общая кислотность в °T .   | 93,0           | 111,60  | 116,0   |
| Лактоза . . . . .          | 4,05           | 3,79    | 3,26    |
| Спирт . . . . .            | 0,70           | 0,77    | 1,00    |
| Постоянная кислотность . . | 75,0           | 88,0    | 101,0   |

Инихов предлагает в кисломолочных продуктах определять кислотность после удаления углекислого газа и называет эту кислотность „постоянной“. Присутствие в жидкости углекислого газа повышает ее кислотность и не дает возможности точно отмерить пипеткой определенный объем жидкости, которая вспенивается при выделении  $\text{CO}_2$ . Поэтому предложение Инихова надо признать вполне целесообразным. Кроме того определение „постоянной“ кислотности даст возможность сравнивать данные, получаемые различными авторами.

Кумыс, подобно кефиру, готовят тоже трех возрастов: «слабый», «средний» и «крепкий». В крепком кумысе содержится больше спирта, и кислотность его выше. Состав кумыса различного возраста приведен по данным Инихова [6] в табл. 98:

Кумыс, готовится из молока с низким содержанием казеиногена, который выпадает в виде очень мелких хлопьев, чему способствует еще наличие углекислоты. Вследствие этого кумыс имеет жидкую консистенцию, не гуще коровьего молока. За границей ввиду недостатка кобыльего молока были попытки

| Происхождение<br>кумыса | Орзбургский округ |             | Уфимский округ   |              | Троицкий округ   |              |
|-------------------------|-------------------|-------------|------------------|--------------|------------------|--------------|
|                         | Кислот-<br>ность  | ‰<br>спирта | Кислот-<br>ность | ‰<br>спирта  | Кислот-<br>ность | ‰<br>спирта  |
| Возраст кумыса          |                   |             |                  |              |                  |              |
| Слабый кумыс .          | 75—80             | 0,6—0,9     | 90               | 0,90         | 90—120           | 1,5          |
| Средний " .             | 100—110           | 1,0—2,0     | 100—120          | 1,50         | 120—130          | 2,0—2,5      |
| Крепкий " .             | 120—130           | 2,0—3,0     | свыше<br>120     | свыше<br>2,0 | свыше<br>140     | свыше<br>2,5 |

приготавливать кумыс из молока коровы, но вследствие отличия химического состава коровьего молока от кобыльего такой кумыс скорее напоминает кефир как по своим свойствам, так и по физиологическому действию.

Как в кефире, так и в кумысе имеет место интенсивное спиртовое брожение, которое в отдельных случаях может довести в этих молочных напитках содержание спирта до 3%. Но имеются еще и другие кисломолочные продукты, в которых алкогольное брожение играет подсобную роль, и получение их основано, главным образом, на молочнокислом брожении. К этим кисломолочным продуктам принадлежат ягурт, мацони, айран, тягучее молоко и т. п.

### 3. ЯГУРТ

Ягурт имеет своей родиной Болгарию и Турцию, где он приготавливается из молока буйволлицы, козы или овцы. Прокипяченное и остуженное до 40° молоко заквашивается специальной закваской „мая“, состоящей из сгустка ягурта. Заквашенное молоко оставляют при температуре 40°, при которой оно свертывается уже через 4—5 час., после чего его выносят в холодное помещение. В брожении принимают участие также три вида микроорганизмов — молочнокислые стрептококки, палочки и дрожжи. Высокая температура брожения способствует быстрому размножению молочнокислых микроорганизмов (преимущественно палочки) и подавляет алкогольное брожение. Белки гидролизуются в очень незначительной степени. Изменения составных частей молока в ягурте касаются, главным образом, разложения молочного сахара с образованием молочной кислоты и небольших количеств этилового спирта. Данные анализа ягурта, произведенного Вилкусом (Willcus), приведены в табл. 99:

Таблица 99

|                   | Состав<br>сырого<br>молока в ‰ | 7-часов.<br>ягурт<br>в % |                    | Состав<br>сырого<br>молока в ‰ | 7-часов.<br>ягурт<br>в % |
|-------------------|--------------------------------|--------------------------|--------------------|--------------------------------|--------------------------|
| Белки . . . . .   | 5,09                           | 5,03                     | Молочн. кислота    | 0,145                          | 0,344                    |
| Жир . . . . .     | 5,78                           | 5,76                     | Сухой остаток . .  | 14,83                          | 14,80                    |
| Лактоза . . . . . | 7,21                           | 6,87                     | Алкоголь . . . . . | 0,00                           | 0,09                     |

#### 4. МАЦУН

Мацун, айран — молочнокислые напитки, похожие по типу брожения, составу и свойствам на йогурт, употребляются населением Кавказа. Брожение в этих напитках обуславливается симбиозом тех же трех видов микроорганизмов: стрептококка, палочки и молочных дрожжей. Содержание в них этилового спирта небольшое — 0,4—0,5%, так как с самого начала перевес имеет молочнокислое брожение. К этому же типу кисломолочных продуктов можно причислить: лебен в Египте, ариху в Сирии, мацони в Грузии.

#### 5. ТЯГУЧЕЕ МОЛОКО

Тягучее молоко — типичный кисломолочный продукт для северных стран, особенно Швеции и Норвегии. Оно по своим свойствам резко отличается от описанных выше таких же продуктов, характерных для стран с более жарким климатом, своей консистенцией и необыкновенно долгой сохраняемостью. Тягучее, или «длинное», молоко имеет очень вязкую консистенцию, позволяющую вытягивать его в длинные нити, откуда произошло его название. Тягучее молоко может сохраняться месяцами, не теряя свойств пищевого продукта. По данным Ольсен-Сопы микрофлора тягучего молока состоит из трех видов микроорганизмов: 1) сырной палочки, обуславливающей молочнокислое брожение и дающей до 2,5% молочной кислоты; 2) молочных дрожжей и 3) стрептококка, образующего муциноподобные вещества, придающие молоку его тягучую консистенцию. Палочка молочнокислого брожения отличается высокой кислотоустойчивостью, так как выживает при кислотности свыше 200°Т. Кроме того она может размножаться при температурах ниже 10°, что особенно важно для холодных северных стран. В тягучем молоке перевес имеет тоже молочнокислое брожение, и спирта образуется очень немного — не свыше 0,5% и то при долгом хранении молока.

Анализ тягучего молока дал по Ольсен-Сопу следующие результаты (табл. 100):

Таблица 100

| Составные части<br>молока | Исходное<br>молоко | 6-недель-<br>ное тягу-<br>чее молоко | Исходное<br>молоко | Многоме-<br>сячное тя-<br>гучее мо-<br>локо |
|---------------------------|--------------------|--------------------------------------|--------------------|---------------------------------------------|
| Вода: . . . . .           | 87,19              | 88,04                                | 87,30              | 89,56                                       |
| Жир . . . . .             | 8,85               | 8,36                                 | 8,72               | 8,60                                        |
| Казеиноген . . . . .      | 3,35               | 2,84                                 | 3,55               | 2,76                                        |
| Лактоза . . . . .         | 4,94               | 3,67                                 | 4,68               | 1,60                                        |
| Молочная кислота . . .    | —                  | 1,44                                 | —                  | 1,80                                        |
| Зола . . . . .            | 0,67               | 0,65                                 | 0,75               | 0,68                                        |
| Углекислота . . . . .     | —                  | 0,66                                 | —                  | 0,12                                        |
| Алкоголь . . . . .        | —                  | 0,37                                 | —                  | 0,48                                        |
| Уд. вес . . . . .         | 1,0326             | 1,0240                               | 1,0324             | 1,0224                                      |

Эти данные показывают незначительное образование этилового алкоголя при хранении тягучего молока, даже в течение нескольких месяцев.

Все описанные до сих пор кисломолочные продукты имели один общий признак, а именно симбиоз трех видов микроорганизмов, участвующих в брожении. Как уже указывалось выше, путем естественного отбора эти три вида составили очень жизнеустойчивое сообщество, для которого молоко оказалось селективной питательной средой. Этими свойствами данные микробы обладают благодаря тому, что они взаимно стимулируют друг друга или путем обезвреживания продуктов обмена или подготовкой материала, необходимого для жизни симбиотического микроба, или же, наконец, путем выработки особых витаминоподобных веществ, способствующих росту и размножению друг друга. Характерным для этого типа кисломолочных продуктов является наличие спиртового брожения, которое образуется в зависимости от условий и характера продукта.

В употреблении имеются также кисломолочные продукты, полученные только одним молочнокислым брожением. Брожение в этих продуктах вызывается молочнокислыми стрептококками или палочками, порознь или совместно. Молочнокислый стрептококк развивается быстрее, и оптимум его развития лежит при более низкой температуре (25°). Он менее кислотоустойчив и не образует в молоке высокой кислотности. Палочка молочнокислого брожения, наоборот, может повысить кислотность молока до 200° Т и выше и требует оптимальной температуры более высокой, чем коке (35°).

Их деятельность в молоке сводится почти исключительно к разложению молочного сахара с образованием молочной кислоты. Чистые культуры молочнокислых микробов переводят лактозу количественно в молочную кислоту. Белки этими микроорганизмами разлагаются в ничтожных размерах, что обычно не принимается во внимание. Иногда кроме молочной образуется также в небольших количествах уксусная кислота. К продуктам с исключительно молочнокислым брожением принадлежит простокваша и кислые сливки (сметана).

## 6. ПРОСТОКВАША

Простоквашей первоначально называлось самопроизвольно свернувшееся молоко. В этом случае в сбраживании молочного сахара принимали участие микробы, попавшие в молоко из окружающей среды. Качество получаемого продукта находилось в зависимости от характера микрофлоры и очень часто бывало неудовлетворительным. Поэтому в настоящее время простоквашу готовят из пастеризованного или кипяченого молока, в которое вносят чистые культуры молочнокислых микробов. В качестве культур употребляют специально подобранные для этой цели расы молочнокислого стрептококка или палочки,

морознь или совместно. Кислотность простокваши лежит в пределах 75—120°. Под наименованием ягурта понимают сейчас не вышеописанный кисломолочный продукт, а простоквашу, приготовленную на молочнокислых палочках. В полученном таким образом ягурте совершенно нет спиртового брожения, характерного для настоящего ягурта. Свойства и состав простокваши зависят исключительно от состава исходного молока и от степени разложения молочного сахара.

## 7. СМЕТАНА

Сметана готовится из сливок путем заквашивания чистыми культурами молочно-кислотных бактерий и отличается от простокваши более высоким содержанием жира и особым состоянием составных частей ее, обусловленным процессом созревания при низкой температуре после сквашивания. Состав сметаны тоже зависит исключительно от состава сливок и степени ображивания молочного сахара.

## 8. САЙЯ

Сайя (Saya) — недавно предложенный Везаргом (Wesarg) новый кисломолочный продукт, отличающийся от всех предыдущих тем, что в нем наряду с молочнокислым имеется еще лимоннокислое брожение. Ображивание молока продолжается долго, до 2 недель, и происходит при низкой температуре. Кислотность этого кисломолочного продукта высокая (до 170° Т), и больше половины белков пептонизировано. Разложение белков происходит, повидимому, под влиянием жизнедеятельности микробов, образующих лимонную кислоту, и доходит до образования аминокислот. Клинические наблюдения указывают высокие питательные достоинства сайи и легкую усвояемость.

Кисломолочные продукты имеют громадное значение в питании населения промышленных центров и крупных городов. Они представляют собой пищевой продукт высокой питательной ценности и приятного вкусового достоинства. Содержание в них легко усвояемых и отчасти возбуждающих веществ придает кисломолочным продуктам лечебные свойства. Последние усиливаются еще тем, что они в желудочно-кишечном тракте вытесняют вредные для здоровья гнилостные бактерии. Бактериальное разложение белков в кишечнике сопровождается образованием сильных ядов, а именно — индола, скатола, фенола и крезола. Вещества эти вредны для животного организма и по теории Мечникова являются одним из факторов преждевременной старости. Гнилостные, разлагающие белки микробы кишечника при систематическом употреблении кисломолочных продуктов вытесняются молочнокислыми микроорганизмами, и тем самым образование этих ядовитых веществ прекращается.

В настоящее время употребляется при приготовлении простокваши особая ацидофильная палочка, которая легко прижи-



вается в пищеварительном тракте и поэтому производит больший эффект в смысле вытеснения из него гнилостных микробов, чем болгарская палочка.

Кисломолочные продукты в последнее время применяются также для лечения различных инфекционных желудочно-кишечных заболеваний человека и животных и в частности для борьбы с белым поносом у телят.

## ХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПОЛУЧЕНИЯ МАСЛА

Наблюдения над образованием комочков жира при перевозке молока и сливок, высокая питательная ценность, вкусовые достоинства молочного жира, его легкая усвояемость по сравнению с жирами другого происхождения явились факторами развития маслодельной промышленности. Спрос на этот наиболее ценный компонент молока (жир) заставлял совершенствовать технику получения масла, изыскивать способы его хранения и транспортировки, изучить с теоретической точки зрения процессы получения масла и изменения его свойств под влиянием различных факторов. Масло сравнительно недавно получало широкое распространение в качестве пищевого продукта. В древние времена употребляли главным образом топленый молочный жир для приготовления кушаний, но не для намазывания на хлеб. Ввиду своей дороговизны масло было доступно только зажиточному классу населения, и вследствие легкой порчи приходилось применять топленый жир. В Европе еще в средние века масло как таковое употреблялось только по праздникам, а в XV столетии его употребление в пищу было запрещено в постные дни, отчего можно было откупиться деньгами. На такие „масляные деньги“ кардинал Амбуаз (Emboise) [161] выстроил в 1493—1495 гг. три башни. В настоящее время в капиталистических странах масло доступно также только части населения и лишь в СССР является продуктом повседневного питания населения.

Несмотря на такую большую давность употребления молочного топленого жира и относительно меньшую давность масла, теории получения масла создаются только в последние годы. Масло представляет собой продукт, получаемый из сливок путем механического воздействия на них, т. е. сбивания. Масло — не просто выделившийся молочный жир, а продукт, состоящий из молочного жира и всех входящих в состав молока веществ. Последние находятся в других количественных отношениях к жиру, чем в молоке. Масло является не смесью жира, воды и остальных составных частей, а продуктом с определенной структурой, в котором его составные части находятся в известном закономерном расположении. Как известно, жир содержится в молоке, сливках и сметане в виде жировых шариков, окру-

жениых белковым адсорбционным слоем, препятствующим слипанию жировых шариков, но способствующим их слипанию. Жировые шарики могут склеиваться в кучки, и последних в сливках и сметане больше, чем в молоке.

Задача сбивания сливок заключается в собирании жировых шариков в компактную массу, которая после известной обработки приобретает консистенцию масла и его свойства. Теория сбивания масла должна дать объяснение тем физико-химическим процессам, которые имеют место при сбивании масла. Этот вопрос тесно увязан со структурой масла, т. е. с расположением и распределением в нем его составных частей. Последние годы богаты созданием теорий сбивания масла, но довольно бедны изучением самой его структуры. Мало того, на основании создаваемых теорий сбивания приходят к представлению о структуре масла, подкрепляя теорию отдельными фактами, касающимися структуры. Между тем следует поступать наоборот, т. е. на основании знания структуры масла построить теорию его сбивания. Существующие теории сбивания масла и наши знания его структуры далеко не в состоянии осветить все явления и процессы, происходящие при его получении.

Теория сбивания масла имеет для практики маслоделия большое значение, и разработка ее позволила бы овладеть техникой сбивания в большей степени, чем это имеет место в настоящее время. Мастер-маслодел имеет ряд рецептов, согласно которым он изменяет технологический процесс в зависимости от качества сырья, из которого он получает масло. В значительной степени ему помогает в этом многолетняя практика. Качество сырья для получения масла меняется в зависимости от лактационного периода, корма, породы скота, способа получения сливок, их охлаждения, пастеризации, жирности, температуры и т. п. Несмотря на такой разнообразный характер сырья, из него должен быть получен в 30—40 мин. готовый продукт, одинаковый в химическом и физико-химическом отношении, т. е. иметь одинаковый химический состав и одинаковую консистенцию. Овладение технологическим процессом требует его теоретического обоснования.

## 1. СТРУКТУРА МАСЛА

Масло представляет собой массу, состоящую на 85% из жира и на 15% из воды, с растворенными в ней составными частями молока. Последние, как и в молоке, находятся частично в виде истинного раствора, частично в коллоидальном состоянии. Промывка масла чистой водой удаляет значительную часть остатков молока, но даже многократной промывкой не удастся удалить всех остатков молока.

Некоторая, правда, незначительная часть белков молока остается в масле даже после самой тщательной промывки.

Отжиманием масла можно из него удалить большую часть

остатков молока или воды, если масло промывалось, но отжать полностью воду не удастся никакими мерами. Только расплавление масла, как это применяется для получения топленого жира, с последующим отстаиванием или фильтрованием может привести к разделению масла на жир и остальные составные части. Следовательно, масло представляет собой систему, состоящую по крайней мере из двух основных фаз: жира и водных растворов. При более глубоком детализировании в масле можно обнаружить значительно больше фаз — почти столько же, сколько и в молоке. В масле следовательно имеются две количественно главных фазы: жировая и водная.

Основным вопросом, от которого зависит все дальнейшее изучение структуры масла, является вопрос о прерывной и непрерывной фазе в масле. По данным одних авторов, масло является эмульсией воды в жире, по данным других, наоборот, жира в воде. Под водой здесь и в дальнейшем подразумевается не вода как таковая, а водная фаза со всеми компонентами молока, остающимися в масле. Если масло представляет собой эмульсию воды в жире, то непрерывной фазой должен быть жир, в случае эмульсии жира в воде — водная фаза. Имеется много доказательств в пользу как одного, так и другого предположения, которыми пользуются для защиты той или другой теории.

Защитниками взгляда на масло как на эмульсию воды в жире являются Фишер и Гукер (Fischer, Hooker) [162] (1917), и противоположного мнения, т. е. жира в водной фазе, придерживается Ран [163] (1922). Последний представляет себе масло как очень густые сливки. В первом случае непрерывная фаза — жир — занимает в среднем 85 %, а прерывная — только 15 % общей массы масла, во втором отношении являются как раз обратными — непрерывная фаза 15 % и прерывная 85 %. Эмульсия с 15 % непрерывной фазы, т. е. дисперсионной среды, существовать вообще может, так как Пикерингу (Pickering) еще в 1907 г. удалось экспериментально приготовить эмульсии, содержащие только 1 % непрерывной фазы и 99 % прерывной. Возражения против теории Рана, основанные на том, что эмульсия с 15 % непрерывной фазы не могла бы существовать, недостаточно серьезны. Но это еще не доказывает правильности его теории. Решить вопрос о том, какая фаза является прерывной и какая непрерывной, можно на основании ряда физико-химических признаков, но в масле все они, по крайней мере многие из них, так сочетались, что доказывают непрерывность как жира, так и воды.

При рассматривании масла под микроскопом можно легко увидеть различного размера капельки воды, расположенные в сплошной массе жира. Но тот же самый препарат масла в поляризационном микроскопе дает совершенно другую картину. При скрещенных николях микроскопа капельки воды невидимы, так как вода не вращает плоскости поляризованного луча. Жир

вращает плоскость поляризованного луча, и в поляризационном микроскопе при скрещенных николях можно заметить отдельные жировые шарики, пересеченные темным крестом.

Образование крестов в жировых шариках при рассматривании их в поляризованном свете наблюдается не всегда. Появление крестообразного затемнения связано с кристаллизацией глицеридов и наблюдается не только в первоначальных жировых шариках, но и в более крупных жировых каплях. В топленом жире при его охлаждении также образуются радиально расположенные кристаллы глицеридов, которые в поляризованном свете дают то же крестообразное затемнение, как это видно на рис. 20 (см. приложение).

Наличие в масле жировых шариков заметно также при рассматривании масла в темном поле. Сравнивая микроскопическую картину в светлом и темном полях, легко можно обнаружить присутствие в масле как капелек воды, так и жировых шариков (рис. 21 и 22 — см. приложение).

Микроскопическая картина масла доказывает наличие в масле и жира и воды в виде дисперсной, т. е. прерывной, фазы. Следовательно, на основании ее нельзя решить вопроса в пользу той или другой теории.

Подобный же результат получается при изучении смачивания пропускной бумаги. Фильтровальная бумага, помещенная в двухфазную систему, смачивается непрерывной фазой. Кусочек фильтровальной бумаги, положенный на масло, впитывает в себя жир, но не воду. Этот опыт был использован как одно из основных доказательств сторонниками теории: масло — эмульсия воды в жире. Но Рану удалось доказать, что фильтровальная бумага при известных температурных условиях может впитывать в себя не жир, а содержащуюся в масле воду. Этот вопрос будет ниже освещен более подробно. Таким образом, это доказательство в пользу той или другой теории потеряло свое значение.

Вопрос о непрерывности одной или другой фазы может быть еще решен с помощью электропроводности. Электропроводность двухфазной системы будет зависеть, главным образом, от электропроводности непрерывной фазы. Жир, как известно, практически не проводит электрического тока, вода — тоже. Но последняя легко может стать проводником электричества при наличии в ней электролитов. Молоко также проводит электрический ток вследствие наличия в нем электролитов. Один из защитников теории эмульсии воды в жире Гортнер (Gortner) [63] определял изменение сопротивления молока электрическому току по мере сбивания масла. Его данные показали, что сопротивление молока по мере образования масла повышается (электропроводность падает), держится во время сбивания на определенном высоком уровне и в момент образования масла резко падает. Его данные приведены в табл. 101:

| Время<br>сбивания<br>(мин.) | Сопротив-<br>ление<br>(омы) | Время<br>сбивания<br>(мин.) | Сопротив-<br>ление<br>(омы) |
|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| 0                           | 119                         | 100                         | 172                         |
| 20                          | 130                         | 110                         | 186                         |
| 40                          | 136                         | 120                         | 183                         |
| 60                          | 145                         | 140                         | 181                         |
| 80                          | 155                         | 154                         | 183                         |

Вслед за работой Гортнера Ран опубликовал свои данные относительно изменения электропроводности молока при сбивании масла. По его исследованиям сопротивление молока при сбивании растет, как это и доказал Гортнер, но причина этого лежит не в образовании масла, а в образовании пены. Взбалтывание молока вызывает образование пены, вследствие чего удлиняется путь, по которому должен проходить электрический ток, и в результате сопротивление повышается. Ран нашел такое же повышение сопротивления при сбивании обрат, в котором не могло быть речи об образовании масла, а только об образовании пены. Кроме того сопротивление в опытах Гортнера должно бы увеличиться значительно больше, чем фактически наблюдалось, так как жир почти не проводит электрического тока. Были также попытки определить электропроводность непосредственно в масле.

Мои исследования над электропроводностью масла показали, что масло практически не проводит электрического тока, если слой масла между электродами больше 2—3 мм. Для предохранения электродов от покрытия их слоем жира они покрывались толстым слоем платиновой черни и смачивались насыщенным раствором поваренной соли. При этих условиях жир к электродам не пристаёт и не изолирует их. Между горизонтально поставленными электродами зажимался кусок масла, и расстояние между электродами постепенно уменьшалось. Электропроводность исследовалась в масле, обработанном следующим образом: 1) обыкновенно приготовленное масло из кислых сливок, несоленое, 2) то же масло, соленое обыкновенным способом, 3) то же масло, обработанное в мелком зерне концентрированным раствором поваренной соли. Во избежание прохождения электрического тока не через толщу масла, а кругом, через выжатые капли раствора соли, масло и электроды постоянно обмывались током дистиллированной воды. Схематически вся установка изображена на рис. 23.

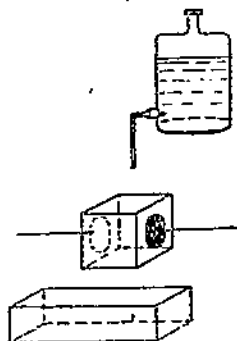


Рис. 23. Схема для определения электропроводности масла

Данные исследования электропроводности масла показали, что в масле, обработанном раствором поваренной соли, можно обнаружить электропроводность при толщине масла 2—3 мм. Так как электропроводность при сжатиими электродами масла возрастала не постепенно, а появлялась внезапно, то можно предполагать, что она обуславливалась попаданием между электродами более крупных капелек раствора соли, но не самим маслом. На основании этих данных можно прийти к заключению, что масло практически не проводит электрического тока, но все же трудно сделать вывод, что непрерывной фазой является жир. Если принять за непрерывную фазу раствор соли, то он вследствие небольшого его содержания в масле (15%) должен быть распределен в форме очень тонких капилляров, которые совместно с адсорбционными оболочками жировых шариков оказывают сильное сопротивление электрическому току.

Наконец, был испытан еще один путь для решения проблемы непрерывности фаз в масле. Проникать внутрь двухфазной системы могут только вещества, растворимые в непрерывной фазе. Поваренная соль в жире практически нерастворима, но растворяется в воде; некоторые краски, например судан, растворяются в жире, но в воде нерастворимы. Проникновение внутрь куска масла поваренной соли указывало бы на непрерывность водной фазы; проникновение краски судана — наоборот, жировой фазы.

Ран [59] поместил кусок несоленого масла размером  $12 \times 6,5 \times 3$  см (весом 250 г) в насыщенный раствор поваренной соли и спустя 3 месяца исследовал послойно содержание соли в этом масле. Для исследования масло обливалося снаружи проточной водой и разделялось на отдельные слои по 5 мм толщиной. С каждой стороны куска было отрезано по три слоя: наружный, средний и внутренний; кроме того осталось еще центральное ядро куска. Каждая из этих частей масла исследовалась отдельно на содержание соли. Данные исследований приведены в табл. 102:

Таблица 102

| Слой масла      | Расстояние от поверхности (мм) | Содержание $\text{NaCl}$ % |               |
|-----------------|--------------------------------|----------------------------|---------------|
|                 |                                | на 100 г масла             | на 100 г воды |
| Наружный . .    | 0—5                            | 0,874                      | 5,8           |
| Средний . . .   | 5—10                           | 0,391                      | 2,6           |
| Внутренний . .  | 10—15                          | 0,160                      | 1,1           |
| Центральн. ядро | 15—17,5                        | 0,095                      | 0,6           |

Эти данные как будто не вызывают сомнения, что соль проникает внутрь масла и что вода является непрерывной фазой. По Кингу, наличие в масляном жире лецитина может отча-

сти способствовать растворению соли в самом жире и тем самым обеспечить ее проникновение внутрь масла через жировую фазу.

Он приготовлял искусственную эмульсию воды в оливковом масле и помещал в нее кристаллик поваренной соли; Кингу удалось наблюдать движение воды к соли через масло.

Ран не проводил исследования относительно проникновения в масло красок, нерастворимых в воде, но растворимых в жире. Такой опыт провел Кинг (King) [164], который растворял краску судан III в жидкой фракции масляного жира и раствор наливал на масло. По его наблюдениям, краска проникала в масло через 7 дней на глубину 7 мм, а через 65 дней — на 26 мм. Проведенные мной с этой же целью опыты с различно обработанным маслом обнаружили тоже проникновение краски внутрь масла. Для своих опытов я применял спиртовые растворы красок судан III и метиленовой синьки. Первая из них растворяется только в жире и не растворяется в воде. Вторая, наоборот, растворяется в воде, но не растворяется в жире. Метиленовая синька проникала в глубь масла на незначительную глубину и равномерно окрашивала только поверхностный слой, причем жир оказался неокрашенным, а окрасились только содержащиеся в масле органические вещества. Судан III легко проникал в глубь масла и значительно быстрее, чем в опытах Кинга. Мне удалось также подметить интересный и на мой взгляд очень важный факт, что скорость диффузии краски в масле зависит от его обработки. Опыт был проведен таким образом, что масло вдавливалось в стеклянные трубки, и сверху наливалась краска. Трубки закрывались пробками, и время от времени отмечалась глубина, до которой проникала краска. Глубина, до которой проникла краска за 30 дней для различно обработанного масла, указана в табл. 103:

Таблица 103

| Обработка масла                                       | Глубина проникновения краски (мм) |                    |
|-------------------------------------------------------|-----------------------------------|--------------------|
|                                                       | Судан III                         | Метиленовая синька |
| Промытое и отжатое . . . . .                          | 24                                | 6—7                |
| Обыкновенная носолка . . . . .                        | 24—25                             | 5—6                |
| Обработанное в зерне концентрированным раствором NaCl | 26                                | 4,5                |
| Промытое и засаженное растиранием . . . . .           | 27—28                             | 3—4                |
| Топленый жир . . . . .                                | 29                                | 0,5                |

Чем больше обрабатывалось масло, тем глубже проникала внутрь краска судан и тем меньше метиленовая синька, что указывает на изменение структуры в жировой части масла.

Так как через слой масла проникает и поваренная соль, растворимая только в воде, и краска судан III, растворимая только в жире, то ни одна из существующих теорий структуры масла на основании этих данных не может получить окончательного подтверждения. Таким образом, вопрос: эмульсия воды в жире, или эмульсия жира в воде, остается пока открытым. В последнее время Кинг [164] выдвигает еще новую теорию структуры масла, а именно — теорию эмульсии жировых шариков и капелек воды в жидкой фракции молочного жира. Теория эта стремится примирить два враждующих лагеря, но склоняется к пониманию масла, как эмульсии с жировой непрерывной фазой.

По теории Кинга в процессе сбивания масла из жировых шариков выжимается часть жидких глицеридов, которые образуют на пене тонкую пленку. В этой пленке происходит потом слипание жировых шариков в кучки. Шторгарде доказывает правильность теории Кинга тем, что подное число жира, выделяемого из пахты, значительно выше (в отдельных его опытах выше на 12,9), чем подное число жира масла. Теория Кинга к тому же не объясняет получения масла из сливок при низких температурах, когда заведомо все глицериды молочного жира находятся в твердом состоянии.

Для объяснения теории Кинга необходимо допустить, что значительная часть жировых шариков в масле должна быть разрушена, от них должна отделиться жидкая фракция, которая образует непрерывную фазу. В последней расположены как остальные жировые шарики, так и капельки воды. Что происходит с твердой жировой фракцией, как образуется масло при температуре, при которой все глицериды находятся в твердом состоянии, и, наконец, как проникает внутрь масла поваренная соль, теория Кинга, изложенная в его статье «К вопросу о гистологии технических продуктов», совершенно не объясняет.

М. Казанский [165] также придерживается теории Кинга о непрерывности жидкой фракции жира и плавающих в ней жировых шариках и капелюках воды. В приготовленном из промытых сливок масле Казанский только с трудом мог обнаружить наличие жировых шариков, и то только на краях препарата. В готовом масле жировые шарики могут быть легко обнаружены при помощи поляризационного микроскопа, только для этой цели необходимо приготовить очень тонкий препарат масла. На рис. 24-25 (см. приложение) изображена микроскопическая картина некоторых моментов получения масла в обыкновенном и поляризационном микроскопах. Препарат готового масла был приготовлен сильным раздавливанием масла между предметным и покровным стеклами. Как видно, раздавливание не нарушает очертания жировых шариков, при условии, что жир хорошо охлажден.

Интересно также проследить нарастание комочков жира по мере сбивания масла. Увеличение комочков (не кучек) связано с потерей жировыми шариками их индивидуальности, но не очер-



таний. При нагревании смеси кучек и комочков первые разъединяются на отдельные жировые шарики, а вторые образуют капли жира. Слияние жира в одну каплю возможно только в том случае, если адсорбционные слои вокруг жировых шариков нарушены. На рис. 26-27 (см. приложение) показаны микрофотографии проб сливок, взятых в различные периоды сбивания масла, а именно через 30, 35, 40 мин. и в момент образования пылевидного зерна. Все пробы были нагреты до  $60^{\circ}$  и затем сильно охлаждены. На фотографических снимках в обыкновенном и поляризованном свете ясно видно постепенное уменьшение числа жировых шариков и увеличение числа и размеров жировых капелек.

При нагревании жировые шарики могут давать сплошную каплю жира только после нарушения адсорбционных слоев. При слиянии шариков в капли адсорбированный шариками белок выталкивается из сплошной массы жира и собирается около жировых капель, что заметно на фотографии в виде сероватых хлопьев. Теорию Рана, представляющую масло, как густые сливки, опровергают факты приготовления сливок с высоким содержанием жира и низким процентом воды, и не обладающих свойствами масла.

Казанский получил сливки с 70% жира многократным отмыванием и сепарированием жировых шариков. Вендт (Wendt) [166] указывает на заводской способ получения сливок с 65—85% жира (Plastic cream). В этих случаях имеют место системы, количественное отношение фаз в которых такое же, как и в масле. И тем не менее эти продукты резко отличаются от масла, так как в них непрерывной фазой является вода и прерывной — жир.

С другой стороны, приготовленная из обрат и топленого молочного жира эмульсия даже и после застывания жира будет резко отличаться от настоящего масла по своей структуре и свойствам, так как в ней непрерывной фазой будет жир, а прерывной — водная фаза.

Указанные противоречия обеих теорий можно довольно легко примирить, сделав некоторые допущения. В первую очередь необходимо выяснить, можно ли рассматривать масло вообще как «эмульсию» жира в воде или воды в жире. Понятие «эмульсия» предусматривает наличие двух жидких, несмешивающихся фаз. В масле при его получении и хранении в обычных производственных температурных условиях вода находится в жидком состоянии, а жир, если не целиком, то в главной своей массе в твердом. Раз одна из фаз находится в твердом состоянии, то масло вообще не является эмульсией, а системой из твердой и жидкой фаз. Правда, этим еще не решается вопрос, какая из этих фаз является прерывной и какая непрерывной. Разбирая критически все приведенные выше факты, можно прийти к выводу, что при известной стадии получения и обработки масла, как раз той, которая обычно применяется в технике маслоделия, обе фазы являются непрерывными, но внешне проявляются более

рельефно свойства непрерывной фазы, количественно преобладающей.

Структура масла по каждой из существующих теорий видна по схематически изображенным на рис. 28 *a* и *b* капелькам воды и жировым шарикам. На рис. 28 *a* видны различной величины капельки воды в сплошной массе жира. Рис. 28 *b* показывает, какой вид должно иметь масло, если принять за его структуру эмульсию жира в воде. На этом рисунке темные места представ-

*a*

*b*

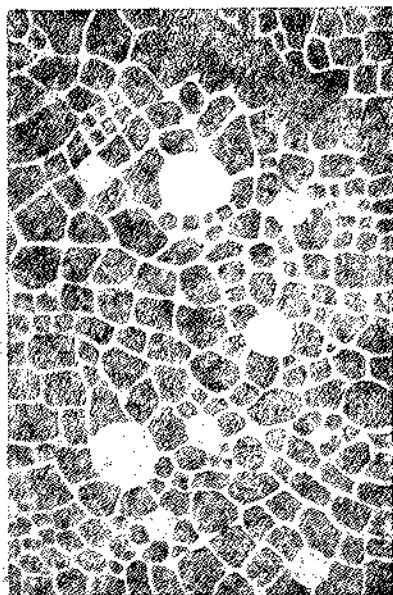
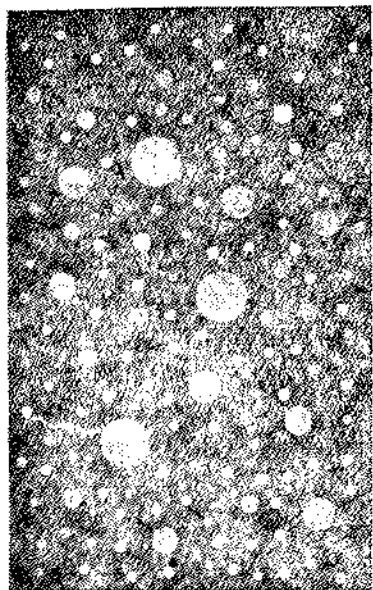


Рис. 28. Схема структуры масла:

*a* — эмульсия воды в жире, *b* — эмульсия жира в воде

ляют деформированные жировые шарки, светлые жилки — адсорбционные слои вокруг жировых шариков (водная фаза), соединяющие более крупные капельки воды (или остатков молока). В одном месте показан разрыв этой сетки, вызванный механической обработкой масла. В первом случае непрерывной фазой является жир, во втором — водная фаза.

В первый момент образования масла при его сбивании большинство жировых шариков только склеивается друг с другом, но при дальнейшем сбивании под влиянием механической силы они деформируются и разрушают свою адсорбционную оболочку. При этом шарик сохраняет свой очертания, а многие даже совсем не разрушаются. В этом случае как жир (твердый), так и

вода могут обладать еще свойствами непрерывной фазы. Наглядно это можно представить себе следующим образом.

Если яблоки, наполняющие ящик, сжать под сильным давлением, то они деформируются, кожица на них лопается, и после сжатия они представляют сплошную массу. В этом случае непрерывной фазой будет как мякоть яблока, так и его кожица. Часть яблок, особенно лежащих в центре ящика, может даже остаться неповрежденной. При осторожной разборке содержимого ящика можно даже подсчитать первоначальное количество яблок в нем, так как каждое яблоко будет еще окружено своей кожицей, хотя и поврежденной, но ограничивающей местонахождение данного яблока. Мякоть яблок, выходя через поврежденные места кожицы, может сливаться с мякотью других яблок, образуя непрерывную фазу по крайней мере на отдельных участках. Кожица, соприкасаясь между собой, тоже может образовать непрерывную фазу. При перемешивании содержимого ящика отношения фаз начинают меняться. Количественно преобладающая масса внутренней части яблок начинает все более и более рельефно выступать в качестве непрерывной фазы, тогда как находящаяся в меньшем количестве кожица начинает терять между собой связь и в конечном итоге переходит в прерывную фазу.

Подобные же условия имеют место и в масле, только в микроскопических размерах. Окружающие жировые шарики адсорбционные слои вместе с капельками воды образуют непрерывную фазу, которая в отдельных местах может потерять свою непрерывность, и тогда непрерывной фазой делается жир. При дальнейшей механической обработке непрерывность водной фазы отступает на задний план, и все больше и больше выделяется непрерывность жировой фазы.

Беским доказательством в пользу высказанной здесь теории непрерывности обеих фаз в масле является исследование свойств мелешинского масла. Как известно, это масло представляет собою густые сливки, т. е. типичную эмульсию жира в воде. Эту эмульсию не разрушает даже нагревание до 100°. Масло это обладает сравнительно небольшой прочностью, именно из-за полной непрерывности водной фазы, в которой легко протекают все биохимические процессы.

Структура и консистенция этого масла отличаются от структуры и консистенции обыкновенного масла, но после механической его обработки оно приобретает и большую прочность и структуру обыкновенного масла. При такой механической обработке мелешинского масла как раз частично нарушается непрерывность водной фазы, и жир тоже становится непрерывным.

Что в масле действительно имеется непрерывность водной фазы, доказывалось только что приведенным выше опытом диффузии соли в масле, а также и тем, что кристаллик соли, положенный на масло, начинает притягивать к себе воду из него. Кине-

матографический снимок такого притягивания воды из масла, сделанный Бойзеном (Boysen) [167], представлен на рис. 29. Из практики маслоделания также известно, что при посолке масла крупной солью в местах попадания крупных кристаллов получается крупная капля рассола, которая может образоваться только в случае непрерывности водной фазы. Непрерывность жировой фазы тоже доказана диффузией краски, растворимой только в жире.

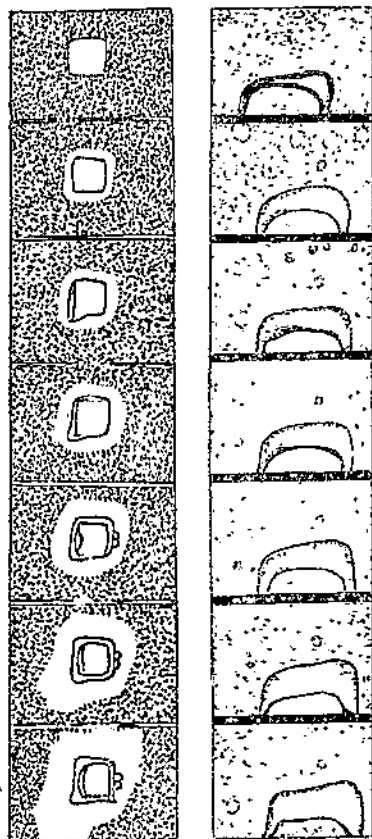


Рис. 29. Притягивание воды кристаллом соли

Количественное изменение непрерывности обеих фаз доказывалось вышеприведенными моими опытами над изменением скорости диффузии краски в связи со степенью обработки масла. Чем дольше и сильнее механическое воздействие на масло, тем количественно меньше непрерывность водной фазы и больше непрерывность жировой. Если же объем непрерывной фазы больше, то краска, в ней растворимая, диффундирует быстрее. Возможно (о чем речь будет ниже), что засаливание масла, связанное с механической его обработкой, вызывается как раз полным уничтожением непрерывности водной фазы. Здесь уместно еще раз напомнить, что под водной фазой, или водой в масле, подразумевается не чистая вода, а вода со всеми растворенными в ней составными частями и белковым адсорбционным слоем.

Такое представление о структуре масла объясняет ряд фактов, которых ни одна теория в отдельности объяснить не могла. Но одновременная непрерывность двух фаз возможна не в эмульсии, а в системе: жидкое — твердое. Структура масла, конечно,

более сложна, чем набросанная здесь схема. Масло представляет собой систему, состоящую не из двух, а из многих фаз: твердых, жидких, полужидких и даже газообразных, так как оно всегда содержит известное количество воздуха. О более тонком строении масла будет сказано дальше. Здесь была взята более упрощенная двухфазная система для объяснения физико-химической сущности масла и теории его сбивания.

## 2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СБИВАНИЯ МАСЛА

Как указывалось выше, два мнения о структуре масла вытекли из созданных теорий его сбивания.

История теории сбивания масла начинается с 1840 г., когда Ашерзон (Ascherson) высказал предположение, что вследствие механических ударов при сбивании молока или сливок оболочка вокруг жировых шариков разрывается, и освобожденный жир сливается в большие комочки. Эта теория при современном нашем знании об «оболочке» жировых шариков кажется нам примитивной. В 1876 г. Сокслет дал новую теорию, по которой при сбивании масла жир переходит из жидкого состояния в твердое. Сокслет предполагал, что жир в сливках или в сметане даже при низких температурах находится в переохлажденном жидком состоянии. Механическое воздействие сбивания приводит его в твердое состояние; твердые жировые шарики имеют достаточно стойкости, чтобы образовывать комочки жира. Теория Сокслета, хотя имела многих оппонентов, но держалась почти до последних лет. Она не могла объяснить образования масла при температурах, при которых жир вообще остается жидким. Так, например, сбивание сливок при температуре около 30° приводит к образованию масла даже скорее, чем при более низких температурах; при 30° большая часть жира находится в жидком состоянии. Кроме того в созревших и охлажденных для сбивания масла сливках жир по исследованиям Рана находится целиком в твердом состоянии еще до начала сбивания масла.

В последнее время возникли две новые теории, которые как раз послужили основой для двух противоположных направлений понимания структуры масла, о которых была речь выше.

Первая теория была создана только в 1917 г. Фишером и Гукером [162] и основана на принципе «превращения фаз». Последователями этой теории являлись Хунцикер, Пальмер и Гортнер (Hunziker, Palmer), и она легла в основу теории структуры масла как эмульсии воды в жире. Основой для теории «эмульсии жира в водной фазе» явилась опубликованная в 1921—1922 гг. Раном [163] «Теория пены». Теория «превращения фаз» построена на известном в животном организме явлении «жирового перерождения клеток». Обычно в клетке находится эмульсия жира в воде, т. е. последняя является непрерывной фазой, а жир прерывной. Вода в этом случае имеет количественный перевес над жиром. При некоторых физиологических процессах содержание жира в клетках может сильно увеличиваться, и при количественном перевесе жира над водой он из прерывной фазы переходит в непрерывную. Происходит как раз «превращение фаз»: прерывная фаза делается непрерывной и наоборот. Фишер и Гукер допускают подобный же процесс при сбивании масла. Ниже приводится подлинная выдержка из их работы:

«Цельное молоко обнаруживает незначительную склонность к образованию масла. Эта склонность усиливается с одной сто-

роны, концентрацией жировых шариков (образование сливок) и, с другой, стимулированием дегидратации коллоидов (белков), сильно связывающих воду, например, сквашиванием сливок. Так как гидратованные коллоиды обладают способностью концентрироваться на границе жир—вода, то сбивание масла преследует цель прервать эти адсорбционные слои и ускорить склеивание жировых шариков. Все это вызывает постепенное увеличение концентрации жира и уменьшение концентрации гидратованных коллоидов, пока неустойчивость эмульсии «жир в воде» не станет настолько большой, что система «ломается» и дает эмульсию «вода в жире», которую мы называем маслом».

В подтверждение правильности своей теории авторы ее и позднейшие исследователи приводят ряд фактов, о которых говорилось выше, как-то: электропроводность, смачивание фильтровальной бумаги и т. п. Выше также была изложена критика и значение этих доказательств. Эта теория хотя имеет некоторое основание, все же не может объяснить ряда свойств масла и, что самое важное, накопления жира при сбивании масла.

Теория пены Рана дает более убедительные объяснения причин образования масла, но сделанные на ее основе выводы о структуре масла надо признать недостаточно обоснованными. Так как теория пены имеет для технологии молока в целом и для маслоделия в частности большое практическое значение, то ниже она изложена более подробно.

По теории Рана для образования масла необходимо наличие пены, которая является своего рода фильтром для жировых шариков. Опыты показали, что сбить масло из молока или сливок, не образующих пены, не представляется возможным. Попытки получить масло в наполненных доверху маслобойках, в которых невозможно образование пены, также не приводят к образованию масла. Вообще можно считать твердо установленным, что пена молока или сливок играет при получении масла очень важную роль. Накопление жира в пене сильно сближает жировые шарики. По расчетам Рана в молоке с 3,4% жира расстояние между шариками равно 7,1  $\mu$  (если принять средний диаметр шарика 4  $\mu$ ); в сливках с 20% жира это расстояние уменьшается до 2,2  $\mu$ ; с 30% жира—до 1,4  $\mu$ ; с 40%—до 0,56  $\mu$ . При 74% шарики уже непосредственно соприкасаются друг с другом. Концентрация жира в пене по исследованиям Зиделя (Siedel) достигает пределов 40—50%, т. е. жировые шарики находятся на расстоянии 0,4—0,5  $\mu$ . Эти расстояния настолько малы, что большинство жировых шариков соприкасаются своими адсорбционными слоями и могут склеиваться, образуя кучки. Образованию этих кучек из жировых шариков способствует как раз пена. Ран по этому поводу пишет следующее:

«Жировые шарики удерживаются порознь силами поверхностного натяжения. Действующие здесь силы являются молекулярными силами. Для получения масла необходимо преодолеть

поверхностные силы, так как необходимо привести к склеиванию порознь лежащие жировые шарики. Молоко имеет низкое поверхностное натяжение по отношению к жиру, и мы его не в состоянии изменить. Прибавка реактивов запрещается законами о пищевой промышленности. Скваживание сливок помогает только немного. Трудно предположить, чтобы механическое движение нарушило эту систему. Остается только один путь: образовать новую поверхность разграничения двух фаз, что изменило бы всю систему. Такая новая поверхность получается в пене. Это немного неясное изложение сводится к тому, что в пене с ее громадной поверхностью действуют тоже силы поверхностного натяжения, которые способствуют накоплению в ней жира и преодолению таких же молекулярных сил, существующих на поверхности жировых шариков».

Накопление жировых шариков в пене вместе с переходом вещества пены из состояния золя в гель обуславливает разрушение пены. После ее исчезновения весь удар бил масляной обрывается на скопления шариков, которые из кучек превращаются в комочки масла. Здесь в теории Рана имеется некоторый пробел, а именно: образование комочков масла из кучек жировых шариков по его теории происходит без разрушения адсорбционных слоев, а только благодаря более тесному сближению жировых шариков. Отсюда и неверный вывод о структуре масла, представляющей по его мнению эмульсию жира в воде. Последующее изложение покажет, что теория Рана о значении пены в образовании масла имеет свое обоснование и позволяет объяснить многие явления. Его теорию нужно признать верной до той части, когда он на основании теории сбивания начинает строить теорию структуры масла. Масло не представляет «густые сливки», так как разделить жировые шарики в масле не удастся никакими мероприятиями.

Из двух последних теорий сбивания масла теория Рана во всяком случае имеет больше прав на существование, чем теория превращения фаз.

Для создания теории, которая объяснила бы и объединила все явления при сбивании масла, нужно проделать еще большую работу. Белоусов [246] особое значение в образовании масла приписывает адсорбционным оболочкам вокруг жировых шариков и их изменениям до и в процессе сбивания масла. Им намечены четыре основных направления, по которым должна вестись научно-исследовательская работа для выяснения сущности сбивания масла. Основными моментами он считает: 1) изучение изменения адсорбционных слоев, 2) выяснение роли пенообразования и 3) механического удара, и, наконец, 4) значение физического состояния и химического состава жира. Белоусовым выполнена большая работа по изучению стабильности адсорбционной зоны вокруг жировых шариков. По его исследованиям, белковый слой вокруг жировых шариков оказался очень прочным, несмотря на

ничтожную его толщину, всего от 5,7 до 7,6 мр. Но именно эта прочность и стабильность адсорбционной оболочки говорят об относительной непрерывности водной фазы.

### 3. СВОЙСТВА ПЕНЫ

О природе вещества, образующего пену, законе Джибса-Томсона, переходе вещества из золя в гель было сказано выше. Сейчас необходимо остановиться на свойствах самой пены, ее образовании и факторах, влияющих на нее.

Переливание молока из одного сосуда в другой, сепарирование и вообще всякое движение молока в присутствии воздуха сопровождается образованием меньшего или большего количества пены. Уже из практики известно, что количество пены и ее прочность не у всякого молока одинаковы. Имеются случаи, когда пенообразование настолько велико, что оно мешает переработке молока и приводит к значительным потерям как молока, так и жира. Факторы, влияющие на количество пены, до сих пор еще мало исследованы. Известно только, что на пенообразование влияют: корм, лактация, время удоя и ряд других факторов. В некоторых местностях наблюдается особенно сильное пенообразование при выгоне коров на определенные пастбища. Количество и качество образующейся пены может быть различно у разных стад и даже у одного и того же стада может меняться со дня на день. Утреннее молоко обычно дает больше пены, чем вечернее, и кроме того пена утреннего молока более устойчива, чем вечернего. В табл. 104 приводятся данные Зиделя и Гессе (Hesse) [168] относительно пенообразования молока, исследованного от нескольких стад. Наблюдения производились ими три дня подряд для вечернего и утреннего молока. Высота пены определялась в обрете после сепарирования молока и выражалась в миллиметрах.

Таблица 104

| Пенообразование<br>молока |             | Утреннее молоко                    |     |     |                     |    |    | Вечернее молоко                    |     |     |                     |    |    |
|---------------------------|-------------|------------------------------------|-----|-----|---------------------|----|----|------------------------------------|-----|-----|---------------------|----|----|
|                           |             | Кислотность<br>в град.<br>Соуслета |     |     | Высота<br>пены (мм) |    |    | Кислотность<br>в град.<br>Соуслета |     |     | Высота<br>пены (мм) |    |    |
| Дни . . . . .             |             | 1                                  | 2   | 3   | 1                   | 2  | 3  | 1                                  | 2   | 3   | 1                   | 2  | 3  |
| Стада {                   | 1 . . . . . | 5,7                                | 5,9 | 4,9 | 60                  | 61 | 57 | 7,2                                | 6,9 | 6,9 | 34                  | 31 | 30 |
|                           | 2 . . . . . | 5,3                                | 4,7 | 5,3 | 51                  | 52 | 48 | 5,3                                | 4,9 | 4,9 | 35                  | 38 | 30 |
|                           | 3 . . . . . | 6,7                                | 7,7 | 7,3 | 56                  | 64 | 60 | 7,7                                | 8,9 | 8,7 | 34                  | 41 | 41 |
|                           | 4 . . . . . | 5,9                                | 6,7 | 5,5 | 63                  | 66 | 64 | —                                  | —   | 6,9 | —                   | —  | 35 |
|                           | 5 . . . . . | 6,1                                | 5,5 | 6,3 | 64                  | 74 | 69 | —                                  | —   | 5,7 | —                   | —  | 39 |
| Качество пены . . .       |             | Мелкопузырчатая,<br>устойчивая     |     |     |                     |    |    | Крупнопузырчатая,<br>неустойчивая  |     |     |                     |    |    |



Из этих данных, а также других наблюдений тех же авторов видно, что количество и качество пены не зависят от кислотности молока.

Каждый пузырек пены представляет две поверхности раздела фаз: внутреннюю и наружную. Внутренняя граничит с воздухом, наружная — частично с воздухом, частично со стенками других пузырьков. Как уже указывалось выше, золь на границе двух фаз обладает способностью переходить в гель, и это свойство особенно рельефно можно наблюдать на пене молока. Пузырек молочной пены можно проколоть иглой, и он не распадется. Процесс желатинизации стенок молочной пены необратим, т. е. вещество, которое накопилось в пене и превратилось в гель, вновь после разрушения пены не дает в молоке золя. Вследствие этого из молока можно удалить вещество, образующее пену, и такое молоко при дальнейшей переработке не пенится. По опытам Зиделя [169] молоко, которое сбивалось  $\frac{3}{4}$  часа при низкой температуре, настолько потеряло свое пенообразующее вещество, что при последующем сепарировании совершенно не образовало пены. Пенообразующее вещество находится как в оброте, так и в сливках, как это видно из тех же исследований Зиделя. Ниже приводится серия его опытов, показывающая наглядно, что сбивание молока в течение  $\frac{3}{4}$  часа при температуре ниже  $10^\circ$  уничтожает способность к пенообразованию при последующем сепарировании. Сбивание молока при такой низкой температуре не приводит к образованию масла и не мешает сепарированию.

|                                                                                                                                         | Высота<br>пены (мм) |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|
| Опыт 1. Свежее молоко сепарировано при $36^\circ$ . . . . .                                                                             | 46                  |
| То же молоко $\frac{3}{4}$ часа сбивалось и потом сепарировалось при $35^\circ$ . . . . .                                               | 0                   |
| Опыт 2. Цельное молоко сепарировано при $35,5^\circ$ . . . . .                                                                          | 43                  |
| То же молоко сепарировано при $35,5^\circ$ после сбивания $\frac{3}{4}$ часа при $12^\circ$ . . . . .                                   | 0                   |
| Опыт 3. Цельное молоко сепарировано при $33,25^\circ$ . . . . .                                                                         | 55                  |
| То же молоко сепарировано, обрат сбивался, вновь смешивался со сливками и вторично сепарировался . . . . .                              | 43                  |
| Опыт 4. Цельное молоко . . . . .                                                                                                        | 60                  |
| То же молоко сепарировано, обрат сбивался, смешивался вновь со сливками и сепарировался . . . . .                                       | 45                  |
| Опыт 5. Цельное молоко . . . . .                                                                                                        | 49                  |
| То же молоко сбивалось $\frac{3}{4}$ часа при $13-16^\circ$ , сепарировалось при $34^\circ$ . . . . .                                   | 0                   |
| То же молоко сначала охлаждено $\frac{3}{4}$ часа до $13^\circ$ , потом сепарировано при $34^\circ$ . . . . .                           | 50                  |
| То же молоко сепарировано, обрат сбивался $\frac{3}{4}$ часа при $13-16^\circ$ , смешивался со сливками и вновь сепарировался . . . . . | 41                  |
| То же молоко сепарировано, обрат охлаждался $\frac{3}{4}$ часа до $13^\circ$ , смешивался со сливками и вновь сепарировался . . . . .   | 46                  |

В этих опытах указана высота пены, образовавшейся на обрате при выходе его из сепаратора. Данные Зиделя ясно показывают, что на уничтожение пенообразующего вещества влияет только механическое воздействие, но не температура, и что это вещество находится в значительных количествах также в сливках, так как предварительное прибавление последних к сбивавшемуся обрату восстанавливало его способность образовывать пену.

Не только количество пены, но и ее качество имеют значение в молочной промышленности. Из качественных показателей наиболее важным является устойчивость пены. Всем практикам-молочникам известно, что пена на тощем молоке держится дольше, чем на цельном. Причину этого надо искать не в различном качестве пены, а в разрушающем пену действии жировых шариков. Схематически свежая и немного постоявшая пены представлены на рис. 30.

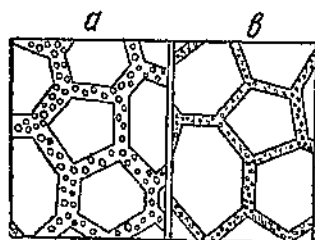


Рис. 30. Схема строения пены:  
а — свежей, б — постоявшей

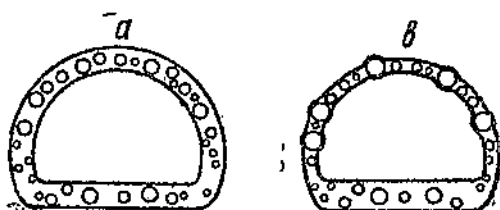


Рис. 31. Схема разрушения пузырька пены:  
а — свежей, б — постоявшей

При спокойном состоянии жидкость (молоко), заключенная между наружной и внутренней стенками пузырьков пены, под влиянием силы тяжести стекает вниз, благодаря чему стенки сближаются между собой. Жировые шарики ущемляются между стенками, и если их диаметр больше расстояния между стенками, то они вызывают разрушение пузырька пены. Разрыв стенок пузырька пены совершается легко еще и потому, что при переходе золя в гель (на границе двух фаз) стенки значительно теряют свою эластичность. Рис. 31 наглядно показывает этот процесс разрушения пены жировыми шариками.

Что устойчивость пены зависит от содержания жира, доказано опытами Ван-Дама [59], данные которого приведены в табл. 105. Молоко сепарировалось три раза подряд, и количество пены в обрате измерялось через определенные промежутки времени.

Величина жировых шариков тоже играет роль в устойчивости молочной пены, так как прибавление к обрату гомогенизированного молока не отражается на продолжительности сохранения пены (табл. 106).

Таблица 105

| Сепарирование        | Содержание жира % | Высота пены в мм после |         |         |         |         |         |          |
|----------------------|-------------------|------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|----------|
|                      |                   | 5 мин.                 | 10 мин. | 15 мин. | 25 мин. | 40 мин. | 75 мин. | 160 мин. |
| Первый раз . . . . . | 0,22              | 22                     | 16      | 14      | 10      | 8       | 5       | 3        |
| Второй " . . . . .   | 0,11              | 34                     | 33      | 33      | 31      | 29      | 25      | 10       |
| Третий " . . . . .   | 0,08              | 37                     | 37      | 37      | 34      | 32      | 31      | 28       |

Таблица 106

| Прибавлено к 100 мл обрат                   | Высота пены в мм после |         |         |
|---------------------------------------------|------------------------|---------|---------|
|                                             | 2 мин.                 | 10 мин. | 20 мин. |
| Обрат без прибавки . . . . .                | 31                     | 29      | 28      |
| 0,08 мл цельного молока . . . . .           | 18                     | 16      | 13      |
| 0,08 " гомогенизированного молока . . . . . | 29                     | 27      | 25      |
| 1,6 " цельного молока . . . . .             | 11                     | 10      | 9       |
| 1,6 " гомогенизированного молока . . . . .  | 28                     | 26      | 24      |
| 2,4 " цельного молока . . . . .             | 11                     | 9       | 8       |
| 2,4 " гомогенизированного молока . . . . .  | 23                     | 23      | 21      |

Состояние жира также оказывает влияние на устойчивость пены. Жидкий жир, как более эластичный, меньше разрушает пену, чем твердый. Поэтому пена в предварительно сильно охлажденном молоке держится более короткое время, чем в неохлажденном. Исследования Рана показали, что на количество и качество пены сильное влияние оказывает температура. Чем ниже температура, тем больше образуется пены на молоке. В табл. 107 приведены данные одного из опытов Рана над количеством пены при сбивании обрат при различных температу-

Таблица 107

| Продолжительность сбивания | Опыт I           |                  | Опыт II          |                  |
|----------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
|                            | Температура (°C) | Высота пены (мм) | Температура (°C) | Высота пены (мм) |
| 10                         | 36—33            | 35               | 4                | >100             |
| 20                         | 33—31            | 40               | 7                | >100             |
| 30                         | 28               | 53               | 12,5             | >100             |
| 40                         | 25               | 53               | 17               | 55               |
| 50                         | 20               | 63               | 19               | 45               |
| 60                         | 16—15            | 78               | 22,5             | 50               |
| 70                         | —                | —                | 26               | 25               |

рах. Продолжительность сбивания в опытах не играет роли, так как два параллельных испытания того же молока, из которых в одном повышалась температура, а в другом — понижалась, дали максимум высоты пены при низкой температуре независимо от продолжительности сбивания.

По его же исследованиям пена обрата при температуре выше 40° имеет другие свойства, чем при более низкой температуре. Разница сказывается во внешнем виде, прочности и характере ее исчезновения. Холодная пена держится короткое время без изменения и исчезает внезапно целиком. Теплая пена исчезает медленно и постепенно. Причину этого можно искать в переходе в пену различных веществ при низкой и высокой температурах. По всей вероятности в образовании пены на цельном и тощем молоке принимают участие также различные пенообразующие вещества. Судить об этом можно по качеству пены тощего и цельного молока. Пена цельного молока крупнозернистая, матовоблестящая, тогда как тощего молока, наоборот, мелкозернистая и более упругая. Размер пузырьков пены исследовался Грищенко; он нашел, что в начале сбивания сливок диаметр пузырьков наибольший и достигает даже 400  $\mu$ , в конце же сбивания он меньше 100  $\mu$ .

Занмани и Руч (Zanmani, Ruche) [170] детально исследовали влияние различных факторов на пенообразование у молока. По их данным, чем ниже температура молока, тем больше образуется на нем пены. С повышением температуры количество пены уменьшается и достигает минимума для цельного молока при 21—27°, для обрата — при 27° и для 20%-ных сливок — при 32°. При дальнейшем повышении температуры количество пены вновь увеличивается и достигает максимума при 43° для цельного молока и обрата и для 20%-ных сливок — при 49—54°. Длительная пастеризация при 60° не сказывается на последующем пенообразовании. Нагревание до 80° и выше незначительно ее понижает. Взабальзование молока при низкой температуре, когда жир находится в твердом состоянии, понижает способность молока к образованию пены. Если же молоко встряхивать при более высокой температуре, то пенообразование потом усиливается. Повышение кислотности молока увеличивает количество пены как при низкой, так и высокой температуре. Прибавка к молоку солей также сказывается на пенообразовании и то в зависимости от качества солей и температуры. При низких температурах соли кальция снижают количество пены, соли магния  $[Mg(H_2PO_4)_2]$  повышают; при 27° обе соли не оказывают никакого влияния, а при 60° обе понижают. Опыты упомянутых авторов бросают некоторый свет на коллоидальные свойства пенообразующего вещества, но далеко еще не освещают его полностью.

Какие вещества участвуют в образовании пены вообще и в частности на цельном молоке и обрата, пока совершенно неизвестно. Природа этих веществ еще изучена мало.

Еще Мор и Брокман (Mohr, Broekmann) [254] пришли к заключению, что при сбивании сливок часть белка адсорбционных слоев жировых шариков переходит в пахту. Маймистова [255] изучала этот вопрос с количественной стороны и установила, что 55% вещества, адсорбированного на жировых шариках, переходит в пахту при сбивании масла. Возможно, что в пене цельного молока концентрируются адсорбированный жировыми шариками белок; в обратe, в котором отсутствует жир, могут в пене накапливаться другие вещества. Что в пене молока концентрируются белковые вещества, ясно видно из исследований Зиделя и Гесса (табл. 108):

Таблица 108

| Химические состав-<br>ные части молока | Сильно пенящееся<br>молоко |             | Слабо пенящееся<br>молоко |             |
|----------------------------------------|----------------------------|-------------|---------------------------|-------------|
|                                        | Молоко<br>(%)              | Пена<br>(%) | Молоко<br>(%)             | Пена<br>(%) |
| Белок . . . . .                        | 3,09                       | 3,51        | 3,01                      | 3,24        |
| Жир и сахар . . .                      | 4,85                       | 4,73        | 4,92                      | 4,92        |
| Зола . . . . .                         | 0,75                       | 0,78        | 0,74                      | 0,76        |
| Сухой остаток . .                      | 8,62                       | 9,02        | 8,67                      | 8,92        |

Цифры эти являются средними из 15 анализов (девять для сильно пенящегося и шесть для слабо пенящегося молока) и не могут вызывать никаких сомнений. Как видно, в пене увеличивается количество азотсодержащих веществ, но являются ли они белкового характера, из этих данных не видно. Некоторые факты указывают на небелковый характер их. По крайней мере наблюдения показали, что не только сыворотка молока, но даже сыворотка, полностью освобожденная от белков, дает при сбивании пену и иногда очень прочную.

Интересными также являются наблюдения Гекмы и Броуера (Некма, Broewer) [59] над барабанной слизью, образующейся в сепараторе при сепарировании молока. Оказывается, что барабанная слизь в значительной своей части состоит из пенообразующих веществ. Вещество это тоже переходит из золь в гель, но способно по крайней мере частично давать обратно золь при температуре выше 60°. В слизи сепаратора под микроскопом всегда можно найти образования, которые до сих пор принимались за клеточные элементы молочной железы. Образования эти при ближайшем их исследовании оказались желатинированными стенками пузырьков пены. В заключение приводятся еще данные относительно пенообразования молока после пропускания через некоторые молочные машины (табл. 109):

| Пенообразование<br>молока                        | Количество пены (в мл) для |                  |                                     |        |                  |                                     |
|--------------------------------------------------|----------------------------|------------------|-------------------------------------|--------|------------------|-------------------------------------|
|                                                  | цельного молока            |                  |                                     | обрата |                  |                                     |
|                                                  | свежее                     | после<br>30 мин. | после<br>30 мин.<br>и пере-<br>меш. | свежее | после<br>30 мин. | после<br>30 мин.<br>и пере-<br>меш. |
| После подогрева-<br>теля . . . . .               | 4                          | 0                | 0                                   | 4      | 1                | 0                                   |
| После сепаратора<br>пастериза-<br>тора . . . . . | 24                         | 19               | 7                                   | 32     | 27               | 21                                  |
| После обратного<br>подогревателя .               | 34                         | 17               | 10                                  | 50     | 31               | 25                                  |
| После насоса и<br>холодильника .                 | 25                         | 18               | 10                                  | 41     | 33               | 31                                  |
|                                                  | 14                         | 8                | 3                                   | 21     | 19               | 13                                  |

Для технологии молока имеет значение количество пены и ее устойчивость: большое пенообразование нежелательно, но в то же время для получения масла необходимо. Интересно еще отметить, что микроорганизмы, находящиеся в пене, не погибают при пастеризации молока.

#### 4. РОЛЬ ПЕНООБРАЗОВАНИЯ В ПОЛУЧЕНИИ МАСЛА

Практикам маслоделия хорошо известно, что пена, образующаяся при сбивании масла, всегда богаче жиром, чем исходные сливки. Были даже случаи, когда маслодел сознательно снимал пену со сливок при их сбивании и тем самым сильно понижал выход масла. Хотя накопление жира в пене давно было известно практикам, тем не менее опытное подтверждение и объяснение этого явления началось только в последние годы. Одним из первых, экспериментально доказавших накопление жировых шариков в пене, был Ран. Им был проведен опыт сбивания сливок (табл. 110), отделения образовавшейся от сливок пены и определения процента жира. Сливки охлаждались сначала 1 час до 2°, потом сбивались определенное время и пропускались

Таблица 110

| Продолжи-<br>тельность<br>сбивания<br>(мин.) | Первоначаль-<br>ные сливки<br>(% жира) | Сливки I<br>(% жира) | Сливки II<br>(% жира) | Пена<br>(% жира) |
|----------------------------------------------|----------------------------------------|----------------------|-----------------------|------------------|
| 8                                            | 21                                     | 19,5                 | 15,0                  | 28,77            |
| 12                                           | 21                                     | 19,0                 | 10,5                  | 34,56            |
| 12                                           | 25                                     | 25,5                 | 17,5                  | 36,7             |
| 12                                           | 25                                     | 26,0                 | 16,0                  | 39,0             |

через сито. На сите оставалась пена, а сливки стекали в подставленный сосуд. Эти сливки обозначены в табл. 110 как сливки I. В течение следующего часа с сита еще стекало некоторое количество сливок II. В первоначальных сливках, сливках I и II и в пене определялось процентное содержание жира.

Во всех случаях в пене содержится значительно больше жира, чем в исходных сливках и сливках, стекающих в течение первого часа.

Накопление жировых шариков в пене можно легко объяснить коллоидальным характером как самой пены, так и адсорбционного слоя вокруг жировых шариков. Кроме того пена играет роль своеобразного фильтра для жировых шариков. Выше на рис. 30 было схематически показано, как крупные жировые шарики зажимаются между внутренней и наружной поверхностями стенок пузырька пены при стекании жидкости под влиянием силы тяжести. Эти зажатые жировые шарики задерживаются более мелкие и не дают им уйти вместе с жидкостью. Свободно плавающие жировые шарики тоже задерживаются пеной, но другим путем. Как стенки пузырьков пены, так и адсорбционные слои вокруг жировых шариков хотя переходят в состояние геля, но не теряют своей клейкости. Жировые шарики механически приклеиваются к стенкам пузырьков пены и, таким образом, задерживаются в ней. Как опытные данные, так и теоретические предпосылки не вызывают сомнений в накоплении жира в пене. Содержание жира в пене доходит до 40—50 %, как это, например, видно из данных Зиделя. Последний прерывал сбивание масла незадолго до образования первых видимых крупинок масла и анализировал отдельно жидкость под пеной. Полученные результаты приведены в табл. 111:

Таблица 111

| Химический состав            | Вода        | Жир   | Белок | Зола |
|------------------------------|-------------|-------|-------|------|
|                              | в процентах |       |       |      |
| Исходные сливки . . . . .    | 65,66       | 28,31 | 2,22  | 0,41 |
| Пена . . . . .               | 54,93       | 40,53 | 1,65  | 0,39 |
| Жидкость под пеной . . . . . | 89,60       | 2,75  | 3,01  | 0,66 |

Как уже указывалось выше, при такой концентрации жира, да еще при механических ударах сбивания, жировые шарики неминуемо должны слипаться между собой, образуя все больше и больше кучек как по количеству, так и по размерам. До этого момента сбивания масла в пене находятся только кучки жировых шариков, склеенных между собой адсорбционными слоями, но сохранивших еще свою индивидуальность. Осторожное размешивание при немного повышенной температуре приводит вновь к разделению жировых шариков. Сливание жировых

шариков в более крупные и образование комочков масла имеют место в очень незначительной степени. Рис. 32-33-34 (см. приложение) наглядно показывают постепенное нарастание кучек и комочков, увеличивающихся в размере по мере продолжающегося сбивания.

Дальнейшее сбивание масла не вносит существенного изменения в наблюдаемую картину вплоть до того момента, когда внезапно вся пена исчезает. Практикам маслоделия хорошо известно, что есть такой момент сбивания масла, когда вся пена вдруг пропадает, и вскоре после этого наблюдается появление первых крупенок (комочков) масла.

Исчезновение пены объясняется тем, что с течением времени стенки пузырьков пены теряют свою эластичность. Они делаются более ломкими и под влиянием ударов маслобойки разрушаются. Этому способствует также величина жировых кучек. Пена обладает еще одной особенностью, а именно, она является эластичной и упругой. Благодаря этой особенности она в значительной степени смягчает удары в маслобойке. После исчезновения пены вся сила ударов обрушивается на кучки жировых шариков, которые под их влиянием слипаются еще сильнее, теряют свою индивидуальность и образуют уже комочки масла. Комочки растут очень быстро, и весь процесс получения масла с момента исчезновения пены заканчивается в несколько минут.

Роль пены в сбивании масла приведена здесь в изложении Рана с некоторыми изменениями в деталях, не меняющих ее сущности. Но в дальнейших выводах Рана, касающихся сбивания масла и его структуры, имеются некоторые противоречия.

Допуская потерю эластичности у стенок пузырьков пены, Ран ничего не говорит о таком же явлении в адсорбционных слоях вокруг жировых шариков. Последние, несомненно, также делаются ломкими и частично разрушаются под влиянием ударов при сбивании масла. Потеря индивидуальности жировыми шариками наступает как раз вследствие разрушения адсорбционных слоев, что дает возможность слипания жира в комочки.

Образование комочков жира и частичное нарушение адсорбционных слоев имеет место и до исчезновения пены, как это наглядно видно из приведенных на рис. 26-27 (см. приложение) микрофотографий нагретых и потом охлажденных сливок в различных стадиях сбивания масла.

Кучки, как уже указывалось выше, можно еще разделить на отдельные жировые шарики, а в отношении комочков это не удается. Жир шариков, образующих кучки, не растворяется в растворителях жира, тогда как жир комочков легко растворим в эфире и других органических растворителях жира. Если бы жировые шарики сохраняли свои адсорбционные слои и масло было только густыми сливками, как это утверждает Ран, то они не растворялись бы в эфире, как это наблюдается у комочков масла. На основании всех этих данных надо признать, что вместе с разрушением пены разрушаются также и адсорбцион-



ные оболочки, но осколки их пространственно остаются при жировых шариках, образуя тоже непрерывную фазу, как это излагалось в главе о структуре масла.

Процесс сбивания масла с физико-химической точки зрения является коллоидальным процессом, связанным с изменением коллоидального состояния части белков (или других веществ) молока. Насколько изменяется при этом состояние и структура самого жира (не масла), сказать пока невозможно. Процесс сбивания распадается на две фазы. В первой происходит накопление жира и образование кучек жировых шариков, для чего необходимо присутствие пены. Эта фаза продолжается более или менее длительное время, но во всяком случае в несколько раз длиннее второй фазы.

Данная продолжительность зависит от многих факторов, о которых будет сказано дальше.

Во второй фазе — после исчезновения пены — образование комочков масла идет значительно быстрее, так как механическая сила ударов сейчас обрушивается непосредственно на шарики, кучки и комочки. Увеличение размеров последних идет в этой фазе в геометрической прогрессии, и поэтому ее продолжительность незначительна. Эта фаза длится короткое время, всего несколько минут. Продолжительность ее тоже зависит от различных факторов, и в первую очередь от твердости жира, которая в свою очередь зависит от температуры.

Что пенообразование необходимо для сбивания масла, было доказано экспериментально опытами многих авторов. Еще Зидель [171] (1905 г.) установил, что из сливок, которые не образуют пены, нельзя получить масла. Выше приводились его опыты относительно уничтожения пенообразующего вещества предварительным сбиванием охлажденного молока. Как указывалось, сливки и обрат, полученные из такого молока, не давали пены при сепарировании. Зидель пробовал сбивать масло из таких непенящихся сливок. При этих условиях масло или совсем не получалось или же получалось только после длительного сбивания (табл. 112).

Таблица 112

| № опыта | Образование масла из сливок |                   |
|---------|-----------------------------|-------------------|
|         | нормальных                  | предварит. сбитых |
| 1       | 30 мин.                     | 53 мин.           |
| 2       | 10 "                        | Не получ.         |
| 3       | 10 "                        | То же             |

В опытах Рана ни в одном случае не удалось получить масла, если сбивание происходило в условиях, не допускающих образования пены. Сбивание сливок в наполненных доверху маслобойках даже в продолжение нескольких часов не привело к образованию масла.

Необходимо отметить, что Брокману [254] удалось получить масло в доверху наполненной маслобойке при сбивании сливок в продолжении 6 час. Между тем опыты Мартини (Martiny)

1871 г. показали, что в образовании масла воздух не играет роли, так как он может быть с успехом заменен любым индифферентным газом ( $\text{CO}_2$ , N, H), если только есть возможность образования пены. Ран сбивал масло в наполненных доверху маслобойках, в которые было насыпано некоторое количество стеклянных шариков. После 2-часового сбивания вокруг стеклянных шариков образовалось небольшое количество масла. Опыт этот показывает, что для получения масла должна быть создана новая поверхность раздела двух фаз, которая в обычных условиях маслоделия получается в пене. В приведенном же опыте эта поверхность образовалась на границе: стеклянные шарики — сливки.

В 80—90-х годах прошлого столетия были изготовлены маслобойки, в которых предполагалось получать масло продуванием воздуха через сливки. Маслобойки эти не распространились потому, что в них протекала только первая стадия сбивания масла, т. е. образование из жировых шариков кучек, но не вторая, т. е. комочков масла.

Казанский [256], который в общем придерживается теории Кинга как относительно структуры масла, так и теории его получения, приписывает пене еще другую роль в образовании масла. По его мнению, создание в сливках новой громадной поверхности сливок — воздух приводит к другому распределению поверхностно активных веществ. На вновь образовавшейся поверхности концентрируется часть того вещества, которое адсорбировалось на поверхности жировых шариков. В результате адсорбционная зона вокруг жировых шариков уменьшается, и шарики легче сливаются в комочки масла.

При усилении пенообразования Казанскому [257] удалось сократить время сбивания масла до 4—5 мин.

В образовании пены, несомненно, принимают участие только вещества, понижающие поверхностное натяжение, и введение их в сливки или усиление поверхностной активности веществ, находящихся в сливках, несомненно, способствовало бы образованию пены и тем самым сократило бы время сбивания масла. На это указывал Сирик [259] еще в 1932 г., предлагая вводить в сливки такие вещества, как например  $\text{CO}_2$ , которые, изменяя состояние белковых тел молока, понижают их поверхностную энергию и тем самым усиливают пенообразование. В 1934 г. Беремуч [258] получил патент на быстрый способ получения масла в атмосфере  $\text{CO}_2$  под давлением. Сириком тоже сконструирован аппарат для получения масла в присутствии  $\text{CO}_2$ ; в его аппарате весь процесс сбивания масла продолжается всего несколько сотен, а в некоторых случаях — десятков секунд.

Из всего сказанного ясно, насколько большое значение имеет в маслоделии пенообразование. Потеря молоком этой способности, например при транспортировке молока в частично наполненных флягах, особенно зимой, может сильно отразиться на процессе сбивания масла.

## 5. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И КИСЛОТНОСТИ СЛИВОК НА СКОРОСТЬ СБИВАНИЯ МАСЛА

Все факторы, которые оказывают то или иное влияние на состояние коллоидов молока, и в частности вещества, образующего адсорбционные слои вокруг жировых шариков, будут влиять на скорость выделения жира. Но так как сбивание масла проходит через две фазы, то факторы, ускоряющие одну фазу, могут замедлять другую и наоборот. Склеивание жировых шариков ускоряется тогда, когда слипаемость адсорбционных слоев больше (здесь не учитывается ускорение механическим воздействием, например скоростью вращения маслобойки). Для ускорения второй фазы необходимо ускорить разрушаемость пены и белковых слоев и иметь такое состояние жира, при котором жировые шарики легко деформировались бы и образовали масло. Чем выше температура сбивания, тем скорее происходит образование масла, но очень высокая температура сильно отзывается на качестве получаемого продукта. Очень низкая температура не мешает слипанию жировых шариков в кучки, так как кучкообразование происходит даже при 2°. Но такая низкая температура значительно удлиняет сбивание масла из-за большой твердости жира. При температуре выше 15° образование комочков масла происходит еще до исчезновения пены, что тоже не всегда желательно вследствие ухудшения качества масла. Правда, можно бы ускорить сбивание масла, увеличив число оборотов маслобойки, но это нежелательно. Поэтому для сбивания масла приходится выбирать такую температуру, которая обеспечивала бы высокое качество продукта и в то же время не удлиняла времени сбивания. Обычно начинают сбивание при более низкой температуре, и к моменту второй фазы сбивания, т. е. к образованию комочков, температуру немного повышают; тем самым жир делается мягче. Для консистенции жира большое значение имеет также способ охлаждения сливок, о чем речь ниже.

Температура сбивания косвенно влияет также на содержание оставшегося в пахте жира. Чем выше температура, тем короче время сбивания и тем больше остается жира, так как жировые шарики не успевают концентрироваться в пене.

Наконец, кислотность сливок тоже отзывается на времени сбивания масла. От кислотности зависит степень набухания гидратованных коллоидов. Кислотность понижает степень гидратации белков масла, они становятся менее эластичными, и структура геля легче разрушается. Поэтому масло из кислых сливок сбивается несколько быстрее, чем из сладких. Но кислотность сливок изменяет электрокинетический потенциал жировых шариков и веществ, адсорбированных на их поверхности. По Зоммеру и Норду, чем меньше этот потенциал, тем короче время сбивания масла. В свою очередь электрокинетический потенциал тем меньше, чем рН среды лежит ближе к изоэлектрической точке адсорбционных слоев жировых шариков. По

исследованиям многих авторов, изоэлектрическая точка жировых шариков (вместе с адсорбционным слоем) лежит при  $pH \approx 4,0$ .

По данным некоторых авторов высокое содержание в молоке лецитина удлиняет время сбивания масла вследствие большой стабильности белков. Такое молоко в то же время является „сычужно вялым“, т. е. плохо свертывается от сычужного фермента.

От кислотности сливок зависит также вязкость их, на которую влияют кроме того температура и содержание жира. Из этих факторов наибольшее значение имеет кислотность. По исследованиям Дюмареска (Dumaresq) [172] вязкость сливок незначительно повышается по мере увеличения кислотности до определенной точки, после достижения которой она повышается резко. Дюмареск назвал эту точку критической кислотностью. Критическая кислотность зависит от многих факторов и в частности от пастеризации; она менее резко выражена у пастеризованных сливок, чем у сырых. Готовность сливок к сбиванию масла наступает после достижения критической кислотности.

Не надо также забывать, что твердость жира зависит не только от температуры, но и от состава жира, от содержания в нем предельных и непредельных, а также высоко- и низкомолекулярных кислот. Поэтому молочный жир в одних условиях кормления и содержания скота может быть твердым при данной температуре, а при изменившихся условиях содержания его может быть мягким, хотя температура останется без изменения.

Летний жир обычно делается мягче при более низкой температуре, чем зимний.

Все эти теоретические предпосылки о значении физико-химического состояния коллоидов и жира для сбивания масла были экспериментально подтверждены. Для примера приводится опыт Шторха (Storch) [173], в котором одновременно изучалось влияние температуры сбивания и кислотности сливок на продолжительность сбивания и содержание жира в пахте (табл. 113):

Таблица 113

| Температура<br>сбивания (°C) | Время сбивания<br>сливок (мин.) |        | Содержание жира<br>в пахте (%) |                          |
|------------------------------|---------------------------------|--------|--------------------------------|--------------------------|
|                              | сладких                         | кислых | из слад-<br>ких<br>сливок      | из кис-<br>лых<br>сливок |
| 8,8 . . . . .                | 54                              | —      | 0,47                           | —                        |
| 9,3 . . . . .                | 52                              | 49     | 0,48                           | 0,28                     |
| 12,2 . . . . .               | 24                              | 27     | 0,70                           | 0,30                     |
| 12,3 и 12,6 . . . .          | 19                              | 28     | 0,53                           | 0,28                     |
| 15,4 и 15,8 . . . .          | 17                              | 16,5   | 0,90                           | 0,32                     |
| 16,3 . . . . .               | 13                              | —      | 0,82                           | —                        |
| 21,0 и 21,2 . . . .          | 7                               | 6,5    | 3,42                           | 0,35                     |
| 30,1 и 30,9 . . . .          | 4,5                             | 4,0    | 6,40                           | 1,07                     |

Данные Шторха получены в лабораторных условиях, причем последние были не совсем нормальными, на что указывают слишком короткое время сбивания и высокая температура.

Розенгрен (Rosengren) [174] проводил наблюдения над скоростью сбивания масла из сливок с различной жирностью в нормальных заводских условиях и получил сходные же результаты табл. 114).

Таблица 114

| Жир в сливках (%) | Продолжительность сбивания в мин. при температуре |     |     |     | Содержание жира в пасте в % при температуре |      |      |      |
|-------------------|---------------------------------------------------|-----|-----|-----|---------------------------------------------|------|------|------|
|                   | 9°                                                | 11° | 13° | 15° | 9°                                          | 11°  | 13°  | 15°  |
| 31,23 . . . . .   | 39                                                | 32  | 24  | 15  | 0,66                                        | 0,60 | 0,88 | 1,20 |
| 29,80 . . . . .   | 39                                                | 43  | 35  | 26  | 0,50                                        | 0,49 | 0,71 | 1,01 |
| 29,26 . . . . .   | 49                                                | 35  | 25  | 18  | 0,49                                        | 0,59 | 0,83 | 1,45 |
| 26,22 . . . . .   | 68                                                | 49  | 34  | 26  | 0,45                                        | 0,45 | 0,51 | 0,71 |
| 20,69 . . . . .   | 55                                                | 42  | 30  | 23  | 0,34                                        | 0,38 | 0,44 | 0,59 |
| 18,80 . . . . .   | 60                                                | 44  | 31  | 23  | 0,40                                        | 0,44 | 0,53 | 0,71 |
| Среднее . . .     | 52                                                | 41  | 30  | 22  | 0,47                                        | 0,49 | 0,66 | 0,45 |

Продолжительность сбивания масла зависит не только от температуры самого сбивания, но и от условий хранения и обработки сливок. Эти условия также связаны с состоянием белков и жира в сливках. На состояние белков влияет, например, пастеризация и применяемая при ней температура. Короткая пастеризация до высокой температуры вызывает изменение в состоянии коллоидов и вследствие этого и в образовании кучек жировых шариков. При нагревании до высокой температуры склеенные в кучки жировые шарики разъединяются, как это было изложено выше. Это разъединение кучек должно удлинить время сбивания. Фактически же из высокопастеризованных сливок масло сбивается быстрее, чем из сырых. Правда, высокая пастеризация вызывает частичное слияние жировых шариков в более крупные, но увеличение числа крупных жировых шариков недостаточно для объяснения ускорения сбивания. По всей вероятности высокая температура как-то изменяет состояние веществ, образующих пену и адсорбционные слои, в направлении ускорения кучкообразования при сбивании и разрушения пены и слоев во второй фазе сбивания. Характер этих изменений пока еще совершенно неизвестен. Длительная пастеризация при низкой температуре мало изменяет белки, и продолжительность сбивания остается почти без изменения. Влияние высокой и низкой пастеризации на продолжительность сбивания изучали в последнее время Ран и Мор (Mohr) [175] и получили результаты, приведенные в табл. 115.

| Сливки                  | Время<br>сбивания<br>(мин.) | Жир<br>в пахте<br>(%) |
|-------------------------|-----------------------------|-----------------------|
| Сырые . . . . .         | 62                          | 0,40                  |
| Низкая пастеризация . . | 61                          | 0,46                  |
| Высокая пастеризация .  | 39                          | 0,59                  |

Масло представляет собой тоже полидисперсную систему, в состав которой входят различные вещества, находящиеся в молоке. Главная составная часть масла—жир—также является не однородным химическим индивидуом, а смесью нескольких глицеридов, находящихся в зависимости от условий в различном агрегатном состоянии. Агрегатному состоянию жира и масла

далее будет посвящена специальная глава. Здесь же будет рассмотрен химический состав масла. Состав масла зависит от состава молока и находящегося в нем жира и от способов его обработки. Последний фактор играет наибольшую роль.

В зависимости от обработки различают три типа масла: 1) масло, которое не подвергалось промывке, 2) масло, промытое водой, и 3) масло промытое и соленое. Кроме того масло можно подразделить еще на приготовленное из сладких или кислых сливок, пастеризованных или непастеризованных. Масло приготовляется на чистых культурах молочнокислых бактерий. В дальнейшем состав масла будет зависеть от степени промывания и качества применяемой для этой цели воды, от способа и степени отжимания, способа посолки и качества применяемой соли.

Из всего этого видно, что состав масла не является постоянным и меняется в довольно широких пределах. Колебания в составе масла, а в связи с этим и в его качестве тем больше, чем мельче заводы или хозяйства, изготавливающие масло. Масло, получавшееся до революции в России, было весьма различным и по составу и по качеству. С укрупнением заводов, с введением стандарта масла, большей унификацией его обработки, посолки и т. п. состав и качество продукта, получаемого сейчас в СССР, значительно более однородны. Но так как состав молока и молочного жира не во всех районах тождествен, и кроме того он меняется в течение лактационного периода (как это излагалось в первой части настоящей книги), то состав и качество масла тоже будут различны. В связи с изменяющимися составом и качеством молока и молочного жира должны также меняться в известных границах условия его обработки. Для того чтобы условия получения и обработки масла приравнять к составу и качеству сырья, необходимо знать, как тот или другой фактор отзывается на качестве получаемого продукта. Зная эту взаимную связь между качеством сырья и получаемым продуктом и способами его обработки, можно управлять на научных основаниях технологическим процессом и меньше зависеть от искусства мастера-практика.

Таким образом состав масла может быть непостоянным, а зависит как от технологического процесса его получения, так и от качества сырья; поэтому необходимо изучать факторы, влияющие на состав и качество масла. Изучение же среднего состава масла имеет значение только для стандартизации масла и его районирования.

Масло состоит в главной своей части из жира и воды, в которой растворено небольшое количество остальных частей молока—белков, сахара и т. п. Количество последних зависит от промывки масла. Но даже при самой тщательной и многократной промывке невозможно отмыть органические вещества из масла. Масло непромытое, само собой понятно, содержит органических веществ больше, чем промытое. Неотмываемая органическая составная часть масла состоит, главным образом, из белков. Соленое масло содержит кроме того и хлористый натрий. По прежним данным Инихова, средний состав масла русского происхождения выражался следующими цифрами (табл. 116):

Таблица 116

| Сорт масла                   | Вода (%) | Жир (%) | Органич. вещества (%) | NaCl (%) | Кислотность (°K) |
|------------------------------|----------|---------|-----------------------|----------|------------------|
| Парижское соленое . . .      | 12,21    | 85,83   | 1,21                  | 1,21     | 1,70             |
| "      несоленое . . .       | 13,27    | 85,51   | 1,24                  | —        | 2,00             |
| Голштинское . . . . .        | 12,46    | 84,89   | 1,21                  | 1,49     | 2,05             |
| Экспортное соленое . . .     | 12,32    | 84,85   | 1,12                  | 1,71     | 1,98             |
| "      несоленое . . .       | 13,80    | 84,99   | 1,20                  | —        | 2,15             |
| "      "      "      " . . . | 12,00    | 85,24   | 1,74                  | 1,02     | 1,84             |
| Топленое русское . . .       | 0,35     | 99,10   | 0,11                  | —        | 4,02             |

Подобный же состав имело масло заграничное, только последнее в общем содержало немного больше воды (1%). Колебания в составе масла касаются больше всего содержания воды, а тем самым и жира.

В последнее время состав нашего экспортного масла характеризуется цифрами, сведенными в табл. 117.

Таблица 117

Состав масла сравнительно мало отзывается на его качестве для данного сорта. Гораздо большее значение для качества масла имеет его структура, которая в свою очередь зависит от способа обработки масла и от состояния жира. Состояние жира и способ обработки влияют, главным образом, на содержание воды в масле, ее распределение и консистенцию масла.

|           | Механизированные заводы | Немеханизированные заводы |
|-----------|-------------------------|---------------------------|
| Воды (%)  | 15,0—15,7               | 12,5—15,6                 |
| Соли (%)  | 0,9—1,3                 | 1,0—1,4                   |
| Велка (%) | 0,37—0,58               | —                         |

## 7. СОСТОЯНИЕ ЖИРА

Жир молока является смесью многих глицеридов, которые имеют различные точки плавления. При температуре, которую мы называем точкой плавления ( $29-35^{\circ}$ ) жира, все глицериды находятся в жидком состоянии, и тогда жир представляет собой раствор одних глицеридов в других. Медленное охлаждение жира приводит к кристаллизации отдельных глицеридов, подобно тому как из насыщенного горячего раствора какой-нибудь соли при его охлаждении выделяется растворенная соль. По мере охлаждения жира выделяются по очереди различные глицериды соответственно их растворимости в глицеридах с нижней точкой плавления. Наконец, при некоторой определенной температуре весь жир переходит в твердое состояние. Температура, при которой жир переходит в твердое состояние, называется точкой застывания жира.

Застывший жир при нагревании переходит обратно через все эти стадии, т. е. сначала расплавляется часть глицеридов с самой низкой точкой плавления, и в этой жидкой части глицеридов при дальнейшем нагревании постепенно растворяются глицериды с более высокой точкой плавления, пока не наступит в точке плавления жира растворение всех глицеридов. Жир при этом постепенно просветляется, причем полная прозрачность наступает после растворения наиболее трудно растворимого глицерида, для чего иногда требуется значительное повышение температуры. Уловить момент „полного просветления жира“ при определении его точки плавления довольно трудно, вследствие чего часто получаются несравнимые между собой величины. Для получения сравнимых цифр определение точки плавления жира надо вести при очень медленном нагревании и постоянном помешивании.

Точка застывания определяется таким образом, что жир со вставленным в него термометром медленно охлаждается; в это время столбик ртути в термометре постепенно поднимается. В момент застывания жира температура на несколько долей градуса повышается, после чего начинает вновь понижаться. Момент повышения температуры отмечается, как точка застывания жира.

В методике определения точки застывания жира кроются две очень важные ошибки. В основе обеих лежат механическое применение методики, пригодной для чистых растворителей и простых растворов, к таким сложным растворам, каким является жир. Первую ошибку подметил Ханзликер (Hanzlíker) [234] (1920), который нашел, что при охлаждении жира наблюдается несколько таких повышений температуры, иначе говоря, жир имеет несколько таких точек застывания. Майер (Meier) получил подобные же результаты для топленого сала, хотя Ран не нашел нескольких точек застывания у молочного жира. Теоретически на-



личные нескольких точек застывания у жира вполне возможно; каждая такая точка отвечает выделению в твердом виде из раствора части глицеридов. Но из этого следует, что при первой наблюдаемой точке застывания не весь жир переходит в твердое состояние, а только часть его. Эта часть может быть настолько значительна, что весь жир внешне принимает твердую консистенцию, несмотря на то, что часть глицеридов находится еще в жидком состоянии. Что это действительно имеет место, видно из дальнейшего.

Вторая ошибка была подмечена Раном [59] (1924) и заключается в том, что точка застывания жира зависит от температуры окружающего пространства. От последней зависит скорость охлаждения жира, что в свою очередь отзывается на температуре застывания. Ран наблюдал, что чем ниже температура окружающего пространства, т. е. чем быстрее остывает жир, тем ниже наблюдаемая температура застывания жира. Некоторые его данные приведены в табл. 118 для одного и того же образца молочного жира:

Таблица 118

| Комнатная температура (°C) | Точка застывания (°C) | Комнатная температура (°C) | Точка застывания (°C) |
|----------------------------|-----------------------|----------------------------|-----------------------|
| 14,1 . . . .               | 19,7                  | 18,7—19,8 . .              | 21,8                  |
| 17,0—18,7 . .              | 20,45                 | 19,8—20,5 . .              | 23,6                  |

По данным Горяева, один и тот же молочный жир, охлажденный от 40 до 25° в течение 13,7 мин., показал точку застывания при 17,66°, а охлажденный при тех же условиях температуры, но в продолжение 20,5 мин., т. е. значительно медленнее, имел точку застывания при 22,26°, т. е. значительно выше.

Чем выше комнатная температура, т. е. чем медленнее остывает жир, тем выше точка его застывания. Это вполне понятно, если принять во внимание методику определения точки застывания, по которой за последнюю принимается первое повышение температуры, а также учесть, что жир является раствором глицеридов друг в друге. При медленном охлаждении происходит более подробное фракционирование глицеридов с разной точкой плавления и различной растворимостью.

Все это доказывает, что при той температуре, которую обычно принимают за точку застывания жира, далеко не все глицериды находятся в твердом состоянии. Действительная точка застывания молочного жира лежит значительно ниже общепринятой (около) 22°. К сожалению, пока нет прямых данных по определению действительной точки застывания молочного жира.

О том, что молочный жир полностью застывает только при более низких температурах, можно косвенно судить по работам Флейшмана, ван-Дама и др. над застыванием жира в жировых шариках. Переносить эти данные целиком на молочный жир в большой массе нельзя, так как жир в жировых шариках ввиду микроскопических их размеров легко переходит в переохлажденное состояние, что опять приводит к некоторому искажению действительных величин.

Ван-Дам определял застывание жира в жировых шариках по расширению сливок при их нагревании после предварительного охлаждения до различных температур. Как известно, при нагревании тела расширяются пропорционально температуре, если при этом нагревании они не меняют своего агрегатного состояния. Если же нагревание вызывает изменение последнего, например переход из твердого в жидкое, то в этот момент объем увеличивается больше, чем это отвечает повышению температуры. Опыты ван-Дама показали, что охлажденные до  $16^{\circ}$  в течение 21 часа сливки дают равномерное расширение при нагревании. Это доказывает, что жир при данной температуре оставался еще жидким, несмотря на длительное охлаждение. Те же сливки, охлажденные до  $10^{\circ}$ , при последующем нагревании дали неравномерное расширение и большее, чем это следовало по расчетам. Охлаждение до  $7^{\circ}$  показало дальнейшее увеличение расширения, и самое большое увеличение дали сливки, охлажденные до  $0^{\circ}$ . Эти данные ясно указывают, что молочный жир переходит полностью в твердое состояние при более низких температурах, чем показывает обычно определяемая точка его застывания.

Еще раз обращается внимание на то, что в жировых шариках жир легко переходит в переохлажденное состояние и что эти данные не могут быть перенесены целиком на молочный жир, находящийся в большой массе. Застывание жира в жировых шариках имеет большое значение для консистенции масла и содержания в нем воды.

Хотя точка плавления и застывания молочного жира может дать некоторые указания на твердость жира, но основываться только на этих показателях опять-таки нельзя. Оказывается, что твердость молочного жира зависит от степени и продолжительности его охлаждения. При этом, что наиболее важно, степень охлаждения не может быть компенсирована его продолжительностью. До сих пор нет единого и надежного метода определения твердости жира. Перкинс (Perkins), первый более подробно исследовавший твердость молочного жира различного происхождения, пользовался металлической палочкой, которую опускал с определенной высоты в застывший жир, и вычислял количество килограммов, необходимых для вытеснения 1 мл жира.

Ран [59] для этой же цели пользовался стальным шариком весом 109,84 г и диаметром 30 мм, который опускал на жир

с высоты 50 см. Высота шарика в миллиметрах над поверхностью жира служила мерилем твердости жира (табл. 119).

Некоторые пользовались проволокой и определяли твердость грузом, который необходимо подвесить к проволоке для того, чтобы прорезать масло, охлажденное до 10°. Способ этот наименее точный, так как прорезывание масла будет зависеть не только от твердости его и величины подвешенного груза, но и от времени.

Перкинс определял твердость различных проб молочного жира, охлажденного всегда при одинаковых условиях, Рана, наоборот, — одной и той же пробы жира, но охлажденного при различных условиях. Данные Рана для технологии масла имеют большее значение, чем Перкинса.

Исследования Рана в соответствии с данными Перкинса показали, что твердость масляного жира уменьшается с повышением температуры. Один и тот же жир был сначала быстро охлажден и потом выдерживался 5 час. при температуре, при которой испытывалась его твердость. Результаты приведены в табл. 119:

Таблица 119

| Температура<br>(°C) | Твердость жира         |      |      | Среднее |
|---------------------|------------------------|------|------|---------|
| 11,6 . . . .        | 28,8                   | 27,7 | 29,3 | 28,6    |
| 15,0 . . . .        | 26,8                   | 27,6 | 26,7 | 27,0    |
| 18,4 . . . .        | 26,2                   | —    | 27,2 | 26,7    |
| 19,8 . . . .        | 14,5                   | —    | 14,1 | 14,3    |
| 22,0 . . . .        | Шарик проходит целиком |      |      | 0       |

Эти данные показывают, что твердость жира с повышением температуры понижается и особенно резко падает выше 17°. Жир при температуре выше 17° делается мягким, что связано с переходом в жидкое состояние части глицеридов. Резкое понижение твердости масляного жира около 17° может в сильной степени отозваться на качестве масла; поэтому технологический процесс сбивания масла построен таким образом, что конечная температура сбивания не достигает таких пределов. В противном случае масло получалось бы мажущейся консистенции и с большим содержанием воды. Быстрое охлаждение придает жиру более высокую твердость чем медленное, хотя температура охлаждения в обоих случаях будет одинаковой. Кроме того медленно охлажденный молочный жир не увеличивает своей твердости при последующем длительном охлаждении до более низкой температуры, а, наоборот, делается мягче. Опыты Рана дали сходные в этом направлении результаты как для маргарина, так и для молочного жира (табл. 120):

| Способ охлаждения                                                   | Твердость |      |      | Среднее |
|---------------------------------------------------------------------|-----------|------|------|---------|
| Ж и р I, темп. 16°                                                  |           |      |      |         |
| Быстро охлажденный до 2° . . . . .                                  | 28,0      | 28,0 | 27,5 | 27,8    |
| Медленно охлажденный . . . . .                                      | 25,0      | 24,3 | 24,5 | 24,6    |
| Ж и р II, темп. 16,2—16,7°                                          |           |      |      |         |
| Быстро охлажденный при 0° . . . . .                                 | 27,2      | 26,4 | 26,2 | 26,8    |
| Медленно охлажденный . . . . .                                      | 24,4      | 24,3 | 24,0 | 24,2    |
| и потом выдержанный<br>36 час. при температуре от 0 до 5° . . . . . | 20,7      | 21,4 | 19,5 | 20,5    |

Понижение твердости медленно охлажденного жира при последующем более сильном охлаждении Ран объясняет тем, что дальнейшее охлаждение не вызывает затвердевания жидких глицеридов, а, наоборот, разделение жидкой и твердой фракций. Подобное объяснение противоречит прежним выводам, что молочный жир целиком переходит в твердое состояние при температурах ниже 7°. Эти вопросы требуют своего дальнейшего изучения.

Все эти данные указывают, что твердость жира (в известных пределах) больше зависит от скорости охлаждения, чем от температуры, до которой жир охлаждается. Убедительным доказательством этого служит еще опыт ван-Дама, который охлаждал две пробы одних и тех же сливок — одну при 12° в продолжение 6 час. и другую 23½ часа при 13°. Первая проба, несмотря на короткое охлаждение, имела более твердый жир, чем вторая, охлаждаемая в продолжение 23½ час. По его же данным сливки необходимо охлаждать быстро до 6—8° и выдерживать при этой температуре не менее 4 час. (летом дольше). При этих условиях жир целиком переходит в твердое состояние. Таким образом охлажденный жир приобретает еще одну особенность: не теряет своей твердости при последующем нагревании до температур, при которых жир обычно делается уже мягким. Даже летний жир можно нагреть потом до 17—18° без значительного понижения его твердости. Это особенно важно как для сбивания масла, при котором излишняя мягкость жира нежелательна, так и для сквашивания сливок, при котором можно для ускорения сквашивания повысить температуру, не опасаясь излишней мягкости жира.

Указания ван-Дама относительно глубины охлаждения сливок и продолжительности их выдержки (созревания) не выгодны в производстве, так как сильно удлиняют технологический процесс приготовления масла. Сириком [260] еще в 1933 г. изучалась сущность созревания сливок, что привело его к заключению, что основным моментом созревания является изменение состояния жира. На основании своих данных он пришел

к заключению, что продолжительность созревания может быть значительно сокращена применением более низких температур охлаждения. Стахановцы маслодельной промышленности (т.т. Оха, Сулаев) сократили время созревания сливок и даже совсем отказались от созревания, применяя глубокое охлаждение сливок перед сбиванием (до 0,5°).

## 8. ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА СОДЕРЖАНИЕ ВОДЫ В МАСЛЕ

Содержание воды в масле зависит от ряда факторов и может колебаться в довольно широких пределах. Одни и те же сливки при различных условиях получения и обработки могут давать масло с различным содержанием воды. Различные сливки при одинаковых условиях обработки могут давать масло тоже с различным содержанием воды. Меняя условия обработки масла, маслодел может изменять содержание воды в масле и добиться одинакового в этом отношении продукта. Изучение факторов, влияющих на содержание воды в масле, начато сравнительно недавно: Гитчером (Hitcher) [176] в Германии и Ханзикером в Америке. Наблюдений из практики маслоделия над зависимостью содержания воды в масле от качества сливок, состояния жира и способов обработки имеется очень много, но только в последнее время они получили научное обоснование.

Ханзикер первый ясно формулировал положение, что содержание воды в масле в значительной степени зависит от состояния жира, т. е. его твердости. Чем мягче жир, тем больше может быть воды в масле. Твердость жира зависит от многих факторов, как-то: корма, породы, времени года, лактационного периода и т. п., и кроме того от способа охлаждения жира. В связи со всеми этими факторами содержание воды в зимнем и летнем масле может быть различно. Собранный Гитчером материал по вопросу о зависимости между температурой сбивания масла и содержанием в нем воды Ран распределил на летнее и зимнее масло и действительно наблюдал на этом статистическом материале, что летнее масло содержит больше воды, чем зимнее (табл. 121):

Таблица 121

| Конечная температура обивания (°C) | Содержание воды в летнем масле (%) |            |            |          |         | Содержание воды в зимнем масле (%) |            |            |          |         |
|------------------------------------|------------------------------------|------------|------------|----------|---------|------------------------------------|------------|------------|----------|---------|
|                                    | Время сбивания                     |            |            |          |         | Время сбивания                     |            |            |          |         |
|                                    | 15—30 мин.                         | 31—45 мин. | 46—60 мин. | >60 мин. | Среднее | 15—30 мин.                         | 31—45 мин. | 46—60 мин. | >60 мин. | Среднее |
| 9—12 . .                           | —                                  | 14,6       | —          | —        | 14,6    | —                                  | 13,6       | 14,1       | 14,1     | 13,8    |
| 12—14 . .                          | 15,4                               | 14,6       | 14,0       | 13,8     | 14,5    | 13,7                               | 13,2       | 13,2       | 14,5     | 13,3    |
| 14—15 . .                          | 16,4                               | 14,2       | 14,3       | 13,2     | 14,4    | 14,0                               | 13,7       | 13,0       | 13,1     | 13,3    |
| 15—16 . .                          | 17,0                               | 14,9       | 15,2       | —        | 15,5    | 13,0                               | 13,5       | 13,6       | —        | 13,4    |
| >17 . .                            | 18,0                               | 14,6       | 14,6       | 14,2     | 15,1    | 13,9                               | 12,0       | —          | —        | 13,0    |
| Среднее .                          | 16,1                               | 14,5       | 14,5       | 13,7     | —       | 13,8                               | 13,5       | 13,2       | 13,5     | —       |

Этот цифровой материал, полученный из наблюдений 120 сбиваний масла, показывает, что: 1) зимнее масло содержит меньше воды, чем летнее, 2) с повышением температуры сбивания содержание воды в летнем масле повышается и 3) продолжительность сбивания также влияет на содержание воды в масле, особенно летнем. Повышение температуры к концу сбивания с 13 до 16° делает летний жир более мягким, и поэтому летнее масло содержит больше воды. В зимнем масле с его более твердой консистенцией, зависящей от химического состава жира, это повышение температуры не отражается в такой степени на твердости и тем самым на содержании воды.

В приведенном цифровом материале Гитчера речь идет о масле, получаемом из сливок, охлажденных обычным заводским способом. Если охлаждение сливок было недостаточно, то жир остается мягким, и полученное из них масло содержит также больше воды. Как показали опыты ван-Дама, в данном случае особенно опасно для консистенции масла и содержания в нем воды затвердевание жира в жировых шариках в момент сбивания. Как указывалось выше, жир в жировых шариках вследствие небольших размеров последних может остаться жидким, если охлаждение было недостаточно глубоким, чтобы дать толчок к кристаллизации глицеридов. Такой переохлажденный жир при механических толчках сбивания легко переходит в твердое состояние в самый момент сбивания. Масло, полученное при таких условиях, отличается мягкой мажущейся консистенцией и высоким содержанием воды.

Причина задержки мягким жиром большого количества воды была выяснена Раном. Оказалось, что между мягким жиром и водой или водными растворами сильнее действует сила адгезии, чем между твердым жиром и водой. Эта разница сказывается в величине поверхности смачивания твердого и мягкого жиров каплей воды или водного раствора. Способность к смачиванию у мягкого жира больше чем у твердого, как это видно из табл. 122:

Таблица 122

| Поверхность<br>смачивания<br>(см <sup>2</sup> ) | Быстро охлажденный<br>твердый жир |      |      |              | Медленно охлажденный<br>мягкий жир |      |      |              | Разница<br>(см <sup>2</sup> ) |
|-------------------------------------------------|-----------------------------------|------|------|--------------|------------------------------------|------|------|--------------|-------------------------------|
|                                                 | 1                                 | 2    | 3    | Сред-<br>нее | 1                                  | 2    | 3    | Сред-<br>нее |                               |
| Вода . . . . .                                  | 3,46                              | 3,28 | 3,29 | 3,34         | 3,40                               | 3,46 | 3,58 | 3,48         | 0,14                          |
| 20%-ный чистый<br>NaCl . . . . .                | 3,15                              | 3,09 | 3,09 | 3,11         | 3,70                               | 3,60 | 3,71 | 3,67         | 0,53                          |
| 20% поваренной<br>соли . . . . .                | 4,82                              | 5,26 | 5,33 | 5,13         | 8,83                               | 8,50 | 9,90 | 9,07         | 3,94                          |
| Сладкий обрат .                                 | 5,13                              | 5,12 | 5,13 | 5,12         | 6,20                               | 5,90 | 6,16 | 6,09         | 0,97                          |
| Кислый обрат .                                  | 3,80                              | 3,80 | 4,03 | 3,87         | 4,16                               | 4,50 | 3,80 | 4,15         | 0,28                          |

Этими данными Ран установил, что мягкий жир сильнее смачивается жидкостями, чем твердый. Разница особенно рельефна

Таблица 123

| Число наблюдений | Кислотность в град. Сохслета | Вода в масле (%) |
|------------------|------------------------------|------------------|
| 8 . . . .        | 15,8                         | 13,6             |
| 17 . . . .       | 20,9                         | 14,9             |
| 15 . . . .       | 33,9                         | 15,8             |

для раствора поваренной соли в концентрациях, близких к раствору соли в масле. Интересно отметить тот факт, что кислый обрат обладает меньшей тенденцией к смачиванию, чем сладкий, и что, следовательно, масло из кислых сливок должно бы содержать меньше воды, чем из сладких. Практически же наблюдае-

ся как раз обратное. Опыты Гитчера показали, что содержание воды в масле повышается с увеличением кислотности сливок. Его данные приведены в табл. 123.

Повышенное содержание воды в масле из кислых сливок объясняется тем, что от масла трудно отделить частицы свернувшегося казеиногена, за счет которого увеличивается содержание воды. Особенно трудно удалить воду из масла, если кислотность сливок была выше 30° Сохслета (около 75° Т). Кроме различной степени адгезии твердость жира влияет еще чисто механически на содержание воды в масле. При отжимании масла заключенная между комочками жира вода легко выдавливается, если жир твердый; мягкий мажущийся жир легко скользит и закрывает каналы, через которые могла бы выйти вода.

Таблица 124

Гитчер исследовал также влияние жирности сливок при различной их кислотности на содержание воды в масле и получил результаты, приведенные в табл. 124.

| % жира в сливках | Вода в масле в % при кислотности |        |
|------------------|----------------------------------|--------|
|                  | высокой                          | низкой |
| Высокий . . .    | 14,1                             | 13,2   |
| Низкий . . . .   | 14,8                             | 13,9   |

Скорость сбивания масла также сказывается на содержании воды в масле: чем короче продолжительность сбивания, тем больше воды остается в образующихся из кучек комочках масла и тем больше воды в готовом масле. Этим объясняется различное содержание воды в масле при различном наполнении маслобойки. Чем меньше сливок в маслобойке, тем сильнее при том же числе оборотов удары, тем быстрее сбивается масло и тем больше в нем воды. Опыты Гитчера о влиянии степени наполнения маслобойки на содержание воды подтверждают сказанное выше (табл. 125).

Величина жировых шариков также влияет на содержание воды в масле. Ханзпекер, Мильс и Шпицер (Mills, Spitzer) [59] фракционированным центрифугированием разделяли одни и те же сливки на две части с мелкими и крупными жировыми шариками и сбивали масло из каждой части в отдельности. Уоло-

| Число опы-<br>тов | Жир<br>в сливках<br>(%) | Кислотность<br>в сливках<br>(%) | Наполнение<br>маслобойки<br>(%) | Продолжи-<br>тельность<br>сбивания<br>(мин.) | Вода<br>в масле (%) |
|-------------------|-------------------------|---------------------------------|---------------------------------|----------------------------------------------|---------------------|
| 5 . . . . .       | 18,1                    | 29,60                           | 20                              | 35,2                                         | 15,9                |
| 4 . . . . .       | 17,7                    | 29,80                           | 40                              | 44,4                                         | 15,2                |
| 3 . . . . .       | 17,6                    | 27,90                           | 50                              | 50,0                                         | 14,5                |

вия сбивания для обеих частей были одинаковыми, также и дальнейшая обработка масла. Сливки с мелкими жировыми шариками дали масло с более низким содержанием воды, чем с крупными. В данном случае авторы находят причину этого в различной консистенции жира и масла. Мелкие жировые шарики дали зерна масла гладкие и твердые, из которых легко отжималась вода, тогда как масло из крупных жировых шариков было мягким, мажущимся. Несомненно, причина лежит еще в том, что масло из сливок с крупными жировыми шариками сбивалось значительно быстрее, а раньше было указано, как влияет продолжительность сбивания на содержание воды в масле.

Содержание воды в масле в зависимости от величины зерна изучалось и другими авторами, которые нашли, что при прочих равных условиях сбивания масла содержание воды выше при очень мелком зерне, падает для среднего зерна и вновь повышается при крупном перебитом зерне. Полученные средние цифры следующие:

|                           |       |       |       |
|---------------------------|-------|-------|-------|
| Величина зерна (мм) . . . | 1—2   | 6—8   | 8—10  |
| Вода (%) . . . . .        | 16,36 | 14,81 | 15,07 |

Отжимание масла удаляет воду, задержанную между жировыми комочками, но не шариками, причем удаляется только вода, механически захваченная, но не адсорбированная жиром вместе с адсорбционными слоями жировых шариков. Этой воды никак не удастся удалить. Также не удастся удалить самых мелких капелек эмульгированной воды, и только более крупные капли выдавливаются при отжимании. Посолка масла сухой

Таблица 126

| Время выдержи-<br>вания (час.) | Содержание воды<br>(%) |            |              |
|--------------------------------|------------------------|------------|--------------|
|                                | лет-<br>нее            | зм-<br>нее | сред-<br>нее |
| До 6 . . . . .                 | 14,72                  | 15,11      | 14,98        |
| 6—12 . . . . .                 | 13,84                  | 13,95      | 13,86        |
| 12—24 . . . . .                | 13,80                  | 13,53      | 13,75        |

солью снижает содержание воды именно потому, что для ее растворения мелкие капельки воды собираются в более круп-



ные, которые легко выдавливаются при отжимании. Для того чтобы вода собралась в крупные капли, нужно некоторое время, так как по капиллярным каналам в масле вода диффундирует крайне медленно. Как это показали наблюдения Нейланда, масло содержит тем меньше воды, чем дольше оно выдерживалось после посолки до отжимания (табл. 126).

Продолжительная обработка масла при отжимании не только не приводит к уменьшению содержания воды в масле, а наоборот, к его увеличению. Происходит это вследствие раздробления капелек воды (но не жировых шариков), с одной стороны, и с другой, вследствие изменения структуры масла в целом. Соображения об изменении структуры масла при его отжимании будут изложены дальше.

### 9. СОЛЬ В МАСЛЕ

Как содержание воды, так и содержание соли в масле подвергается сильным колебаниям в зависимости от количества взятой соли и способа посолки. Соль в масло прибавляется как вкусовое вещество и для более длительного сохранения масла. Консервирующее действие соли в масле обычно переоценивается. Масло содержит около 1,5—1,7% соли и не больше 2%. Если, приняв содержание воды в масле в 14%, то раствор соли получается по пропорции:

$$x = \frac{\frac{14 - 1,5}{100 - x} \cdot 1,5 \cdot 100}{14} = 10,7\%,$$

и максимум

$$x = \frac{\frac{14 - 2}{100 - x} \cdot 2 \cdot 100}{14} = 14,3\%.$$

Раствор соли такой концентрации задерживает развитие всех микроорганизмов. Развитие молочнокислых микробов задерживается уже при 4%-ной концентрации соли, тогда как по данным Зайковской и др. даже 30%-ный раствор поваренной соли не прекращает развития некоторых плесеней. Поваренная соль содержит всегда в больших или меньших количествах примеси других солей кальция и калия. При известном сочетании в количественном отношении этих солей получается эквilibriumированный раствор, в котором могут развиваться микроорганизмы. Только химически чистый хлористый натрий является действительно ядовитым для последних. В обычных же условиях применения поваренной соли для посолки масла она может даже ухудшить прочность масла. Это имеет место в тех

случаях, когда масло сильно загрязнено плесенью или другими микроорганизмами, обладающими способностью размножаться в присутствии поваренной соли.

Молочнокислые микробы образуют молочную кислоту и обычно подавляют развитие других микроорганизмов. Поваренная соль, задерживая развитие молочнокислых бактерий, не препятствует размножению плесени и тем самым отчасти может способствовать их размножению. Поэтому нельзя возлагать все надежды на консервирующее значение поваренной соли, и в сохранности масла главную роль играет бактериальная чистота при его получении. Поваренная соль иногда сама может быть источником бактериального загрязнения масла, а наличие в ней некоторых посторонних примесей может вызвать и другие пороки масла. Посолка солью масла с поверхности при его упаковке имеет, наоборот, большое значение для предохранения его от размножения плесеней. В этом случае масло на поверхности делается суше, и получается концентрированный раствор поваренной соли (36%), который уже предохраняет от развития плесеней. К качеству поваренной соли, употребляемой для посола масла, предъявляются известные требования как относительно ее химического состава, так и относительно величины зерен. Хорошая соль должна иметь следующий состав:

|                            |               |
|----------------------------|---------------|
| NaCl . . . . .             | не менее 99%  |
| H <sub>2</sub> O . . . . . | не более 0,5% |
| Железа . . . . .           | » » 0,005%    |
| MgO . . . . .              | » » 0,1%      |
| Нерастворимых веществ . .  | » » 0,05%     |

## 10. ОСТАЛЬНЫЕ ЧАСТИ МАСЛА

Как уже указывалось выше, в масле находятся также другие составные части молока или сливок, а именно: белки молока, лактоза, минеральные соли и т. п. Количество их незначительно и не превышает 1,5%. Содержание их зависит в значительной степени от промывки масла, но отмыть все органические остатки молока не удастся при самой тщательной промывке. Удаление остаточных органических веществ молока из масла имеет большое значение для его сохранности. Эти вещества являются прекрасной пищей для микроорганизмов, и большое их количество способствует их размножению. Промывкой масла удастся удалить только механически захваченные остатки молока, тогда как вещества, адсорбированные жировыми шариками, отмыть не удастся. По некоторым данным можно судить, что микроорганизмам доступны первые и не могут быть использованы как питательный материал вторые. По крайней мере проведенный мною [177] опыт в этом направлении дает право предполагать это.

Было приготовлено масло из жировых шариков, полученных промывкой их 5%-ным раствором поваренной соли. Молоко сепарировалось, сливки разбавлялись раствором NaCl и вновь сепариро-

вались. После 3—5-кратной промывки из полученной взвеси жировых шариков сбивалось масло. Полученное масло, конечно, неудовлетворительное по качеству, выдерживалось 3 месяца при комнатной температуре. Несмотря на хранение при высокой температуре в течение 3 месяцев ни размножения плесеней, ни признаков прогоркания обнаружено не было. Вполне естественно, что в условиях получения и хранения масло полностью осалилось, но ввиду отсутствия остатков молочной плазмы микроорганизмы не размножались. Опыт этот косвенно доказывает, что удаление остатков молочной плазмы из масла должно играть некоторую роль в прочности масла. Промывка его может иметь, конечно, значение только в том случае, если вода, употребляемая для этой цели, отвечает гигиеническим требованиям.

В масле содержится также некоторое количество свободных жирных кислот. Кислотность масла может происходить от двух источников. Первым источником могут быть остатки молочной кислоты из сливок, если для сбивания масла употреблялись кислые сливки, и молочная кислота, образовавшаяся в самом масле из остатков молочного сахара под влиянием жизнедеятельности молочнокислых бактерий, если сбивались сладкие сливки. Вторым источником может служить самый жир, который при гидролитическом расщеплении может образовать свободные жирные кислоты. До сих пор экспериментально не доказано образование в свежем масле свободных жирных кислот из масляного жира. Теоретически возможно допустить наличие такого процесса ввиду присутствия в молоке некоторого, хотя и незначительного по количеству, липолитического фермента. Такое предположение имеет тем более оснований, что кислотность свежего масла всегда выше, чем это отвечает содержанию в масле остатков молочной кислоты из пахты и образующейся из молочного сахара. По расчетам, кислотность за счет молочной кислоты не может быть выше  $1^{\circ}$ ; фактически же кислотность масла (сибирского) колеблется от  $1,4$  до  $2^{\circ}$ . Излишек кислотности падает на какие-то другие кислоты.

Интересно отметить, что кислотность масла по статистическим данным повышается весной и осенью и понижается зимой и летом. Эти повышения и понижения совпадают с такими же изменениями чисел Рейхерт-Мейсселя. Трудно предположить, как это делает Инихов [6], что глицериды низкомолекулярных кислот легко распадаются, благодаря чему с повышением чисел Рейхерт-Мейсселя повышается и кислотность масла. Теоретически более верным будет предположение, что в эти месяцы молоко богаче липолитическим ферментом, или же часть жирных кислот корма непосредственно переходит в молоко по отсюда в масло. Выше указывалось на возможность такого периодического повышения в молоке липолитического фермента.

Статистические данные указывают на зависимость между кислотностью масла и его качеством. По крайней мере, уста-

новлен на большом цифровом материале факт снижения балльной оценки масла с повышенным его кислотности.

Топленое масло имеет кислотность выше нетопленого, что указывает на несомненное разложение части молочного жира под действием высокой температуры. В масле находится также некоторое количество воздуха, частично растворенного в воде и частично механически захваченного при сбивании масла. Количество его колеблется в пределах 1—8 мл на 100 г масла. Летнее масло содержит воздуха больше, чем зимнее.

## СТРУКТУРА МАСЛА И ЕГО КАЧЕСТВО

Выше в специальной главе были изложены основы современного учения о структуре масла в связи с теориями его сбивания. Но структура масла связана также с его качеством и свойствами. Масло не представляет собой бесструктурной массы. В нем закономерно расположены его составные части. Это расположение зависит от качества исходного сырья (молоко — сливки) и от условий получения масла. Закономерное расположение элементов масла создает его структуру, которая в свою очередь, наряду со свойствами исходного продукта, обуславливает качество масла и его прочность. К сожалению, научно-исследовательских работ, направленных к изучению связи между структурой масла и его качеством, почти нет. Исследование же самой структуры масла началось только в последнее время. Вполне понятно, что при таком состоянии наших знаний многие положения о структуре масла являются чисто гипотетическими, еще экспериментально не проверенными и имеющими лишь теоретическое обоснование.

Масло в основном состоит из следующих компонентов: жира, воды с растворенными в ней составными частями молока, гидратованных коллоидов и воздуха. Эти компоненты представляют собой все четыре агрегатные состояния, а именно: твердое (жир), жидкое (водный раствор), газообразное (воздух) и коллоидальное (белки).

О состоянии жира, как такового, трудно что-либо сказать вполне определенное. Достоверно известно, что часть жира находится в кристаллическом состоянии, что можно легко наблюдать под микроскопом даже в отдельных жировых шариках. В каком состоянии находится остальная часть жира, пока точно сказать нельзя. Приведенные выше опыты Флейшмана и ван-Дама указывают, что правильно охлажденный молочный жир даже при 16° целиком находится в твердом состоянии. С другой стороны, исследования Рана над твердостью молочного жира говорят в пользу того, что часть молочного жира даже при 0° остается жидкой. В его опытах медленно охлажденный жир, выдержанный после застывания в течение 36 час. при 0°, не только не увеличивает своей твердости, но, наоборот, делается мягче.

Из такого молочного жира можно даже отжать жидкую фракцию. Эти данные ясно указывают, что часть жира остается в жидком состоянии даже при сравнительно низких температурах. Разница в твердости быстро и медленно застывшего жира происходит, возможно, вследствие различной формы кристаллов в обоих случаях охлаждения. Моррес (Morres) [161] наблюдал образование кристаллов глицеридов в жировых шариках при быстром и медленном охлаждении молока. Как видно на рис. 35 и 36, быстрое охлаждение вызывает образование крупных кристаллов, почти полностью заполняющих жировой шарик. Медленное охлаждение, наоборот, обуславливает образование многих мелких игольчатых кристаллов.



Рис. 35. Кристаллы жира в жировых шариках при медленном охлаждении (по Морресу)



Рис. 36. Кристаллы жира в жировых шариках при быстром охлаждении (по Морресу)

Наблюдение Морреса относительно кристаллизации жира при быстром и медленном охлаждении не совпадает с моими данными о кристаллизации масляного жира, вытопленного из масла. Топленый жир, медленно охлажденный в большой массе при комнатной температуре, дает крупные кристаллы, изображенные на рис. 20 (см. приложение). Кристаллизация глицеридов в малых количествах масляного жира (между предметным и покровным стеклами) ясно показывает общую закономерность кристаллизации, т. е. образование более крупных кристаллов при медленном охлаждении и более мелких при быстром (рис. 37, см. приложение). В 1937 г. в иностранной литературе появилась заметка (Schw. Milchztg., 1937), что медленное охлаждение топленого масла, да еще с длительной выдержкой при температуре  $32^{\circ}$ , приводит к образованию мелких кристаллов глицеридов и к высокой твердости жира после застывания. Это сообщение резко расходится с данными, полученными мною при изучении влияния темпера-

туры и скорости охлаждения жира на величину кристаллов. Оно противоречит также общим положениям о кристаллизации твердых тел из растворов и поэтому нуждается в проверке. Такая проверка предпринята кафедрой химии молока Омского сельскохозяйственного института.

Находится ли остальная часть жира в жировых шариках и в дальнейшем в масле в жидком состоянии или же в аморфном, но твердом, в данный момент трудно сказать с уверенностью. Больше все-таки имеется данных за то, что часть глицеридов в молочном жире и при низких температурах остается в жидком состоянии. Также можно допустить, что часть глицеридов находится в застывшем аморфном состоянии, похожем на коллоидальное. Принимая все эти допущения, в масле будут находиться: 1) жир в виде: а) твердых кристаллов глицеридов, б) аморфных глицеридов, в) жидких глицеридов; 2) водный раствор остатков молока (и соли, если масло соленое); 3) коллоиды, более или менее гидратованные; 4) воздух.

Вне всякого сомнения, две фазы, а именно, твердый жир и вода, имеют количественный перевес над остальными фазами. От их распределения зависит структура и свойства масла. Выше указывалось, что существует несколько теорий относительно непрерывной фазы в масле: теория Фишера-Гукера — эмульсия воды в жире; теория Рана — эмульсия жира в воде; теория Кинга — эмульсия воды и жира в жидкой фракции жира; теория автора — непрерывность обеих фаз, причем количественный перевес непрерывности одной из них меняется в зависимости от обработки масла. Напоминаем еще раз факты, на которых основаны эти теории: диффузия соли в масле; диффузия краски, растворимой только в жире; электропроводность; обнаружение под микроскопом при известных условиях как жировых шариков, так и капелек воды; различная скорость диффузии в зависимости от обработки масла.

Допуская существование непрерывности двух фаз, будем иметь структуру масла, которую вкратце можно представить следующим образом. Жировые шарики, частично окруженные еще своими адсорбционными оболочками, соприкасаются друг с другом отчасти своими изоляционными слоями и отчасти непосредственно жиром; капельки воды большей или меньшей величины, плохо смачивающие жир, расположены среди жировой массы, но не изолированы, а имеют между собой связь через адсорбционный слой гидратованных коллоидов. При обработке масла эта связь может быть в отдельных местах прервана, и тогда непрерывность жировой фазы увеличивается. При той же обработке масла кристаллы твердых глицеридов могут деформироваться, перемещаться, переплетаться (иглочатые), а жидкая фракция (или аморфная твердая) распределяется иначе, нежели она находилась в жировых шариках. Вообще при сбивании и обработке масла происходит смещение всех его элементов по-

сравнению с их первоначальным расположением, и тем не менее эти элементы располагаются закономерно, так что образуют известную структуру масла.

До сих пор в структуре масла изучалось, главным образом, распределение в нем воды, тогда как расположение кристаллов, пузырьков воздуха и т. п. оставалось без внимания. Между тем все эти факторы несомненно играют роль в общей структуре масла. Распределение воды в масле, величина капель, количество их, количество и распределение воздуха, величина и расположение кристаллов твердых глицеридов — все это факторы, влияющие на структуру и качество масла. От их распределения зависит величина разграничивающих фазы поверхностей, что несомненно отзывается на прочности масла. Из поверхностей, разграничивающих фазы, наибольшее значение имеют границы: вода — жир, жир — воздух, воздух — вода. На этих пограничных поверхностях протекает ряд биохимических процессов, которые так или иначе приводят к изменениям и порче масляного жира. Поэтому изучение структуры масла имеет громадное значение для маслодельной промышленности.

### 1. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДЫ В МАСЛЕ

Содержание воды в масле может колебаться в очень широких пределах — от 7—8 до 30—40%. Несмотря на такой высокий процент воды в масле (40%), оно по виду может казаться совершенно сухим, и отжать воду из такого масла не представляется возможным. С другой стороны, встречается иногда масло, из которого простым надавливанием выдавливаются крупные капли воды. Казалось бы, что такое масло содержит много воды. Между тем оно может иметь нормальный процент воды, и вся суть заключается только в характере ее распределения.

Первые работы по изучению распределения воды в масле принадлежат Шторху (1897). В дальнейшем Ханзликер [59], Гутри и Росс (Guthrie, Ross) [59] также занимались изучением распределения воды в масле, но наиболее обстоятельная работа в этом направлении принадлежит Бойзену (Boysen) [167] (1927).

Бойзен изучал величину капель воды в масле, распределив их на классы по диаметру капель. Под микроскопом легко удастся подсчитать капли размером до 100  $\mu$ . Более крупные капли Бойзен высчитывал из разности между аналитически определенным процентным содержанием воды в масле и вычисленным по числу и размеру подсчитанных капель. Всю эту разность Бойзен отнес за счет наиболее крупных капель (выше 100  $\mu$ ), в чем заключается некоторая ошибка, так как часть воды, находящаяся в адсорбированных и механически захваченных коллоидах, не поддается микроскопическому учету. Вследствие этого в его результатах имеется некоторое преувеличение крупных капель воды, но в общем его данные являются пока наиболее точными и обстоятельными. На основании массовых исследований Бойзен

на среднее распределение воды в сыром и соленом голштинском масле указано в табл. 127:

Таблица 127

| Группа          | Диаметр капель<br>( $\mu$ ) | Неотжатое масло                  |                      | Соленое масло                    |                      |
|-----------------|-----------------------------|----------------------------------|----------------------|----------------------------------|----------------------|
|                 |                             | число капель в 1 мм <sup>3</sup> | H <sub>2</sub> O (%) | число капель в 1 мм <sup>3</sup> | H <sub>2</sub> O (%) |
| I               | <3 . . . . .                | 17 175 400                       | 6,47                 | 11 066 800                       | 3,97                 |
|                 | 3—5 . . . . .               | 317 540                          | 1,12                 | 180 700                          | 0,61                 |
|                 | 5—10 . . . . .              | 72 080                           | 1,67                 | 67 280                           | 1,38                 |
|                 | 10—15 . . . . .             | 9 040                            | 0,97                 | 11 570                           | 1,18                 |
| II              | 15—25 . . . . .             | 620                              | 0,27                 | 600                              | 0,25                 |
|                 | 25—35 . . . . .             | 115                              | 0,17                 | 160                              | 0,23                 |
|                 | 35—45 . . . . .             | 46                               | 0,16                 | 69                               | 0,28                 |
|                 | 45—55 . . . . .             | 20                               | 0,14                 | 29                               | 0,19                 |
|                 | 55—65 . . . . .             | 8,5                              | 0,10                 | 16                               | 0,18                 |
|                 | 65—75 . . . . .             | 6                                | 0,11                 | 12                               | 0,22                 |
|                 | 75—85 . . . . .             | 2,5                              | 0,07                 | 6,5                              | 0,17                 |
|                 | 85—95 . . . . .             | 2,5                              | 0,10                 | 5,1                              | 0,19                 |
| III             | >95 . . . . .               | —                                | 10,28                | —                                | 3,61                 |
| Сумма . . . . . |                             | 17 600 000                       | 21,63                | 11 300 000                       | 12,36                |

Из этих данных видно, что в сыром, еще неотжато и несоленом масле значительная часть воды падает на крупные капли диаметром выше 95  $\mu$ , и что количество их после отжимания сильно снижается. Одновременно снижается число мелких капель, что надо отнести уже не за счет отжимания, а за счет действия поваренной соли, собирающей при своем растворении мелкие капли в более крупные. Влияние соли на распределение воды в масле видно из данных Бойзена (табл. 128):

Таблица 128

| Величина капель                  | Несоленое, неотжатое (%) | 24 часа после посолки (% воды) |       |       |       |
|----------------------------------|--------------------------|--------------------------------|-------|-------|-------|
| Группа I <15 $\mu$ . . . . .     | 11,33                    | 6,95                           | 6,55  | 6,26  | 7,31  |
| Группа II 15—100 $\mu$ . . . . . | 1,37                     | 1,22                           | 1,41  | 1,80  | 1,33  |
| Группа III >100 $\mu$ . . . . .  | 1,50                     | 4,23                           | 4,44  | 4,29  | 3,66  |
| Сумма . . . . .                  | 14,20                    | 12,40                          | 12,40 | 12,35 | 12,30 |



В этом опыте Бойзен применял четыре различных сорта поваренной соли, и все они дали одинаковый результат, т. е. понижение числа мелких капель и увеличение крупных. Отжимание масла без посолки приводит к противоположным результатам, а именно: раздробление крупных капель и вследствие этого уменьшение количества крупных и увеличение числа мелких капель (табл. 129):

Таблица 129

| Величина капель          | Отжато<br>12 раз | Отжато<br>15 раз | Отжато<br>75 раз | Отжато<br>30 раз<br>под водой |
|--------------------------|------------------|------------------|------------------|-------------------------------|
|                          | вода в процентах |                  |                  |                               |
| Группа I <15 $\mu$ . . . | 4,86             | 5,66             | 8,06             | 9,23                          |
| „ II 15—100 $\mu$ . .    | 1,47             | 1,43             | 0,82             | 0,94                          |
| „ III >100 $\mu$ . . .   | 6,19             | 3,56             | 1,79             | 2,39                          |
| Сумма . . . . .          | 12,52            | 10,65            | 10,67            | 12,56                         |

Эти данные еще раз подтверждают ранее высказанное положение, что из масла невозможно удалить известный минимум воды. Продолжительное отжимание приводит к другому распределению воды за счет распыления крупных капель, но не к уменьшению общего содержания воды в масле. Отжимание же под водой „вгоняет“ воду в масло, как это видно из последней колонки этой таблицы.

Опыты Бойзена имеют для практики маслоделия большое значение. Они ясно доказывают, что из масла можно отжать только часть воды и то находящейся в виде крупных капель. На основании этих и предыдущих данных в масле с высоким содержанием воды можно понизить ее количество сильным охлаждением, посолкой и осторожным отжиманием после выдерживания в продолжение нескольких часов после посолки. Масло мягкое с мелкими каплями воды не может быть отжато, особенно если оно было уже посолено.

Распределение воды в масле имеет еще значение и по другой причине. От него зависит также удаление из масла остатков молочной плазмы. Несомненно, химический состав мелких капель будет отличаться от состава крупных. Это ясно из следующих рассуждений.

На образование 1 г масла идет от 9 до 25 млрд. жировых шариков со средним радиусом 2,1—2,9  $\mu$ . Общая поверхность этих шариков будет  $945—1375 \times 10^9 \mu^2$  или для 100 г масла 94—137  $m^2$ . Принимая толщину адсорбционного слоя в 10  $m\mu$ , общий объем его получим в 0,945—1,375  $cm^3$ , или округлено 1 г = 1% от веса масла. Толщина адсорбционного слоя принята здесь тео-

ретически равной 10 мр, но она несомненно будет меняться в зависимости от температуры, кислотности и т. п. Во всяком случае она не может быть больше 36 мр, так как Бойзен нашел разницу между аналитически определенным и эмпирическим, подсчитанным из капелек, содержанием воды в 3,6%. Если даже всю эту воду отнести на счет адсорбционных слоев, то толщина их будет только 36 мр. В масле, несомненно, имеются капли воды больше 100 мр, так что только часть разницы, показанной Бойзен, может быть отнесена на счет адсорбционных слоев. Белосусов считает толщину адсорбционного слоя равной 5,7—7,6 мр, но так как он вел свои расчеты для отмытых сливок, то, несомненно, при отмывании толщина этого слоя уменьшилась. В масле же вполне допустимо принять эту толщину большей. Эта часть остатка молока не только не удаляется из масла отжиманием, но и не заменяется водой при промывке. Данная часть водной фазы масла будет богата белками или другими веществами, понижающими поверхностное натяжение. Исследования Гитчера показали, что при обычных заводских условиях промывки масла, когда масло промывается до тех пор, пока выступающая при сжатии масла капля будет вполне прозрачной, только 15—27% находящихся в масле белков и молочного сахара вымываются водой. Остальная часть остается в масле и именно в мелких каплях, недоступных промывной воде вследствие окружающего их жира. Эти мелкие капли по своему химическому составу и бактериальной флоре не отличаются от исходного сырья, т. е. сливок. Состав и микрофлора крупных капель, наоборот, в значительной степени зависят от промывки и качества воды. При недостаточной промывке и загрязненной воде состав капель представляет собой более или менее сильно разбавленную молочную плазму, которая в таком виде является еще прекрасной средой для размножения микроорганизмов. Маленькие капли содержат микрофлору сливок, т. е. молочнокислые бактерии, и последние не могут уйти из мелких капель и распространиться на большие, так как размер адсорбционных слоев, которые являются связывающим капли звеном, значительно меньше микробов. В больших каплях в этом случае находится главным образом посторонняя микрофлора, попавшая в масло с водой и солью. Среди этой микрофлоры очень часто попадаются плесени, которые, найдя в разбавленной водой молочной плазме подходящую среду, могут развиваться.

Плесень обладает способностью проникать через узкие каналы, вследствие чего она может постепенно распространяться дальше и дальше в масло. Остальные микроорганизмы не могут перейти из крупных капель в мелкие. Из всего этого видно, какое значение имеет для качества масла и его сохранности распределение воды и промывка. Качество промывки должно контролироваться не общим содержанием белка и молочного сахара в масле, а количеством их в крупных каплях. Капельки

воды до 15  $\mu$  не выдавливаются при отжимании масла и не смешиваются ни с крупными каплями, ни с промывной водой. Капли воды до 15  $\mu$  составляют около половины всего ее количества.

## 2. ВОЗДУХ В МАСЛЕ

Воздух в масле имеет по всей вероятности также некоторое значение для структуры и качества масла. Воздух попадает в масло при его сбивании и находится в нем частично в виде механически захваченных пузырьков воздуха, частично растворенного в воде. До отжимания масла, пока оно находится еще в комочках, под микроскопом легко можно заметить пузырьки воздуха, но после отжимания их трудно отличить от капелек воды. Для сохраняемости масла большое значение имеет наличие в нем кислорода, который необходим для развития плесеней и принимает участие в окислительных процессах. Роджерс (Rogers) [178] первый установил связь между образованием рыбного привкуса в масле и количественным содержанием в нем воздуха.

Содержание воздуха в масле колеблется в широких пределах (1—8 мл на 100 г масла) и зависит от многих факторов. Одним из них является время года. Масло летнее (с июня по октябрь) содержит больше воздуха, чем зимнее. Возможно, что это связано с повышенным пенообразованием у молока. Исследования по этому вопросу пока отсутствуют.

На содержание воздуха в масле сильное влияние оказывает обработка последнего. Перебитое масло, а также масло, которое долго отжималось, содержит больше воздуха. Усиленной обработкой можно вогнать воздуха до 10% от объема масла, что отвечает 2% кислорода.

Какое значение имеет воздух для структуры масла, пока совершенно не выяснено. Можно только предполагать, что чем больше в масле воздуха и чем больше степень его раздробления, тем больше поверхность разграничения фаз и тем интенсивнее процессы, протекающие на этой границе. Последнее несомненно сказывается на прочности масла.

## 3. ТВЕРДОСТЬ МАСЛА

Структура имеет решающее значение для твердости масла. Масло состоит больше чем на  $\frac{4}{5}$  из жира. Твердость жира сказывается на твердости масла. Выше было сказано, что твердость жира в значительной степени зависит от способа его охлаждения, что несомненно связано с определенной структурой самого жира. Состав жира, повидимому, играет меньшую роль, чем способ охлаждения жира, хотя значения его отрицать нельзя. Вообще структура жира масла, главным образом, определяет твердость последнего.

Из всех физических свойств масла (не жира) измерению поддается именно его твердость. Другие свойства — крошливость, рыхлость, способность намазываться (мажущееся масло) и т. п. — не поддаются непосредственному измерению и определяют только на основании субъективных данных экспертизы.

Ханзикер, Мильс и Шпицер (Hanziker, Mills, Spitzer) [59] сконструировали аппарат и разработали методику определения твердости масла. Принцип определения сводится к тому, что столбик масла определенной высоты и диаметра выдерживается 6—10 час. при 16,7°, после чего подвергается определенному давлению. Авторы в своих исследованиях применяли груз в

Таблица 130

| Точка плавления высокая (°C) | Масло твердое (сжатие в мм) | Точка плавления низкая (°C) | Масло мягкое (сжатие в мм) |
|------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|----------------------------|
| 35,5 . . . .                 | 6,3                         | 32,1                        | 37,5                       |
| 35,8 . . . .                 | 15,6                        | 31,9                        | 42,2                       |
| 35,2 . . . .                 | 18,8                        | 33,6                        | 40,6                       |
| 35,2 . . . .                 | 12,5                        | 33,4                        | 62,5                       |
| Средн. 35,4                  | 13,3                        | 32,8                        | 45,7                       |

300 г, который давил на масло 20 сек. Твердость масла определялась степенью сжатия столбика масла, выраженной в миллиметрах. Ханзикер в первую очередь установил связь между твердостью масла и точкой плавления его жира. На основании его данных можно сказать, что в общем маслом тверже, чем выше точка плавления жира (табл. 130).

К жиру с высокой точкой плавления Ханзикер отнес все пробы с температурой плавления выше 34°, а к твердому маслу — такое, сжатие которого было меньше 25 мм; к мягкому маслу и жиру с низкой точкой плавления отнесены соответственно пробы, плавящиеся при температуре ниже 34° и сжимавшиеся больше 25 мм.

Но не у всех проб найдено такое же соответствие между точкой плавления жира и его твердостью, как это видно из табл. 131.

Пробы масла с низкой точкой плавления жира оказались очень твердыми, тогда как с высокой температурой плавления — ненормально мягкими.

Ханзикер исследовал также твердость масла, полученного из молока коров разных пород, находящихся в одинаковых условиях кормления, и тоже не нашел связи между температурой плавления жира и твердостью масла (табл. 132):

Таблица 131

| Точка плавления высокая (°C) | Масло мягкое (сжатие в мм) | Точка плавления низкая (°C) | Масло твердое (сжатие в мм) |
|------------------------------|----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| 34,5 . . . .                 | 70,8                       | 31,9                        | 20,3                        |
| 35,1 . . . .                 | 42,5                       | 32,6                        | 14,6                        |
| 34,2 . . . .                 | 37,7                       | 33,3                        | 3,1                         |
| 34,0 . . . .                 | 41,7                       | 33,3                        | 18,8                        |
| Средн. 34,5                  | 48,1                       | 32,8                        | 14,2                        |

| П о р о д а           | Число<br>коров | Сжатие<br>(мм) | Точка<br>плавления<br>(°C) | Число<br>Гюбля | Число<br>Рейхерт-<br>Мейссля |
|-----------------------|----------------|----------------|----------------------------|----------------|------------------------------|
| Голландская . . . . . | 2              | 41,5           | 33,3                       | 41,9           | 28,0                         |
| Джерсейская . . . . . | 2              | 25,7           | 33,9                       | 35,6           | 30,6                         |
| Голландская . . . . . | 3              | 4,9            | 34,3                       | 37,1           | 27,6                         |
| Джерсейская . . . . . | 18             | 1,8            | 34,5                       | 29,1           | 31,1                         |
| Айрширская . . . . .  | 3              | 16,8           | 34,1                       | 35,6           | 27,8                         |

Судя по числам Гюбля, Рейхерт-Мейссля и точке плавления, состав жира молока голландской (второй) и айрширской пород почти одинаков, и тем не менее твердость масла последней породы в три раза меньше первой. Все это указывает, что твердость масла зависит от многих других факторов, и в первую очередь от структуры масла и масляного жира.

До настоящего времени нет ни одного исследования, которое затрагивало бы вопрос величины и расположения кристаллов твердых глицеридов в масле. Но уже тот факт, что твердость масла и масляного жира зависят от способа охлаждения последнего (быстрый или медленный), но не столько от температуры, до которой жир охлаждался (до известного предела), говорит о том, что кристаллизация глицеридов имеет большое значение для структуры масла и его жира. Предположение это подкрепляется еще тем, что, как было изложено выше, форма и величина кристаллов в значительной степени зависят от способа охлаждения жира. Крупные кристаллы, во-первых, легко деформируются и, во-вторых, легче передвигаются по отношению друг к другу. Если принять также во внимание отслаивание жидкой фракции глицеридов, как это наблюдал Ран при определении твердости медленно охлажденного жира, то станет ясно, что структура жира обязательно должна сказаться на структуре масла и его твердости.

Расположение в известном порядке других фаз масла также оказывает свое влияние на твердость его. Распределение воды и воздуха, величина капель и пузырьков имеют свое значение. Сбитые сливки имеют почти твердую консистенцию, несмотря на жидкое состояние до сбивания. В создании этой твердой консистенции принимают участие пузырьки воздуха и белковые слои стенок пузырьков пены. Как ни мало белков, содержащихся в масле, все-таки они принимают участие в создании структуры масла и его твердости. Закономерное, в



Опыты Перкинса (табл. 134)\* ясно показывают разницу в твердости масла, отжатого в твердом и мягком состояниях. В то время, как отжимание твердого масла повысило его твердость (сжатие меньше), мягкое масло сделалось еще более мягким.

## **ХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРИЧИНЫ ПОРОКОВ И ПОРЧИ МАСЛА**

Хорошее масло должно иметь определенный вкус, аромат, консистенцию и по возможности долго сохранять эти свойства при хранении в подходящих условиях. Вкус и запах свежего масла зависят от качества исходного материала и его микрофлоры, хотя бывают случаи, когда масло приобретает некоторые особенности вкуса и запаха во время самой обработки его. Вкус и запах свежего масла могут также зависеть от попадания в молоко некоторых специфических веществ из корма.

Масло несвежее, полежавшее некоторое время, приобретает более или менее резко выраженные вкус и запах испорченного жира. Составные части масла, главным образом, жира, могут разлагаться под влиянием самых разнообразных причин и в различных направлениях. Многие факторы, вызывающие разложение жира и порчу масла, а также образующиеся при этом вещества до сих пор нам еще не известны.

Пороки, касающиеся консистенции масла, в большинстве случаев зависят от неправильных условий получения и обработки масла и в значительно меньшей степени от качества исходного продукта. Многие пороки масла, получающиеся в момент его приготовления, а также при хранении, зависят от недостаточного овладения научными основами технологического процесса и неправильного применения их на практике и недостаточного соблюдения бактериологической чистоты получения и хранения масла. Только сравнительно небольшая часть пороков масла зависит от качества получаемого для переработки на масло молока. Это касается преимущественно пороков масла, связанных с неправильным кормлением коров, и при изменении условий кормления они могут быть легко устранены. Из этого видно, что совместная работа зоотехника и молоковеда на научной базе может вполне обеспечить доброкачественность получаемого продукта. Для устранения пороков и порчи масла необходимо знать их причины и вызываемые ими изменения.

### **1. ПОРОКИ КОНСИСТЕНЦИИ И ОКРАСКИ МАСЛА**

**а) Пестрое масло.** Пестрое масло очень часто получается от неравномерного распределения в масле воды. Мелкие капли воды преломляют свет иначе, чем крупные, вследствие чего получается различная окраска. Чистый молочный жир имеет желтую окраску, но в масле он становится более белым вследствие нахо-

дящихся в нем капелек воды. Последние отражают падающий на них луч света и тем сильнее, чем они мельче. Светлые места в пестром масле содержат больше воды в более высокой степени дисперсности, т. е. в более мелких капельках. Данные Бойзена о распределении воды в пестром масле приведены в табл. 135:

Таблица 135

| Г р у п п а     | Величина<br>капель (μ) | Распределение воды (%) |                  |
|-----------------|------------------------|------------------------|------------------|
|                 |                        | темные<br>места        | светлые<br>места |
| I . . . . .     | до 15                  | 2,89                   | 6,21             |
| II . . . . .    | 15—100                 | 0,86                   | 0,56             |
| III . . . . .   | >100                   | 9,09                   | 6,25             |
| Итого . . . . . | —                      | 12,84                  | 13,02            |

Темные места содержат меньше воды, но значительная часть ее (9,09%) находится в виде крупных капель; светлые — наоборот.

Причин неравномерного распределения воды известно несколько. Шторх находил причину в жизнедеятельности микроорганизмов. Ему удалось заражением сливок различными микроорганизмами вызвать различное распределение воды. Ханавкер находит главную причину пестроты масла в неравномерной и неправильной посолке. Масло после посолки делается темнее, так как соль, как было указано выше, притягивает к себе воду, вследствие чего количество мелких капелек уменьшается, а крупных растет. После отжимания масло вновь делается светлее, так как крупные капли выжимаются. Если соль распределена в масле неравномерно или при посолке попали в масло кристаллы соли неравномерной величины, то масло легко может сделаться пестрым. Во избежание пестроты масла, вызываемой посолкой, желательно масло отжимать не сразу после посолки, а через некоторое время, когда кристаллы соли успеют раствориться и собрать воду равномерно в более крупные капли. Избегать пестроты масла при посолке его в маслоизготовителе можно, если в масле, когда его солят, содержится еще значительное количество воды. Тогда соль быстрее растворяется и распределяется более равномерно. Правда, при такой посолке получается более высокий расход соли, и здесь необходимо найти ту точку, при которой масло получалось бы равномерным по окраске при минимальной затрате соли.

Пестрое (мраморное) масло может получиться также при смешивании в одном боченке масла различного происхождения и даже изготовленного на том же заводе, но в различные дни. Неравномерное распределение краски, прибавляемой к маслу,



также может вызвать пестроту масла, во избежание чего краска прибавляется в сливки перед сбиванием.

**б) Тусклая окраска.** Тусклая окраска зависит от повышенного содержания воды и воздуха в масле при одновременной высокой их дисперсности. В этом случае получается также сильное рассеивание света. Усиленная обработка масла, которая, как было сказано выше, размельчает капельки воды и пузырьки воздуха, вызывает тусклую окраску масла. Особенно опасна в этом отношении обработка мягкого масла.

**в) Водянистое и сухое масло и масло с крупной слезой.** Эти недостатки масла связаны также с неправильным распределением воды в масле. Обычно принято думать, что влажное масло или масло с вытекающей слезой содержит большее количество воды, а сухое по внешнему виду, наоборот, бедно водой. Нередко встречаются пробы масла, совершенно сухие по внешнему виду, содержащие до 17% воды, тогда как масло, из которого вытекает при нажимании или взятии пробы вода, имеет только 10—11% воды. Из этого видно, что не абсолютное содержание воды в масле, а ее распределение имеет решающее значение для влажности масла. В масло можно „вогнать“ до 40% воды, и оно будет по внешнему виду сухим. Чем мельче капельки воды, тем суше по внешнему виду масло, хотя бы оно содержало большой процент ее. Все факторы, влияющие на увеличение размеров капелек воды, одновременно влияют также на „влажный“ внешний вид масла. Из этих факторов наибольшее значение имеют посолка масла, продолжительность отжимания и консистенция масла при отжимании. Отжимание мягкого масла никогда не дает влажного внешнего вида или масла с крупной слезой. Чем ниже температура, при которой отжимается масло, тем легче выжимаются крупные капли, но ввиду твердости масла тем больше их может остаться во внутренних слоях масла. Но самое значительное влияние в этом случае оказывает соль. Слишком крупные кристаллы соли, не успевшие раствориться к моменту отжимания масла, или же вообще отжимание вскоре после посолки вызывают образование крупных капель воды. Соль, как уже указывалось раньше, притягивает к себе воду и образует из мелких капель крупные. Эти капли, если они не были своевременно отжаты, дают масло с крупной слезой.

Такое масло не только расценивается ниже по балльной системе, но и при транспорте может быть причиной потери в весе. Масло представляет собой пластическую массу, в которой могут двигаться капельки воды или рассола, имеющие уд. вес выше, чем удельный вес жира. Скорость этого передвижения зависит от силы механического воздействия (например, при транспорте) и от величины капелек водной фазы. Здесь наблюдается явление, подобное движению жировых шариков в молочной плазме при отстаивании сливок или сепарировании молока. Мелкие капли воды остаются на своих местах, но крупные, особенно при

встряхивании, имеют достаточно кинетической энергии, чтобы преодолеть сопротивление масла. Даже в масле, находящемся в покое, крупные капли могут перемещаться под влиянием одной силы тяжести.

Дальберг (Dahlberg) [179] первый изучал выход крупных капель воды наружу и влияние различных факторов на потерю маслом воды. Он определял количество теряемой за 7 дней воды из масла, обработанного различными способами (табл. 136):

Таблица 136

| Способ обработки масла                       | Потери воды (%) | Разность |
|----------------------------------------------|-----------------|----------|
| Различное наполнение бочки . . . { 250 кг    | 0,346           | 0,382    |
|                                              | 435 "           |          |
| Различная температ. сбиван. масла . { 12,50° | 0,175           | 0,056    |
|                                              | 9,2°            |          |
| Глубокое охлаждение сливок . . . { 0 час.    | 0,716           | 0,059    |
|                                              | 20 "            |          |
| Температура промывной воды . . . { 13°       | 1,220           | 0,972    |
|                                              | 18,6°           |          |
| Отжимание в присутствии рассола . { 0 л      | 0,346           | 0,592    |
|                                              | 29 "            |          |
| Продолжительность отжимания . . { 20 оборот. | 0,958           | 0,953    |
|                                              | 33 "            |          |
| Различн. температура хранения . . { 20°      | 0,387           | 0,365    |
|                                              | 18°             |          |
| Различное содержание соли . . . { 4,1%       | 2,280           | 1,201    |
|                                              | 2,3 "           |          |

Данные Дальберга показывают, что потеря маслом воды больше всего зависит от посолки, температуры промывной воды и условий отжимания масла. Масло из неохлажденных сливок и сбитое при различной температуре не дало почти никакой разницы в количестве вытекающей воды. Потеря воды иногда может достигать значительных пределов. Нормальное масло за 6 месяцев хранения на складе дает около 1% потери воды, тогда как масло с крупной слезой теряет до 4,5%.

Между процентным содержанием воды в масле и потерей маслом воды при его хранении нет никакой зависимости. Дальберг пытается также установить зависимость между условиями обработки масла, влажным внешним видом его и потерей им воды (табл. 137):

Как видно из этой таблицы, на влажный внешний вид масла влияют, главным образом, те факторы, от которых зависит твердость жира. Мягкий жир обуславливает влажный внешний вид масла. Но мягкая консистенция обуславливает сильное раздробление капелек воды при отжимании масла.

Наоборот, факторы, способствующие образованию крупных капель, дают масло, которое легко теряет воду.

|                                                     | Потеря<br>воды | Влажный<br>вид |
|-----------------------------------------------------|----------------|----------------|
| Наполнение бочки доверху . . . . .                  | Немного        | Нет            |
| Высокая температура сбивания . .                    | Нет            | Влажное        |
| Сливки не охлаждались . . . . .                     | "              | "              |
| Теплая промывная вода . . . . .                     | "              | "              |
| Отжимание в рассоле . . . . .                       | Да             | "              |
| " короткое . . . . .                                | "              | "              |
| Высокая температура хранения . .                    | Нет            | "              |
| Высокое содержание соли . . . . .                   | Да             | Немного        |
| Высокое содержание жидких гли-<br>церидов . . . . . | Нет            | Влажное        |
| Высокое содержание воды . . . . .                   | "              | Нет            |

Все описанные до сих пор пороки масла связаны, следовательно, непосредственно с распределением воды в масле. Часть причин, влияющих на распределение воды в масле, указывалась выше. Кроме этих причин на распределение воды в масле может влиять также величина жировых шариков. Выше было указано, что масло из мелких жировых шариков может содержать больше воды, так как комочки масла из мелких шариков труднее сдавливаются между собой и захватывают больше воды. Из такого масла трудно отжимается вода, но при посолке она легче собирается в крупные капли. Крупные жировые шарики, наоборот, легче сбиваются и могут дать в условиях недостаточного охлаждения мягкое масло, в котором вода легче раздробляется до мелких капелек. При посолке такого масла соль труднее собирает воду, не успевает раствориться к моменту отжимания, и, только спустя некоторое время, появляется крупная слеза. Этот недостаток масла чаще всего появляется весной, когда скот меняет сухой корм на сочный, и жир молока содержит много жидких жирных кислот. Сливки такого молока необходимо более сильно охлаждать, чтобы весь жир застыл.

г) Мажущаяся консистенция. Мажущаяся консистенция масла получается в том случае, если масло сбивается из незатвердевших жировых шариков. Это имеет место при недостаточном охлаждении сливок, содержании большого количества жидких жирных кислот в жире и при высокой температуре сбивания, промывания и отжимания масла. Немаловажное значение должно иметь последующее сильное охлаждение масла при недостаточном предварительном затвердевании жировых шариков. Такое охлаждение не только не способствует затвердеванию жира, но, наоборот, делает его более мягким вследствие отделения жидкой фракции глицеридов. Особенно большое значение для получения мягкого мажущегося масла имеет факт затвердевания жировых шариков в самый момент сбивания, из-за недостаточно быстрого и глубокого

охлаждения сливок или короткого выдерживания при сравнительно высокой температуре.

Можно предполагать, что крупные кристаллы глицеридов, получающиеся при медленном охлаждении, дают мягкое масло мажущейся консистенции.

Из мелких жировых шариков масло может получиться мажущимся, потому что жир в мелких жировых шариках легче может переходить в переохлажденное состояние и затвердевает в этом случае только в момент сбивания масла. Это и вызывает как раз образование мажущегося масла. В общем же мелкие жировые шарики по наблюдениям и специально поставленным опытам других авторов дают, наоборот, немажущееся, а крошливое масло.

Мелкие жировые шарики под влиянием удара маслобойки труднее разрушаются, тем более в твердом состоянии.

д) Крошливое масло. Крошливое масло получается обыкновенно из очень твердого жира и особенно из мелких жировых шариков. Все факторы, влияющие на увеличение твердости жира и уменьшение величины жировых шариков, одновременно способствуют образованию крошливого масла. При сбивании масла из сливок с мелкими жировыми шариками получают зерна масла твердой консистенции и совершенно гладкие. Такие зерна с большим трудом формируются и сдавливаются в более крупные комочки масла. Даже длительное отжимание и обработка не могут вызвать образования сплошной массы масла. Масло сохраняет свою зернистую консистенцию и крошится при разрезании. К концу лактационного периода, когда жировые шарики в молоке уменьшают свой диаметр, а также при кормлении скота кормами, бедными жиром и богатыми углеводами и белками, когда жир содержит много высокомолекулярных, насыщенных жирных кислот, особенно часто получается крошливое масло. Повышением температуры сбивания масла (но не охлаждения сливок), промывной воды и отжимания можно избежать этого недостатка. Крошливое масло обычно содержит незначительное количество воды (меньше 10%).

Эти, конечно, не исчерпываются все пороки консистенции масла, но остальные выходят уже за пределы настоящего руководства.

е) Засаленное масло. При длительной обработке масла во время отжимания, особенно при повышенной температуре, получается масло с внешним видом и привкусом сала. При этом изменяются консистенция масла, его цвет, внешний вид и т. п. Самый процесс получил название засаливания масла. До сих пор вопрос о причинах появления засаливания не получил своего окончательного разрешения. Большинство авторов склоняется в сторону изменения физико-химических свойств масла, не указывая, в чем эти изменения заключаются. Некоторые авторы находят, что при засаливании масла имеет место химиче-

ское изменение масляного жира. Калантар [88] допускает, что под влиянием механического воздействия при обработке масла наступает разделение глицеридов; при вкусовой оценке такого масла глицериды с высокой точкой плавления остаются на языке, вызывая ощущение салистости.

Такое представление о процессе засаливания масла надо признать очень мало обоснованным. Процесс засаливания масла надо признать связанным исключительно с изменением его структуры. Засаливание масла наступает после продолжительной его обработки, т. е. после механического воздействия, что неминуемо должно изменить расположение и распределение фаз в масле. Так как засаливание масла легче всего наступает при повышенной температуре сбивания или обработки, то из этого можно сделать заключение, что мягкая консистенция жира играет основную роль при засаливании. Раньше не раз указывалось, что обработка мягкого масла приводит к размельчению капелек воды. Кроме того в мягкое масло при обработке можно вогнать не только лишнюю воду в сильно раздробленном виде, но также до 10 объемных процентов воздуха. Высокая дисперсность как воды, так и воздуха вызывает отражение и рассеивание света, в результате чего масло бывает светлым и беловатым, т. е. приобретает характерные внешние признаки засаленного масла. Несомненно, одновременно с этим происходят изменения и в остальной структуре масла. Эти изменения, по всей вероятности, идут по двум направлениям. Во-первых, деформируются и иначе располагаются кристаллы твердых глицеридов, что влечет за собой более резкое разделение твердой и жидкой фракций жира. Во-вторых, в еще большей степени разрушается остов масла, состоящий из адсорбционных белковых слоев. Последнее обстоятельство частично подтверждается большей скоростью диффузии краски судан III, растворимой только в жире. Оба эти изменения в конечном результате как бы в большей степени «обнажают» жир, вследствие чего получается салистый вкус такого масла. Ощущение салистости получается вследствие того, что такой «обнаженный» жир, плавясь на языке, сразу покрывает большую его поверхность, вызывая ощущение жирности. Оно усиливается еще тем, что в засаленном масле наступает более рельефное разделение жидких и твердых глицеридов. Изменение структуры масла — единственно теоретически возможное объяснение процесса засаливания масла.

Увеличенное содержание воздуха с одновременным распылением воды создает условия для ускоренной порчи такого засаленного масла. Особенно быстро в нем идет процесс осаливания, т. е. окисления олеиновой кислоты до диоксистерариновой. Поверхности разделения фаз воздух — жир — вода сильно увеличиваются, что способствует ускорению всех процессов, протекающих на этих границах.

## 2. ПОРОКИ ВКУСА И ЗАПАХА МАСЛА

В первой части настоящего руководства было указано, что корм может влиять на качество получаемого молока и его составных частей.

В молоко могут попадать из корма различные его составные части, придавая ему специфические для данного корма вкус и запах. Эти вещества могут также попадать в масло, изменяя его вкусовые достоинства. Специфические вкус и запах некоторых обычных кормов передаются молоку и молочным продуктам лишь при обильной односторонней даче данного корма.

Под влиянием тех или других кормов наиболее сильному изменению подвергается химический состав жира. В нем может изменяться содержание отдельных жирных кислот, что сказывается, главным образом, на консистенции жира, а отсюда и консистенции масла. Но кроме этих изменений в молоко могут непосредственно из корма переходить некоторые его составные части, придавая маслу специфические вкусовые свойства. Молоко и масло обладают еще способностью поглощать (адсорбировать) различные вещества из воздуха, в частности запахи. Благодаря присутствию как в молоке, так и в масле коллоидально дисперсных веществ, продукты эти могут адсорбировать газообразные вещества из воздуха. Молоку легко передается запах скотного двора. Поэтому молоко после дойки должно по возможности быстро уноситься в другое помещение. Имеются даже специальные устройства на скотных дворах, позволяющие направлять молоко сразу же после дойки по трубопроводу в другое помещение, изолированное от скотного двора фундаментальной стеной.

Масло на маслозаводе может поглощать, например, табачный дым или запах нефти и керосина, вследствие чего в помещении маслозавода не разрешается курить и не рекомендуется для отопления употреблять нефть, если помещение топки не изолировано от общего помещения завода. Употребление нечистой посуды или сделанной из неподходящего материала тоже может сообщить молоку и маслу посторонние вкус и запахи. Приведенные здесь примеры ясно показывают, насколько чувствительны молоко и молочные продукты ко всяким воздействиям и насколько легко они могут приобретать необычные для них вкусовые свойства.

**а) Горький вкус.** Горький вкус молоко приобретает при скормливания зеленой вики, люпина в зернах, люцерны, крестоцветных, лука, полыни, язвенника, куколя и др. В некоторых районах в этом отношении значение может иметь полынь, которая сообщает молоку не только горький вкус, но и резкий свой запах. По исследованиям Кочергина, вкусовые свойства полыни передаются жиру молока в очень незначительной степени и почти целиком адсорбируются свернувшимся казеиногеном. Масло всегда содержит некоторое количество коагулированных

белков молока, особенно, приготовленное из кислых сливок, вследствие чего оно также приобретает горький вкус и запах полыни.

Посошка масла солью, содержащей много солей магния, также может придать ему горький вкус.

Горечь может быть также вызвана жизнедеятельностью некоторых микроорганизмов. Из них первое место занимают пептонизирующие микробы, разлагающие белки до пептонов, обладающих, как известно, горьким вкусом.

**б) Привкус корма.** Привкус корма передается молоку и маслу при скармливании коровам большого количества кормов с выраженным специфическим запахом и вкусом. Как в молоко, так и в масло переходят главным образом эфирные масла корма. Многие из них летучи и при хранении масла довольно быстро исчезают, как это доказано опытами Томсона. Но некоторые из них держатся долго в масле и не исчезают даже при длительном хранении. Особенно часто масло имеет привкус и запах лука, чеснока, горчицы и крестоцветных. В Америке даже применяют специальные машины, в которых при помощи продувания воздуха под уменьшенным давлением удаляют запах лука и чеснока из сливок.

Из отдельных, часто употребляемых кормовых средств могут передавать свои вкусовые свойства и влиять на консистенцию масла при обильной даче следующие:

1) рапсовый жмых — горький вкус и мягкий жир;  
2) жмых льняного семени — привкус лука, тоже дает мягкое масло;

3) рыбная мука и рыбные остатки — рыбный привкус (вкус рыбьего жира);

4) корнеплоды и их листья — придают маслу свекловичный привкус.

**в) Привкус дерева.** Привкус дерева масло может приобретать или из деревянных аппаратов, употребляемых при получении масла, или же из тары. Многие сорта дерева придают маслу специфический для них привкус и запах. Из общераспространенных сортов дерева дуб и бук не обладают этим свойством. Но при недостаточном чистом содержании аппаратов они могут сообщать маслу привкус дерева. Употребление для упаковки масла других видов древесины возможно только после ее соответственной обработки и покрытия парафином.

**г) Металлический вкус.** Металлический вкус молоко и масло приобретают при употреблении в производстве недостаточно хорошо вылуженной молочной посуды и аппаратов. Молоко, даже свежее, имеет всегда кислую реакцию, а кислые сливки содержат много молочной кислоты.

Ольденбург и Мюллер (Oldenburg, Müller) [181] исследовали влияние молока и сыворотки на коррозию металлов. Результаты их наблюдений приведены в табл. 188:

| Металлы                               | Кислая сыворотка<br>63 °T |                             | Сычужная сыво-<br>ротка               |                                          | Кислое<br>молоко<br>90° T с<br>погру-<br>жением |
|---------------------------------------|---------------------------|-----------------------------|---------------------------------------|------------------------------------------|-------------------------------------------------|
|                                       | с погру-<br>жением        | при до-<br>ступе<br>воздуха | Начало<br>23° T с<br>погру-<br>жением | Конец<br>50° T при<br>доступе<br>воздуха |                                                 |
| Количество растворенного металла (мг) |                           |                             |                                       |                                          |                                                 |
| Медь . . . . .                        | 4,0                       | 8,0                         | 3,0                                   | 4,4                                      | 2,0                                             |
| „ луженая                             | 0,0                       | 1,0                         | 1,0                                   | 3,2                                      | 2,0                                             |
| Железо . . . .                        | 13,0                      | 20,0                        | 9,6                                   | 60,0                                     | 30,0                                            |
| „ луженое . .                         | 0,0                       | 1,0                         | 1,0                                   | 4,0                                      | 2,0                                             |
| Алюминий . .                          | 0,0                       | 2,2                         | 1,4                                   | 4,0                                      | 0,5                                             |

Как видно, в присутствии воздуха металлы растворяются сильнее, чем при полном их погружении в жидкость, т. е. при отсутствии кислорода.

По последованиям Квама (Quam) [182], свежее молоко также способно растворять металлы. Растворимость в первую очередь зависит от температуры. По его данным, сталь не изменяется от молока. Алюминий и олово устойчивы до 70°. Выше этой температуры уже наблюдается растворение, но сравнительно незначительное. Медь, цинк и никель сильно растворяются в теплом молоке, но их растворимость с повышением температуры выше 70° уменьшается, что связано, по мнению автора, с уменьшением растворимости кислорода воздуха и с повышением температуры.

Опыты Гебгардта и Зоммера (Hebgardt, Sommer) [262] показали, что коррозия металлов не всегда увеличивается с повышением кислотности молока. По их данным, медь и все ее сплавы понижают свою растворимость с повышением кислотности, тогда как коррозия цинка, железа, луженого железа и луженой меди, а также алюминия повышается. По мнению указанных авторов, коррозия металлов в значительно большей степени зависит от наличия в молоке кислорода, чем от его кислотности.

Интересные наблюдения были сделаны Финком и Рорманом (Fink, Rotmann) [263] как в производстве, так и в лабораторных опытах над растворением никеля в молоке. Оказывается, что медь, находящаяся в молоке (или как его нормальная составная часть или попавшая в молоко из медных машин и посуды) вытесняется из него никелем. Сама же медь отлагается на никеле в виде темного налета.

Хорошо вылуженные медь и железо вполне пригодны для молочной посуды, но в случае повреждения посуды растворение металлов ускоряется. Это объясняется тем, что между двумя металлами, погруженными в одну и ту же жидкость, образуется электрический ток, ускоряющий растворение.



В производственных условиях на заводах часто встречаются возможности образования таких гальванических элементов из двух металлов, погруженных в одну и ту же жидкость, в данном случае молоко. Арматура молочных машин часто делается из другого металла, чем сама машина; соединения трубопровода, частичная потеря молочным инвентарем полуды и т. п. создают условия для образования электрического тока и усиленной коррозии металлов. Мор и Крамер (Mohr, Kramer) [261] изучали растворение металлов в молоке, погружая в него пластинки двух различных металлов, соединенных между собою, при различных условиях температуры и кислотности молока. На основании своих многочисленных опытов они пришли к следующим результатам: нержавеющая сталь и хромированная медь не растворяются в молоке ни при каких условиях. Медь, бронза, латунь устойчивы при низких температурах, но подвергаются коррозии при температуре 65° и выше. Олово и луженая медь достаточно устойчивы, тогда как луженое железо очень сильно растворяется. Железо, алюминий, цинк и оцинкованное железо оказались наиболее легко растворимыми.

Олово при низких температурах почти не затрагивается молочной кислотой, тогда как железо и медь растворяются довольно сильно. Соли этих металлов придают молоку и маслу металлический привкус. Ионы железа и меди, попадая в молоко и масло, могут вызвать в них рыбный (селечный) привкус (о чем ниже), из чего видно, какое значение имеет тщательное лужение посуды и аппаратов на маслозаводе.

### 3. ПОРОКИ МАСЛА, ВЫЗВАННЫЕ РАЗЛОЖЕНИЕМ ЕГО СОСТАВНЫХ ЧАСТЕЙ

Все органические составные части масла могут разлагаться как под влиянием жизнедеятельности микроорганизмов, так и под влиянием других причин и факторов. Наибольшее значение имеет разложение молочного жира — основной составной части масла. В большинстве случаев разложение жира идет под влиянием ферментов, вырабатываемых микроорганизмами, но бывают случаи разложения жировых веществ в масле под влиянием других причин: света, воздуха, следов металлов и т. д. Нежировые составные части масла — молочный сахар и белки — также могут разлагаться, сообщая маслу те или другие вкусовые свойства.

Процессы разложения жира идут, главным образом, на границе фаз вода — жир и воздух — жир. Чем больше эта поверхность, тем скорее идет процесс разложения. Жир граничит с воздухом как на поверхности масла, так и внутри его вокруг каждого пузырька воздуха. Каждая капелька воды также представляет собой поверхность разграничения двух фаз. Отсюда ясно, какое значение имеет распределение в масле воды и воздуха. Чем больше поверхность раздела этих фаз, тем лучше условия для всех процессов разложения. То же касается и на-

ружной поверхности масла, соприкасающейся с атмосферным воздухом. От распределения воды и воздуха зависят условия развития в масле микроорганизмов.

Из всех процессов разложения молочного жира наибольшее значение имеет осаливание и прогоркание масла. Процессы омыления триглицеридов с образованием свободных жирных кислот почти никогда не встречаются изолированно от других видов разложения жира. Обыкновенно разложение жира в масле идет в различных направлениях, но эти два направления—осаливание и прогоркание—очень часто резко выражены. Химизм и механизм процесса разложения молочного жира были изложены раньше в специальной главе и поэтому здесь излагаться не будут.

**а) Осаливание масла.** Осаливание масла выражается в приобретении маслом салитого вкуса, белого цвета и значительного понижения точки плавления. При осаливании масла водное число понижается, что указывает на замещение ненасыщенных жирных кислот. Олеиновая кислота переходит в диоксистеариновую, которая отличается белым цветом и высокой точкой плавления. Осаленное масло при температуре тела человека не плавится, а только размягчается—размазывается по поверхности языка и, оставаясь долгое время, вызывает ощущение жирности сала.

Основные факторы, влияющие на осаливание масла: свет, воздух и вода. Особенно сильно ускоряют процесс осаливания ультрафиолетовые лучи. Кислород воздуха принимает деятельное участие в окислении олеиновой кислоты. При продолжительном транспорте, особенно при повышенных температурах, масло в большей или меньшей степени осаливается. Были сделаны попытки транспортировать масло в условиях, лишенных воздуха. Для этой цели трюм парохода, везущего масло из Новой Зеландии в Англию, был наполнен углекислым газом, который, будучи тяжелее воздуха, сохранялся в нижней части парохода. При этих условиях осаливание масла значительно уменьшалось, но все-таки имело место за счет кислорода воздуха, находящегося в самом масле. При низких температурах хранения масла осаливание идет крайне медленно и обнаруживается только через несколько недель. Осаливание начинается обыкновенно снаружи и продвигается постепенно внутрь куска масла. Замечено, что масло с высоким числом Любля легче осаливается. Такое масло получается из молока коров, усиленно кормленных жмыхами, богатыми жирными растительными жирами. Осаливанию подвергается не только масло, но и вытопленный из него молочный жир (топленое масло). По данным Кочергина, вытапливание жира перегретым паром способствует его осаливанию при последующем хранении.

**б) Прогоркание масла.** Прогоркание масла вызывается глубоким распадом масляного жира. Этот распад может идти под влиянием микроорганизмов, а также света, воздуха и воды. Даже совершенно стерильный жир прогоркает при длительном его

хранении в неподходящих условиях. Первой стадией прогоркания масла является его омыление, т. е. разложение на глицерин и свободные жирные кислоты. Омыление жира сопровождается повышением его кислотности. Но одно повышение кислотности не есть еще верный признак начавшегося прогоркания масла. Увеличение кислотности масла может быть значительным, хотя признаки прогоркания еще не обнаруживаются. С другой стороны, известны случаи сильного прогоркания масла при очень низкой его кислотности. Топленое масло всегда имеет повышенную кислотность, так как под действием высокой температуры жир частично омыляется. Опыты Никитина, Левина и др. показали, что кислотность молочного жира сильно повышается под действием прямых солнечных лучей. В этом случае кислотность жира может повыситься до 40°. Омыление жира сильно ускоряют ультрафиолетовые лучи. Для омыления жира необходимо присутствие воды, которая всегда находится в воздухе. Лучистая энергия, следовательно, вызывает все три изменения жира, т. е. осаливание, омыление и прогоркание. Для этих процессов необходимы три фактора: свет, кислород и вода. Но процессы разложения жира идут и в отсутствии света, только значительно медленнее. Свет каталитически ускоряет эти реакции.

Обыкновенно все три процесса идут одновременно, и трудно определенно решить, когда имеется одно какое-либо направление разложения жира. В отдельных случаях может быть более резко выражен один из этих трех процессов.

Прогоркание масла может также вызываться жизнедеятельностью микроорганизмов, и для маслодельной промышленности этот фактор порчи масла имеет большое значение. В чистом жире микробы не могут размножаться, тогда как масло, содержащее остатки белков, сахара и солей молока, является хорошей средой для многих микробов. Вырабатываемые ими ферменты могут разлагать молочный жир с образованием ряда конечных и промежуточных продуктов, о которых говорилось в главе о биохимическом разложении составных частей молока. Микроорганизмы при разложении жира могут образовать значительно больше разнообразных веществ, чем это может сделать лучистая энергия. Разложение жира светом дает более однотипные продукты разложения, чем микроорганизмам. Некоторые исследователи, представителем которых является Дюкло (Ducloix), придерживаются того мнения, что прогоркание масла может идти также под влиянием света, воздуха и воды и без участия микроорганизмов. О. Иенсен (O. Iensen) и др., наоборот, доказали опытным путем, что образование сложных эфиров, кетонов и т. п., встречающихся в прогорклых маслах, возможно только при участии микробов. Штеркле (Stärkle) [188] образование эфиров и кетонов приписывает плесням. Во всяком случае роль микроорганизмов в прогоркании масла никем не оспаривается, и в обыкновенных условиях они оказывают значительно большее влияние, так как

действию прямых солнечных лучей и даже рассеянного света масло подвергается сравнительно редко и недолго, тогда как опасность заражения масла, микробами, в частности плесенью, встречается постоянно.

Процессы прогоркания масла изучены пока очень мало. Нам даже неизвестно, какие кислоты жира раньше всего разлагаются, какие вещества образуются и из каких жирных кислот и, наконец, под влиянием каких причин. Пока только констатировано присутствие в прогорклом масле некоторых характерных для прогорклых жиров соединений; неизвестен даже метод, который позволил бы аналитическим путем установить начало прогоркания. Наши органы чувств — вкус и обоняние — обнаруживают

начало прогоркания масла раньше, чем это можно определить химическим анализом. Был сделан ряд попыток обнаружить начало прогоркания по присутствию в масле некоторых продуктов разложения жира, например альдегидов, но эти методы пока не достигают цели. Холм, Райт и Гринбанк (Holm, Wright, Greenbank) [184] разработали простой способ определения способности жира к окислению. Жир, помещен-

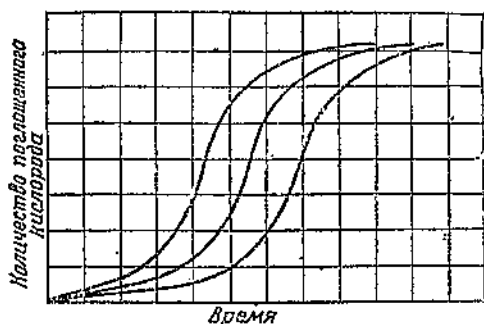


Рис. 38: Диаграмма скорости поглощения кислорода

ный в атмосферу кислорода, поглощает его сначала очень медленно, а спустя некоторое время — быстро. Первая стадия — медленное поглощение кислорода жиром — названа авторами индукционным временем.

Рис. 38 схематически изображает скорость поглощения кислорода различными жирами с различной продолжительностью индукционного времени.

Способность жира к осаливанию связана, по данным указанных авторов, с продолжительностью индукционного времени; чем оно дольше, тем труднее данный жир осаливается. На основании этого опыта можно судить, что процесс осаливания жира является автокаталитической реакцией. Сначала реакция протекает крайне медленно, пока не образуется некоторое количество вещества, которое уже потом каталитически ускоряет реакцию.

Холм, Райт и Гринбанк установили связь между способностью жиров поглощать кислород и наклоном жира к прогорканию. Их данные пока не проверены на масляном жире. Вопрос определения начала прогоркания осложняется еще тем, что разложение жира при прогоркании может идти в разных направлениях. Отсутствие в масле того или другого продукта раз-

ложения жира еще не говорит о том, что жир этот не разлагается, так как прогоркание может пойти по другому направлению.

Браун (Brown) [185] изучал прогоркание жира при хранении его в течение 28 лет в комнатных условиях с доступом и без доступа воздуха. По его данным, жир увеличивал свой вес только в первые месяцы хранения, после чего ежегодно терял 0,2 % своего веса. Параллельно с увеличением веса понижалось иодное число. Вес зависел также от влажности атмосферы, что указывает на некоторую гигроскопичность молочного жира.

Процессы прогоркания настолько сложны и мало изучены, что в настоящий момент не представляется возможным дать их характеристику. Можно только сказать, что при прогоркании образуются вещества неприятного вкуса и запаха, что эти вещества сильно понижают питательную ценность масла и в дальнейшем делают его непригодным к употреблению в пищу, так как они вредны для здоровья.

Насколько может быть велико разнообразие направлений прогоркания жиров, видно из данных Инихова и Шопина (1930 г.), [186], которые произвели анализ 30 проб масляного жира, причем возраст некоторых из них был около 30 лет. Результаты их исследований приведены в табл. 139.

Анализируя данные табл. 139, мы видим, что разложение жира может идти в самых разнообразных направлениях. Жир № 32, несмотря на свой почти 30-летний возраст и несомненные признаки прогоркания, имеет почти нормальные константы за исключением немного повышенной кислотности.

Кислотность отдельных образцов колеблется в очень широких пределах — от 3,0 до 138° — и ни в коем случае не может служить мерилем прогоркания жира. То же нужно сказать о наличии альдегидов. У многих проб имеется пониженное число Гюбля, что указывает на разложение олеиновой кислоты. В некоторых пробах с пониженным числом Гюбля возрастает число омыления, что указывает на образование кислот с более низким молекулярным весом, но так как одновременно не наблюдается повышения числа Рейхерт-Мейссля, то образующиеся кислоты не могут быть летучими, растворимыми в воде. Проба № 31 имеет одновременно очень низкие числа Рейхерт-Мейссля и Гюбля и высокое число омыления. В этой пробе произошло одновременное разложение и ненасыщенных и летучих жирных кислот с образованием нелетучих, но высокомолекулярных, так как число Кетт-сторфера повысилось, а числа Рейхерт-Мейссля и Гюбля понизились. Эти данные еще раз подтверждают, насколько сложные и разнообразные процессы имеют место при прогоркании жира.

#### 4. СОХРАНЯЕМОСТЬ МАСЛА

Различные процессы разложения молочного жира и порча масла зависят от многих факторов. Выше указывалось, что распределение воды и воздуха имеет громадное значе-

Таблица 139

| № по пор. | Год приготовления масла | Кислотность | % альдегида | Ч и с л о       |           |          |       |
|-----------|-------------------------|-------------|-------------|-----------------|-----------|----------|-------|
|           |                         |             |             | Рейхерт-Мейссля | рефракция | омыления | Гюбля |
| 1         | 1925                    | 1,6         | Нет         | 24,8            | 45,0      | 228,68   | 32,67 |
| 2         | 1920                    | 47,2        | "           | 27,5            | 40,6      | 225,42   | 30,31 |
| 3         |                         | 50,2        | 0,009866    | 27,8            | 45,7      | 225,38   | 32,92 |
| 4         |                         | 17,6        | 0,037000    | 27,7            | 44,0      | 238,59   | 25,00 |
| 5         |                         | 18,6        | 0,049330    | 28,3            | 45,1      | 230,38   | 27,19 |
| 6         |                         | 3,0         | Нет         | 29,3            | 43,7      | 226,05   | 35,03 |
| 7         | 1919                    | 10,8        | 0,014800    | 32,0            | 41,3      | 236,34   | 19,44 |
| 8         |                         | 17,2        | 0,018500    | 30,9            | 41,6      | 240,22   | 20,87 |
| 9         |                         | 57,4        | 0,056500    | 27,2            | 46,0      | 246,41   | 20,55 |
| 10        |                         | 56,4        | 0,037000    | 23,7            | 42,4      | 235,89   | 16,68 |
| 11        |                         | 19,2        | 0,0211428   | 28,5            | 43,6      | 239,40   | 20,74 |
| 12        |                         | 8,6         | 0,009833    | 31,1            | 44,5      | 232,47   | 28,82 |
| 13        | 1918                    | 28,8        | 0,024600    | 30,4            | 45,0      | 242,92   | 23,60 |
| 14        |                         | 30,4        | 0,037000    | 31,6            | 46,5      | 232,99   | 26,67 |
| 15        |                         | 39,4        | 0,029800    | 24,1            | 46,1      | 242,44   | 23,10 |
| 16        |                         | 27,0        | 0,000900    | 21,3            | 40,2      | 242,34   | —     |
| 17        |                         | 25,6        | 0,018500    | 33,2            | 41,6      | 243,07   | 18,88 |
| 18        |                         | 37,4        | 0,037000    | —               | 42,6      | 248,25   | 14,16 |
| 19        |                         | 13,4        | 0,007400    | 31,5            | 42,0      | 234,32   | 24,10 |
| 20        |                         | 22,0        | Нет         | 28,0            | 42,0      | 224,09   | 38,26 |
| 21        |                         | 20,2        | 0,033000    | 27,3            | 43,0      | 230,19   | 26,21 |
| 22        |                         | 23,4        | 0,024600    | 29,9            | 44,3      | 239,39   | 23,53 |
| 23        |                         | 43,2        | 0,016440    | 23,4            | 43,8      | 237,43   | 24,10 |
| 24        | 1917                    | 33,8        | 0,021140    | 23,7            | 43,4      | 240,34   | 25,16 |
| 25        | 1914                    | 39,6        | 0,004630    | 24,0            | 46,6      | 224,82   | 31,61 |
| 26        | 1913                    | 127,2       | Нет         | 24,6            | 39,0      | 222,17   | 33,21 |
| 27        |                         | 138,0       | 0,014228    | 26,0            | 39,2      | 228,70   | 32,79 |
| 28        |                         | 46,6        | 0,034600    | 24,0            | 36,0      | 219,79   | 27,20 |
| 29        |                         | 27,6        | 0,003700    | 31,0            | 43,4      | 231,31   | 24,57 |
| 30        | 1912                    | 100,4       | 0,010570    | 3,7             | 46,0      | 240,59   | 41,11 |
| 31        |                         | 47,0        | Нет         | 7,0             | 32,6      | 252,82   | 8,27  |
| 32        | 1900                    | 12,8        | "           | 27,4            | 44,0      | 222,59   | 37,64 |

ние. Очень мелкие капли воды и пузырьки воздуха сильно увеличивают поверхности разграничения фаз. Крупные капли воды также понижают сохраняемость масла. Последнее объясняется тем, что в крупных каплях находится больше посторонней микрофлоры и что в них микробы легче находят питательные вещества. Мелкие капли хотя и богаче остатками молока, но не загрязняются микрофлорой воды и содержат только микроорганизмы, находившиеся в сливках, т. е. молочнокислые. В крупных же каплях находится и микрофлора, внесенная в масло

с водой. При обработке мягкого масла, когда крупные капли не выжимаются, а только раздробляются, заражается этой микрофлорой вся масса масла. На основании этих рассуждений ясно видно, что бактериологическая чистота воды и ее распределение играют большую роль в сохраняемости масла.

На сохраняемость масла большое влияние оказывают также следы железа или меди, попадающих в масло из плохо вымытых аппаратов и посуды.

Распределение воды в масле имеет также большое значение для прочности масла при разложении жира следами железа, попадающего в масло или из сливок или из промывной воды. Поставленные Кингом (King) [187] опыты показали, что масло, в которое железо попадало из сливок, быстро осаливалось, тогда как масло, содержащее железо из промывной воды, не приобретало постороннего вкуса, хотя в обоих случаях содержание железа в масле может быть одинаковым. Объяснить это различие можно следующим образом. Как уже указывалось выше, промывание масла не удаляет мелких капель пахты, а только крупные. Количество мелких капель значительно больше крупных, и соответственно поверхность соприкосновения между жиром и водой мелких капель значительно больше. Железо, попавшее в масло из молока или сливок, остается в мелких каплях, действует на большую поверхность жира и вызывает его осаливание. Железо же промывных вод преимущественно остается в крупных каплях и, соприкасаясь с меньшей поверхностью жира, тем самым меньше его разлагает.

Нечистая поваренная соль также может быть источником железа в масле. Ионы меди и железа каталитически ускоряют разложение некоторых составных частей масла. В частности ионы железа каталитически ускоряют распад лецитина с образованием триметиламина, обладающего резким селедочным запахом.

Работами Кинга установлено, что диацетил принимает участие в окислении олеиновой кислоты и ускоряет осаливание масла. Поставленные им опыты показали, что молочный жир, свободный от этого вещества, ни в темноте, ни на свету не разлагается, не приобретает белого цвета и запаха сала. В присутствии же диацетила осаливание жира наступает независимо от того, освещается масло или нет. В темноте осаливание наступает только значительно позже; следовательно, свет ускоряет реакцию окисления олеиновой кислоты в присутствии диацетила. Результаты многочисленных опытов Кинга приведены в табл. 140.

Появление белой окраски наступает раньше появления запаха, что особенно рельефно выступает при большом содержании диацетила. Работа Кинга выяснила причину давно известного факта, что масло портится тем быстрее, чем сильнее его аромат.

Новые данные Ноттбома (Nottbom) [188], Овчинникова [252], Гибшмана [251] и др. с несомненностью доказывают участие диацетила

| Содержание диацетила (%) | Быстрота появления признаков осаливания |           |                |           |
|--------------------------|-----------------------------------------|-----------|----------------|-----------|
|                          | белая окраска                           |           | салютный запах |           |
|                          | на свету                                | в темноте | на свету       | в темноте |
|                          | в днях                                  |           |                |           |
| 0 . . . . .              | —                                       | —         | —              | —         |
| 0,005 . . . . .          | 93                                      | 100       | 97             | —         |
| 0,01 . . . . .           | 68                                      | 66        | 56             | 89        |
| 0,05 . . . . .           | 9                                       | 30        | 15             | 35        |
| 0,13 . . . . .           | 3                                       | 17        | 9              | 19        |

в аромате масла. Имеется даже предложение придавать маргарину аромат масла с помощью диацетила.

В настоящее время пробуют придать большую прочность и сохраняемость маслу путем промывки его водой, содержащей следы серебра, по катадиновому способу проф. Краузе (Krause) [189]. Растворы серебра, как известно, обладают способностью убивать микроорганизмы. Бактерицидные свойства серебра проявляются при ничтожных его концентрациях. Вода для промывки масла насыщается ионами серебра при помощи электрического тока.

### ХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ СЫРОВАРЕНИИ

Сыр представляет собой пищевой продукт, получаемый из молока путем свертывания казеиногена, который в дальнейшем в течение соответствующей обработки и более или менее продолжительного хранения и ухода за ним подвергается ряду химических изменений, придающих сыру характерные для него вкус, запах и консистенцию. В зависимости от качества молока, способа его свертывания; обработки полученного коагулята — калье, продолжительности хранения и ухода, температуры и микрофлоры получают сыры различных сортов.

Приготовление сыров разделяется на две довольно резко разграниченные стадии. Первая охватывает все процессы приготовления сыра включительно до момента вынимания его из формы и называется собственно варкой сыра. Вторая стадия, значительно более продолжительная, длится с момента выхода сыров из формы до получения готового к употреблению продукта. Хотя химические изменения составных частей молока и сыра начинаются с самого начала варки сыров, но главные химические процессы, придающие сыру свойственные ему вкус и запах, протекают во второй стадии. Поэтому она называется стадией созревания сыра. Обе эти стадии тесно связаны друг с другом и находятся во взаимной зависимости.



Сыры можно разделить по содержанию в них жира в сухом веществе на сыры полножирные, жирные и полужирные, по способу свертывания молока — на кисломолочные и сычужные, по способу обработки и созревания — на твердые, полутвердые и мягкие.

Качество и сорт сыра зависят от многих факторов, из которых основное значение имеет способ выделения белков из молока, обработка сгустка и направление биохимических процессов во время созревания сыров. Для приготовления кисломолочных сыров казеиноген выделяется молочной кислотой, вырабатываемой в молоке при молочнокислом брожении. Для сычужных сыров молоко свертывается ферментом химозином, называемым также сычужным ферментом. Для сыроваренной промышленности наибольшее значение имеет именно второй способ свертывания молока. Поэтому начнем изложение с сычужного фермента.

### 1. СЫЧУЖНЫЙ ФЕРМЕНТ, ЕГО ПРОИСХОЖДЕНИЕ И СВОЙСТВА

Молоко, попадая в желудок млекопитающих животных, немедленно свертывается частично под влиянием соляной кислоты, частично под влиянием ферментов. То и другое выделяется стенками желудка и находится в желудочном соке. Слизистая оболочка желудка выделяет пищеварительные ферменты, среди которых первое место занимает пепсин, разлагающий белки только в кислой среде. В нейтральной или щелочной среде пепсин на белки не действует. Между тем желудочный сок, нейтрализованный или даже слабо подщелоченный, обладает способностью свертывать молоко. Это обстоятельство вызвало предположение, что в желудке вырабатывается еще один фермент, действующий на белки молока и получивший название химоина. До сих пор вопрос о существовании двух ферментов в желудочном соке некоторые авторы считают спорным.

О. Гаммарстен (O. Hammarsten) [190] своими работами доказывает, что в желудочном соке находятся два фермента: один из них — химозин — свертывает молоко при слабокислой, нейтральной и слабощелочной реакции, тогда как другой — пепсин — разлагает белки исключительно только при сильнокислой реакции. Гаммарстену удалось получить из телячьих желудков экстракты, которые или только свертывали молоко или же только разлагали белки, т. е. фактически ему удалось выделить химозин и пепсин как два самостоятельных фермента.

Работы акад. Павлова [238] и его учеников, наоборот, доказывают, что в желудочном соке имеется только один фермент — пепсин, который одновременно и свертывает молоко и пептонизирует белки. Свои доказательства Павлов основывает на том, что сила свертывания и сила переваривания желудочного сока собаки идут вполне параллельно. Параллелизм сохраняется даже при частичном разрушении ферментов.

Гаммарстен своими работами установил, что в желудочном соке теленка сила свертывания значительно превышает силу переваривания, тогда как у собаки отношение имеется как раз обратное. Ван-Дам также нашел, что препараты, полученные из желудков телят и свиней, могут иметь одинаковую силу свертывания, но различную силу переваривания. У всех почти животных сила переваривания желудочного сока значительно превышает силу свертывания, за исключением теленка, у которого как раз обратное отношение.

По моим данным [191], это отношение для желудочного сока телят не является постоянным, а меняется с возрастом. Экстракты из желудков телят, еще в период эмбриональной жизни, обладают способностью и свертывать молоко и переваривать белок, причем уже в это время сила свертывания превышает силу переваривания. После рождения телят это соотношение не меняется вплоть до момента, когда теленок начинает принимать немолочную пищу. С введением в рацион теленка других кормов отношение начинает меняться. Сила переваривания значительно возрастает, а сила свертывания остается почти без изменения.

Веским доказательством в пользу теории существования двух различных ферментов являются работы Мак-Меклина и Френча (Mc. Mecklin, French) [192]. Указанным авторам удалось доказать, что альбумин куриного яйца адсорбирует из раствора обоих ферментов, главным образом, пепсин (82—92%), тогда как химозин в основной своей массе (87—91%) остается в растворе.

Все эти данные говорят больше в пользу нахождения в желудочном соке двух ферментов — пепсина и химозина, но вопрос окончательно может быть решен только после получения обоих ферментов в чистом виде. Эйлер (Euler) [84] находит, что по крайней мере в желудке телят находится самостоятельный фермент, свертывающий молоко и отличный от таких же ферментов других животных. Михаэлис (Michaelis) допускает, что в желудке млекопитающих вырабатывается один фермент, но с двумя боковыми группами (акцепторами), из которых одна в определенных условиях действует как химозин, т. е. свертывает молоко, а при изменившихся условиях начинает действовать другая группа как пепсин, т. е. переваривать белки.

Исследования Дависа в 1935 г. (Davis) [264] показали, что обыкновенный продажный препарат сычужного фермента содержит четыре отличающиеся друг от друга фермента, а именно: 1) пепсин, оптимум действия которого лежит при pH значительно ниже 4,6; 2) лабпапин с оптимумом при pH = 4,6; 3) лабпептидаза, оптимальное действие которой проявляется при pH = 6,2 и, наконец, 4) свертывающий молоко фермент с оптимумом действия тоже при pH = 6,2. Эти исследования также говорят в пользу различия между химозином и пепсином.

Во всяком случае еще раньше всех этих работ практика сыроварения установила, что для приготовления сыров лучше

всего пригоден фермент из желудков молодых телят, получавших в пищу только молоко. В последнее время НИМИ провел ряд работ над применением для сыроварения фермента желудков других животных, в частности овец. Имеющиеся пока данные позволяют судить, что фермент овечьего желудка может быть использован для сыроварения.

В заводских условиях сычужный фермент получается путем экстракции высушенных телячьих желудков подкисленным раствором поваренной соли. Экстракт выпаривается в вакууме, высушивается и смешивается с солью для придания большей прочности, а также для приготовления порошка определенной свертывающей силы.

Торговые препараты сычужного фермента не являются чистым химозином, а содержат много посторонних примесей, главным образом, NaCl. Более чистый фермент можно получить, осаждая экстракт спиртом. Люэрс и Дим (Luers, Diem) [193] получили самый чистый препарат химозина путем адсорбции его специально приготовленным гидратом окиси алюминия  $Al(OH)_3$ , и последующей элюцией фермента раствором фосфорнокислых солей натрия и калия. Но и этот препарат, несмотря на его высокую чистоту, не был абсолютно чистым. При дальнейшей очистке химозина, как и остальные энзимы, теряет свои ферментативные способности.

Сычужный фермент в сухом виде довольно устойчив и не теряет своих ферментативных способностей в течение месяцев и даже лет. Сухой препарат лабфермента выдерживает нагревание до  $130-140^\circ$  без заметной потери своей свертывающей силы. Сухие препараты необходимо сохранять в темном, сухом и прохладном месте. Наоборот, растворы сычужного фермента мало устойчивы и разрушаются более или менее быстро под влиянием различных причин. Свет, даже рассеянный, разрушает химозин, как это установил Эммерлинг (Emmerling) [194] следующим опытом. Раствор сычужного фермента выдерживался 5 дней при различных условиях освещения, после чего определялось время, необходимое для свертывания определенного количества молока. Полученные результаты приведены в табл. 141.

Таблица 141

| Условия хранения                  | Время свертывания (мин.) |
|-----------------------------------|--------------------------|
| В начале опыта . .                | 6,5                      |
| 5 дней в темноте . .              | 8,0                      |
| 5 " рассеянный дневной свет . . . | 12,25                    |
| 5 дн. солнечный свет              | 21,0                     |

По данным Шмидт-Нильсена (Schmidt-Nielsen) [195], сильное встряхивание раствора сычужного фермента постепенно понижает его силу.

Растворы сычужного фермента очень чувствительны к нагреванию. Даже при комнатной температуре он постепенно теряет свою силу. Скорость разрушения химозина быстро уве-

личивается с повышением температуры. Аррениус (Arrhenius) установил, что повышение температуры на  $10^{\circ}$  ускоряет разложение химозина в 65,8 раза. В зависимости от условий среды можно принять, что химозин быстро разрушается между  $60-65^{\circ}$ . Чем слабее раствор фермента, тем быстрее он разлагается. Присутствие в растворе глицерина повышает устойчивость химозина в отношении нагревания.

Особенно сильное влияние на химозин оказывает концентрация ионов водорода. Михаэлис и Ротштейн (Michaelis, Rotstein) [196] установили, что химозин особенно чувствителен к щелочам; уже при pH между 6,58 и 7,38 химозин быстро разрушается. Высокая кислотность раствора также уничтожает фермент, но не так быстро, как щелочная реакция. По Бангу (Bang) 0,4% HCl уничтожает химозин в 24—48 час. По исследованию Хольверды (Holwerda) [197], химозин является наиболее устойчивым при pH = 5,3—6,3. Препараты сычужного фермента достигают своей максимальной силы после их активирования кислотой. Поэтому Хольверда рекомендует выдерживать экстракт 4 дня при температуре  $37^{\circ}$  и pH = 5,1—5,3 или при  $25^{\circ}$  и pH = 4,7—5,0. Тогда растворы сычужного фермента достигают своей максимальной силы. Так как optimum свертывания молока сычужным ферментом лежит при более высоком pH (см. ниже), то после активирования кислотой раствор необходимо частично нейтрализовать содой или едким натром.

Ферменты, свертывающие молоко, находятся не только в желудке млекопитающих, но и в других органах и даже в некоторых растениях и грибах. Хом (Horne) [84] нашел лабфермент в желудке некоторых рыб — лосося, акулы, а также у птиц — курицы и ястреба. Эдмундс (Edmunds) [84] нашел фермент, свертывающий молоко, в легких, печени, мускулах, селезенке, мозгу, крови и т. п. Петерс (Peters) [84] нашел фермент, свертывающий молоко, в следующих растениях: в листьях и плодах фиги, в артишоках, чертополохе, подмареннике, дынном дереве и др. Вообще ферменты, свертывающие молоко и разлагающие белки, обнаружены во многих растениях и их плодах. По моим исследованиям (предварительным), прорастающие зерна сои содержат фермент, слабо свертывающий молоко, но в сильной степени разлагающий его белки. По инициативе НИМИ изучались грибы, содержащие свертывающий молоко фермент. Из них, возможно, практическое значение будет иметь *Poliota mutolotis* и *Rapiz conchotus*. Последний вид гриба в Закавказье издавна применяется для приготовления мягких сыров.

Многие микроорганизмы также вырабатывают сычужный фермент.

Из них группа кислотно-сычужных кокков вырабатывает одновременно и молочную кислоту и фермент, свертывающий молоко, благодаря чему, последнее свертывается при кислотности в  $30-35^{\circ}$  T вместо обычных  $65-70^{\circ}$ . А. Ф. Войткевич изу-

чал фермент, вырабатываемый *bac. mesentericus*, который также свертывает молоко. *Bac. prodigiosus* вырабатывает фермент, свертывающий молоко, который характерен тем, что выделяется из бактериальных клеток наружу (экзогенный) и может быть фильтрованием отделен от бактерий. Все эти ферменты требуют дальнейшего изучения, после чего некоторые из них возможно будут иметь практическое применение.

Исследования Гербера (Gerber) показали, что сычужные ферменты растительного происхождения отличаются от телячьего. Оптимум их действия лежит при других условиях температуры и pH. Некоторые из них свертывают только кипяченое, но не сырое молоко; другие свертывают одинаково сырое, кипяченое и даже стерилизованное молоко (*bac. prodigiosus*).

Повидимому, молоко также содержит сычужный фермент. По крайней мере молоко, сохраняемое при 0° в течение 3 недель, свертывается, хотя кислотность его не повышается, микробы не размножаются. Наблюдения Батемана и Шарпа (Bateman, Scharp) [59] подтвердили более ранние опыты Бабкока, Русселя и Вивьяна (Babcock, Russel, Vivian) [89], согласно которым молоко при продолжительном хранении свертывается, хотя развитие микроорганизмов задержано прибавлением к молоку дезинфицирующих веществ (хлороформ, ксилол).

## 2. УСЛОВИЯ ДЕЙСТВИЯ СЫЧУЖНОГО ФЕРМЕНТА

Скорость свертывания молока сычужным ферментом зависит от многих факторов, как-то: отношение количества фермента к молоку, температура, кислотность молока (pH), содержание в нем кальция и т. п. Различные препараты фермента свертывают молоко с различной скоростью в зависимости от содержания в них чистого химозина. Ввиду всех этих обстоятельств необходимо было установить понятие о «силе» употребляемых в практике препаратов лабфермента. Под силой сычужного фермента подразумевается то количество частей молока, которое сквашивается одной частью фермента при 35° в 40 мин. Для определения силы фермента необходимо брать молоко, смешанное от многих коров, так как молоко отдельных коров неодинаково относится к свертыванию лабом. Во избежание влияния качества молока на определение силы сычужного фермента Инкхов рекомендует применять стандартный раствор казеиногена. Раствор этот готовится растворением чистого казеиногена (5 г) в насыщенном растворе  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (40 мл).

Заводские препараты сухого фермента имеют силу до 1:100 000. Самый чистый препарат химозина, полученный Люэрсом и Димом, имел силу 1:7 500 000, т. е. 1 г фермента свертывал 7 500 л молока. Чем больше взято фермента, тем скорее при прочих равных условиях свертывается молоко. Закон Шторха и Зегельке (Storch, Segelcke) [198] гласит, что произведение количества фермента на время свертывания — величина постоянная.

ная, т. е. во сколько раз увеличивается количество фермента, во столько раз уменьшается время свертывания. Для практических целей, где употребляются средние количества фермента, закон Шторха сохраняет свое значение, но при больших концентрациях фермента произведение растет, т. е. свертывание наступает медленнее, чем это соответствует количеству фермента.

Многочисленная проверка закона Шторха приводила постоянно к новым наблюдениям. Платон (Platon) [59] заметил, что при малых количествах сычужного фермента появляется осадок раньше свертывания всего казеиногена, тогда как при больших количествах осадок появляется лишь тогда, когда весь казеиноген свернулся. Аллеман (Alleman) и Мюллер [199] также заметили, что малые количества фермента осаждают не весь находящийся в молоке казеиноген, а только часть его. Последнее обстоятельство имеет большое практическое значение.

Сычужный фермент действует на молоко и при очень низких температурах, но очень медленно. С повышением температуры свертывание молока ускоряется, доходит до известного максимума и при дальнейшем повышении температуры опять падает. Влияние температуры сказывается в двух направлениях: увеличивается скорость свертывания молока, но одновременно увеличивается и скорость разложения самого фермента, что в свою очередь замедляет свертывание. При повышении температуры выше определенного предела скорость разложения фермента настолько повышается, что она совсем покрывает температурное ускорение свертывания, и оно замедляется. В табл. 142 приведены данные исследования зависимости скорости свертывания от температуры, причем максимум скорости равен 100%.

Таблица 142

| Температура<br>(°C) | Флейш-<br>ман | Люэрс<br>и Дим | Кениг | Температура<br>(°C) | Флейш-<br>ман | Люэрс<br>и Дим | Кениг |
|---------------------|---------------|----------------|-------|---------------------|---------------|----------------|-------|
| 5                   | —             | —              | <2,5  | 42                  | 98            | 91             | —     |
| 10                  | —             | —              | 2,5   | 44                  | 93            | 85             | —     |
| 15                  | —             | —              | 11    | 45                  | 89            | —              | 86    |
| 20                  | 18            | —              | 25    | 46                  | 84            | 100            | —     |
| 25                  | 44            | 13             | 38    | 48                  | 70            | 92             | —     |
| 30                  | 71            | 42             | 67    | 50                  | 50            | 75             | 67    |
| 35                  | 86            | 64             | 100   | 52                  | —             | 33             | —     |
| 38                  | 94            | 79             | —     | 53                  | —             | —              | 30    |
| 40                  | 98            | 83             | 100   | 55                  | —             | —              | 2,5   |
| 41                  | 100           | —              | —     | —                   | —             | —              | —     |

Оптimum действия сычужного фермента лежит между 35—45°. Различие между данными разных авторов объясняется именно применением для исследования молока различного качества. Повышение температуры выше этого оптимума снижает скорость

свертывания, и это особенно резко сказывается при температуре выше 50°. Необходимо еще отметить, что сычужный фермент вызывает образование плотного сгустка только при температурах, лежащих близко к оптимальной. При более высоких или очень низких температурах получается не сплошной сгусток, а только отдельные хлопья.

Таблица 143

| pH     | Время<br>свертыва-<br>ния (сек.) | pH     | Время<br>свертыва-<br>ния (сек.) |
|--------|----------------------------------|--------|----------------------------------|
| 6,32 . | 40—44                            | 6,92 . | 145—150                          |
| 6,62 . | 72—75                            | 7,44 . | 400—410                          |

На скорость свертывания молока сычужным ферментом громадное влияние оказывает pH и концентрация солей кальция. Как общее правило, надо признать, что скорость свертывания тем больше, чем выше кислотность молока. Повышение pH на 0,3 почти удваивает время свертывания, как это видно из данных ван-Дама [200] (табл. 143).

Ускорение свертывания молока с повышением кислотности объясняется усилением деятельности самого фермента и влиянием кислоты на молоко, которая сама по себе может вызвать свертывание. Эти два влияния в данном случае суммируются. Исследования Михаэлиса, Мендельсона (Mendelsohn) и др. показали, что кислотность молока усиливает деятельность фермента только до pH = 6,0—6,4. При дальнейшем повышении кислотности сказывается уже влияние последней непосредственно на молоко, но не на деятельность фермента. Таким образом, оптимум действия химозина лежит при pH = 6,0—6,4, в среднем — 6,2.

Для свертывания молока сычужным ферментом необходимо присутствие в нем солей кальция, которые по исследованиям многих авторов могут быть заменены другими двух- или трехвалентными катионами. Прибавка к молоку солей кальция ускоряет свертывание. Наоборот, прибавление веществ, которые осаждают кальций, например, щавелевокислых или лимоннокислых солей, сильно замедляет свертывание. Исследования в этой области затрудняются тем, что всякая прибавка солей к молоку изменяет его pH. Так, ван-Дам нашел, что прибавка к молоку хлористого кальция понижает pH с 6,77 до 6,24. Это тем более интересно, что сам хлористый кальций имеет по лакмусу слабощелочную реакцию. Но раз хлористый кальций повышает кислотность молока, то на скорости свертывания сказываются уже два фактора: кислотность и содержание ионов кальция. Осаждение кальция щавелевокислым натрием понижает скорость свертывания, но одновременно также понижает кислотность молока. Прибавка к молоку 0,2 мл 1/8 щавелевокислого натрия на 1 000 мл молока повышает его pH с 6,65 до 6,71. Какому же из этих факторов принадлежит влияние на скорость свертывания: изменившейся кислотности или содержанию солей кальция? Этот вопрос был решен опытами Платона, который осаж-

дал кальций не солями щавелевой кислоты, а свободной щавелевой кислотой. В этом случае кислотность молока повышалась (рН с 6,38 падало до 6,34) и, несмотря на более высокую кислотность, скорость свертывания сильно замедлялась (150 сек. до прибавки и 690 сек. после).

Необходимо еще отметить, что по исследованиям де-Вриза, Бекгоута и ван-Дама [59] приблизительно половина прибавляемого к молоку хлористого кальция переходит в нерастворимое состояние. На основании этого ван-Дам приходит к заключению, что для свертывания молока сычужным ферментом необходимо присутствие кальция не только в виде ионов, но и в коллоидальном, нерастворимом состоянии. Это предположение требует еще дальнейшей экспериментальной проверки.

Связь между кислотностью молока, содержанием в нем кальция и скоростью свертывания молока исследовал Мильрой (Milroy) [201] и нашел, что чем меньше в молоке кальция, тем ниже должно быть рН, чтобы вызвать свертывание молока в одинаковое время и с одинаковым количеством фермента. Его данные приведены в табл. 144, в которой указано минимальное содержание кальция и отвечающая ему величина рН, при которой свертывание молока наступало через 5 мин. Чем выше содержание солей кальция, тем ниже кислотность, при которой получается одинаковая скорость свертывания.

Таблица 144

| CaO (%) | рН   | CaO (%) | рН   |
|---------|------|---------|------|
| 0,035   | 5,75 | 0,060   | 6,73 |
| 0,036   | 5,76 | 0,073   | 6,81 |
| 0,038   | 6,06 | 0,085   | 6,87 |
| 0,042   | 6,51 | 0,122   | 6,90 |
| 0,050   | 6,64 | 0,135   | 6,97 |

Содержание солей кальция в молоке и его кислотность имеют громадное значение в практике сыроварения, так как от этих двух факторов (при одинаковой температуре и силе фермента) зависит как скорость свертывания молока, так и плотность полученного сгустка.

В практике часто встречается, что молоко отдельных коров, а иногда целого стада, или совсем не свертывается сычужным ферментом, или время свертывания сильно удлиняется. Исследования такого молока ван-Дамом показали, что его рН и содержание в нем кальция очень незначительно отличаются от нормального молока. Но эта небольшая разница как раз сильно сказывается на времени свертывания. Уже на второй день после дачи коровам 80 г СаНРО<sub>4</sub> молоко приобретало нормальную способность свертываться.

Мои опыты над влиянием мела, задаваемого коровам, на количество и качество молока показали, что содержание кальция в молоке увеличивается и одновременно ускоряется свертывание. Непосредственное прибавление к молоку солей кальция даже



в очень незначительных количествах сильно отзывается на времени свертывания, как это видно из следующих моих данных [204] (табл. 145):

Таблица 145

| К 50 мл молока прибавлено СаО в виде СаСl <sub>2</sub> | Время свертывания 1 мл 1%-ного раствора сычужного фермента | К 50 мл молока прибавлено СаО в виде Са(Н <sub>2</sub> РO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> | Время свертывания 1 мл 1%-ного раствора сычужного фермента |
|--------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|
| —                                                      | 6 мин. 5 сек.                                              | —                                                                                     | 7 мин. 9 сек.                                              |
| 0,0162                                                 | x " 7 "                                                    | 0,0306                                                                                | 1 " 33 "                                                   |
| 0,0081                                                 | 4 " 2 "                                                    | 0,0153                                                                                | 2 " 18 "                                                   |
| 0,0040                                                 | 4 " 34 "                                                   | 0,0076                                                                                | 3 " 17 "                                                   |

Незначительное увеличение содержания СаО в молоке (на сотые доли процента) сокращает время свертывания наполовину. Правда, здесь одновременно действует и увеличение солей кальция и повышение кислотности молока.

Дождливое лето в Швейцарии 1924 г. отзывалось на качестве швейцарского сыра, — сгусток получался слабый и мажущейся консистенции. Исследования Майера (Mayer) [203] показали, что это явление непосредственно связано с содержанием солей кальция в почве и вымыванием его дождевой водой. Прибавление к молоку 100 мл 50%-ного СаОl<sub>2</sub> на 300 л молока устранило этот недостаток. Исследование почв данного района (Альгау) показало, что в них содержится немного кальция, имеется кислая реакция, а сено с этих почв имеет меньше 1% СаО и только 0,7% Р<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Кестлер (Koestler) [59] делит молоко, плохо свертывающееся от сычужного фермента, на три класса: 1) молоко с низким содержанием пиров водорода, 2) нормальное по составу молоко, но медленно свертывающееся, 3) нормальное по составу молоко, которое во-время свертывается, но сгусток уплотняется очень медленно. Все три случая ненормального молока могут быть легко исправлены прибавлением хлористого кальция, а в первом случае рекомендуется также прибавление молочной кислоты. Необходимо также отметить, что иногда молоко плохо свертывается от сычужного фермента или дает вялый сгусток и при нормальном содержании солей кальция и нормальной концентрации пиров водорода. В таком молоке, по видимому, находятся в избыточном количестве зашлакующие казеиновые коллоиды, например, лецитин. От содержания в молоке кальция и величины рН зависит не только время свертывания молока, но и качество сгустка (калье), а последнее в свою очередь влияет на качество получаемого сыра. Различия в готовом сыре,

приготовленном в различных местностях по одному и тому же методу, могут зависеть в большой степени от незначительных колебаний в составе молока.

В практике сыроварения часто прибавляют к молоку хлористый кальций. Для приготовления сыра чеддер к молоку прибавляется соляная кислота в количестве, отвечающем кислотности молока в 11° Сокслета (около 27° Т). Ван-Дам, прибавляя на 100 л молока 40 мл 10%-ной HCl, сокращал наполовину необходимое количество сычужного фермента. Того же результата можно достигнуть прибавлением к молоку хлористого кальция.

По исследованиям Редера (Roeder), прибавление хлористого кальция к нормальному молоку мало отзывается на качестве казея; добавление же к молоку, бедному кальцием, повышает выход сыра ввиду более полного осаждения казеина, о чем можно судить по прозрачности сыворотки.

Редер наблюдал также появление черной окраски сыра от некоторых сортов хлористого кальция. Возможно, что хлористый кальций иногда содержит железо, которое дает в сыре черное сернистое железо.

Линдет (Lindet) [202] нашел, что прибавление к молоку хлористого кальция не только сокращает расход сычужного фермента, но и повышает выход сыра, так как после прибавки  $\text{CaCl}_2$  белки осаждаются полнее. Платон рекомендует прибавлять к молоку перед его заквашиванием 0,1—0,2 г  $\text{CaCl}_2$  на 1 л молока. После такой прибавки не только требуется на половину меньшее количество сычужного фермента, но повышается выход сыра. Причиной повышенного выхода сыра Платон считает не более полное осаждение белков, а то, что струсок более полно захватывает жир, которого меньше остается в сыворотке. Вкус, запах и консистенция сыра от прибавления таких количеств кальциевой соли не ухудшаются, а консистенция может улучшиться. Такая прибавка хлористого кальция особенно рекомендуется после пастеризации молока.

Нагревание молока сказывается также на скорости свертывания сычужным ферментом. Составные части молока изменяются при нагревании в зависимости от температуры нагрева. Стерилизованное молоко, подвергавшееся действию температуры в 100—115° и выше, не свертывается сычужным ферментом совершенно. Время свертывания кипяченого молока сильно увеличивается в зависимости от продолжительности кипячения. Пастеризация молока также сказывается на времени свертывания молока в зависимости от температуры и продолжительности пастеризации. Короткая пастеризация при высокой температуре удлиняет время свертывания тем больше, чем выше температура. Длительная пастеризация, наоборот, немного ускоряет свертывание. В табл. 146 приведены результаты опыта Прайса (Price) [59] относительно влияния пастеризации на скорость свертывания молока.

| Температура пастеризации (° C) | Продолжительность пастеризации (мин.) | Кислотность молока (град. Соко-слета) | Время свертывания сычужным ферментом (сек) |
|--------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------------|
| Сырое . . . . .                | —                                     | 6,6                                   | 230                                        |
| 50 . . . . .                   | 1                                     | 6,6                                   | 260                                        |
| 66 . . . . .                   |                                       | 6,6                                   | 280                                        |
| 77 . . . . .                   |                                       | 6,6                                   | 330                                        |
| Сырое . . . . .                |                                       | 7,7                                   | 245                                        |
| 55 . . . . .                   | 30                                    | 7,7                                   | 235                                        |
| 60 . . . . .                   |                                       | 7,7                                   | 210                                        |
| 65 . . . . .                   |                                       | 7,7                                   | 220                                        |

Причина удлинения времени свертывания молока после нагревания заключается в изменении как солевой части молока, так и коллоидального состояния казеиногена. Нагревание вызывает превращение моно- и дикальцийфосфатов в трикальцийфосфат и осаждение последнего. Это предположение подтверждается тем, что прибавка к нагретому молоку растворимой соли кальция вновь восстанавливает нормальную способность молока к свертыванию. Кроме изменения в солях кальция нагревание вызывает также какие-то еще не совсем изученные изменения в самом казеиногене. Это доказывают опыты Маруи (Marui) [205], который приготовлял растворы чистого казеиногена в уксуснокислом натрии и свертывал их сычужным ферментом. Один из растворов перед прибавкой фермента нагревался, другой нет. В оба раствора прибавлялось одинаковое количество хлористого кальция. Несмотря на то, что раствор нагревался до прибавления  $\text{CaCl}_2$ , время его свертывания удлинялось по сравнению с ненагретым раствором. Этот опыт показывает, что нагревание вызывает изменения казеиногена, по всей вероятности коллоидального характера, так как нагретый казеиноген после осаждения и вторичного растворения свертывается сычужным ферментом нормально.

На времени свертывания молока сказывается также прибавка к молоку белковых веществ. Сыворotka крови понижает свертываемость, т. е. удлиняет время свертывания. По исследованиям Гербера альбумин и глобулин кровяной сыворотки и альбумин куриного яйца задерживают свертывание, тогда как яичный глобулин ускоряет. По данным Александра и Буловой, желатин и гуммиарабик также задерживает свертывание молока сычужным ферментом. Упомянутые авторы объясняют это явление защитным действием прибавленных коллоидов на казеиноген. Этим же объясняют трудную свертываемость, которую наблюдали некоторые авторы, у молозива, содержащего большие количества

альбумина и глобулина, действующих, как защитные коллоиды. По моим наблюдениям [206], молозиво свертывается сычужным ферментом так же быстро, как и нормальное молоко, как это видно из данных табл. 147:

Таблица 147

| Удой после отела | Время свертывания | Удой после отела | Время свертывания |
|------------------|-------------------|------------------|-------------------|
| 1 . . . . .      | 1 мин. 46 сек.    | Через 3 сут.     | 1 мин. 21 сек     |
| 2 . . . . .      | 1 38              | " 4 "            | 1 24              |
| 3 . . . . .      | 1 36              | " 5 "            | 1 28              |
| 4 . . . . .      | 1 35              | " 6 "            | 1 29              |
| 5 . . . . .      | 1 38              | " 2 нед.         | 1 25              |

Пальмер и Ричардсон (Palmer, Richardson) [59] нашли что желатин ускоряет свертывание молока. Ван-Дам [59] исследовал влияние концентрации казеиногена на время свертывания. Он фильтровал молоко через свечу Шамберлена и полученным фильтратом разбавлял молоко, чем изменял концентрацию казеиногена. Результаты приведены в табл. 148:

Таблица 148

| Молоко (мл)   | Фильтрат (мл) | Время свертывания (сек.) | Молоко (мл)   | Фильтрат (мл) | Время свертывания (сек.) |
|---------------|---------------|--------------------------|---------------|---------------|--------------------------|
| 10 . . . . .  | —             | 23                       | 5,0 . . . . . | 5,0           | 37                       |
| 7,5 . . . . . | 2,5           | 28                       | 2,5 . . . . . | 7,5           | 52                       |

Чем меньше концентрация казеиногена в молоке, тем медленнее свертывание. Колебания концентрации казеиногена, наблюдающиеся обыкновенно в молоке, повидимому, мало отражаются на времени свертывания.

### 3. ТЕОРИЯ ХИМИЗМА И МЕХАНИЗМА ДЕЙСТВИЯ СЫЧУЖНОГО ФЕРМЕНТА

Коагулят казеиногена, полученный после действия сычужного фермента на молоко, называется параказеином, а по новой терминологии — казеином. Для решения вопроса о теории действия сычужного фермента необходимо установить, является ли казеин идентичным с казеиногеном или же они представляют два различных вещества. В связи с этим стоит вопрос о химической или физической природе действия сычужного фермента. Если казеин и казеиноген тождественны во всех отношениях, то сычужный фермент вызывает только физическое изменение коллоидального состояния казеиногена. Если же казеин

отличается в химическом отношении от казеиногена, то сычужный фермент действует, как фермент протеолитический, т. е. расщепляющий белки.

Гаммарстен первый высказал мысль, что при сычужном свертывании молока наступает расщепление молекулы казеиногена на две части: на выпадающий осадок — казеин (параказеин) и остающийся в растворе (в сыворотке) — сычужный протеин. К такому заключению он пришел на основании того, что в сыворотке после сычужного свертывания молока находится больше растворимого белка, чем после свертывания молока — кислотой. Остающийся в молоке белок (кроме альбумина и глобулина) содержит, по данным некоторых авторов, больше фосфора, чем первоначальный казеиноген. Все это дало возможность Гаммарстену высказаться за химическую теорию действия сычужного фермента.

Дюкло, признавая в молоке наличие только одного белка — казеиногена, отрицает всякое химическое воздействие химозина и придерживается того мнения,

что при сычужном свертывании молока наступает только физическое изменение коллоидального состояния казеиногена.

Эти две теории химического и физического изменения казеиногена, несмотря на многочисленные работы в этом направлении, не получили до сих пор своего окончательного решения, так же как и вопрос единства казеина и казеиногена. С химической и физической точки зрения казеин отличается от казеиногена многими свойствами, но наряду с этим имеется и сходство, так что трудно категорически решить вопрос о тождественности или различии этих веществ. Элементарный состав казеина и казеиногена почти не отличается друг от друга. Кислотность казеина и казеиногена одинакова, если в качестве индикатора применять фенолфталеин, но по лакмусу казеиноген требует в два раза меньше щелочи для своей нейтрализации, чем полученный из него казеин. Пальмер и Ричардсон [59] исследовали способность казеина и параказеина связывать кислоты и щелочи при помощи электротитрования и нашли у казеина эту способность почти в два раза больше, чем у казеиногена. На рис. 39 изображена кривая титрования, показывающая способность казеиногена и казеина связывать  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

Как видно, казеин может связывать в два раза больше ще-

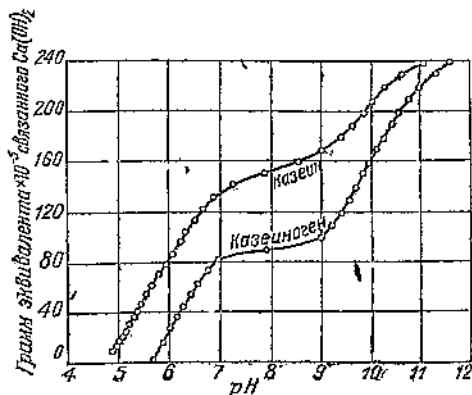
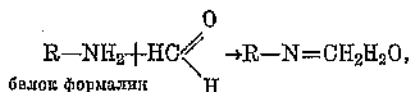


Рис. 39. Диаграмма титрования казеина и казеиногена

лочи, чем казеиноген. Мои исследования связывающей способности обоих веществ путем измерения угла вращения поляризованного луча также показали, что казеин связывает щелочи больше, чем казеиноген (по моим данным, на 25% больше). Все работы определенно указывают, что казеин, полученный из казеиногена действием сычужного фермента, способен связывать больше щелочи, чем последний. Одинаковая кислотность обоих веществ по фенолфталеину дает основание Перову поддерживать теорию единства обоих белков. Кислотность — слишком ненадежный критерий для идентификации веществ. Более научно к решению вопроса о тождественности обоих веществ подошел Инихов [207], титруя молоко до и после действия сычужного фермента с прибавкой формалина. Формалин, как известно, соединяется с группами —NH<sub>2</sub> по уравнению:



причем уничтожаются основные свойства белка и остаются только кислотные. Если сычужный фермент расщепляет молекулу казеиногена, то при этом должны освобождаться новые кислотные (—COOH) и основные (—NH<sub>2</sub>) группы. При одинаковом увеличении обеих групп общая кислотность остается неизменной, но после связывания —NH<sub>2</sub> групп формалином титруемая кислотность должна увеличиваться. Инихов не нашел в своих опытах увеличения кислотности при формольном титровании молока до и после действия химозина. К сожалению, Инихов провел свои опыты не с чистыми растворами казеиногена, а с молоком, где наличие ряда веществ, белков и солей с кислотными и основными свойствами могло полностью исказить реакцию. Кроме того в некоторых условиях формольное титрование дает надежные результаты только в присутствии спирта. Такой способ титрования отсутствовал в опытах Инихова.

Другие химические свойства у обоих веществ вполне одинаковы за исключением осаждаемости хлористым кальцием. По моим исследованиям, раствор чистого казеиногена требует для осаждения значительно больше хлористого кальция, чем раствор чистого казеина. 1%-ный раствор казеиногена в уксуснокислом натрии от прибавки 2 мл п/10 CaCl<sub>2</sub> на 10 мл раствора не дал помутнения, тогда как такой же раствор казеина в тех же условиях дал осадок. Но осаждаемость хлористым кальцием может быть связана не только с химическим различием обоих веществ, но и с физическим составом.

Физические свойства казеиногена и казеина довольно сильно отличаются друг от друга. Казеин растворяется значительно труднее во всех растворителях, чем казеиноген. По данным моих опытов, удельное вращение казеиногена выше, чем казеина.

на, и максимум лежит при другом количестве щелочи, как это видно из табл. 149:

Таблица 149

| n/10 NaOH<br>на 0,25 г<br>препарата<br>(мл) | Удельное вращение |         | n/10 NaOH<br>на 0,25 г<br>препарата<br>(мл) | Удельное вращение |         |
|---------------------------------------------|-------------------|---------|---------------------------------------------|-------------------|---------|
|                                             | казеино-<br>гена  | казеина |                                             | казеино-<br>гена  | казеина |
| 4 . . . . .                                 | -110,47           | -99,94  | 10 . . . . .                                | -116,93           | -107,78 |
| 6 . . . . .                                 | -115,23           | -102,41 | 12 . . . . .                                | -116,72           | -107,25 |
| 8 . . . . .                                 | -117,00           | -104,16 | 14 . . . . .                                | -116,92           | -107,54 |

Изоэлектрическая точка казеина лежит при  $pH = 6,2$ , а казеиногена — при  $pH = 4,6$ .

По новым данным Мальма [247], изоэлектрическая точка казеиногена лежит при  $pH = 4,46$ , а казеина при  $pH = 4,82$ .

Все эти данные говорят больше в пользу того, что казеиноген и казеин являются химически различными веществами.

Эти химические и физические различия между казеиногеном и казеином составляют основу химической теории действия сычужного фермента. По этой теории сычужный фермент расщепляет молекулу казеиногена. Как идет это разложение и какие вещества образуются из молекулы казеиногена, вопрос остается пока открытым. Ван-Слайк и Босворт (Van Slyke, Bosworth) допускают, что химозин расщепляет молекулу казеиногена на две молекулы казеина. Основанием для этого предположения послужила двойная кислотность казеина по сравнению с казеиногеном, о которой говорилось выше. Шмидт-Нильсен [208] находит, что химозин отщепляет от казеиногена часть молекулы, содержащей 4% общего количества азота. Это количество остающегося в растворе после действия сычужного фермента азота является всегда постоянным независимо от условий, в каких находится казеиноген. Этот остаточный азот принадлежит остающемуся в сыворотке или растворе сывороточному протейну. Петри (Petru) [209] допускает еще более глубокий распад казеиногена. При более длительном действии сычужного фермента, совершенно свободного от пепсина, он нашел в растворе вторичную альбумозу, первичную казеозу и модификацию казеина, осаждаемую уксусной кислотой. Эта модификация отличается от обычного казеиногена тем, что не осаждается солями кальция. Другие авторы также находили различные продукты распада молекулы казеиногена и то различные в зависимости от времени действия сычужного фермента.

Линдет (Lindet) [202] защищает физическую теорию действия сычужного фермента. По этой теории химозин вызывает обычное свертывание, присущее всем коллоидальным растворам. Линдет допускает существование двух форм казеиногена, одной

с удельным вращением  $-116^\circ$  и другой  $-30^\circ$ . Первая  $\alpha$ -форма находится в растворе частично в виде суспензии и в небольшом количестве в растворенном виде. Растворимая  $\alpha$ -форма казеиногена адсорбируется суспендированными частицами  $\beta$ -формы и является для последних защитным коллоидом. Другие авторы — сторонники физической теории — считают другие вещества защитными коллоидами для казеиногена и находят, что роль сычужного фермента сводится к освобождению частиц казеиногена от защитных коллоидов. Лишенный защитных коллоидов, казеиноген выпадает в виде казеина. Ряд авторов, в том числе и Инихов, придерживается того же взгляда, что сычужный фермент совершенно не затрагивает молекулы казеиногена как таковой, а только расщепляет агрегаты этих молекул на более мелкие частицы. Эта теория, а также предположение Перова и Херасковой [210] о пептизационной роли сычужного фермента совершенно не объясняют, почему более мелкие частицы, получающиеся после пептизации агрегата молекул казеиногена, являются неустойчивыми и выпадают из раствора, тогда как более крупные остаются в растворе. Ведь роль каждого пептизатора сводится как раз к растворению коллоида, но не к его коагуляции.

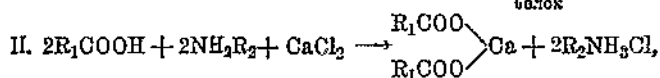
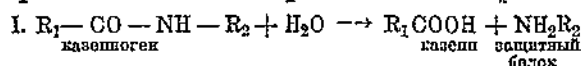
Наконец, Бабкин [211] старается соединить обе теории и признает за химозинном двойную роль — химическую и физическую.

Физическая теория совершенно не объясняет тех различий, какие наблюдаются в химических и физических свойствах казеиногена и казеина. Химическая теория не в состоянии объяснить некоторых процессов, наблюдаемых при сычужном свертывании молока. Александер и Булова [59] наблюдали процесс действия сычужного фермента под ультрамикроскопом и заметили не раздробление частиц белка, а, наоборот, их соединение в более крупные агрегаты. Но, принимая во внимание все химические и физические различия между казеиногеном и казеином, свойства ферментов вообще и ряд других предпосылок, мы имеем больше оснований для признания химической теории действия сычужного фермента. Изменяясь химически, казеиноген будет иметь отличные от казеина физические свойства. Придерживаясь точки зрения химического разложения казеиногена сычужным ферментом, весь процесс свертывания можно представить следующим образом. Химозин расщепляет молекулу казеиногена на две части, одна из которых имеет молекулярный вес, а тем самым и пространственные размеры значительно меньше другой. Меньшая молекула остается в растворе, давая сывороточный протеин, большая же образует молекулу казеина. При этом расщеплении образуются новые свободные карбоксильные и аминные группы, вследствие чего способность казеина связывать щелочи увеличивается. С изменением количественных отношений кислотных и основных групп в новой молекуле казеина и, возможно, также с изменением степени распада на ионы этих групп изменяются изоэлектрическая

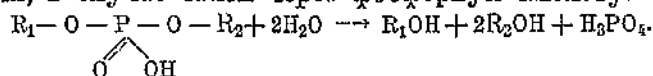


точка и электрические заряды. Молекула казеина, имея меньшие размеры, остается в растворе, пока в нем не имеется центров нейтрализации ее электрорядов. Такими центрами являются многозарядные катионы, в частности ионы кальция. Вокруг положительно заряженных ионов кальция собираются частицы казеина и, теряя свои заряды, выпадают из раствора. Ионы кальция могут быть заменены любыми другими ионами, но двух- или трехвалентными, что как раз доказывает их электрическое, но не химическое значение. Пока вопрос новыми данными не будет решен в пользу той или другой теории, при современных наших знаниях целесообразнее придерживаться химической теории действия сычужного фермента и химического отличия казеина от казеиногена. Опыты Инихова об ускоряющем действии больших количеств сычужного фермента на созревание сыров также говорят в пользу химического разложения им казеиногена.

Интересную теорию действия химозина на казеиноген молока создал Малм (Malm) [247] (1936). По его предположению, казеиноген в молоке находится вместе с защитным коллоидом, который связан с ним или обычной пептидной связью или через фосфорную кислоту и группы —ОН остатков серина. Защитный коллоид тоже белкового характера и после отщепления остается в виде кислотной соли в сыворотке, увеличивая в ней общее содержание белка после удаления сычужного коагулята. Самый процесс отщепления от казеиногена защитного коллоида и свертывание казеина протекает в две фазы по следующей схеме:



или, в случае связи через фосфорную кислоту:



Первая схема довольно удачно объясняет отсутствие нарастания формально-титруемых карбоксильных групп и роль двухвалентных ионов металлов в образовании коагулята казеина. Отчасти может быть также объяснена более трудная растворимость казеина по сравнению с казеиногеном. Действительно, если от казеина отщепить действием какой-либо кислоты кальций, то освободившаяся казеиновая кислота будет отличаться от казеиногеновой кислоты, получаемой при свертывании молока кислотой, отсутствием защитного коллоида. Отсутствие же защитного коллоида должно оказывать на растворимость.

Эта теория отчасти также может объяснить повышенную кислотность казеина, но она совершенно не объясняет, почему молекулярный вес казеина больше, чем у казеиногена.

Предположение Мальма о связи защитного коллоида с казеиногеном через эфирные связи фосфорной кислоты менее наглядно и убедительно, к тому же разрыв этих связей требовал бы наличия в сычужном ферменте специальной эстеразы-фосфатазы, что еще никем не доказано.

#### 4. ЗАВИСИМОСТЬ СВОЙСТВ КАЛЬЕ ОТ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ

Качество сыра в значительной степени зависит от качества получаемого при сквашивании молока сычужным ферментом коагулята. Количество выделяющейся из сгустка сыворотки, способ ее удаления зависят от качества калье и способа его обработки. Искусный мастер-сыровар путем многолетнего опыта знает, как обрабатывать в каждом отдельном случае калье, чтобы получить потом однородный сыр. Качество калье зависит от многих причин: качества молока, количества сычужного фермента, температуры и т. п., и в каждом отдельном случае мастеру приходится варьировать способ обработки полученного сгустка. Весь процесс сыроварения протекает в условиях коллоидального состояния веществ, а это состояние меняется от самых разнообразных, иногда очень незначительных, причин. Коллоиды не являются постоянными системами, а изменяются во времени; каждый из них имеет свое историческое развитие, а последнее зависит от условий среды. До настоящего времени коллоидальные процессы, протекающие при сыроварении, еще недостаточно глубоко изучены, и сыроварение в значительной степени поддерживается «искусством» мастера-сыровара. Только за последние годы начинает подводиться научная база под сыроварение и то далеко еще не во всех его моментах. Достаточно сказать, что хотя искусство сыроварения в отдельных странах достигло уже давно высокой степени совершенства, одно из основных свойств калье — его плотность — определяется самым примитивным образом — разрезанием калье пальцем. Для научного исследования плотности сгустка и факторов, влияющих на нее, только в 1916 г. был сконструирован первый прибор для определения плотности калье. С тех пор разработано несколько методов и приборов для определения плотности калье, но они мало пригодны в производстве и служат только для научно-исследовательских работ. Прибор для определения плотности калье, изобретенный в 1916 г. Аллеманом и Шмидтом [212], состоит из трех кругов, сделанных из миллиметровой проволоки. Круги диаметром в 3, 5 и 7 см скреплены двумя крестообразными проволоками, в месте пересечения которых припаяна вертикальная проволока. Весь прибор опускается на дно сосуда, в котором закиивается молоко, и выступающий конец проволоки соединяется с пружинными весами. После свертывания молока прибор протягивается с постоянной скоростью через сгусток. В зависимости от плотности сгустка применяется большая или меньшая сила, отмечаемая весами. Само

собой понятно, что весы показывают условные цифры, но не абсолютные величины. С помощью этого прибора было изучено влияние различных факторов на плотность сгустка. Эти данные, собранные Шарпом и Раном [59], имеют для практики сыроварения большое значение.

## 5. ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ПЛОТНОСТЬ КАЛЬЕ

Молоко после прибавления к нему сычужного фермента свертывается через некоторое время. Свернувшееся молоко дает сплошной желеобразный сгусток, более или менее плотный. Свою максимальную плотность сгусток приобретает только через некоторое время после свертывания. Плотность сгустка является, таким образом, функцией времени. Но кроме времени на плотность сгустка влияют и другие факторы, как-то: количество взятого фермента, температура, качество молока и т. д. Следовательно, плотность свернувшегося молока есть функция многих факторов, часть которых может влиять в одном направлении, часть в противоположном. Свернувшееся молоко представляет сложную коллоидальную систему — гель, обладающий, как и все гели, определенной структурой. Все факторы, влияющие на состояние геля, сказываются и на плотности свернувшегося молока. Как указывалось выше, Аллеман и Шмидт [212] первые занялись изучением факторов, влияющих на плотность калье, а так как эти работы дают научную основу для правильной обработки свернувшегося молока, то результаты их работ приводятся ниже подробно.

По исследованиям упомянутых авторов, одним из факторов, влияющих на плотность сгустка, является время. Плотность сгустка с момента свертывания молока увеличивается и то пропорционально времени, до известных пределов, как это видно из данных табл. 150:

Таблица 150

| № опыта | Время свертывания (мин.) | Примечание  | Плотность сгустка после свертывания через мин. |    |    |      |      |      |      |      |       |     |     |     |
|---------|--------------------------|-------------|------------------------------------------------|----|----|------|------|------|------|------|-------|-----|-----|-----|
|         |                          |             | 1                                              | 2  | 3  | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    | 9     | 10  | 11  | 12  |
| 1       | 21,3                     | Измеренная  | 12                                             | 23 | 36 | 50   | 60   | 63,5 | 76,5 | 85,5 | 89,5  | 92  | —   | —   |
|         |                          | Вычисленная | 12                                             | 24 | 36 | 48   | 60   | 72   | 84   | 96   | 105   | 12  | —   | —   |
| 2       | 21,5                     | Измеренная  | 11                                             | 21 | 35 | 48   | 60   | 67   | 77   | 87   | 93,5  | 96  | 98  | —   |
|         |                          | Вычисленная | 12                                             | 24 | 36 | 48   | 60   | 72   | 84   | 96   | 108   | 120 | 132 | —   |
| 3       | 20,5                     | Измеренная  | 4                                              | 10 | 18 | 23,5 | 31   | —    | —    | —    | —     | —   | —   | —   |
|         |                          | Вычисленная | 6                                              | 12 | 18 | 24   | 30   | —    | —    | —    | —     | —   | —   | —   |
| 4       | 20,5                     | Измеренная  | 13                                             | 25 | 38 | 50   | 64   | 74   | 84   | 88   | 92    | 97  | 99  | 100 |
|         |                          | Вычисленная | 12,5                                           | 25 | 37 | 50   | 62,5 | 75   | 87,5 | 100  | 112,5 | 125 | 137 | 150 |
| 5       | 19,25                    | Измеренная  | 13                                             | 25 | 39 | 54,2 | 68   | 77   | 91   | —    | —     | —   | —   | —   |
|         |                          | Вычисленная | 13                                             | 26 | 39 | 52   | 65   | 78   | 91   | —    | —     | —   | —   | —   |

Плотность сгустка через 2 мин. после свертывания в два раза больше, чем через 1 мин., и такое отношение сохраняется первое время. Следовательно, теоретически можно вычислить предполагаемую плотность сгустка. Чем позднее определяется плотность после свертывания, тем больше отстает наблюдаемая плотность от теоретически вычисленной. В первое время после свертывания молока плотность сгустка равна плотности после первой минуты, умноженной на количество минут, прошедших после свертывания до момента вычисления плотности. Данные этой таблицы показывают также, что плотность тем скорее достигает своей максимальной величины, чем короче время свертывания. Последнее зависит от количества взятого фермента, температуры и кислотности молока. От этих же факторов будет зависеть и плотность казеи. В табл. 151 приведена плотность сгустка через 2 мин. после свертывания молока различными количествами сычужного фермента:

Таблица 151

| № опыта | Плотность сгустка после свертывания сычужн. ферментом | Количество сычужного фермента (мл) |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |     |
|---------|-------------------------------------------------------|------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-----|
|         |                                                       | 2                                  | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    | 10   | 12   | 14   | 16   | K   |
| 1       | Время свертывания (мин.) . . . . .                    | 50,8                               | 40,2 | 29,7 | 24,0 | 19,7 | 16,9 | 15   | 12,5 | 10,2 | 8,8  | 7,9  | —   |
|         | Плот- { измеренная                                    | 1,5                                | 3    | 5    | 9    | 11   | 14   | 16,5 | 18   | 22   | 25   | 28   | —   |
|         | ность { вычисленная                                   | 3,8                                | 5,5  | 7,5  | 9,2  | 11,4 | 13,3 | 14,9 | 18   | 22   | 25,5 | 28,4 | 225 |
| 2       | Время свертывания (мин.) . . . . .                    | 42,7                               | 22,7 | 21,3 | 17,6 | 14,3 | 12,5 | 11,0 | 8,8  | 7,6  | 6,5  | 5,9  | —   |
|         | Плот- { измеренная                                    | 12                                 | 16   | 18   | 21   | 23   | 28   | 32   | 39   | 45   | 53   | 60   | —   |
|         | ность { вычисленная                                   | 9                                  | 16   | 17   | 20,6 | 25,4 | 28   | 33   | 41,5 | 47,6 | 55,8 | 62   | 362 |
| 3       | Время свертывания (мин.) . . . . .                    | 47,4                               | 30,7 | 24,1 | 18,2 | 15,5 | 13,5 | 11,7 | 9,5  | 8,0  | 7,2  | 6,4  | —   |
|         | Плот- { измеренная                                    | 9                                  | 14   | 14   | 16   | 19   | 21   | 25   | 29   | 37   | 37   | 39   | —   |
|         | ность { вычисленная                                   | 6,3                                | 9,8  | 12,4 | 16,5 | 19,4 | 22,2 | 25,8 | 31,5 | 37,5 | 41,5 | 47,1 | 300 |
| 4       | Время свертывания (мин.) . . . . .                    | 57,1                               | 36,3 | 27,3 | 22,5 | 18,5 | 16,3 | 14,3 | 11,7 | 9,9  | 8,8  | 7,7  | —   |
|         | Плот- { измеренная                                    | 3                                  | 4    | 7    | 8    | 9    | 10   | 12,5 | 15   | 16   | 17   | 20,5 | —   |
|         | ность { вычисленная                                   | 2,9                                | 4,6  | 6    | 7,8  | 8,9  | 10,5 | 12,8 | 14,2 | 16   | 18,8 | 21   | 165 |
| 5       | Время свертывания (мин.) . . . . .                    | 48                                 | 30,9 | 23,4 | 18,7 | 15,5 | 13,2 | 11,5 | 9,3  | 8,2  | 7,3  | 6,4  | —   |
|         | Плот- { измеренная                                    | 9,5                                | 13   | 14,5 | 17   | 20   | 25   | 29   | 38   | 43,5 | 48   | 53   | —   |
|         | ность { вычисленная                                   | 7,3                                | 11,4 | 15   | 18,8 | 22,7 | 26,6 | 31,6 | 38   | 43,5 | 49,4 | 55,1 | 353 |

Чем больше взято сычужного фермента, тем короче время свертывания и тем плотнее сгусток, если его плотность опреде-

лять через одинаковое время после свертывания. Выше было указано, что по закону Шторха произведение количества фермента на время свертывания — величина постоянная. Из этого закона и приведенных данных вытекает, что произведение времени свертывания на плотность должно быть тоже величиной постоянной. В табл. 151 в графе *K* указано это произведение, как среднее из всех произведений данного опыта. На основании этого произведения теоретически вычислена приведенная в таблице плотность. Обе величины, теоретически вычисленная и измеренная плотность, сходятся с достаточным приближением.

Все эти опыты имеют большое практическое значение, так как на основании их можно сделать вывод, что если плотность зависит от времени свертывания, то для достижения одинаковой плотности при различном количестве применяемого сычужного фермента необходимо выждать не одинаковое время после свертывания молока, а пропорциональное времени свертывания. Если молоко свернулось, например, через 20 мин., а то же молоко с меньшим наполовину количеством фермента свернулось через 40 мин., то спустя 10 мин. первое калле будет значительно плотнее второго. Оба сгустка будут иметь одинаковую плотность, если во втором случае определять ее через промежуток времени в два раза больший, чем в первом. Это предположение, проверенное Аллеманом и Шмидтом на опыте, полностью подтвердилось. Они определяли плотность калле через промежутки времени, равные 0,1 от времени свертывания, и получали одинаковую величину плотности, как это видно из табл. 152:

Таблица 152

|                                                                    | Количество сычужного фермента (м.л.) |      |      |      |      |      |      |      |      |     |     |
|--------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|-----|-----|
|                                                                    | 2                                    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    | 10   | 12   | 14  | 16  |
| Время свертывания (мин.)                                           | 44,1                                 | 29,1 | 21,8 | 18,0 | 14,5 | 12,6 | 10,9 | 8,7  | 7,5  | 6,6 | 5,9 |
| Плотность, определенная через 0,1 от времени свертывания . . . . . | 19                                   | 19,5 | 19   | 18,5 | 19   | 19   | 18   | 18   | 17,5 | 20  | 18  |
| Время свертывания (мин.)                                           | 58,7                                 | 38,4 | 28,8 | 22,9 | 19,7 | 16,9 | 14,6 | 12,5 | —    | —   | —   |
| Плотность, определенная через 0,1 от времени свертывания . . . . . | 13                                   | 13   | 13   | 12,5 | 13   | 13   | 13,5 | 13   | —    | —   | —   |

Упомянутые авторы исследовали также влияние кислотности молока на плотность сгустка. К молоку перед заквашиванием одинаковым количеством сычужного фермента прибавлялось 10% от объема молока уксусной кислоты различной концентрации. Плотность определялась через промежуток времени, равный 0,1 от времени свертывания. Теоретическая плотность вычислена на основании приведенного в табл. 153 произведения *K*.

| № опыта |                                               | К молоку прибавлена уксусная кислота концентрации |              |              |              |              |              |              |              |          |
|---------|-----------------------------------------------|---------------------------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|----------|
|         |                                               | 0                                                 | n/100        | n/50         | n/33,3       | n/25         | n/16,6       | n/12,5       | n/10         | K        |
| 1       | Время свертывания (мин.)                      | 22,1                                              | 20           | 18,5         | 17           | 15,7         | 13,7         | 12,1         | 11,0         | —        |
|         | Плотность { измеренная . .<br>вычисленная . . | 18,5<br>18,5                                      | 21<br>20,5   | 22,0<br>22,0 | 24,5<br>24,0 | 37<br>26,0   | 29<br>29,6   | 33,5<br>33,5 | 36,5<br>37,0 | —<br>407 |
| 2       | Время свертывания (мин.)                      | 26,4                                              | 19,5         | 17,8         | 16,7         | 15,3         | 13,5         | 12,2         | 11           | —        |
|         | Плотность { измеренная . .<br>вычисленная . . | 21,5<br>21,0                                      | 22<br>22,6   | 23,5<br>25,0 | 27,5<br>26,5 | 29,5<br>28,9 | 32<br>32,7   | 36,5<br>36,1 | 40<br>40,1   | —<br>442 |
| 3       | Время свертывания (мин.)                      | 22,4                                              | 20,8         | 18,3         | 16,6         | 15,4         | 13,5         | 12,1         | 10,9         | —        |
|         | Плотность { измеренная . .<br>вычисленная . . | 16<br>16,1                                        | 17,5<br>17,5 | 20,5<br>19,9 | 21<br>21,9   | 24,5<br>23,7 | 26<br>26,9   | 30,5<br>30,1 | 33,5<br>33,2 | —<br>364 |
| 4       | Время свертывания (мин.)                      | 21,7                                              | 19,2         | 17,8         | 16,8         | 15,1         | 13,3         | 11,7         | 10,7         | —        |
|         | Плотность { измеренная . .<br>вычисленная . . | 17<br>17,4                                        | 17<br>20,0   | 21,0<br>21,7 | 24,5<br>23,0 | 26<br>25,6   | 31,5<br>29,0 | 33,5<br>33,0 | 36,5<br>36,0 | —<br>386 |

Как и следовало ожидать, кислота уплотняет гель молока и одновременно сокращает время свертывания. Произведение времени свертывания на плотность и здесь есть величина постоянная. По ней вычислена теоретическая плотность. В этом опыте плотность определялась через промежуток времени, пропорциональные времени свертывания, и тем не менее плотность растет с повышением кислотности. Это указывает на то, что при повышенной кислотности молока время выдерживания калы для достижения одинаковой плотности должно быть сокращено не только пропорционально времени свертывания, но и кислотности.

Содержание в молоке солей кальция также сказывается на плотности пропорционально сокращению времени свертывания. Поэтому плотность калы будет одинакова, если выждать время, пропорциональное времени свертывания, и будет возрастать, если с момента свертывания выждать одинаковое время независимо от времени свертывания (табл. 154).

Соли кальция, подобно кислоте, уплотняют гели белка, но в данном случае они ускоряют уплотнение пропорционально времени свертывания, но не влияют на сгусток, подобно кислоте.

Очень важным фактором для сыроварения является температура, которая тоже влияет на плотность калы. Сначала с повышением температуры плотность растет до известного макси-

Таблица 154

| Прибавлено<br>32%-ного<br>CaCl <sub>2</sub> (мл) | Время<br>сверты-<br>вания<br>(мин.) | Плотность, определенная через        |                             |                              |
|--------------------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------|------------------------------|
|                                                  |                                     | 0,1 от вре-<br>мени свер-<br>тывания | 2 минуты<br>измере-<br>нная | 2 минуты<br>вычис-<br>ленная |
| 0,0 . . . . .                                    | 32,8                                | 8,0                                  | 7,0                         | 8,7                          |
| 0,5 . . . . .                                    | 20,4                                | 12,5                                 | 14,5                        | 14,0                         |
| 1,0 . . . . .                                    | 14,8                                | 13,0                                 | 19,0                        | 19,2                         |
| 1,5 . . . . .                                    | 11,6                                | 13,5                                 | 26,0                        | 24,5                         |
| 2,0 . . . . .                                    | 9,3                                 | 13,0                                 | 33,5                        | 30,6                         |
| 2,5 . . . . .                                    | 8,0                                 | 13,5                                 | 39,5                        | 35,5                         |
| 3,0 . . . . .                                    | 6,6                                 | —                                    | 39,5                        | 41,2                         |
| 3,5 . . . . .                                    | 6,1                                 | —                                    | 45,5                        | 46,1                         |

му, после чего дальнейшее повышение температуры вызывает понижение плотности. Температура ускоряет время свертывания также до определенного минимума, после чего время свертывания вновь удлиняется. Обе эти точки, т. е. максимум плотности и минимум времени свертывания, более или менее совпадают. В табл. 155 приведены результаты опытов, в которых плотность определялась через 2 мин. после свертывания молока независимо от времени свертывания:

Таблица 155

| № опыта |                          | Температура |      |      |      |       |      |      |      |      |
|---------|--------------------------|-------------|------|------|------|-------|------|------|------|------|
|         |                          | 20°         | 25°  | 30°  | 35°  | 40°   | 42°  | 45°  | 47°  | 50°  |
| 1       | Время свертывания (мин.) | 25,8        | 17,0 | 12,4 | 9,75 | 8,65  | —    | 8,5  | —    | —    |
|         | Плотность . . . . .      | 11          | 19,5 | 30,5 | 39,5 | 56    | —    | 51   | —    | —    |
| 2       | Время свертывания (мин.) | 25,2        | 16,7 | 12,2 | 9,7  | 8,5   | 8,3  | 8,6  | 9,4  | 13,5 |
|         | Плотность . . . . .      | 13          | 22   | 33   | 45   | 55    | 63   | 47   | 27,5 | 1    |
| 3       | Время свертывания (мин.) | 27,8        | 19,3 | 14   | 11,8 | 10,4  | 10,6 | 11,1 | 13   | 22,1 |
|         | Плотность . . . . .      | 8,5         | 15   | 20,5 | 25   | 32    | 30,5 | 18,5 | 5,5  | 0    |
| 4       | Время свертывания (мин.) | 30,7        | 20,7 | 15,1 | 12,4 | 11,55 | 11,8 | 12,4 | 14,7 | 41,9 |
|         | Плотность . . . . .      | 6           | 14   | 22   | 32   | 38    | 30,5 | 16   | 5    | 0    |
| 5       | Время свертывания (мин.) | 29,9        | 19,8 | 14,2 | 11,9 | 10,9  | 10,8 | 11,5 | 13,4 | 22,2 |
|         | Плотность . . . . .      | 4           | 15   | 23,5 | 29,5 | 37    | 36,5 | 28   | 9    | 0    |

Необходимо отметить сильное понижение плотности сгустка после повышения температуры на несколько градусов выше оптимальной для свертывания сычужным ферментом. Это понижение плотности совершенно не отвечает удлинению времени свертывания. Такую же картину получаем, если плотность определяем не через одинаковые промежутки времени, а спустя 0,1 от времени свертывания (табл. 156):

Таблица 156

| № опыта |                          | Температура |      |      |      |      |      |      |
|---------|--------------------------|-------------|------|------|------|------|------|------|
|         |                          | 20°         | 25°  | 30°  | 35°  | 40°  | 45°  | 50°  |
| 1       | Время свертывания (мин.) | 32,7        | 20,3 | 14,5 | 11,9 | 11   | 12,5 | 48,6 |
|         | Плотность . . . . .      | 10,5        | 13,5 | 15,5 | 17,5 | 19,5 | 13,0 | 0    |
| 2       | Время свертывания (мин.) | 32,8        | 21,5 | 15,2 | 12,6 | 11,7 | 13,7 | 19,5 |
|         | Плотность . . . . .      | 9           | 11,5 | 13,5 | 17   | 18,5 | 10,5 | 0    |
| 3       | Время свертывания (мин.) | 26,3        | 17,7 | 12,6 | 10,2 | 9    | 9,4  | 16,0 |
|         | Плотность . . . . .      | 14          | 16   | 18,5 | 21,5 | 27,5 | 26,0 | 4    |
| 4       | Время свертывания (мин.) | 25,3        | 16,9 | 12,2 | 9,9  | 8,5  | 8,5  | 12,4 |
|         | Плотность . . . . .      | 15          | 16   | 17,5 | 20   | 25,0 | 26,0 | 2    |

Температура, по крайней мере до оптимальной точки, действует подобно кислоте, т. е. плотность растет не только пропорционально времени свертывания, но и температуре. Хилл (Hill) [59], пользуясь аппаратом и методикой Аллемана и Шмидта, определял плотность сычужного сгустка молока отдельных коров и пришел к заключению, что плотность канье в этом случае колеблется в довольно широких пределах. Здесь оказываются как индивидуальные особенности животного, так и свойства породы. По его наблюдениям, молоко коров джерсейской породы дает сгусток значительно плотнее, нежели голландской при одинаковых прочих условиях.

Возможно, что это связано со степенью дисперсности казеиногена, который в молоке коров горных пород находится в более низкой степени дисперсности, чем пород низменных. Цельное молоко дает коагулат меньшей плотности, чем обрат. Некоторые данные для отдельных коров приведены в табл. 157:

Таблица 157

| Кличка коров        | Жир (%) | Плотность коагулята |       |        |       |
|---------------------|---------|---------------------|-------|--------|-------|
|                     |         | 10/IV               |       | 21/IV  |       |
|                     |         | Молоко              | Обрат | Молоко | Обрат |
| Хартог . . . . .    | 3,5     | 21                  | 25    | 30     | 33    |
| Ларк . . . . .      | 2,7     | 19                  | 23    | 22     | 22    |
| Лилли . . . . .     | 6,1     | 109                 | 132   | 117    | 131   |
| Мехтильда . . . . . | 3,8     | 67                  | 98    | 99     | 104   |
| Немо . . . . .      | 6,2     | 87                  | 103   | 86     | 91    |
| Оксфорд . . . . .   | 5,0     | 65                  | 68    | 65     | 75    |
| Паулина . . . . .   | 3,2     | 17                  | 18    | 33     | 35    |
| Пет . . . . .       | 5,9     | 88                  | 111   | 95     | 113   |
| Повтиак . . . . .   | 3,8     | 54                  | 57    | 52     | 62    |
| Прим . . . . .      | 5,3     | 118                 | 140   | 127    | 143   |
| Рахиль . . . . .    | 3,5     | 61                  | 64    | 48     | 59    |
| Ридь . . . . .      | 4,5     | 62                  | 67    | 62     | 73    |



Работы Аллемана и Шмидта являются первой попыткой научно подойти к определению плотности сгустка, что имеет громадное практическое значение для сыроварения. До сих пор мастер-сыровар только после многолетнего опыта знает, как обрабатывать калье, чтобы получить однородный сыр. Между тем технологический процесс должен быть так построен, чтобы он зависел не только от опытности мастера, но мог регулироваться на основе научных данных. Данные упомянутых авторов имеют поэтому большое значение для технологии сыров. К сожалению, у нас нет еще работ, поставленных в наших условиях сыроварения и с нашим молоком. Но в принципе результаты должны быть сходные с только что приведенными. Вопрос плотности коагулята молока непосредственно связан с дальнейшей его обработкой и содержанием в нем после обработки воды.

## 6. ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА СОДЕРЖАНИЕ ВОДЫ В КАЛЬЕ

Одним из очень важных факторов в созревании сыров является содержание в них воды. От содержания воды, вернее, сыворотки со всеми растворенными в ней составными частями молока, зависит бактериальный процесс и биохимическое разложение составных частей сыра. Чем больше удаляется сыворотки из калье, тем меньше остается молочного сахара, являющегося питательным веществом для молочнокислых микробов, и тем меньше образуется молочной кислоты. Удаление сыворотки из коагулята молока можно регулировать различными приемами, хорошо известными сыровару. Температура сквашивания и подогревания калье, степень размельчения зерна, время — вот факторы, которыми пользуется сыровар для регулирования содержания воды в сыре. Все эти факторы так или иначе влияют на коллоидальное состояние геля молока, изменяя его свойства. Отделение воды из коагулята можно рассматривать, как процесс синерезиса, и факторы, влияющие на отделение воды из геля, в то же время являются факторами, замедляющими или ускоряющими синерезис.

Коагулят молока, полученный свертыванием его сычужным ферментом или кислотой, обладает, как и всякий гель, определенной структурой. Благодаря этой структуре, он имеет определенную плотность и может удерживать большое количество воды. Нарушение этой структуры или ее изменение приводит к выделению воды из геля. Условия, при которых наступает более быстрое и медленное вытекание сыворотки, впервые изучались Саммисом, Сузуки и Лаабсом (Sammis, Suzuki, Laabs) [213]. Правда, их работы касаются только сыра чеддер, но тем не менее они имеют и общее значение. Общее представление о вытекании сыворотки из сыра чеддер дает рис. 40.

На самопроизвольное выделение сыворотки из калье влияет целый ряд факторов, как это видно из данных опытов, прове-

деянных Вурстером. Это выделение сыворотки является результатом синерезиса и зависит как от времени, так и от всех факторов, ускоряющих уплотнение коагулята, т. е. синерезиса. Интересно отметить, что синерезис калье зависит в значительной степени от смачивания стенок сосуда молоком и, следовательно, от прикрепления студня к стенкам. При сквашивании молока в стеклянной посуде выделение сыворотки сравнительно небольшое — 0,8 мл на 100 мл молока за 2 часа, тогда как из молока, сквашенного в сосуде, стенки которого покрыты парафином, не смачиваемым молоком, при тех же условиях выделилось 17 мл сыворотки, т. е. в 20 раз больше.

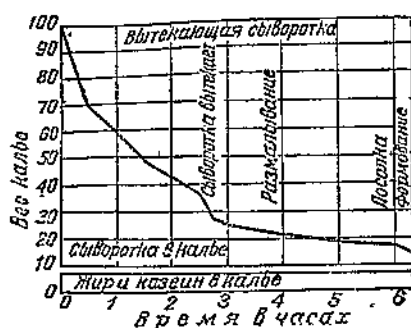


Рис. 40. Диаграмма вытекания сыворотки

Концентрация сычужного фермента мало влияет на количество выделяющейся в результате синерезиса сыворотки (табл. 158).

Таблица 158

| Сычужный фермент (мл) | Время свертывания (мин.) | Сыворотка (мл) |
|-----------------------|--------------------------|----------------|
| 1,6                   | 2,0                      | 25,0           |
| 0,8                   | 4,5                      | 24,5           |
| 0,4                   | 8,5                      | 26,0           |
| 0,2                   | 16,0                     | 24,0           |
| 0,1                   | 25,0                     | 19,0           |

Таблица 159

| $\frac{n}{4}$<br>$C_6H_8O_6$ на 100 мл молока (мл) | pH   | Сыворотка (мл) |
|----------------------------------------------------|------|----------------|
| 0                                                  | 6,55 | 18             |
| 1                                                  | 6,50 | 19             |
| 2                                                  | 6,43 | 48             |
| 3                                                  | 6,34 | 49             |
| 4                                                  | 6,27 | 66             |
| 5                                                  | 6,15 | 70             |

Значительное влияние на скорость и степень синерезиса калье оказывает кислотность молока, как это видно из данных табл. 159.

Соли Ca в виде  $CaCl_2$  в концентрации до 0,6% немного увеличивают количество выделяющейся сыворотки, а выше этого предела, наоборот, уменьшают. Это тем более интересно, что прибавка к молоку хлористого кальция довольно значительно понижает его pH, т. е. повышает активную кислотность.

Изменение количества выделяющейся сыворотки, в зависимости от количества прибавленного хлористого кальция, связано с влиянием  $CaCl_2$  на степень набухания геля казеина. По исследованиям того же Вурстера,  $CaCl_2$  в концентрациях до 0,6% дегидратирует гель, в больших же, наоборот, усиливает гидратацию, в результате чего в сгустке остается больше сыворотки, несмотря

на повышенную кислотность, действующую в противоположном направлении.

Температура сквашивания молока, равно как и температура подогревания калье, увеличивает синерезис и тем самым отделение сыворотки.

Таблица 160

Наоборот, температура предварительного нагревания молока до сквашивания, т. е. температура пастеризации, уменьшает количество выделяющейся сыворотки и то тем сильнее, чем дольше и до более высокой температуры нагревалось молоко, как это видно из данных табл. 160.

Влияние температуры сквашивания молока сказывается таким образом, что с повышением ее сыворотка вытекает быстрее, но позднейшей обработкой сгустка эту разницу удается выравнять, как это видно из данных табл. 161.

Таблица 161

| Время после<br>разрезания |      | Обработка калье        | Ванна I<br>30°   | Ванна II<br>33,3° | Ванна III<br>36,7° | Ванна IV<br>40° |
|---------------------------|------|------------------------|------------------|-------------------|--------------------|-----------------|
| час.                      | мин. |                        | Вода в процентах |                   |                    |                 |
| 0                         | —    | Разрезание . . . . .   | 87,0             | 87,0              | 87,0               | 87,0            |
| 0                         | 30   | —                      | 83,1             | 81,6              | 78,6               | 77,3            |
| 1                         | 30   | —                      | 77,8             | 75,3              | 71,9               | 69,4            |
| 2                         | 30   | Стеkanie сыворотки .   | 73,0             | 69,8              | 65,4               | 64,0            |
| 2                         | 45   | —                      | 64,3             | 62,7              | 57,5               | 55,4            |
| 3                         | —    | —                      | 60,5             | 58,0              | 52,3               | 52,0            |
| 4                         | —    | Размалывание . . . . . | 53,9             | 49,7              | 47,0               | 45,5            |
| 5                         | —    | Посолка . . . . .      | 43,4             | 43,3              | 41,4               | 41,6            |
| 6                         | 20   | Формование . . . . .   | 39,8             | 40,1              | 39,2               | 39,0            |

Температура последующего нагревания калье также сказывается на содержании воды, но не выравнивается дальнейшей обработкой. Чем выше температура нагревания, тем меньше воды содержится в сыре. Нагревание ускоряет сжимание сгустка (синерезис), вследствие чего зерно получается значительно суше (табл. 162).

Сыворотка, вытекающая из отдельных зерен разрезанного калье, должна совершить определенный путь и тем больший, чем крупнее зерно. Чем больше сыр должен содержать сыворотки, тем меньше он разрезается, так как крупные куски отдадут сыво-

Таблица 162

| Время после<br>разрезания |      | Обработка калье        | Температура нагревания калье |       |      |       |
|---------------------------|------|------------------------|------------------------------|-------|------|-------|
|                           |      |                        | 30°                          | 36,7° | 40°  | 43,3° |
| час.                      | мин. |                        | Вода в процентах             |       |      |       |
| 0                         | —    | Разрезание . . . . .   | 87,0                         | 87,0  | 87,0 | 87,0  |
| 0                         | 30   | —                      | 82,2                         | 80,1  | 80,2 | 81,0  |
| 1                         | 30   | —                      | 76,3                         | 69,3  | 67,3 | 62,9  |
| 2                         | 30   | Стекание сыворотки . . | 73,6                         | 63,7  | 62,0 | 57,9  |
| 3                         | —    | —                      | 58,0                         | 50,0  | 46,2 | 43,6  |
| 4                         | —    | Размалывание . . . . . | 52,0                         | 42,0  | 41,9 | 41,6  |
| 5                         | 30   | Формование . . . . .   | 40,4                         | 37,3  | 35,6 | 34,3  |

ротку труднее мелких. Для твердых сыров калье разрезается до более мелкого зерна, чем для мягких, а для сыров типа камбер даже совсем не разрезается. Исследования Саммиса и его сотрудников показали, что действительно от величины зерна зависит содержание воды в сыре. Они разрезали калье при различных расстояний ножей. Чем ближе были ножи, тем мельче получалось зерно. Содержание воды в различные моменты обработки калье видно из данных табл. 163:

Таблица 163

| Время после<br>разрезания |      | Обработка калье        | Расстояние между ножами |         |         |        |
|---------------------------|------|------------------------|-------------------------|---------|---------|--------|
|                           |      |                        | 0,33 см                 | 0,95 см | 1,25 см | 1,9 см |
| час.                      | мин. |                        | Вода в процентах        |         |         |        |
| 0                         | —    | Разрезание . . . . .   | 87,0                    | 87,0    | 87,0    | 87,0   |
| 0                         | 30   | —                      | 75,5                    | 77,0    | 79,7    | 85,6   |
| 1                         | 30   | —                      | 56,5                    | 61,3    | 65,6    | 76,5   |
| 2                         | 30   | Стекание сыворотки . . | 49,7                    | 52,9    | 58,2    | 69,8   |
| 3                         | —    | Размалывание . . . . . | 39,5                    | 43,1    | 46,3    | 49,8   |
| 6                         | —    | Посолка . . . . .      | 38,2                    | 41,0    | 42,7    | 46,6   |
| 6                         | 30   | Формование . . . . .   | 33,9                    | 35,6    | 35,6    | 38,3   |

Немаловажное значение для содержания воды в калье и сыре имеет кислотность молока. Кислотность, с одной стороны, сильно влияет на плотность самого сгустка, с другой — на его сжимание. Оба эти фактора должны приводить к уменьшению содержания воды в зерне, т. е. к более легкому выделению сыворотки. Чтобы исключить нарастание кислотности во время самого опыта за счет жизнедеятельности микроорганизмов, Саммис прибавлял к молоку перед его заквашиванием определенное количество соляной кислоты. После свертывания дальнейшая обработка калье была обычной. Результаты показали, что повышенная кислотность молока дает более сухое зерно (табл. 164):

| Время после разрезания |      | Кислотность молока |                  |                   |
|------------------------|------|--------------------|------------------|-------------------|
|                        |      | 7,5°<br>Сокслета   | 8,8°<br>Сокслета | 11,0°<br>Сокслета |
| час.                   | мин. | Вода в процентах   |                  |                   |
| 0                      | —    | 87,0               | 87,0             | 87,0              |
| 0                      | 30   | 82,4               | 81,3             | 79,6              |
| 1                      | —    | 74,5               | 72,5             | 67,1              |
| 1                      | 30   | 72,2               | 69,0             | 64,2              |
| 2                      | —    | 70,7               | 67,1             | 63,0              |
| 3                      | —    | 68,8               | 65,2             | 58,6              |

При учете влияния кислотности на содержание воды в зерне необходимо учитывать, что микрофлора молока большей частью задерживается зерном, и что вследствие этого последнее богаче микробами, чем выделяющаяся сыворотка. В результате кислотность в зерне нарастает быстрее, чем в выделяющейся сыворотке, как это показывают данные табл. 165.

На содержание воды в зерне и сыре и на структуру самого сыра большое влияние оказывает предварительное нагревание молока. С целью предохранения сыров от пороков бактериального происхождения молоко пастеризуется при более или менее

Таблица 165

| Время после разрезания |      | Кислотность в град. Сокслета |       |
|------------------------|------|------------------------------|-------|
| час.                   | мин. | сыворотки                    | зерна |
| —                      | 30   | 5,1                          | 6,8   |
| —                      | 50   | 5,5                          | 7,8   |
| 1                      | 10   | 5,6                          | 9,5   |
| 1                      | 30   | 6,2                          | 11,3  |
| 2                      | —    | 6,4                          | 13,0  |
| 2                      | 20   | —                            | 15,8  |
| 2                      | 50   | 7,7                          | 19,4  |
| 3                      | 20   | 7,4                          | 21,1  |
| 3                      | 50   | 9,2                          | 27,3  |
| 4                      | 10   | 9,1                          | —     |

высокой температуре. Длительная пастеризация при низкой температуре относительно незначительно скажется на качестве зерна и сыра, тогда как высокая пастеризация может дать совершенно неудовлетворительный сыр.

Как уже указывалось выше, нагревание молока до высокой температуры вызывает в нем ряд изменений, которые влияют на дальнейшие процессы варки и созревания сыра. Изменение со-

стояния солей кальция задерживает свертывание молока сычужным ферментом. Этот недостаток может быть легко устранен прибавлением к молоку перед заквашиванием хлористого или фосфорнокислого кальция. Нагреванием из молока удаляется угольная кислота, вследствие чего кислотность молока понижается. Это изменение молока также может быть устранено или введением чистых культур молочнокислых бактерий (зрелое молоко), или теми же солями кальция, которые понижают рН молока.

Кроме этих, легко устранимых изменений нагревание вызывает еще другие, более глубокие, а именно — изменения в состоянии белков молока. Альбумин при нагревании свертывается, и этот процесс является необратимым. Свертывание альбумина влечет за собой изменение свойств как зерна, так и самого сыра. Калье из молока, пастеризованного до высокой температуры, труднее отдает сыворотку, чем из сырого молока. Кроме того зерно из пастеризованного молока обладает меньшей способностью к склеиванию, молодой сыр легко крошится, а зрелый не обладает той эластичностью, какую имеет сыр из сырого молока.

Затруднение выделения сыворотки из калье со свернувшимся альбумином объясняли первоначально тем, что структура геля из нагретого и ненагретого молока различна. По мнению многих авторов, альбумин обладает способностью образовывать из своих мицелл нитеобразные агрегаты, пронизывающие во всех направленияхгель свернувшегося сырого молока. При выделении сыворотки вместе с последней удаляются и эти нити, в результате чего вся масса геля остается как бы пронизанной бесчисленным количеством каналов, через которые легко вытекает сыворотка из глубины зерна. Способностью образовывать нитеподобные агрегаты обладает также желатин. Прибавление его к пастеризованному молоку перед заквашиванием сычужным ферментом придает калье свойства коагулята из сырого молока. Опытные варки сыров из пастеризованного до высокой температуры молока с добавлением желатина в количестве 200 г на 100 кг молока показали, что выделение сыворотки делается нормальным, зерна приобретают нормальную способность к склеиванию, и сыр получается эластичным.

Исследования Сведберга и Сьергена (Svedberg, Sjögren) [214] показали, что альбумин в молоке находится настолько в высокой степени дисперсности, что об образовании агрегатов не приходится говорить. Объяснений значения альбумина для вытекания сыворотки и свойств калье и сыра приходится искать в другом.

Разрешение этого вопроса, повидимому, находится во взаимодействии двух гидрофильных коллоидов друг на друга. Работами Бейеринка, Бютцли, Оствальда и их сотрудников установлено, что при смешивании двух гидрофильных коллоидов в известных соотношениях можно вызвать коагуляцию одного из них. Смешивание, например, желатина с агар-агаром, желатина с крахмалом или желатина с гуммиарабиком вызывает свертывание коллоида, прибавленного к желатину. Упомянутые авторы объясняют это явление тем, что при известных условиях и количественных взаимоотношениях коллоид, обладающий большей способностью к гидратации, настолько сильно обезвоживает второй коллоид, что последний коагулирует. Подобное же явление можно наблюдать и в молоке. Прибавление к молоку больших

количеств желатина вызывает коагуляцию кальций-казеиногена. Полная коагуляция казеиногена наступает, если к нагретому до 40° молоку прибавить 7—8% желатина. Эти данные из области коллоидной химии дали Самуэльсону (Samuelsson) [215] основание к объяснению такой же роли альбумина при сыроварении.

Белки молока имеют различную способность к гидратации. Наибольшей способностью связывать воду обладает альбумин, наименьшей — казеиногенат кальция, тогда как глобулин занимает среднее место. В присутствии сильно гидрофильного альбумина казеиноген не может столько связывать воды, сколько бы он связал в отсутствии альбумина. То же касается глобулина, только в меньшей степени. По исследованиям Сведберга, два взаимно дегидратирующих коллоида образуют комплексные мицеллы обоих веществ. В обычных условиях между обоими веществами и их способностью связывать воду существует своего рода равновесие. Изменение этих условий приводит к изменению равновесия. Нагревание приводит к дегидратации обоих белков, но степень дегидратации различна у альбумина и казеиногена. Первый так быстро дегидратируется с повышением температуры, что уже при нагревании немногим выше 60° коагулирует. Казеиноген не свертывается даже при кипячении. Альбумин при низких температурах больше связывает воды, а при высоких больше ее отдает, чем казеиноген. В молоке, нагретом до температуры ниже точки свертывания альбумина и потом охлажденном, соотношения в гидратации альбумина и казеиногена восстанавливаются до прежнего равновесия. Иначе обстоит дело, если молоко было нагрето до температуры свертывания альбумина или выше. После охлаждения такого молока равновесие не восстанавливается, и казеиноген, не встречая теперь своего сильно гидратирующего антагониста, сам сильнее связывает воду. Казеиноген такого молока содержит больше коллоидально связанной воды, что приводит к образованию менее пористого и труднее отдающего воду геля.

Образующийся при свертывании молока сычужным ферментом казеин обладает еще меньшей способностью к гидратации, чем казеиноген, и сильнее теряет ее при нагревании. Этим объясняется, что казеин, полученное сквашиванием молока при более высокой температуре, отдает сначала воду быстрее, чем полученное при низкой температуре. Дегидратация казеина зависит от температуры не только до образования геля, но и после. Сычужный фермент действует на казеиноген и при низких температурах (ниже 15°), хотя молоко в этом случае не свертывается. При низких температурах казеин не дегидратирует и отдает воду, начиная с 20°. С этого момента начинается свертывание молока. С повышением температуры скорость дегидратации казеина повышается, и одновременно сокращается время свертывания сычужным ферментом. Ускорение времени свертывания молока с повышением температуры зависит от ускорения дей-

ствия химозина и от ускорения дегидратации казеина. Повышение температуры свертывания молока выше оптимальной для сычужного фермента удлиняет время свертывания, но не уменьшает дегидратации. Последняя даже усиливается, о чем можно судить по скорости вытекания сыворотки. Более высокая температура вызывает также более высокую степень дисперсности казеина, о чем также можно судить по скорости вытекания сыворотки и по плотности коагулята. Гидрофильный коллоид тем скорее отдает воду, чем выше степень его дисперсности.

От температуры сквашивания молока сычужным ферментом зависит консистенция сыра и распределение в нем воды. Сыр, сваренный при низкой температуре, имеет сначала эластичную, немного тягучую консистенцию, тогда как сваренный при более высокой температуре имеет тесто-пластичное, немного ломкое, похожее на тесто-созревшего сыра. Если из нормально приготовленного сыра вынуть шпатель пробу через несколько часов после приготовления, то на пробе ясно заметны капельки воды. Такая же проба, взятая через несколько дней, является совершенно сухой. Следовательно, в свежем сыре вода находится частично свободной и частично коллоидально связанной. Через несколько дней, с охлаждением казеина и изменением его коллоидального состояния, свободная вода всасывается и связывается коллоидами сыра. Проба, взятая из сыра, сваренного при низкой температуре, отделяет свободную воду, тогда как проба из сыра, сваренного при более высокой температуре, выглядит совершенно сухой, хотя была взята в одно и то же время.

Это различное отношение коллоидов к задерживанию воды в зависимости от температуры свертывания молока и последующего нагревания имеет большое практическое значение для сыроварения, так как позволяет до некоторой степени регулировать водный режим в сыре.

От последнего зависит скорость созревания сыра, так как белки тем доступнее воздействию ферментов, чем больше они набухают. Для достижения хорошей консистенции и содержания воды температура свертывания молока должна быть тем выше, чем меньше в молоке жира. Как правило, чем выше температура свертывания, тем выше необходимо подогревать калые для достижения одинакового содержания воды. В пастеризованном молоке, в котором альбумин коагулировал, казеиноген набухает сильнее, чем в сыром молоке. Такое молоко должно тоже заквашиваться при более высокой температуре даже в том случае, если к молоку прибавлен  $\text{CaCl}_2$ . В присутствии желатина — сильно гидратованного коллоида — наоборот, температура сквашивания должна быть ниже, так как в этом случае казеиноген сильнее набухает при низкой температуре.

На структуру геля и водный режим в нем не менее важное влияние оказывает также степень дисперсности казеиногена в исходном молоке. Повидимому, казеиноген молока коров низ-



менных пород находится в более высокой степени дисперсности, чем горных пород. Этим объясняется более быстрая свертываемость молока коров горных пород химозинном.

Корма также в сильной степени влияют на дисперсность казеиногена. При недостатке в рационе солей кальция последний в казеиногеновых солях частично заменяется натрием. В этом случае степень дисперсности казеиногена увеличивается. Одновременно повышается pH; такое молоко с трудом сваживается сычужным ферментом.

Прибавка к такому молоку хлористого кальция или желатина устраняет этот недостаток. Действие обоих — чисто коллоидального характера. Оба дегидратируют казеиноген и понижают его дисперсность.

Коллоидальный характер этого процесса дает первую основу к теоретической ориентировке в вопросе водного режима в сырной массе и в факторах, влияющих на него. Конечно, дальнейшая работа в этом направлении необходима для овладения техникой сыроварения на научной основе.

## 7. ДИФФУЗИЯ СОЛИ И ОСМОС ВОДЫ В СЫРЕ

Посолка сыров обыкновенно производится после их формирования. Только в редких случаях сыр солится в тесте (чеддер). Сыры после изъятия из форм погружаются в раствор поваренной соли определенной концентрации или же периодически натираются солью с поверхности. В обоих случаях соль должна проникнуть снаружи внутрь сыра. В данном случае имеет место диффузия соли через гель, каковой представляет собой масса (тесто) сыра. Одновременно с диффузией соли должен происходить и обратный процесс, т. е. осмос воды из сыра наружу. Скорость диффузии и осмоса зависит от многих факторов: температуры, содержания воды в сыре, концентрации рассола, величины сыра и т. п. Исследования скорости диффузии соли в сыре бакштейн, проведенные ВМХИ [216], показали, что соль диффундирует крайне медленно. Только на 10-й день в середине сыра обнаруживаются первые признаки соли, а выравнивание ее концентрации наступает приблизительно через 2 месяца.

Данные исследования ВМХИ приведены в табл. 166.

Изменение содержания соли по слоям в каждом слое объясняется движением самой воды, что особенно заметно, если содержание соли в каждом слое перечислить на то количество воды, которое содержится в этих слоях (табл. 167).

Мропек (Mrózek) [217], исследуя диффузию соли и осмос воды в лимбургском сыре, нашел значительно более быстрое выравнивание концентрации соли в сыре. Он держал сыры после их приготовления 24 часа в 15%-ном рассоле и тоже исследовал послойно на содержание соли через определенное число дней. Результаты его исследований приведены в табл. 168.

Таблица 166

| Возраст сыра<br>(дни) | % соли в сырной массе в слое |      |       |       |      |
|-----------------------|------------------------------|------|-------|-------|------|
|                       | I                            | II   | III   | IV    | V    |
| 3 . . . . .           | 4,31                         | 0,95 | Следы | —     | —    |
| 5 . . . . .           | 4,79                         | 3,31 | 0,46  | Следы | —    |
| 10 . . . . .          | 4,08                         | 3,27 | 1,19  | 0,39  | 0,19 |
| 21 . . . . .          | 3,73                         | 3,55 | 2,60  | 2,07  | 1,97 |
| 35 . . . . .          | 2,86                         | 3,18 | 3,25  | 2,74  | 2,40 |
| 50 . . . . .          | 2,93                         | 3,21 | 3,23  | 3,25  | 3,15 |
| 85 . . . . .          | 2,79                         | 3,83 | 4,36  | 4,12  | 4,15 |
| 150 . . . . .         | 3,24                         | 4,11 | 4,30  | 4,41  | 4,40 |

Таблица 167

| Возраст сыра<br>(дни) | Процентное содержание соли в воде в слое |       |       |       |       |
|-----------------------|------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|
|                       | I                                        | II    | III   | IV    | V     |
| 3 . . . . .           | 10,7                                     | 1,99  | —     | —     | —     |
| 5 . . . . .           | 12,2                                     | 7,60  | 0,92  | —     | —     |
| 10 . . . . .          | 9,92                                     | 7,46  | 2,62  | 0,80  | 0,39  |
| 21 . . . . .          | 9,29                                     | 8,22  | 5,90  | 4,50  | 4,30  |
| 35 . . . . .          | 7,33                                     | 7,10  | 7,10  | 6,00  | 5,26  |
| 50 . . . . .          | 8,00                                     | 7,32  | 7,17  | 7,10  | 7,02  |
| 85 . . . . .          | 9,30                                     | 9,30  | 9,40  | 9,30  | 9,30  |
| 150 . . . . .         | 10,88                                    | 10,77 | 10,69 | 10,76 | 10,80 |

Таблица 168

| С л о й                   | Содержание соли в воде (в %) через число дней |      |      |      |      |      |      |      |      |
|---------------------------|-----------------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
|                           | 0                                             | 1    | 2    | 4    | 6    | 8    | 10   | 15   | 19   |
| П о л у ж и р н ы й с ы р |                                               |      |      |      |      |      |      |      |      |
| Наружный . . .            | 8,89                                          | 6,40 | 4,28 | 3,68 | 4,21 | 4,14 | 4,53 | 4,79 | —    |
| Верхний II . . .          | 2,54                                          | 4,16 | 3,38 | 3,67 | 3,74 | 4,10 | 4,42 | 4,37 | —    |
| Нижний II . . .           | 1,04                                          | 2,29 | 2,51 | 3,02 | 3,56 | 4,13 | 4,63 | 4,61 | —    |
| Внутренний . . .          | 0,54                                          | 1,14 | 2,10 | 2,89 | 3,53 | 4,11 | 4,56 | 4,64 | —    |
| Ж и р н ы й с ы р         |                                               |      |      |      |      |      |      |      |      |
| Наружный . . .            | 8,82                                          | 5,74 | 5,30 | 5,41 | 5,71 | —    | 5,44 | 6,71 | 6,80 |
| Верхний II . . .          | 3,06                                          | 4,03 | 4,35 | 5,02 | 5,38 | —    | 5,44 | 6,29 | 6,82 |
| Нижний II . . .           | 0,99                                          | 2,50 | 3,62 | 4,40 | 5,18 | —    | 5,07 | 6,04 | 6,42 |
| Внутренний . . .          | 0,44                                          | 1,60 | 2,69 | 4,33 | 5,11 | —    | 5,06 | 5,94 | 6,29 |

Наглядное представление о движении соли по дням и по слоям дает рис. 41.

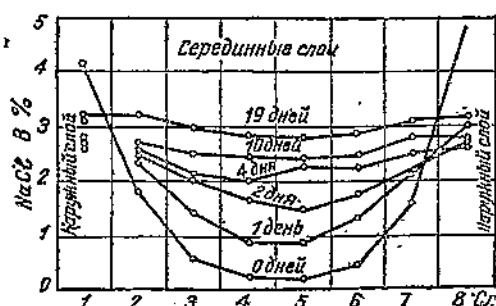


Рис. 41. Диаграмма диффузии соли

Как показывает диаграмма, заметное выравнивание содержания соли начинается уже с 4-го дня, и на 10-й день концентрация ее во всех слоях уже одинакова. По данным американских исследователей в сыре чеддер концентрация соли выравнивается только через 5—13 недель, а в парфинированных сырах — через 3 недели.

Мроцек исследовал также движение воды при посолке сыра и нашел, что подкорковый слой содержит больше всего воды. Вначале это можно объяснить осмосом воды при выравнивании концентрации соли. Но разница в содержании воды после прекращения диффузии может быть объяснена только различной способностью к набуханию коллоидов сыра. В лимбургском сыре созревание начинается снаружи, и при созревании коллоиды изменяются так, что они больше способны к набуханию. Результаты исследования Мроцека приведены в табл. 169:

Таблица 169

| С л о и                | Содержание воды на 100 частей сухого остатка в % через число дней |        |        |        |        |        |       |       |
|------------------------|-------------------------------------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|-------|
|                        | 0                                                                 | 1      | 2      | 4      | 6      | 10     | 15    | 19    |
| Наружный I . . . . .   | 116,75                                                            | 122,59 | 112,47 | 101,89 | 102,52 | 105,64 | 90,18 | 82,36 |
| Верхний II . . . . .   | 126,91                                                            | 130,32 | 118,72 | 107,19 | 106,87 | 105,76 | 96,12 | 90,96 |
| Нижний II . . . . .    | 125,46                                                            | 120,24 | 113,52 | 103,71 | 104,61 | 99,75  | 92,41 | 86,97 |
| Внутренний III . . . . | 121,71                                                            | 117,96 | 109,77 | 100,55 | 101,44 | 95,86  | 91,47 | 84,26 |

## 8. ФАКТОРЫ СОЗРЕВАНИЯ СЫРОВ

Созревший сыр имеет определенную консистенцию, структуру, вкус, запах и цвет, характерные для каждого вида сыра. Эти свойства сыр приобретает после более или менее длительного выдерживания его при определенных условиях и соответственном уходе. За это время в сыре происходит ряд изменений почти всех его составных частей. Все эти изменения имеют биохимический характер и вызываются почти исключительно ферментами. Само собой понятно, что вещества, образующиеся под влиянием ферментов, могут вступать в химические реакции как

между собой, так и с теми составными частями сыра, которые непосредственно биохимическому (ферментативному) разложению не подвергаются. В связи с химическими изменениями составных частей сырной массы изменяются также ее коллоидальное состояние и структура.

Все процессы, протекающие в сыре при его созревании, далеко не изучены. Имеются некоторые данные о разложении белков, которые подвергаются наиболее глубокому распаду, но до сих пор не изучены те вещества, которые при этом распаде получаются и придают каждому сыру свойственные ему вкус, запах и др. Образование этих веществ связано со „степенью“ созревания сыров. Несозревший, молодой сыр содержит этих веществ немного, и физические его свойства отличаются от зрелого сыра. Совершенно молодой сыр мало отличается от обыкновенного творога по вкусу и внешнему виду. Не имея возможности судить о степени созревания сыров по характерным для этого веществам, обыкновенно судят только по степени разложения белков, как наиболее доступному аналитическому признаку. В большинстве же случаев ограничиваются только органолептической оценкой. По новым данным Аллена (Allen) [218] количество растворенного в воде азота сыра недостаточно для характеристики созревания сыра. Для этой цели он предлагает определение азота, растворимого в спирте, и титрование спиртовой вытяжки в присутствии формалина.

Шилович [266] предлагает для определения степени созревания сыров применять физико-химический метод, а именно, изменение буферной емкости водной вытяжки сырной массы, которая увеличивается по мере созревания сыра. Это увеличение буферной емкости вытяжки связано с нарастанием количества воднорастворимых веществ в процессе созревания сыра. Но так как все прежние работы основаны на наличии в сыре различных форм азота (растворимого в 5% NaCl, в виде аммиачного и т. п.), то для характеристики степени созревания сыров пока приходится пользоваться этими данными.

Изменение белков молока начинается уже в сырном котле с момента внесения сычужной закваски; с этого же момента начинается, собственно говоря, созревание сыра. Обыкновенно же принято считать начало созревания сыров после их формирования.

Разложение всех составных частей сыра во время созревания происходит под влиянием ферментов, источником которых могут быть:

- 1) само молоко, если оно не подвергалось пастеризации до высокой температуры;
- 2) внесенный при сквашивании молока сычужный фермент,
- 3) микроорганизмы.

Выше было указано, что молоко, как биологическая жидкость, содержит ряд ферментов, в том числе и протеолитиче-

ские. Первые опыты Бабкока и Русселя показали, что асептически полученное и прибавкой хлороформа предохраненное от разложения микроорганизмами молоко через некоторое время свертывается, и в нем увеличивается количество растворимого азота. Эти же авторы совместно с Вивияном исследовали этот названный ими галактазой фермент и нашли, что он дает продукты расщепления казеиногена, подобно пепсину, но что фермент больше подходит к трипсину, так как при кислой реакции он действует слабее, чем при слабощелочной.

Ван-Слайк, Гардинг и Харт (van Slyke, Harding, Hart) [59] исследовали продукты разложения казеиногена галактазой. По их данным, фермент отщепляет альбумозы и пептоны, но не дает такого количества амидов, какие образуются при созревании сыров. Аммиака фермент совсем не отщепляет. Для подтверждения своего предположения, что фермент галактаза принимает участие в созревании сыров, авторы сварили сыр, как обычно, но к одной порции молока перед заквашиванием прибавлен был хлороформ. Последний предохранял сыр от размножения микроорганизмов. Один из контрольных сыров был парафинирован, а опытный кроме того сохранялся под стеклянным колоколом в атмосфере хлороформа. Через определенные промежутки времени определялся растворимый в воде азот. Результаты опыта приведены в табл. 170:

Таблица 170

| С ы р                 | Воднорастворимого азота (в %) через дни |       |       |       |       |       |
|-----------------------|-----------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                       | 14                                      | 30    | 60    | 180   | 360   | 450   |
| Контрольный . . . . . | 11,50                                   | 18,50 | 25,10 | 33,70 | 37,30 | 38,66 |
| " парафини-           |                                         |       |       |       |       |       |
| " рованный . . . . .  | 12,50                                   | 19,30 | 25,40 | 37,80 | 40,90 | 44,14 |
| Опытный с хлороформом | 5,30                                    | 5,70  | 8,20  | 14,50 | 22,80 | 27,70 |

Сыр с хлороформом тоже дал увеличение растворимого азота, но в меньшем объеме, чем контрольные сыры. Кроме того он не имел характерных для созревшего сыра запаха и консистенции. Хотя этот опыт показывает, что фермент молока может разлагать белки, но роль его в созревании сыров сравнительно незначительна и покрывается действием сычужного фермента и деятельностью микроорганизмов. В настоящее время, когда для сыроварения почти всегда употребляется пастеризованное молоко, последнее лишается находящихся в нем ферментов. Из этого следует, что главная роль в созревании сыров принадлежит ферментам бактериального происхождения и вводимому при заквашивании молока сычужному ферменту.

Выше было сказано, что химозин принадлежит к протеолитическим ферментам, гидролитически действующим на казеиноген.

В техническом сычужном ферменте кроме химозина всегда находится некоторое количество пепсина. Оба эти фермента принимают участие в разложении белков сыра, и им приписывается основная роль в созревании сыров. Ван-Слайк, Бабкок, Орла-Иенсен (van Slyke, Babcock, Orla-Jensen) и Инихов наблюдали ускорение созревания сыров при прибавлении увеличенных количеств сычужного фермента. В опытах ван-Слайка количество растворимого азота в сыре, к которому было прибавлено 90 *мл* фермента, через 5 месяцев равнялось 47,3%, тогда как в сыре с 30 *мл* сычужного фермента за то же время содержалось только 37,5% воднорастворимого азота. Опыты Инихова с внесением сычужного порошка непосредственно в сырое тесто перед его формованием также показали ускорение созревания сыров. Уже через 5—6 дней сыр делался мягче и приобретал горький вкус вследствие образования пептонов. К концу второго месяца горечь исчезала, и сыр по органолептической оценке оказался более зрелым, чем контрольный. Роль сычужного фермента и сопутствующего ему пепсина, по всей вероятности, сводится к разложению белков только в первые дни созревания сыров и образованию растворимых веществ, более доступных микроорганизмам. Ферменты эти, так сказать, готовят почву для дальнейшей деятельности микробов. Это соображение подкрепляется тем, что в асептических условиях в сыре образуется растворимый азот, но не образуются вкусовые и ароматические вещества. Кроме того трудно предположить, чтобы в условиях сырной массы ферменты сохранялись в течение месяцев, тогда как известно, что химозин в растворенном состоянии довольно быстро разрушается, тем более при нагревании до температур, обычно применяемых при обработке казея. Значительная часть сычужного фермента при варке сыра остается в сыворотке. Только часть его переходит в коагулят. Количество адсорбированного казеиногеном фермента колеблется от 7 до 58% в зависимости от скорости свертывания молока.

Бартель, Зандберг и Хагlund (Barthel, Sandberg, Haglund) [219] недавно провели исследования сыров различного возраста на присутствие в них сычужного фермента. Их данные показывают, что во всех сырах удается открыть присутствие сычужного фермента за исключением эментальского. По мнению авторов, в этом сыре отсутствует сычужный фермент вследствие высокого нагрева казея при варке сыра. Интересно отметить, что в большинстве сыров авторам удалось обнаружить присутствие сычужного фермента не сразу после приготовления, а только через 2 недели. Авторы объясняют это тем, что в свежем сыре сычужный фермент находится в адсорбированном казеином состоянии и может быть извлечен после гидролиза молекулы казеина. Такое объяснение надо признать не вполне удовлетворительным. За 2 недели созревания сыров прибавленный к молоку сычужный фермент несомненно подвергается раз-

рушению, тем более, если казе предварительно нагревалось до 45—50°. Гораздо правдоподобнее, что найденный авторами сычужный фермент—бактериального происхождения. Это предположение подтверждается работами Н. Н. Зайковской [220] по микробиологии советского сыра. Ею были обнаружены микробы, свертывающие молоко при кислотности в 30°Т и ниже, т. е. несомненно вырабатывающие сычужный фермент. Микробы эти появляются в сыре после стадии молочнокислого брожения, и приблизительно в это же время Бартель со своими сотрудниками обнаруживал наличие сычужного фермента в сырах. Бактериальное происхождение сычужного фермента подтверждается еще тем, что сами авторы обнаружили увеличение фермента с возрастом сыра.

Все эти факты говорят в пользу того, что ферментам, вносимым в молоко, принадлежит подготовительная роль в разложении белков до растворимых, легче доступных микроорганизмам веществ. Такое же значение надо приписать и другим ферментам—эрепсину и трипсину,—вносимым в молоко перед его сквашиванием для ускорения созревания сыров.

Наиболее важная роль в созревании сыров принадлежит микроорганизмам и вырабатываемым ими ферментам. Против такого взгляда высказываются некоторые исследователи на том основании, что в сыре находится громадное число бактерий только в первые дни его созревания и что большинство из них принадлежит к группе молочнокислых микробов, не способных к разложению белков в значительном объеме. Но такой взгляд недостаточно обоснован. Работами Бартеля и др. установлено, что при известных условиях молочнокислые микробы могут разлагать белки. Иначе и быть не может, так как микробы нуждаются в азотистом питании, и источником его могут служить только азотсодержащие вещества молока или сыра. Кроме того известно, что при вымирании микроорганизмов содержащиеся внутри клеток ферменты (эндоферменты) выделяются наружу и могут вызвать реакции, не имеющие места при жизни микробов. Так, например, дрожжи не разжижают желатина, но после их гибели и аутолиза клеток наступает растворение его. Хастингс, Эванс (Hastings, Evans) и Харт [221] установили, что при осторожном умерщвлении молочнокислых микробов также выделяются из их клеток эндоферменты, способные дальше разлагать молочный сахар до молочной кислоты. Молочнокислые бактерии хотя имеют громадный перевес в первые дни созревания сыров, но сохраняются в сыре в течение ряда месяцев в сравнительно небольшом количестве. Ссылка на незначительное микронаселение сыра после первых дней бурного размножения микробов не имеет основания, так как незначительное количество компенсируется длительностью их жизнедеятельности. Сыр, кроме молочнокислых микробов, содержит также ряд других, которые несомненно также принимают участие в разложении составных

частей сыра и тем самым в его созревании. Попытки получить вполне нормальный сыр в присутствии одних молочнокислых микробов не увенчались успехом. Такой сыр не имеет характерного вкуса, запаха и консистенции. Кроме того молочнокислые микробы не выделяют газов, которые необходимы для образования глазков в сыре. Сыр с одной молочнокислой микрофлорой получается „слепой“. Таким образом, ароматические, вкусовые вещества и газы вырабатываются микроорганизмами немолочнокислого типа. Присутствие в сыре микробов другого вида очень незначительное, и размножение их обыкновенно наступает после того, как количество молочнокислых начинает уменьшаться. Высокая кислотность сыра в начале созревания, повидимому, задерживает их размножение. Их численное увеличение обычно совпадает с образованием в сыре глазков и появлением признаков созревания сыра, т. е. вкуса и запаха. Несмотря на незначительное количество, для качества сыра они имеют немаловажное значение. Особенно это касается плесеней при созревании некоторых сортов сыров, вкусовые и ароматические свойства которых обуславливаются исключительно их жизнедеятельностью. Микроорганизмы разлагают составные части сыра не только выделением гидролизующих ферментов, но также при внутриклеточном обмене. Спирты, альдегиды, оксикислоты и т. п. образуются, по всей вероятности, при внутриклеточном обмене под влиянием ферментов группы десмолаз.

Весь процесс созревания сыров представляет, таким образом, цепь биохимических процессов, сменяющих друг друга в известной последовательности. Эти процессы протекают под влиянием ферментов, вносимых в молоко с сычужной закваской и вырабатываемых микроорганизмами. Роль первых заключается в подготовке сыра, как питательной среды для размножения и деятельности микроорганизмов. Протеолитические ферменты сычужной закваски разлагают белки до более простых, но все еще высокомолекулярных соединений, которые уже потом разлагаются дальше микроорганизмами.

Все факторы, ускоряющие действие ферментов и размножение микроорганизмов, одновременно способствуют скорости созревания сыров. Наоборот, замедление биологических и биохимических процессов задерживает созревание. К этим факторам надо отнести (помимо количества ферментов и микроорганизмов) доступ кислорода, кислотность, температуру и поваренную соль.

Кислород играет большую роль в размножении микроорганизмов, часть которых является аэробными. Сыры, в созревании которых принимают участие плесени, нуждаются в доступе кислорода, так как последние имеют ясно выраженный аэробный характер роста. Плесени начинают размножаться на поверхности сыра, и созревание сыров, в которых принимают участие плесени, продвигается снаружи внутрь. Большинство твердых сыров имеет анаэробную или факультативно-анаэробную ми-



крофлору. Внутри таких сыров очень скоро наступают анаэробные условия, так как содержащееся небольшое количество кислорода быстро используется микробами, и дальнейший процесс продолжается уже в анаэробной среде. Такие сыры созревают быстрее внутри, чем снаружи, где имеется свободный доступ кислорода воздуха. Этим отчасти объясняется, что парафинирование таких сыров, прекращающее доступ кислорода, ускоряет их созревание, как это видно из данных табл. 170. Парафинирование кроме того предохраняет сыр от потери воды высыханием, что также способствует биологическим и биохимическим процессам.

Ван-Дам [59] еще в 1909 г. установил, что разложение казеиногена сычужным ферментом зависит от pH. Его опыты с порошком казеиногена, взвешенным в воде и подвергнутому действию сычужного фермента в течение 48 час. при различном pH, показали, что чем выше кислотность, тем больше образуется растворимого в воде азота, как это видно из данных табл. 171, в которой количество растворимого азота выражено в мл п/10 кислоты.

Таблица 171

| № опыта | pH   | Растворимый азот в п/10 кислоте (мл) |                        |           |
|---------|------|--------------------------------------|------------------------|-----------|
|         |      | с сычужным ферментом                 | без сычужного фермента | разложено |
| 1 . . . | 5,98 | 12,2                                 | 1,7                    | 10,5      |
| 2 . . . | 5,48 | 20,2                                 | 2,4                    | 17,8      |
| 3 . . . | 5,11 | 27,6                                 | 3,2                    | 24,4      |
| 4 . . . | 4,87 | 28,9                                 | 2,6                    | 26,3      |

Опыты ван-Дама одновременно подтверждают выше изложенное мнение, что сычужный фермент оказывает свое действие в первые дни после его внесения.

Как известно, ферменты сильнее действуют на субстрат, если последний находится в виде коллоидального раствора (золя), но не геля. Поваренная соль способствует растворению белков, и она должна ускорять действие сычужного фермента. Данные ван-Дама подтверждают это предположение (табл. 172).

Таблица 172

| Раствор           | pH   | Растворимый азот в п/10 кислоте (мл) |                        |           |
|-------------------|------|--------------------------------------|------------------------|-----------|
|                   |      | с сычужным ферментом                 | без сычужного фермента | разложено |
| 5% NaCl . . . . . | 5,57 | 32,4                                 | 7,2                    | 25,2      |
| 5% NaCl . . . . . | 5,22 | 51,9                                 | 6,6                    | 45,3      |
| Вода . . . . .    | 5,34 | 15,8                                 | 4,2                    | 11,1      |
| Вода . . . . .    | 5,08 | 22,8                                 | 4,3                    | 18,5      |

Цифры этой таблицы одновременно показывают, что поваренная соль переводит часть казеиногена в раствор. Это видно при сравнении между собой цифр предпоследнего столбца.

Проведенные нами совместно с Н. Н. Зайковской [222] исследования влияния молочной кислоты и поваренной соли на молоко и деятельность сычужного фермента показали своеобразную роль каждого из этих факторов. По нашим данным, молочная кислота сама по себе так действует на молоко, что последнее с течением времени повышает свою кислотность. Это увеличение кислотности наблюдается и в стерилизованном молоке, где исключена возможность жизнедеятельности микроорганизмов. Повышение кислотности молока не увеличивает одновременно количества растворимого азота. Совместное действие сычужного фермента и молочной кислоты сказывается как на повышении кислотности, так и растворимого азота. Повышение кислотности и количества растворимого азота пропорционально количеству прибавленной кислоты и сычужного фермента.

Проведенные нами одновременно опыты с поваренной солью показали, что хлористый натрий, как один, так и совместно с молочной кислотой, тормозит действие сычужного фермента. Это торможение сказывается не на повышении кислотности от молочной кислоты, а на количестве растворимого азота. В этом отношении наши данные расходятся с результатами опытов ван-Дама. Возможно, это различие вызвано тем, что ван-Дам для своих опытов применял сухой порошок казеиногена, мы же применяли молоко. Высушенный казеиноген вообще с трудом набухает, и действие поваренной соли в опытах ван-Дама сказалось не столько в стимулировании действия сычужного фермента, сколько именно в набухании казеиногена, который делался доступнее действию фермента. В наших же опытах, когда казеиноген находился в набухшем состоянии, поваренная соль могла оказать угнетающее влияние на разложение белков ферментом. Разложение казеина сычужным ферментом неглубокое, что также подтверждается нашими исследованиями.

Как видно из цифр табл. 173, за 2 недели увеличилось количество растворимого азота, но азот аминокислот изменился очень немного, а аммиак остался в том же количестве.

Посолка сыров задерживает их созревание, как это доказывают данные опыта, проведенного ВМХИ [223]. Ее задерживающее влияние приписывается угнетающему действию соли на развитие микрофлоры. Наши опыты кроме того показали, что соль также может тормозить действие ферментов.

Очень важным фактором, влияющим на скорость разложения белков при созревании сыров, оказывается температура, которая, как известно, влияет на скорость действия ферментов и на интенсивность размножения микроорганизмов. Отсюда ее прямое и косвенное значение.

Таблица 173

| 100 мл молока плюс                                                            | Кислотность |        | Растворимого азота (%) |        | % аминного азота |        | % аммиачного азота |        |
|-------------------------------------------------------------------------------|-------------|--------|------------------------|--------|------------------|--------|--------------------|--------|
|                                                                               | 1/III       | 14/III | 1/III                  | 14/III | 1/III            | 14/III | 1/III              | 14/III |
| 2 мл сычужного фермента . . . . .                                             | 24,0        | 24,0   | 0,065                  | 0,113  | 0,036            | 0,064  | 0,004              | 0,005  |
| 2 мл молочной кислоты . . . . .                                               | 194,0       | 205,0  | 0,066                  | 0,130  | 0,032            | 0,057  | 0,004              | 0,005  |
| 2 мл сычужного фермента, 2 мл молочной кислоты, 3 г поваренной соли . . . . . | 201,0       | 214,0  | 0,048                  | 0,096  | 0,030            | 0,039  | 0,004              | 0,006  |
| Контроль . . . . .                                                            | 24,0        | 24,0   | 0,053                  | 0,055  | 0,037            | 0,036  | 0,004              | 0,004  |

Влияние температуры на скорость созревания сыров изучалось Бабкоком и Русселем. По их данным, количество воднорастворимого азота тем больше, чем выше температура созревания сыра. Результаты их наблюдений над образованием растворимого в воде азота в сырах чеддер, сваренных из одного и того же молока, но созревавших при различных температурах, приведены в табл. 174:

Таблица 174

| Возраст сыра<br>(дни) | Воднорастворимый азот в % при |       |       | Возраст сыра<br>(дни) | Воднорастворимый азот в % при |       |       |
|-----------------------|-------------------------------|-------|-------|-----------------------|-------------------------------|-------|-------|
|                       | 12,8°                         | 18,3° | 22,8° |                       | 12,8°                         | 18,3° | 22,8° |
| 3 . . . . .           | 6,12                          | 6,33  | 5,76  | 27 . . . . .          | 13,75                         | 16,80 | 20,00 |
| 5 . . . . .           | 7,33                          | 7,54  | 6,48  | 35 . . . . .          | 14,50                         | 19,00 | 25,00 |
| 8 . . . . .           | 7,58                          | 7,55  | 10,80 | 42 . . . . .          | 16,25                         | 21,20 | 27,10 |
| 11 . . . . .          | 9,77                          | 12,42 | 15,20 | 47 . . . . .          | 16,90                         | 21,90 | 28,30 |
| 17 . . . . .          | 10,60                         | 12,70 | 17,00 | 112 . . . . .         | 27,75                         | 36,00 | 38,20 |
| 22 . . . . .          | 12,35                         | 15,81 | 19,70 |                       |                               |       |       |

### 9. ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВНЫХ ЧАСТЕЙ СЫРОВ ПРИ ИХ СОЗРЕВАНИИ

Первоначальный состав сырной массы зависит от состава молока, способа выделения казеиногена и обработки полученного геля. Качество молока может косвенно сказаться на качестве сыра и тем, что в молоке различного состава неодинаково размножаются микроорганизмы. Так, например, недавно установлено, что в молоке коров, получающих пастбищный корм с преобладанием злаковых, очень плохо размножаются микроорганизмы молочнокислого брожения. Их размножение ухудшается, если пастбище находится на кислой почве. Описаны случаи когда молоко коров, получавших корм с кислых пастбищ, содержало много микроорганизмов, вредных для сыроварения, как-то: *bac. coli aerogenes*, бактерий маслянокислого брожения и др.

Состав молока и его качество сказываются прежде всего на содержании жира в сыре. От состава же молока зависят свойства калье, содержание в последнем солей кальция и рН. Как было сказано выше, влияние последних двух факторов может быть до известных пределов соответственно регулировано. Способ обработки калье сказывается на содержании в сырной массе сыворожки со всеми растворимыми в ней составными частями молока. В зависимости от способа выделения казеиногена получается различная сырная масса. При свертывании молока молочной кислотой (молочнокислыми культурами) получается неизмененный казеиноген, только в значительной степени лишенный солей кальция. При свертывании же сычужным ферментом сырная масса состоит из казеина и содержит много солей кальция как связанных с казеином, так и механически захваченных. Ввиду лабильности состава молока, его физико-химических свойств и способов обработки калье состав сырной массы в момент выхода сыра из формы не является постоянным даже для одного и того же сорта сыра. Здесь так же, как и относительно молока, можно говорить о средних цифрах состава сыра или о границах содержания в сыре тех или других составных частей.

Вопрос стандартизации состава различных сортов сыра в зрелом виде касается технологии молока. Поэтому на вопросе состава сыров подробно останавливаться не будем, а разберем только биохимические изменения в составных частях сыра. Эти изменения наиболее интенсивны и глубоки в сычужных сырах, так как они подвергаются более или менее длительному созреванию, тогда как кисломолочные сыры за редкими исключениями употребляются вскоре после их приготовления.

На изменение составных частей сыра очень большое влияние оказывает содержание в тесте сыворожки. Чем больше сыворожки, тем больше молочного сахара и влаги — двух факторов, способствующих энергичному размножению микроорганизмов. При наличии больших количеств лактозы и при подходящих условиях в сыре в первые же часы после его приготовления образуется большое количество молочной кислоты, благодаря чему кислотность сыра уже через сутки после его приготовления поднимается до нескольких сот градусов Тернера. Дальнейшее повышение кислотности идет очень медленно, а под конец созревания даже понижается. Для характеристики нарастания кислотности приводятся данные исследований сыра бакштейн, проведенных ВМХИ [216] (табл. 175).

Молочный сахар исчезает из сыра очень быстро. Уже на 7—10-й день в сыре не обнаруживается лактозы. Почти весь молочный сахар превращается в молочную кислоту, которая вступает во взаимодействие с солями сыра и с казеином. Молочная кислота в первую очередь отщепляет от казеина кальций, образуя его молочнокислую соль. Кроме того молочная

| Возраст сыра (час) | Кислотность °Т | Возраст сыра (час.) | Кислотность °Т | Возраст сыра (час.) | Кислотность °Т |
|--------------------|----------------|---------------------|----------------|---------------------|----------------|
| —                  | 45             | 25                  | 224            | 49                  | 244            |
| 6                  | 112            | 31                  | 229            | 73                  | 246            |
| 12                 | 187            | 37                  | 235            | 96                  | 249            |
| 19                 | 221            | 44                  | 240            |                     |                |

кислота образует с  $\text{—NH}_2$  группами казеина лактаты казеина. Образование последних имеет большое значение для консистенции сыра и слипания отдельных зерен калье при формировании. Казеин вследствие своей малой набухаемости трудно слипается в сплошную массу. Лактаты же казеина сильно набухают и даже легко растворяются в растворах солей. Благодаря этому зерна калье легко слипаются, образуя сплошное и равномерное тесто. Молочная кислота, способствуя одновременно дегидратации белков (казеина), может настолько сильно уплотнить зерна калье, что они не успевают слиться в сплошную массу, и тогда тесто получается крошливое. Поэтому излишек кислоты так же нежелателен, как и ее недостаток. Молочная кислота, уплотняя сгусток, одновременно способствует отделению сыворотки (ускорение синерезиса). При свертывании казеиногена большая часть микроорганизмов захватывается сгустком, и нарастание кислотности идет значительно быстрее в самом сгустке, чем в вытекающей сыворотке.

Молочная кислота действует также на соли, находящиеся в сырной массе. Уже через 24 часа весь фосфор неорганических соединений и 80% кальция переходят в воднорастворимое состояние. Титруемая кислотность сыра растет очень быстро и в первые же дни достигает нескольких сот градусов, но активная кислотность сыра не отвечает титруемой. В сырной массе рН значительно ниже, чем это следовало бы по содержанию молочной кислоты. Низкая величина рН в сыре, несмотря на высокую титруемую кислотность, объясняется большой буферной емкостью сырной массы. Высокое содержание белков в сыре с их амфотерной реакцией обеспечивает поддержание рН на определенном уровне. Это имеет громадное значение для микробиологических процессов, так как при высокой активной кислотности прекратилось бы размножение микроорганизмов. Молочная кислота, образуясь в сыре, не остается в нем до конца созревания, а подвергается дальнейшему разложению. Часть ее образивается дальше до пропионовой, масляной, уксусной и других кислот. Часть же несомненно вступает в реакцию с основными продуктами разложения белков. Этим объясняется понижение кислотности сыра к концу его созревания.

Одновременно изменяется характер кислот, находящихся в сыре. С течением времени увеличивается количество летучих

жирных кислот, которые частично сами по себе, частично после образования эфиров и других соединений придают сыру свойственный ему запах. Ошибочно было бы думать, что летучие кислоты образуются только из молочного сахара или молочной кислоты. Распад белков и дезаминирование образующихся при этом распаде аминокислот также могут служить источником образования жирных кислот. Общее представление о динамике кислот в сыре можно получить из работ Сузуки [224] и его сотрудников, которые изучали состав жирных кислот в сыре чеддер различного возраста (табл. 176).

В табл. 176 количество кислот выражено *мл н/10 щелочи*, идущей на нейтрализацию кислоты, выделенной из 100 г сырной массы. Изменение кислот в других сырах и даже в сыре одного и того же сорта, но приготовленном в различных условиях, может количественно и качественно отличаться от данных, приведенных в таблице. Поэтому придавать значение абсолютным цифрам этой таблицы не приходится.

Таблица 176

| Кислоты                                   | Возраст сыра в днях |       |        |        |       |
|-------------------------------------------|---------------------|-------|--------|--------|-------|
|                                           | 3                   | 42    | 90     | 165    | 315   |
| Молочная . . . . .                        | 84,09               | 90,28 | 124,00 | 103,70 | 74,10 |
| Муравьиная . . . . .                      | 0,00                | 0,00  | 0,00   | 1,80   | 0,00  |
| Уксусная . . . . .                        | 11,59               | 29,44 | 24,25  | 25,86  | 12,64 |
| Пропионовая . . . . .                     | 0,41                | 2,15  | 3,42   | 1,07   | 2,63  |
| Масляная . . . . .                        | 0,73                | 2,17  | 3,50   | 4,82   | 5,45  |
| Капроновая . . . . .                      | 0,00                | 0,86  | 0,96   | 1,25   | 2,23  |
| Янтарная . . . . .                        | 0,00                | 0,00  | 0,00   | 20,60  | следы |
| Общее количество летучих кислот . . . . . | 12,73               | 34,17 | 32,15  | 34,82  | 22,96 |

В большинстве сыров, за исключением тех, при созревании которых принимают участие плесени, жир почти не изменяется. Жир в сыре находится в виде жировых шариков. Окружающая их адсорбционная зона и отсутствие в сырной массе кислорода создают неблагоприятные условия для разложения жира. В корке непарафинированных сыров, где имеется доступ кислорода, жир может разлагаться и без участия плесеней. При разложении жира образуется ряд различных веществ, о которых говорилось в главе о биохимическом разложении жира и его составных частей.

Интересно отметить, что в сыре не найдено одного из продуктов разложения жира, а именно — глицерина. Возможно, что глицерин в отсутствии сахара используется микробами, как питательное вещество. Данные некоторых авторов о синтезе в сыре жира надо признать недостаточно обоснованными. Дело в том, что при обычном способе определения жира экстракцией сырной массы эфиром из нее экстрагируются кроме жира также

другие растворимые в эфире вещества (жирные кислоты), которые увеличивают количество эфирной вытяжки. Этим также объясняется изменение физико-химических констант жира в течение созревания сыра. Самый жир фактически может не изменяться, а экстрагирование вместе с жиром не принадлежащих ему жирных кислот может в сильной степени изменить физико-химические константы жира.

✓ Наиболее глубокому разложению при созревании сыров подвергается казеин, и в его изменении, собственно говоря, заключается сущность созревания сыров. Распад белков может идти в различных направлениях в зависимости от сорта сыра и биологических в нем процессов.

Процесс биохимического разложения белков может идти в следующих направлениях:

✓ 1) гидролитический распад сложной молекулы белка до более простых, но все же сравнительно высокомолекулярных веществ — альбумоз и пептонов;

2) гидролитическое разложение последних до аминокислот;

3) десмолитическое разложение аминокислот с дезаминированием последних, т. е. с образованием производных жирных кислот и аммиака. В этом случае может иметь место также образование аминов (путем отщепления  $\text{CO}_2$ ), что наблюдается в присутствии гнилостных бактерий.

В сыре наблюдаются все три направления разложения казеина, но в различной степени интенсивности. Образование первых растворимых продуктов разложения белков — пептонов и альбумоз — наблюдается во всех сырах. Этот процесс является наиболее интенсивным.

Гриммер и Ланге (Grimmer, Lange) [267] нашли в твердых сырах (тильзитском), кроме альбумоз и пептонов еще казеоглютин, продукт разложения казеина, но с молекулярным весом выше пептонов и альбумоз. Казеоглютин отличается своей растворимостью в 50—60%-ном спирту. Количество казеоглютина достигает 12% от общей массы сыра. В зависимости от сорта сыра и продолжительности его созревания образование первых промежуточных продуктов может в значительной степени превалировать над более глубоким распадом белков, т. е. над образованием аминокислот и их производных. Этому первоначальному разложению подвергается значительная часть казеина, и на основании этого Бондзинский говорит об «обширности» распада белков. В противовес обширному распаду им же введено понятие «глубины» распада, подразумевая под этим термином образование аминокислот и продуктов их разложения. Чем дольше созревают сыры, тем более глубокому разложению подвергаются составные части белков, т. е. тем глубже их распад. В твердых сырах, созревающих, как правило, дольше, находится меньше первичных продуктов разложения и больше вторичных, т. е. глубина распада больше по сравнению с мягкими сырами. В последних, на-

оборот, преобладает обширность распада. В табл. 177 приведены данные об обширности и глубине распада белков в некоторых сырах.

Таблица 177

| Сорт сыра                 | Растворимого азота в % от общего количества |                                         |                                      |
|---------------------------|---------------------------------------------|-----------------------------------------|--------------------------------------|
|                           | всего                                       | первичные продукты распада (обширность) | вторичные продукты распада (глубина) |
| Эмментальский I . . . . . | 31,93                                       | 11,30                                   | 20,63                                |
| II . . . . .              | 32,31                                       | 14,60                                   | 17,71                                |
| Рокфор . . . . .          | 48,37                                       | 26,50                                   | 21,87                                |
| Камамбер . . . . .        | 58,61                                       | 58,31                                   | 20,30                                |
| Лимбургский . . . . .     | 75,87                                       | 69,58                                   | 6,29                                 |
| Ромадур . . . . .         | 81,16                                       | 77,71                                   | 3,45                                 |

Дюкло для характеристики степени созревания сыров применяет отношение растворимого азота к общему его количеству выраженное в процентах. Это отношение не является постоянным и увеличивается по мере созревания сыра. Иенсен предлагает судить о направлении и степени созревания сыров и распада белков на основании отношений растворимого азота, азота аминокислот и азота аммиака к общему количеству азота. Эти отношения для различных сыров по его данным приведены в табл. 178:

Таблица 178

| Сорт сыра                     | Азота в % от общего количества |             |         |
|-------------------------------|--------------------------------|-------------|---------|
|                               | растворимого                   | аминокислот | аммиака |
| Эмментальский . . . . .       | 33,15                          | 17,35       | 2,37    |
| Эдамский (4 месяца) . . . . . | 26,90                          | 3,00        | 0,60    |
| Швейцарский . . . . .         | 41,51                          | 7,90        | 6,40    |
| Рокфор . . . . .              | 52,50                          | 23,64       | 4,99    |
| Бри . . . . .                 | 47,10                          | 7,58        | 5,14    |
| Камамбер . . . . .            | 95,52                          | 8,71        | 8,17    |
| Лимбургский . . . . .         | 99,82                          | 4,33        | 11,97   |

Другие авторы пытались судить о степени разложения белков, а тем самым и созревания сыров, по количеству различных продуктов разложения казеина. Деление этих продуктов по признакам было совершенно произвольное и разнообразное, так что данные различных авторов несравнимы. До сих пор нет единого метода для изучения степени созревания сыров и разложения белков при этом созревании. Суждение по количеству азота, растворимого в 5%-ном растворе поваренной соли и в воде, также является условным, так как мы не знаем, какие продукты распада белков растворяются в этих растворителях. Но до выработ-



ки единого метода приходится пользоваться этими условными способами и по количеству растворимых в воде и 5%-ном растворе NaCl азотсодержащих веществ, аминокислот и аммиака судить о глубине распада белков.

Разложение белков при созревании твердых сыров идет в двух довольно рельефно выраженных фазах. В первой идет интенсивное нарастание кислотности, в связи с чем увеличивается количество азота, растворимого в 5%-ном растворе поваренной соли. Образующиеся лактаты казеина растворяются в солевом растворе, и уже через несколько часов почти все белки переходят в лактаты вследствие быстрого нарастания кислотности. В этой фазе нарастание воднорастворимого азота, свидетельствующее о более глубоком разложении белков, идет крайне медленно. Дальнейшее нарастание кислотности, вызывая образование полилактатов, труднорастворимых в солевом растворе, снижает процент растворимых в солевом растворе белков, но количество воднорастворимого азота увеличивается пока очень незначительно. Количество последнего быстро растет только после 10—12 дней с момента приготовления сыра. С этого момента начинается более интенсивный гидролитический распад белков. По всей вероятности он совпадает с моментом начала вымирания большей части молочнокислых микробов и освобождения из их клеток протеолитических эндоферментов. Такую картину разложения белков можно нарисовать на основании данных анализа сыра чеддер, проведенного ван-Слайком и Боссуортом (Bosworth [225] (табл. 179):

Таблица 179

| Возраст сыра           | % от общего количества азота            |                                | Лактоза<br>(%) | n/10 NaOH<br>на 100 г<br>сыра (мл) |
|------------------------|-----------------------------------------|--------------------------------|----------------|------------------------------------|
|                        | раствори-<br>мого<br>в H <sub>2</sub> O | раствори-<br>мого<br>в 5% NaCl |                |                                    |
| Перед прессованием . . | 3,77                                    | 30,15                          | 1,52           | 88                                 |
| 2 часа . . . . .       | 4,25                                    | 46,46                          | 0,64           | 136                                |
| 4 1/2 часа . . . . .   | 4,19                                    | 48,02                          | 0,64           | 96                                 |
| 7 час. . . . .         | 4,79                                    | 40,00                          | 0,68           | 96                                 |
| 9 1/2 час. . . . .     | 6,48                                    | 96,06                          | 0,72           | 128                                |
| 12 " . . . . .         | 4,58                                    | 59,57                          | 0,80           | 144                                |
| 14 1/2 " . . . . .     | 6,37                                    | 65,62                          | 0,80           | 128                                |
| 17 1/2 " . . . . .     | 5,71                                    | 68,00                          | 0,76           | 140                                |
| 21 1/2 " . . . . .     | 6,09                                    | 85,22                          | 0,80           | —                                  |
| 2 дня . . . . .        | 4,75                                    | 68,87                          | 0,36           | 140                                |
| 4 " . . . . .          | 5,87                                    | 46,94                          | 0,32           | 132                                |
| 1 неделя . . . . .     | 8,26                                    | 43,80                          | 0,22           | 140                                |
| 2 недели . . . . .     | 10,16                                   | 37,48                          | Следы          | 132                                |
| 3 " . . . . .          | 14,59                                   | 49,46                          | 0              | 132                                |
| 1 месяц . . . . .      | 16,84                                   | 46,79                          | 0              | 152                                |
| 2 месяца . . . . .     | 23,21                                   | 47,79                          | 0              | 156                                |
| 3 " . . . . .          | 25,34                                   | 42,78                          | 0              | 164                                |
| 4 " . . . . .          | 24,31                                   | 43,09                          | 0              | 180                                |

В своих исследованиях авторы применяли для определения кислотности водный экстракт из 100 г сыра, что, конечно, сильно меняет картину изменения кислотности, так как в раствор переходит и растворимая часть белков, за счет чего кислотность увеличивается непропорционально нарастанию самой кислотности. Подобную же картину изменения белков дают анализы сыра бакштейн ВМХИ. Результаты исследований приведены в табл. 180 частично).

Таблица 180

| Возраст сыра (дни) | Азота в сырной массе (%) |                                 |            |              |                 |                    |             |
|--------------------|--------------------------|---------------------------------|------------|--------------|-----------------|--------------------|-------------|
|                    | общего                   | растворимого в H <sub>2</sub> O | аммиачного | парануклеина | свертыв. белков | альбум. и пептонов | аминокислот |
| 0 . . .            | 3,51                     | 0,14                            | 0,02       | 0,08         | 0,05            | 0,02               | 0,02        |
| 1 . . .            | 3,86                     | 0,30                            | 0,05       | 0,06         | 0,08            | 0,06               | 0,05        |
| 3 . . .            | 3,80                     | 0,40                            | 0,05       | 0,11         | 0,11            | 0,07               | 0,05        |
| 5 . . .            | 4,00                     | 0,41                            | 0,06       | 0,12         | 0,12            | 0,06               | 0,06        |
| 10 . . .           | 4,14                     | 0,47                            | 0,08       | 0,10         | 0,11            | 0,08               | 0,10        |
| 21 . . .           | 4,22                     | 0,58                            | 0,09       | 0,12         | 0,16            | 0,12               | 0,09        |
| 35 . . .           | 4,13                     | 0,60                            | 0,12       | 0,16         | 0,12            | 0,11               | 0,09        |
| 50 . . .           | 4,15                     | 0,78                            | 0,14       | 0,18         | 0,11            | 0,21               | 0,14        |
| 85 . . .           | 4,22                     | 1,07                            | 0,20       | 0,22         | 0,09            | 0,42               | 0,14        |
| 150 . . .          | 4,47                     | 1,43                            | 0,23       | 0,17         | 0,07            | 0,64               | 0,32        |

Отличие от предыдущих данных объясняется тем, что в бакштейне, как полумягком сыре, имеет большее место обширность распада белков, но не глубина.

Исследование мягкого сыра камамбера Бабкиным [226] обнаружило в общем такой же характер изменения белков, т. е. медленное нарастание растворимого азота в начале и более быстрое во второй фазе (табл. 181).

Таблица 181

| Возраст сыра (дни) | Азота (%) |              |            |
|--------------------|-----------|--------------|------------|
|                    | общего    | растворимого | аммиачного |
| 2 . . .            | 2,37      | 0,31         | 0,038      |
| 6 . . .            | 2,65      | 0,32         | 0,045      |
| 9 . . .            | 2,82      | —            | 0,049      |
| 13 . . .           | 2,55      | 1,63         | 0,090      |
| 20 . . .           | 2,85      | 2,26         | 0,190      |
| 30 . . .           | 2,90      | 2,59         | 0,320      |

Разложение сырной массы в две фазы еще раз подтверждает, что сычужный фермент prepares белки для дальнейшего разложения их микроорганизмами, которым принадлежит главная роль в протеолизе белков. Разложение белков сыра, его направление и характер зависят от многих факторов, одним из которых является микрофлора.

Мягкие сыры, вроде камамбера, в созревании которых принимают участие плесени, созревают снаружи внутрь. В них образуется много растворимых, но еще высокомолекулярных соединений. В приведенных анализах камамбера около 90% всех белков находится в растворимом со-

стоянии. Количество же растворимых продуктов гидролиза белков в твердых сырах значительно меньше (20—30%).

Схема распада казеина при созревании сыров напоминает белковый обмен в животном организме, но он по существу резко отличается от последнего. В животном организме гидролитическое расщепление белковой молекулы до аминокислот происходит в желудочно-кишечном тракте, а дальнейшее разложение аминокислот — в клетках организма. Эти два этапа белкового обмена в животном организме территориально разделены и идут последовательно друг за другом. В сыре же они протекают одновременно в одном и том же месте. В животном организме продукты как гидролиза, так и внутриклеточного обмена постоянно удаляются из места их образования. В сыре же они остаются на месте, и могут улетучиваться только газообразные продукты разложения белков.

В результате этих обстоятельств в сыре промежуточные и конечные продукты расщепления белковой молекулы и разложения аминокислот могут вступать в реакции между собой, образуя ряд новых веществ. Эти-то вещества, по всей вероятности, придают сыру свойственные ему вкус и запах. Какие вещества являются характерными для каждого сорта сыра, пока нельзя с уверенностью сказать. Имеются отдельные указания, недостаточно еще обоснованные. Так например, Орла-Йенсен предполагает, что сладковатый вкус эментальского сыра зависит от наличия в нем аминокислот — гликокола, аланина и аминокислоты. Предположение насчет гликокола надо признать сомнительным, так как эта аминокислота отсутствует в молекуле казеиногена, и трудно предположить ее синтез микроорганизмами.

Во всяком случае в сырах различного происхождения найдены свободные аминокислоты, продукты их дезаминирования, а также амины, образующиеся путем отщепления от аминокислот  $\text{CO}_2$ . При этом распаде аминокислот могут образоваться амины, как например гуанидин, путресцин, являющиеся в то же время сильными ядами (трупный яд). Следы этих веществ найдены в сырах. При больших количествах их сыр может оказаться опасным для здоровья и жизни.

Процесс созревания сыров, протекающий в нормальных условиях, нельзя приравнять к гниению белков, так как типичные для гниения белков вещества, как индол, скатол, фенол и крезол, в сырах отсутствуют, хотя в лимбургском сыре найдены незначительные следы индола и сероводорода — типичных спутников гнилостного распада белков. При созревании сыров образуются такие вещества, как спирты, алоксановые основания, янтарная кислота и т. п.

Вообще процесс созревания является очень сложным комплексом параллельных и последовательных биохимических реакций с образованием промежуточных, конечных и вторичных сое-

динений. Дать хотя бы схематическую классификацию их в настоящий момент не представляется возможным.

При созревании сыров в связи с протекающими процессами выделяются также газы: в сравнительно больших количествах аммиак, углекислый газ и немного водорода. Газы эти частично задерживаются в сырной массе, частично выделяются наружу. Газы, остающиеся в сыре, находятся как в растворенном состоянии в сырной массе, так и в газообразном — в глазках. Невыясненным пока является вопрос, почему сравнительно большие количества аммиака выделяются наружу, несмотря на его высокую растворимость и наличие в сыре кислот, с которыми аммиак мог бы вступить в соединение. Аммиак в большей своей части улетучивается, и его запах сильно чувствуется в подвалах, в которых созревают сыры. Поэтому определение аммиака в сыре является условным, так как неизвестно, сколько его улетучилось. Аммиак образуется в сыре от деаминирования аминокислот.

Водород может образоваться как при маслянокислом брожении молочного сахара, так и при окислительно-восстановительных процессах обмена веществ в клетках микроорганизмов. Количество выделяющегося водорода еще труднее учесть, так как он мало растворим и очень легко диффундирует. В глазках сыров водород обнаруживается в небольших количествах.

Углекислый газ находится в сыре в наибольших количествах; в отдельных пробах сыра он составляет до 90 % всех газов. Углекислый газ сравнительно легко растворим и очень медленно диффундирует через сырную массу, тем более через плотную корку. Повидимому главное его количество образуется при пропионовокислом брожении. Последнее, по мнению многих авторов, является основным фактором образования глазков в сыре. Пропионовокислому брожению подвергается не молочный сахар непосредственно, а образовавшаяся из него молочная кислота или ее кальциевая соль. К такому заключению можно прийти на том основании, что начало образования глазков наступает только через 8—10 дней после варки сыра, т. е. в то время, когда в сыре уже отсутствует молочный сахар. Незначительная часть углекислого газа образуется также путем отщепления  $\text{CO}_2$  от аминокислот и других кислот под влиянием фермента карбоксилазы.

Газы сыров содержат также азот, и количество его иногда достигает 40 % от общего количества газа. Происхождение азота — исключительно из воздуха, захватываемого механически при обработке калле. Одновременно с азотом захватывается также некоторое количество кислорода, но последний быстро исчезает, так как попользуется микроорганизмами.

Представление о составе газов (табл. 182), выделенных из глазков швейцарского сыра различного происхождения, дают анализы Кларка (Clark) [227].

Интересно отметить, что сыр с большим содержанием водорода был в то же время порочным. Выделение газов и образова-

ние глазков в сыре является результатом биохимических процессов. Газы, выделяющиеся при созревании сыров, частично выделяются наружу, частично остаются в сыре, образуя пустоты в сплошной массе сыра, или глазки. Величина, количество и распределение последних имеет большое значение для оценки сыра и может отчасти дать представление о ходе микробиологических процессов. Поэтому теория образования глазков имеет большое практическое значение.

Глазки образуются из газов, вырабатываемых микроорганизмами, на основании чего легче всего предположить, что глазки образуются в местах наибольшего скопления микробов. Но это предположение не оправдалось точными исследованиями, и приходится прибегать к другим объяснениям образования глазков. Наиболее правдоподобной является физико-химическая теория образования глазков Кларка [228]. Основы ее приводятся ниже.

Таблица 182

| Объем<br>газа | CO <sub>2</sub> | O <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> | N <sub>2</sub> | Примечание                                                          |
|---------------|-----------------|----------------|----------------|----------------|---------------------------------------------------------------------|
| в процентах   |                 |                |                |                |                                                                     |
| 0,98          | 57,3            | —              | —              | —              | Импортный, глазки нормальные                                        |
| 2,73          | 83,9            | 0              | —              | —              |                                                                     |
| 1,66          | 66,9            | Следы          | 4,0            | 29,1           |                                                                     |
| 4,77          | 51,2            | "              | Следы          | 48,8           |                                                                     |
| 1,25          | 80,0            | 0              | 0              | 20,0           |                                                                     |
| 3,44          | 64,8            | 0              | 11,6           | 23,6           | Американский, глазки многочисленные                                 |
| 4,03          | 62,7            | —              | 7,5            | 29,8           |                                                                     |
| 15,24         | 90,4            | 0              | 3,3            | 6,3            |                                                                     |
| 7,56          | 81,2            | Следы          | 3,7            | 15,1           | Импортный, глазки многочисленные                                    |
| 4,99          | 80,9            | 0,6            | 4,0            | 14,5           |                                                                     |
| 14,47         | 89,2            | 0,2            | 0              | 10,6           | Импортный, отличный, глазки регулярные, нормальные                  |
| 9,99          | 89,5            | Следы          | 0,6            | 9,8            |                                                                     |
| 5,42          | 56,0            | "              | Следы          | 44,0           | Импортный, глазки большие. Сильное вспучивание во время прессования |
| 4,96          | 47,4            | "              | 48,8           | 3,8            |                                                                     |

Главное значение для образования глазков имеет скорость выделения углекислого газа при микробиологических процессах. При быстром образовании CO<sub>2</sub> в сыре получается много мелких глазков, при медленном, наоборот, — меньшее количество, но зато крупнее по размерам.

Образование в течение созревания сыров больших (сравнительно) количеств водорода является пороком сыра. Выделяющийся при биохимических реакциях углекислый газ растворяется в сырной массе, диффундирует из мест его образования

и насыщает всю массу сыра. Выход газа наружу сильно затрудняется слабой диффузией через плотную корку сыра. При дальнейшем образовании газа вскоре получается пересыщенный раствор его в сырной массе, и наступает выделение его из сырной массы в местах наиболее слабых, т. е. в местах соединения первоначальных зерен калве. Из этого видно, что глазок necessarily получается в гнездах наибольшего скопления микробов, образующих углекислый газ. Так образуются первые глазки в сыре. Размеры первых глазков могут быть неодинаковы. Газ в жидкости находится под давлением, величина которого определяется уравнением:

$$\text{Давление} = 2 \cdot \frac{\text{поверхностное напряжение}}{r},$$

где  $r$  — радиус пузырька газа.

Из этого уравнения видно, что давление тем больше, чем меньше радиус пузырька газа. Следовательно, между мелкими и крупными пузырьками имеется падение давления. Если бы в этот момент прекратилось дальнейшее образование газа, то через некоторое время мелкие пузырьки уменьшились бы за счет увеличения крупных. Такое же явление наблюдается, например, при росте крупных кристаллов за счет мелких, так как растворимость мелких кристаллов больше, чем крупных. Упругость паробразования мелких капель жидкости (воды) больше, чем крупных, и мелкие капли, окружающие крупную, постепенно исчезают за счет роста последней. Это явление легко наблюдать, если на запотевшем стекле (окно) осторожно соединить несколько капель воды в одну более крупную. Через некоторое время вокруг крупной капли исчезнут все мелкие, а крупная увеличится в своем размере.

В сыре идет дальнейшее образование углекислого газа, который вновь растворяется в сырной массе и дает пересыщенный раствор. Из пересыщенного раствора газ вновь диффундирует в направлении меньшего давления, т. е. в сторону более крупных глазков. Последние будут еще увеличивать свои размеры. Но такой процесс будет иметь место только в том случае, если микроорганизмы будут настолько медленно вырабатывать газы, что  $\text{CO}_2$  будет успевать диффундировать через сырную массу из места его образования к имеющимся уже глазкам. Углекислый газ вообще диффундирует сравнительно медленно. При быстром образовании он не успевает продиффундировать, и образуются новые глазки тоже небольшого размера. В этом случае образуется много мелких пузырьков, но небольшого размера. В первом же случае небольшое количество глазков, образовавшихся в первое время, увеличивает свои размеры. Из этого следует, что глазки в сыре будут тем больше, чем медленнее идет брожение, и все факторы, задерживающие последнее, в то же время способствуют укрупнению глазков. Кларку уда-

лось доказать, что в желатиновом геле газ, вырабатываемый бактериями, собирается не в месте его образования, а там, где в желатине находились микроскопически малые пузырьки воздуха, механически захваченного желатином. К этим газовым «зародышам» диффундирует газ, вырабатываемый бактериями. Кларку кроме того удалось установить, что в сыре при быстром образовании газа глазки образуются как между, так и внутри зерен казе, тогда как большие глазки находятся только между зернами. Все эти данные говорят определенно в пользу предположения образования глазков диффузией газов, вырабатываемых бактериями, и зависимости величины и количества их от скорости брожения.

В голландском, эдамском и тильзитском сырах образование глазков начинается вскоре после их приготовления; в швейцарском — только через 8—10 дней, т. е. в то время, когда молочный сахар уже исчезает из сыра. В твердых сырах малого размера газы образуются еще при брожении сахара, при котором может выделяться не только углекислый газ, но и водород. Последний, как уже указывалось, малорастворим, но зато очень быстро диффундирует. Быстрое развитие микробов и выделение газов, из которых один мало растворяется, являются причиной образования большого количества мелких глазков, так как скоро наступает пересыщение сырной массы газом. В швейцарском сыре газообразование происходит медленно и почти исключительно с выделением  $\text{CO}_2$ , вследствие чего глазков образуется немного, но зато они больше по размерам.

Некоторое значение в количестве образующихся глазков имеет также пронизывание сырной массы пузырьками воздуха. Последний попадает при обработке казе и выкладывании его в формы. Пузырьки попавшего и механически захваченного воздуха будут теми центрами, куда направляется вырабатываемый бактериями газ. Чем больше пузырьков воздуха, тем больше потом в сыре глазков. Готовое зерно для швейцарского сыра переносится в форму не порциями, а сразу целиком. При таком способе пузырьков воздуха попадает меньше, и это сказывается потом на количестве глазков.

Форма глазков также зависит от скорости образования газов и пластичности сырной массы. Глазки швейцарского сыра, медленно образующиеся, имеют наиболее ясно выраженную шарообразную форму. При быстром образовании газа, особенно легко диффундирующего водорода, глазки имеют не шарообразную форму, а более или менее оплавленную чечевицеобразную. Получается это вследствие того, что глазки содержат сначала водород, который потом легко диффундирует наружу. Если, дальнейшее газообразование прекращается, а сырная масса еще недостаточно упруга, то глазки сдавливаются под давлением тяжести сырной массы, так как после исчезновения из них водорода давление газа в глазках резко падает.

От скорости микробиологических процессов, связанных с выделением газа, зависит также появление различных пороков сыра — самокол, рваный глазок, вспучивание и т. п. Во всех случаях наблюдается несвоевременное и быстрое выделение газа, а иногда и появление брожения нежелательного направления, например, выделение больших количеств водорода при усиленном маслянокислом разложении молочного сахара. Вспучивание сыров объясняется усиленным образованием водорода, и газы такого сыра содержат большое количество водорода, как это видно из приведенной выше табл. 182.

Сырная масса как коллоид, находящийся в состоянии геля, в своем историческом развитии претерпевает ряд свойственных гелям изменений, в том числе и явление синерезиса. Процесс этот связан со стягиванием геля и отжатием некоторого количества интермицеллярной жидкости. В сырах эта жидкость собирается в глазках и образует так называемую «слезу сыра». Слеза должна быть прозрачной, слегка желтоватого оттенка. По ее качеству и количеству можно судить о правильности процесса созревания.

Что касается разложения составных частей кисломолочных сыров, то, как уже указывалось выше, сыры эти за очень редкими исключениями не выдерживаются для созревания, а употребляются вскоре после их приготовления. В этих сырах белки разлагаются в очень незначительных размерах, и распад их неглубокий. Условия выделения казеиногена из молока кислотой будут изложены в главе о техническом казеине.

### 10. ПЛАВЛЕННЫЙ СЫР

Стремление дать прочный сыр, особенно для снабжения областей с жарким климатом, привело к выработке новой группы сыра — так называемого плавленого, который дает возможность в очень удобной форме снабжать им население. Первый такой сыр был изготовлен еще в 1911 г. в Швейцарии, и с тех пор производство таких консервированных, сейчас называемых плавлеными сырами, продуктов постоянно увеличивалось и в настоящее время достигло значительных размеров.

Производство плавленых сыров в основном сводится к тому, что созревший сыр, освобожденный от наружной корки, размалывается и вместе с «растворителями» перемешивается в котле или ванне, нагреваемой паром. Температура сырной массы доводится обычно до 70°, и обработка продолжается до тех пор, пока вся масса не сделается однородной, пластичной и настолько подвижной, что ее можно выливать в формы. В большинстве случаев длительное нагревание до 70° уничтожает 99,9% всех микроорганизмов.

Особое значение в расплавлении сырной массы имеет растворитель, которым служит обыкновенно раствор определенных солей. Без растворителя нагревание сырной массы приводит



к ее расслаиванию: жир вытапливается, и в расплавленном жире плавает тягучая масса белка. Из солей употребляются натриевые соли лимонной, фосфорной, пирофосфорной, иногда винной кислоты, порошки или в смеси. Количество солей берется из расчета от 1,5 до 2,5 % сухих солей от общего веса сыра. В зависимости от консистенции сырной массы прибавляется от 10 до 50% воды.

Можно сказать, что до сих пор производство плавленых сыров основано почти исключительно только на опытных материалах, т. е. на практических данных, так как научных работ в этой области очень немного.

Процесс растворения сырной массы в «растворителе» можно рассматривать как процесс чисто коллоидальный, а именно: образование очень концентрированного золя белков сыра, дисперсионной средой для которых является раствор выше упомянутых солей. Этот золь при охлаждении сырной массы застудневает, образуя, как и все студни, определенную структуру, похожую на структуру обыкновенного сыра.

Исследования Хабихта показали, что для образования золя большое значение имеет валентность и катиона и аниона применяемых солей. Таблица 183, заимствованная из его работы, наглядно показывает эту зависимость. В этой таблице знаки: + (плюс) обозначает полное диспергирование сырной массы в растворе данной соли, - (минус) — только частичное, а — (минус) — отсутствие образования золя.

Таблица 183

| Одновалентные катион<br>и анион                |     | Одновалентный катион,<br>двухвалентный анион |   |
|------------------------------------------------|-----|----------------------------------------------|---|
| Натрий хлористый                               | + — | Натрий сернокислый                           | + |
| Калий                                          | + — | Калий                                        | + |
| Аммоний                                        | + — | Аммоний                                      | + |
| Литий                                          | + — | Натрий двууглекислый                         | — |
| Натрий подкислый                               | + — | Натрий виннокислый                           | + |
| Натрий уксуснокислый                           | + — |                                              |   |
| Аммоний                                        | + — | Одновалентный катион,<br>трехвалентный анион |   |
| Аммоний роданистый                             | + — | Натрий цитрат                                | + |
|                                                |     | Аммоний                                      | + |
| Одновалентный катион,<br>четыревалентный анион |     | Натрий фосфат                                | + |
| Натрий пирофосфат                              | +   |                                              |   |
| Калий железистосенеродистый                    | +   | Многовалентные катионы                       |   |
|                                                |     | Кальций хлористый                            | — |
|                                                |     | Магний сернокислый                           | — |
|                                                |     | Магний цитрат                                | — |
|                                                |     | Магний фосфат                                | — |

Концентрация солей имеет также свое значение: в большинстве случаев 2n и 4n растворы солей вызывают коагуляцию белков, 1n—n/32 дают хороший золь, а еще меньшей концентрации — неполное растворение. Как общее правило, надо помнить,

что концентрация соли должна быть тем меньше, чем выше валентность ее аниона.

Одновременное действие солей и высокой температуры переводит белки сыра в коллоидальный раствор, который после охлаждения застывает в гель. Процессы, протекающие при плавлении сыра, изучены пока еще очень незначительно. По исследованиям ван-Слайка и Харта в растворах солей легче всего растворяется свободный казеин, тогда как по данным других авторов — некоторые лактаты казеина. Ван-Дам определил лучшую набухаемость и растворимость сырной массы при  $pH = 5,04-5,15$ . При более низком  $pH$  (4,96—5,00) масса сыра делается уже ломкой и крошливой.

Вязкость расплавленной массы совсем не изучалась. Между тем от свойств получаемого при плавлении сырной массы коллоидального раствора зависит часто наблюдаемое отделение жира от всей сырной массы при приготовлении плавленого сыра. При нагревании сыра иногда получается тягучая резиноподобная вязкая масса, плавающая в жире, иногда, наоборот, кашецепоподобная, но тоже с отделившимся жиром. Причины, вызывающие образование массы с теми или другими свойствами и отделение жира, пока мало известны. Некоторые данные по этому вопросу получены Вазом (Vas) [229], который устанавливает связь свойств расплавленной сырной массы со степенью разложения белков сыра. Исследование плавленных эментальских сыров различного возраста с применением лимоннокислого натрия показало параллелизм между возрастом сыра, содержанием в нем водорастворимого азота и отделением жира. Чем старше сыр, тем больше в нем растворимых продуктов разложения белковых веществ и тем больше данных, что при плавлении сыра будет отделяться жир. Некоторые данные, полученные Вазом, приведены в табл. 184:

Таблица 184

| № сыра | Возраст сыра, месяцы | Растворимого азота от общего количества (%) | Отделение жира | № сыра | Возраст сыра, месяцы | Растворимого азота от общего количества (%) | Отделение жира |
|--------|----------------------|---------------------------------------------|----------------|--------|----------------------|---------------------------------------------|----------------|
| 1      | —                    | 24,9                                        | —              | 8      | 3                    | 20,6                                        | —              |
| 2      | —                    | 24,2                                        | +              | 9      | 4                    | 24,4                                        | —              |
| 3      | 2                    | 20,0                                        | —              | 10     | 3                    | 19,4                                        | —              |
| 4      | 5                    | 27,4                                        | +              | 11     | 4                    | 25,3                                        | +              |
| 5      | 6                    | 27,4                                        | +              | 12     | 3                    | 21,8                                        | —              |
| 6      | 6                    | 34,7                                        | +++            | 13     | 4                    | 27,3                                        | +              |
| 7      | 6                    | 39,6                                        | +++            |        |                      |                                             |                |

Таблица эта, конечно, не дает полной картины влияния различных факторов на устойчивость эмульсии жира в расплавленной сырной массе.

Прибавляемые для плавки сырной массы различные соли

могут быть причиной появления в плавленом сыре твердых отложений — «песка». Зоммер (Sommer) [230] анализировал пробыв плавленого сыра с «песком» и нашел, что в таких сырах образовались кристаллы виннокислого кальция. Последние могли получаться только благодаря реакции обменного разложения между солями кальция, находившимися в сыре, и виннокислым натрием, прибавленным для плавления сыра. Плавленные сыры обыкновенно выливают в формы, выложенные станиолом. Последний часто покрывается черным налетом, который по исследованиям Фрилинггауза появляется благодаря присутствию в станиоле примесей сурьмы. Сурьма окрашивает поверхность сыра в черный цвет, но одновременно предохраняет станиоль от дальнейшего разложения.

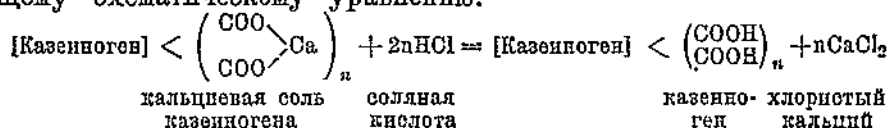
Плавленные сыры готовят нагреванием сырной массы до 70—80°, и при этой температуре большинство микроорганизмов погибает, но сыр не получается при этом вполне стерильным. В течение дальнейшего хранения плавленого сыра микробы вновь размножаются и могут дальше разлагать белки.

### ТЕХНИЧЕСКИЙ КАЗЕИН

Переработка мблока на масло сопровождается получением большого количества побочного сырья — обрата, содержащего значительное количество ценного белка — казеиногена. Остатки в оброте белки частично используются на приготовление творога, частично же выделяются из обрата для получения технического казеина, имеющего большое промышленное значение.

Из всех способов коагуляции казеиногена практическое значение имеют только два, а именно: свертывание обрата кислотой и сычужным ферментом. Иногда оба эти способа комбинируются совместно. В первом случае получается кислотный казеин, во втором — сычужный, а в третьем — кислотно-сычужный. Свойства их резко отличаются друг от друга.

Для выделения казеиногена из обрата может применяться любая кислота, как органическая, так и неорганическая. Обыкновенно для этой цели используется молочная кислота, вырабатываемая в молоке молочнокислыми микроорганизмами. Употребляются также уксусная, серная или соляная кислоты. Свертывание казеиногена кислотой основано на том, что гель коллоида наименее растворим в изoeлектрической точке. Осаждение казеиногена из обрата или молока кислотой протекает в две стадии. Сначала кислота отщепляет от казеиногена связанный с ним кальций, освобождая казеиногеновую кислоту и образуя кальцевую соль прибавляемой кислоты по следующему схематическому уравнению:



Как известно, казеиноген имеет ясно выраженный кислотный характер, так как в его молекуле карбоксильных групп больше, чем групп  $\text{—NH}_2$ . Степень диссоциации в кислотной части молекулы также больше, чем в основной. Поэтому молекула казеиногена является электрически отрицательно заряженной. Для достижения изоэлектрической точки необходимо подавить распад на ионы в кислотной части молекулы и усилить в основной. Введение тождественных ионов понижает степень распада на ионы, и прибавление к золю казеиногена кислоты понижает диссоциацию карбоксильных групп. Одновременно ионы — Н кислоты с ионами — ОН основной части молекулы казеиногена образуют недиссоциированную молекулу воды, и концентрация ионов — ОН уменьшается. Уменьшение концентрации ОН-



Рис. 42. Схема мицеллы казеиногена в щелочной среде



Рис. 43. Схема мицеллы казеиногена в изоэлектрической точке



Рис. 44. Схема мицеллы казеиногена в кислой среде

ионов и связанное с этим нарушение равновесия влекут за собой усиление электродиссоциации в основной части молекулы казеиногена. Оба эти процесса, т. е. уменьшение диссоциации в кислотной и увеличение в основной части молекулы казеиногена, протекающие при постепенном прибавлении кислоты, в конечном итоге приводят к состоянию изоэлектрической точки, т. е. к выравниванию количества положительных и отрицательных зарядов.

Доведение казеиногена до изоэлектрической точки является второй стадией свертывания казеиногена кислотой.

На рис. 42 изображена молекула казеиногена, освобожденная от кальция, но ещё не в изоэлектрической точке. Мицелла имеет отрицательный заряд. Постепенное прибавление кислоты передвигает равновесие между ионами в кислотной части в сторону уменьшения, а в основной — в сторону увеличения диссоциации.

Когда кислоты прибавлено столько, что рН раствора равно 4,6, тогда мицелла находится в изоэлектрической точке, т. е. имеет одинаковое число положительных и отрицательных зарядов (рис. 43). В этот момент растворимость казеиногена наименьшая, и он переходит из состояния золя в состояние геля, т. е. свертывается. Прибавление излишка кислоты еще сильнее пере-

двигает в противоположные стороны диссоциацию молекулы казеиногена. Мицелла вновь приобретает заряд, только в этом случае положительный (рис. 44), и казеиноген вновь растворяется.

Механизм и химизм свертывания молока или обраты кислотой может быть представлен следующим образом: прибавляемая кислота отщепляет от казеиногена кальций, подавляет буферную емкость молока и доводит его рН до изоэлектрической точки казеиногена. Все эти три процесса, конечно, идут одновременно, но, расчленив его на отдельные периоды, мы можем объяснить некоторые особенности свертывания молока кислотой. Общеизвестно, что одно и то же молоко свертывается при различной кислотности в зависимости от свойств прибавляемой кислоты. Чем сильнее кислота, тем при меньшей (по Тернеру) кислотности свертывается молоко. Так как в одной и той же пробе молока содержание казеиногеновой соли кальция неизменное, то количество кислоты, идущее на отщепление кальция, не зависит от степени диссоциации прибавляемой кислоты; количество же кислоты, которое идет на подавление буферной емкости молока и повышение концентрации водородных ионов, зависит от степени диссоциации прибавляемой кислоты; ее нужно будет прибавить тем меньше, чем выше константа диссоциации кислоты. Чем больше в молоке казеиногеновой соли кальция, чем больше веществ, обуславливающих буферную емкость молока — белков, фосфатов, цитратов и др., — тем больше необходимо прибавить к молоку кислоты, чтобы достигнуть изоэлектрической точки казеиногена, и при тем более высокой общей кислотности свертывается молоко, хотя рН его будет в момент свертывания одинаков.

При получении технического кислотного казеина не самоквасом, а добавлением той или другой кислоты, большое значение имеет концентрация кислоты и скорость ее приливания. При быстром прибавлении кислоты, особенно мало разбавленной, свертывание наступает очень быстро в том месте, куда попадает кислота, и сгусток получается неравномерным и по плотности и по величине хлопьев. Кроме того, при быстром прибавлении кислоты кальций отщепляется от казеиногена неравномерно, образующиеся соли не успевают диффундировать из зерен коагулята, и тогда готовый продукт содержит много солей. Прибавление сильно разбавленной кислоты вызывает образование слишком мелких хлопьев, которые потом, при отваривании казеина, с трудом склеиваются в зерна достаточной величины.

Полнота осаждения казеиногена получается только в изоэлектрической точке, т. е. при  $\text{pH} = 4,6$ . Выше этой точки казеиноген осаждается неполностью. Ниже ее свернувшийся казеиноген вновь растворяется. Изоэлектрическая точка казеиногена имеет большое практическое значение для выхода технического кислотного казеина. Состояние казеиногена в изоэлектрической

точке имеет значение не только для полноты его осаждения. В этой точке казеиноген меньше всего подвергается гидролизу. При нагревании суспензии казеиногена в воде он разлагается более или менее глубоко в зависимости от температуры нагревания и его продолжительности. Мюллер (Müller) нашел, что при кипячении казеиногена в воде выделяется сероводород, а по наблюдениям Любавина—также значительная часть фосфорной кислоты.

Разложение казеиногена имеет место не только при кипячении, но и при более низкой температуре. Степень разложения казеиногена является функцией трех переменных—температуры, времени и pH. Каждая из них оказывает свое влияние на распад казеиногена в присутствии воды. Чем выше температура

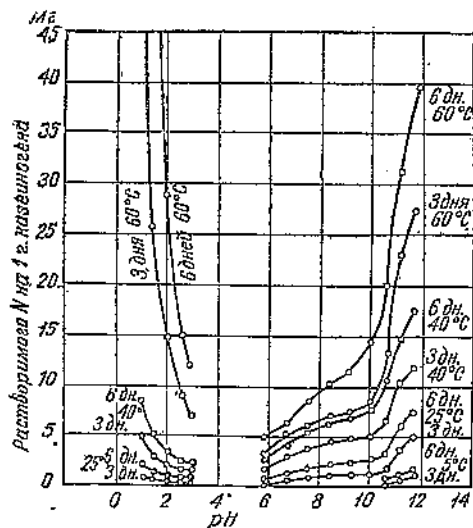


Рис. 45. Диаграмма скорости разложения казеиногена

На этой диаграмме на оси абсцисс отложены значения pH, а на оси ординат миллиграммы азота, гидролитически отщепленного от 1 г казеиногена. Эта диаграмма наглядно показывает, что в изоэлектрической точке казеиноген распадается меньше всего.

Технический способ получения казеина заключается в том, что к обрату прибавляется кислота до осаждения казеиногена, полученный сгусток нагревается, промывается водой, размельчается и, наконец, высушивается. При сычужном свертывании вместо кислоты к нагретому обрату прибавляется сычужный фермент, остальная же обработка остается почти такой же, что и для кислотного казеина. Решающее значение для свойств получаемого технического казеина имеют: способ его выделения

и чем дольше казеиноген соприкасается с водой, тем сильнее распад. pH влияет на степень распада казеиногена таким образом, что в изоэлектрической точке, т. е. при  $pH = 4,6$ , казеиноген распадается меньше всего. Выше и ниже этой точки распад усиливается и тем больше, чем больше pH среды отклоняется в ту или другую сторону от изоэлектрической точки. Скорость распада казеиногена особенно сильно увеличивается при высоком pH, т. е. в щелочной среде. Зависимость распада казеиногена от температуры, времени и pH изучалась Карпентером (Carpenter) [231]. Его данные изображены на рис. 45.

из обрата, промывка, температура как предварительного нагревания обрата, так и промывной воды и сушки.

Между сычужным и кислотным техническим казеином имеется резкая разница в свойствах и в содержании золы, т. е. минеральных солей. Сычужный казеин содержит значительно больше золы, чем кислотный, так как сычужный фермент не отщепляет кальция от казеиногена и, кроме того, в сычужном сгустке задерживаются другие минеральные соли, находящиеся в обрате в коллоидальном состоянии. Условия свертывания молока (а тем самым и обрата) сычужным ферментом и факторы, влияющие на свойство получаемого сгустка, были изложены в предыдущей главе. К изложенному нужно только прибавить, что при получении технического казеина гель после свертывания обрата разрезается и нагревается до  $65^{\circ}$ . Это нагревание, с одной стороны, прекращает действие сычужного фермента и, с другой, способствует более быстрому и полному отделению сыворотки; зерно промывается водой, прессуется, затем размельчается и высушивается.

Содержание золы в кислотном казеине зависит от способа прибавления кислоты и ее природы. При самопроизвольном свертывании обрата молочной кислотой, вырабатываемой микроорганизмами, казеин содержит меньше золы, чем при свертывании обрата непосредственным прибавлением кислоты. Эту разницу ван-Слайк и Бакер (Baker) [232] объясняют тем, что кислота при быстром прибавлении не успевает полностью отщепить кальций от казеиногена. Эта реакция, по их мнению, требует известного времени, и при медленном свертывании молока микробами весь кальций успевает перейти в молочнокислую соль. Возможно, здесь играет роль не столько скорость реакции, сколько скорость диффузии как кислоты, так и образующейся соли.

Для получения казеина прибавлением кислоты к обрату, нагретому до  $45-50^{\circ}$ , приливается соляная или серная кислота до получения хлопьев казеина. Количество необходимой кислоты зависит от степени ее диссоциации, что вполне понятно, так как рН зависит не только от количества кислоты, но и от степени ее распада на ионы. Поэтому за количеством прибавляемой кислоты лучше всего следить по рН. Исходя из этого положения, Кларк, Цоллер (Zoller) [59] и др. выработали практический способ получения технического казеина с очень постоянными свойствами. По этому способу обрат нагревается до  $34^{\circ}$  и осаждается разбавленной соляной кислотой при постоянном контроле рН обрата с помощью индикатора метилрога (4,6). В действительности рН сыворотки будет немного ниже (4,1), но эта повышенная кислотность по мнению авторов полезна, так как в раствор переходит больше кальция. Зерно промывается потом подкисленной водой, рН которой устанавливается по метилрогу на 4,8. Без промывки подкисленной водой содержание

зола в готовом техническом казеине колеблется около 3%, тогда как после четырехкратной промывки падает до 1%.

Состав технического казеина зависит от очень многих факторов. Главным из них является способ получения. Решающее значение для качества готового казеина имеет содержание в нем воды, жира и зола.

Высушенный казеин должен содержать не больше 10—12% воды. Казеин должен высушиваться при низких температурах, так как высокие сильно его разлагают. Лакер и Сакур (Laqueur, Sackur) [233] нашли, что при 100° казеин изменяется. При этой температуре он разлагается на два вещества, из которых одно легко растворяется в щелочах, имеет кислотность выше казеиногена и более низкий эквивалентный вес. Это вещество получило название изоказеина. Второе вещество, образующееся в значительно больших количествах, совершенно не растворяется в щелочах, а только набухает. Казеин, подвергнутый высушиванию при 100°, теряет свою техническую ценность.

Содержание воды в казеине зависит не только от высушивания, но и от влажности воздуха. Равновесие между содержанием воды в казеине и влаги в воздухе зависит от способа получения казеина. Казеин, промытый горячей водой при его приготовлении, очень легко и быстро меняет свою влажность в зависимости от содержания воды в воздухе. В промытом подкисленной водой при низкой температуре казеине равновесие наступает очень медленно.

Содержание в техническом казеине жира зависит в первую очередь от жирности обрат. Жир захватывается механически стукотом казеина, и при промывке часть его удаляется. Чем мельче хлопья казеина, тем больше жира удаляется при промывке. Содержание жира в казеине ухудшает его качество и в хорошем продукте не должно превышать 1,5%. Казеин, содержащий 2,5% жира, уже является второсортным продуктом.

Жир в казеине наиболее нежелательная примесь, так как присутствие его делает казеин непригодным для ряда производств. При проклейке бумаги он образует жирные пятна, клей теряет часть своей склеивающей способности, пластические массы делаются менее прочными и т. п. Высокая кислотность обуславливает ломкость пластических масс. Для растворения сильноокислого казеина требуется больше щелочи, что увеличивает содержание солей в клеях или казеиновых изделиях.

Удаление жира из обрат перед осаждением казеина значительно облегчается, если к обрат прибавить  $\text{NaHCO}_3$  до слабощелочной реакции (по лакмусу) и подщелоченный обрат пропустить через сепаратор. Обрат лучше сепарировать нагретым до 60°. Высокая температура понижает уд. вес молочной плазмы меньше, чем жира, уменьшает вязкость, которая в щелочном растворе тоже невысокая, и жир почти целиком удаляется из обрат. Если казеиноген осаждается из обрат сычужным ферментом, то прибавлен-



ную щелочь необходимо нейтрализовать кислотой до  $pH = 6,5$ , так как щелочная реакция ослабляет действие химозина.

Зольность казеина зависит от способа его получения. Наиболее богатым золой является сычужный казеин, наименее — промытый подкисленной водой. Зависимость содержания золы от способа получения казеина видна из табл. 185, в которой приведены результаты исследования 186 образцов технического казеина, проведенного Броуном (Browne) [59].

Таблица 185

| Происхождение и способ приготовления казеина     | Число образцов | Содержание золы (%) |      |        | Кислотность $n/10$ NaOH на 1 г казеина <sup>1</sup> (мл) |
|--------------------------------------------------|----------------|---------------------|------|--------|----------------------------------------------------------|
|                                                  |                | макс.               | мин. | средн. |                                                          |
| А м е р и к а                                    |                |                     |      |        |                                                          |
| По способу Кларка . . .                          | 7              | 2,87                | 2,53 | 2,78   | 8,9                                                      |
| Из пахты . . . . .                               | 1              | —                   | —    | 3,28   | —                                                        |
| Самоквасом . . . . .                             | 12             | 5,38                | 2,08 | 3,46   | 9,7                                                      |
| Серной кислотой . . . .                          | 23             | 5,34                | 2,62 | 3,92   | 10,4                                                     |
| Кислотой, горячая промывка . . . . .             | 18             | 4,93                | 3,79 | 4,45   | 7,5                                                      |
| Соляной кислотой . . . .                         | 14             | 6,10                | 3,14 | 4,52   | 8,7                                                      |
| Сычужный . . . . .                               | 3              | 8,39                | 7,18 | 7,97   | 7,9                                                      |
| И н д и я                                        |                |                     |      |        |                                                          |
| Самоквасом . . . . .                             | 8              | 5,59                | 3,08 | 4,43   | 12,5                                                     |
| А р г е н т и н а                                |                |                     |      |        |                                                          |
| Самоквасом . . . . .                             | 8              | 4,30                | 3,62 | 3,87   | 11,5                                                     |
| Казеин, приготовленный особо тщательно (Америка) |                |                     |      |        |                                                          |
| Из пахты . . . . .                               | 9              | 2,18                | 0,88 | 1,36   | 9,2                                                      |
| По Кларку . . . . .                              | 11             | 3,76                | 1,08 | 1,65   | 9,9                                                      |
| Самоквасом . . . . .                             | 18             | 2,62                | 1,33 | 2,15   | 8,7                                                      |
| Серной кислотой . . . .                          | 34             | 5,36                | 3,02 | 4,05   | 7,6                                                      |
| Серной кислотой, горячая промывка . . . . .      | 8              | 5,58                | 3,92 | 4,25   | 5,9                                                      |
| Соляной кислотой, горячая промывка . . . . .     | 8              | 5,09                | 4,14 | 4,71   | 5,2                                                      |
| Соляной кислотой . . . .                         | 6              | 6,05                | 5,51 | 5,74   | 6,7                                                      |

Состав технического казеина, приготовленного в СССР, отличался от заграничного более широкими колебаниями, как это видно из данных табл. 186, в которой приведены результаты исследования казеина различных заводов.

Пестрота состава казеина, приготовленного на сибирских заводах в 1928—1929 гг., сильно сказалась на его оценке. Достаточно сказать, что за указанный период к первому сорту было отнесено только 18% всего выработанного казеина, ко второму около 50% и весь остальной к браку. Некоторые пробы отличались очень высокой кислотностью — до  $224^{\circ} T$  (1,97% в масле-

<sup>1</sup> Кислотность определялась не в вытяжке из казеина, а во всей навеске.

| Казеин                           | Вода (%) |       | Жир (%) |       | Зола (%) |       |
|----------------------------------|----------|-------|---------|-------|----------|-------|
|                                  | мин.     | макс. | мин.    | макс. | мин.     | макс. |
| Сычужный . . . .                 | 9,33     | 14,30 | 0,85    | 5,50  | 7,61     | 8,82  |
| Кислотный . . . .                | 9,73     | 15,04 | 1,13    | 2,70  | 1,84     | 3,84  |
| Сычужно-кислот-<br>ный . . . . . | 9,85     | 12,30 | 1,20    | 2,00  | 4,73     | 6,86  |

ной кислоте), что для сычужного казеина совершенно недопустимо. Высокая кислотность казеина указывает на недостаточную промывку зерна при его получении. Чаще всего причиной отнесения казеина к браку было высокое содержание в нем жира — до 6%. Такой высокий процент жира делал казеин непригодным для технических целей.

Особенно большой вред молочной промышленности может нанести большое содержание в техническом казеине жира. В данном случае имеется двойная потеря: недостаточно полное использование жира при приготовлении масла и снижение качеств казеина. Но даже при одинаковом составе казеин может иметь различные физические свойства. Качество молока, степень дисперсности казеиногена, способ осаждения и промывки, температура и т. п. — все это так или иначе сказывается на качестве технического казеина.

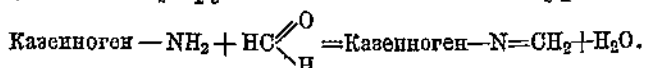
С усовершенствованием способов производства казеина быстро улучшается его состав: снижаются % жира, градус кислотности и % золы.

Промышленность предъявляет к техническому казеину определенные требования не только в отношении состава, но и других, особенно физических свойств. Требования эти различны в зависимости от назначения казеина.

Технический казеин употребляется в бумажном производстве, для приготовления синтетических красок, для изготовления клеев, искусственной олифы, пластических масс, в медицине, пищевой промышленности и т. п.

Значительная часть технического казеина употребляется для изготовления пластических масс: галалита, искусственного рога и т. п. Для этой цели употребляется или кислотный или сычужный казеин. Для «мокрого» процесса приготовления галалита употребляется кислотный казеин, тогда как «сухой» способ требует сычужного. По первому способу казеин растворяется в щелочи и после прибавления красок и других материалов вновь осаждается кислотой. Осадок прессуется в формах при 40—50 атм давления. После нагревания прессованный материал обрабатывается 35—40%-ным формалином от 2 недель до 6 месяцев. Продолжительность обработки зависит от толщины мате-

риала. Действие формалина заключается в том, что он вступает в реакцию  $\text{C}-\text{NH}_2$  группами казеиногена по уравнению:



После такой обработки казеин теряет способность набухать в воде и растворяться в щелочах. Обработанные формалином изделия для приобретения полной прочности должны некоторое время выдерживаться—«стареть». В чем заключается сущность старения, пока неизвестно, но можно предполагать, что здесь происходит потеря остатков воды, а также изменение коллоидальной структуры самой массы. Процесс может быть изменен таким образом, что растворенный в аммиаке казеин непосредственно осаждается излишком формалина, и полученный осадок прессуется в формы. В этом случае отпадает необходимость длительной обработки предметов формалином, но старению они все равно должны подвергаться.

При сухом способе получения пластических масс употребляется сычужный казеин, который не растворяют, а размалывают в тонкий порошок. Последний после прибавления 20—40% воды непосредственно прессуют. Готовые изделия подвергаются потом обработке формалином и старению.

Для проклейки лучших сортов бумаги больше всего подходит казеин, полученный самоквасом или по вышеописанному методу Кларка. Оба эти способа дают казеин с низким содержанием золы. Обычный кислотный казеин имеет для этой цели слишком высокую вязкость, а сычужный трудно растворяется и содержит много золы. Кислотный казеин, полученный осаждением обрата серной или соляной кислотой, применяется, как связующее вещество, в красильном деле.

Из технического казеина готовят также различные клеи, которые при правильной обработке становятся очень водостойкими. В этом случае к казеину предъявляются определенные требования относительно вязкости его растворов.

Вязкость казеиновых растворов зависит от концентрации раствора, природы растворителя, температуры, pH и других факторов. Вязкость увеличивается с повышением концентрации раствора, но не пропорционально последней, так как вязкость растет быстрее концентрации. Наиболее подробные исследования вязкости растворов казеина в различных растворителях произвел Поллер. По его данным, вязкость в значительной степени зависит от pH и природы растворителя. Рис. 46 показывает вязкость 9%-ных растворов казеина в различных щелочах при различном pH. Как видно, наибольшая вязкость лежит при  $\text{pH}=9$ , т. е. в щелочной среде. Выше и ниже этой точки вязкость падает и сильнее при более щелочной реакции, чем при кислой. Наибольшей вязкостью обладают растворы казеина в аммиаке, наименьшей—в гидрате окиси лития. Объяснить это можно

степенью диссоциации и гидролиза образующихся казеинатов щелочных металлов. Содержание в техническом казеине золы и его кислотность будут влиять на вязкость раствора казеина, так как они могут сдвинуть рН в ту или другую сторону.

Вязкость растворов казеина в солях также зависит от природы соли и рН. Для большинства солей максимум вязкости

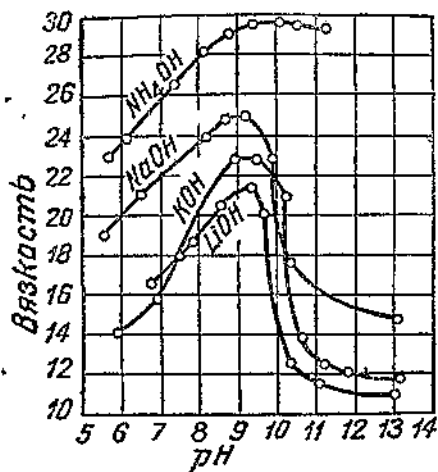


Рис. 46. Диаграмма вязкости казеиногена

лежит также при  $\text{pH} = 9$ . Исключение составляют бура и сернистокислый натрий. Для первого максимум вязкости лежит при  $\text{pH} = 8,1$  и для второго между 6,4 и 6,6. Сила склеивания казеиновых клеев зависит кроме других факторов от концентрации казеина и рН раствора.

Особо приготовленный пищевой казеин употребляется также для изготовления некоторых пищевых продуктов, в частности сыров — зеленого и гарцевского. Применяемый для этой цели казеин не должен содержать железа, вызывающего пороки в готовом продукте.

Недавно в Италии был разработан производственный способ изготовления из казеина искусственной шерсти, сравнительно мало отличающейся по своим свойствам от натуральной.

Принцип получения волокна заключается в том, что раствор казеина в определенном растворителе и определенной концентрации выдавливается через так называемые фильеры — металлические колпачки с рядом маленьких отверстий диаметром до 0,05 мм (иногда и меньше).

У нас, в СССР, в Москве также разработан метод получения искусственной шерсти из казеина.

По московскому способу так называемого «мокрого прядения» волокно из отверстий фильеры попадает непосредственно в ванну с раствором определенного состава, в котором происходит одновременно коагуляция казеина и фиксация волокна. Коагуляция вызывается кислотами, солями некоторых металлов, спиртом и т. п., а фиксация, как обычно, формалином. После фиксации волокно промывается и высушивается.

В Омске ведутся опыты по применению для получения искусственной шерсти механизированного метода «сухого прядения», отличающегося от предыдущего тем, что волокно после выхода из фильеры высушивается, проходя через шахту с нагретым воздухом. После высушивания волокно фиксируется в парах

формалина. К казеину, идущему на изготовление шерсти, будут предъявлены особые требования: возможно низкая кислотность, низкое содержание золы и особенно жира. Из 100 % казеина получается 100 % искусственного волокна.

## МОЛОЧНЫЕ КОНДЕНСАТЫ

Большой балласт воды в молоке и малая его устойчивость при хранении в обычных условиях вызвали необходимость удаления из молока воды и тем самым придания ему большей устойчивости при хранении и удобства при транспорте.

Еще в конце XVIII в. сделаны были первые попытки удаления воды из молока путем простого выпаривания молока нагреванием в открытых сосудах. Такой способ давал неудовлетворительный продукт в отношении качества и сохраняемости. Дальнейшие попытки удаления из молока частично или полностью воды привели к выработке технологических процессов, применяемых в настоящее время для получения конденсатов.

Способы эти заключаются в частичном удалении воды с помощью выпаривания при низкой температуре в вакуум-аппаратах, или продуванием горячего воздуха через молоко, или же в полном удалении воды — высушиванием молока тонкими слоями на нагретых цилиндрах, а также высушиванием его в распыленном состоянии. Во всех случаях приготовления молочных конденсатов молоко претерпевает ряд изменений физического и химического характера как при самом получении их, так и в течение периода их хранения. Эти изменения касаются коллоидального состояния отдельных составных частей молока и разложения их микроорганизмами.

В зависимости от способов удаления воды, полного или частичного, прибавления сахарозы или же без добавки ее, потребитель получает следующие продукты:

- 1) сгущенное молоко, обрат, пахту, сыворотку, простоквашу с прибавлением сахарозы;
- 2) сгущенное молоко и остальные вышеуказанные конденсаты без сахара;
- 3) сухое молоко, полученное высушиванием молока разными способами.

От конденсатов молока или обрат, независимо от того, содержится в них свекловичный сахар или нет, а также от сухого молока требуется возможно меньшее изменение составных частей исходного молока и полная их растворимость в воде. Выполнить целиком эти требования не представляется возможным, так как высокая температура выпаривания и удаление воды настолько изменяют коллоидальное состояние некоторых составных частей молока, что полное сохранение его свойств невозможно. Необходимо только эти изменения довести до минимума и устранить полностью более глубокие химические изменения.

## 1. СГУЩЕННОЕ МОЛОКО И ДРУГИЕ ПРОДУКТЫ СГУЩЕНИЯ

Цельное молоко сгущается исключительно только в вакуум-аппаратах, так как продувание горячего воздуха настолько сильно изменяет жир, что продукт делается непригодным к употреблению из-за привкуса прогорклого жира. Обрат, почти лишенный жира, можно сгущать горячим воздухом, что осуществляется в данное время в сконструированном А. Н. Физалковым аппарате.

Молоко при выпаривании в вакуум-аппарате иногда получает «пригорелый» привкус или «коричневые пятна». Очень часто оба эти порока появляются одновременно, и происхождение их имеет одну и ту же причину. В основе этих пороков лежит прикипание молока к нагретым поверхностям вакуум-аппарата. Чтобы молоко не прикипало к горячим стенкам, оно должно находиться в постоянном движении, которое наступает только после нагревания. Если молоко поступает в аппарат холодным, то оно некоторое время находится в относительном покое и может сильно пригореть на нагревательных поверхностях. Поэтому в вакуум-аппарат молоко должно поступать предварительно нагретым немного выше его температуры кипения в самом аппарате. Тогда молоко, попадая в разреженное пространство вакуум-аппарата, начинает сразу же кипеть, и движение предохраняет его от пригорания. Подогревание не должно превышать температуры, по достижении которой готовый продукт может потом сильно увеличить свою вязкость.

Предварительное нагревание молока до некоторой степени предохраняет также от образования молочной накипи на нагревательных поверхностях вакуум-аппарата. Образование накипи может изменить нормальный ход выпаривания молока, так как нарушается теплопередача от нагревающей поверхности к молоку и образуется пленка из составных частей молока, которая, подвергаясь длительное время воздействию высокой температуры, сообщает молоку пригорелый привкус. Образование накипи вызывается слишком высокой температурой нагревательной поверхности и недостаточным движением молока. Прекращение кипения молока в вакуум-аппарате, быстрое поступление молока в аппарат, особенно недостаточно нагретого, обнажение части нагревательной поверхности — все эти факторы способствуют образованию накипи.

Для предохранения конденсатов от разложения микроорганизмами к молоку прибавляется тростниковый сахар, который в концентрациях выше 46% предохраняет продукт от микробиологического разложения при любых условиях хранения.

Для полной уверенности в длительной сохранности сгущенного молока даже при высоких температурах необходимо, чтобы концентрация раствора сахарозы при расчете на воду, содержащуюся в сгущенном продукте, была не ниже 64%. Расчет производится следующим образом. Предположим, что сгущенное

молоко содержит 25 % воды и 43 % сахарозы; тогда концентрация сахарозы в водном растворе в весовых процентах вычисляется по следующей пропорции:

$$\frac{(43 + 25) - 43}{100 - x} = \frac{4300}{(43 + 25)} = 83,2\%$$

Недостаточное количество сахарозы в сгущенном молоке может быть причиной его последующего загустевания, вызываемого жизнедеятельностью микроорганизмов. Это последующее загустевание связано с увеличенной кислотностью сгущенного молока, но не имеет ничего общего с тем загустеванием сгущенного молока, которое наблюдается, как следствие изменения коллоидального состояния белков, в результате предварительного нагревания молока. Влияние содержания сахарозы на сохраняемость сгущенного молока видно из данных Ханзликера [234], приведенных в табл. 187.

Таблица 187

| № образцов   | Сахароза (%) | Консистенция в конце хранения | Фруктовый запах | Свертывание при нагревании | Кислотность (%) |
|--------------|--------------|-------------------------------|-----------------|----------------------------|-----------------|
| Контроль .   | 65,25        | Нормальная                    | Нет             | Нет                        | 0,270           |
| 1 . . . . .  | 65,25        | "                             | "               | "                          | 0,252           |
| 2 . . . . .  | 64,88        | "                             | "               | "                          | 0,252           |
| 3 . . . . .  | 64,53        | "                             | "               | "                          | 0,333           |
| 4 . . . . .  | 64,18        | Гуще нормальной               | Легкий          | Слабое                     | 0,333           |
| 5 . . . . .  | 63,81        | "                             | "               | "                          | 0,396           |
| 6 . . . . .  | 63,12        | "                             | Сильный         | Сильное                    | 0,513           |
| 7 . . . . .  | 62,77        | Сильно загустевшая            | "               | "                          | 0,612           |
| 8 . . . . .  | 62,44        | "                             | "               | "                          | 0,513           |
| 9 . . . . .  | 62,10        | "                             | "               | "                          | 0,680           |
| 10 . . . . . | 61,41        | "                             | "               | "                          | 0,693           |
| 11 . . . . . | 61,12        | "                             | "               | "                          | 0,621           |
| 12 . . . . . | 60,18        | "                             | "               | "                          | 0,684           |
| 13 . . . . . | 59,55        | "                             | "               | "                          | 0,675           |

В сгущенном сладком молоке при недостаточном содержании сахара могут размножаться микроорганизмы. Особенно часто встречаются дрожжи, которые не только сбивают часть свекловичного сахара, но инвертируют весь его остаток. В таких случаях поляриметрическое определение сахара дает совершенно неверные результаты. Недостаточно рафинированный сахар, по-видимому, стимулирует развитие дрожжей вследствие наличия в нем витамина D, растворимого в воде.

Выпаривание обрат на аппарате Фялкова происходит при довольно высокой температуре, на стенках аппарата достигающей 90° и больше; самый процесс сгущения продолжается несколько часов. Как показали исследования, проведенные при кафедре химии молока Омского сельскохозяйственного института студенткой Кохановской, при этих условиях происходит частичная инверсия свекловичного сахара. По ее наблюдениям, инверсия тем больше, чем выше температура, при которой сгущается обрат, чем дольше продолжается сгущение и чем выше кислотность обрат. Повышение кислотности обрат на 1—3° Т при длительном сгущении может довести количество инвертированного сахара до 10% и выше от прибавленного сахара. Опыты, проведенные ею с растворами сахарозы на буферных растворах при различных рН, показали, что заметная инверсия имеет место уже при рН = 6. Поэтому при производстве сгущенного обрат на аппарате Фялкова свекловичный сахар следует прибавлять не в начале сгущения, а в конце.

Молоко сгущается до  $\frac{1}{3}$  или  $\frac{2}{3}$  первоначального объема в том случае, если к нему прибавляется свекловичный сахар. Молоко без прибавки сахара сгущается до  $\frac{1}{2}$  или  $\frac{3}{4}$  первоначального объема. Удаление из молока воды повышает абсолютное содержание в нем составных частей, но количественное соотношение между ними остается такое же, как в исходном молоке.

Это теоретическое предположение подтверждают также аналитические данные. В табл. 188 приведены результаты анализа исходного молока и полученного из него сгущенного молока и обрат, полученные Зайковской. Соотношение составных частей в сгущенных продуктах остается таким же, как и в молоке. Незначительное расхождение для жира объясняется тем, что молоко для анализа доставлено было в замороженном виде, что затруднило равномерное распределение жира.

Таблица 188

| Химический состав   | Исходное<br>молоко | Сгущенное<br>молоко | Сгущенный<br>обрат |
|---------------------|--------------------|---------------------|--------------------|
|                     | в процентах        |                     |                    |
| Жир . . . . .       | 4,27               | 8,95                | 0,12               |
| Белок . . . . .     | 3,85               | 9,17                | 10,26              |
| Лактоза . . . . .   | 4,75               | 11,49               | 13,33              |
| Сахароза . . . . .  | —                  | 38,18               | 44,66              |
| Сола . . . . .      | 0,70               | 1,78                | 1,95               |
| Сухой остаток . . . | 13 57              | 69,57               | 70,32              |

Состав сгущенного молока, следовательно, зависит от состава сырья и степени его сгущения. Состав сгущенного молока должен быть следующим (табл. 189):



| Химический состав            | Молоко с сахаром, сгущенное до $\frac{1}{2}$ объема | Молоко без сахара, сгущенное до $\frac{1}{2}$ объема |
|------------------------------|-----------------------------------------------------|------------------------------------------------------|
|                              | в п р о ц е н т а х                                 |                                                      |
| Вода . . . . .               | 24,5—26,5                                           | 71—76                                                |
| Жир не менее . . . . .       | 8,5                                                 | 6—8                                                  |
| Белок . . . . .              | 21                                                  | 5,9—9                                                |
| Лактоза . . . . .            |                                                     | 9,12                                                 |
| Зола . . . . .               |                                                     | 1,6                                                  |
| Сахароза . . . . .           | 43—46                                               | —                                                    |
| Кислотность (в °T) . . . . . | 48                                                  | 42                                                   |

Состав сгущенного молока можно легко вычислить по следующим составленным мною совместно с Зайковской формулам, когда известен средний состав сырья, содержание воды в готовом продукте и количество прибавленного к сгущенному молоку сахара. Для расчетов необходимо знать процент сухого остатка в исходном продукте —  $a$ ; количество килограммов сахарозы, прибавляемой на 100 кг сырья (молока, обраты и т. п.) —  $b$ ; процент воды в готовом сгущенном продукте —  $d$ ; количество переработанного сырья в килограммах —  $c$ ; средний состав сырья для данного района, например для молока: жир — 3,5%; лактоза — 4,8%; белки — 3,7%; зола — 0,72%.

Пользуясь этими данными, можно вычислить состав сгущенного молока (или обраты) по следующим формулам:

$$1) \text{ процент сахарозы} = \frac{100b - bd}{a + b},$$

$$2) \text{ процент жира} = \frac{350 - 3,5d}{a + b},$$

$$3) \text{ процент лактозы} = \frac{480 - 4,8d}{a + b},$$

$$4) \text{ процент белков} = \frac{370 - 3,7d}{a + b},$$

$$5) \text{ процент золы} = \frac{72 - 0,72d}{a + b};$$

также можно вычислить выход готового продукта и степень сгущения:

$$6) \text{ Выход} = \frac{(a + b) \cdot c}{100 - d};$$

$$7) \text{ степень сгущения} = \frac{100 + b - d - \frac{bd}{100}}{a + b};$$

если же известно содержание в готовом продукте сахарозы, определенное поляриметрическим или другим способом —  $e$ , то по нему можно вычислить содержание воды:

$$8) \text{ процент воды} = 100 - e - \frac{ae}{b}.$$

Пользуясь этими формулами, можно легко контролировать ход производства, состав готового продукта и результаты химического анализа.

Сгущенное молоко без прибавки сахара должно быть стерилизовано в герметически закрытых банках. При стерилизации оно приобретает буроватую окраску вследствие частичной карамелизации молочного сахара.

Стерилизованное сгущенное молоко должно иметь серовато-желтоватую окраску.

Молочные конденсаты имеют определенную консистенцию, по которой оценивается качество продукта. Они должны иметь определенную вязкость, так как слишком жидкое сгущенное молоко производит впечатление недостаточно сгущенного, а слишком густое плохо выливается из банок. Оно также не должно содержать кристаллов молочного сахара, ощутимых при органо-лептической оценке, и при стоянии не должно давать осадка.

Достижение определенной и равномерной вязкости, которая не изменялась бы при хранении готового продукта, представляет известные трудности. Вязкость сгущенного молока зависит в первую очередь от степени сгущения молока и количества прибавленного сахара (в сладком молоке). Кроме этих факторов вязкость зависит еще от многих других, которые не всегда можно учесть. Сгущенное молоко при хранении изменяет свою вязкость в сторону ее увеличения, и это последующее увеличение вязкости вызывается или увеличением кислотности за счет жизнедеятельности микроорганизмов или же благодаря физико-химическим изменениям состояния белков. Изменение коллоидального состояния белков при хранении зависит от предварительной обработки молока, содержания в готовом продукте обезжиренного сухого остатка, условий хранения готового продукта, кислотности сырья и т. п.

Последующее увеличение вязкости молока в сильной степени зависит от предварительного нагревания молока. Перед выпариванием в вакууме молоко пастеризуется при более или менее высокой температуре. Пастеризация имеет целью, с одной стороны, уничтожение ферментов и бактерий свежего молока и, с другой, свертывание альбумина. Свертывание последнего необходимо, так как иначе альбумин оседал бы на стенках вакуумаппарата, что сильно затрудняло бы передачу тепла. Температура предварительной пастеризации молока имеет большое значение для

Последующего загустевания сгущенного молока. Из данных Роджерса, помещенных в табл. 190, видно, что чем выше температура пастеризации, тем сильнее увеличивается вязкость сгущенного молока при хранении.

В опыте Роджерса, Дайшира и Эванса (Rogers, Deucher, Evans) [59] сгущенное молоко хранилось при 30°.

Позже Лайтон и Мудге (Leighton, Mudge) [235] доказали, что молоко, предварительно нагретое до температуры выше 100°, не так сильно увеличивает свою вязкость, как нагретое до 95°.

Таблица 190

| Температура пастеризации (°C) | Вязкость спустя |        |         |         |
|-------------------------------|-----------------|--------|---------|---------|
|                               | 1 день          | 8 дней | 15 дней | 19 дней |
| 63 . . . . .                  | 3,0             | 4,0    | 7,0     | 14,5    |
| 95 . . . . .                  | 9,5             | 26,0   | 37,0    | 47,0    |

Концентрация сахарозы не оказывает на последующем загустевании сгущенного молока, поскольку ее концентрация была достаточно высока для предохранения от размножения микроорганизмов. По исследованиям Роджерса и его сотрудников, на последующее увеличение вязкости большое влияние оказывает температура хранения молока и содержание в нем обезжиренного сухого остатка молока, т. е. степень сгущения. В табл. 191 приведены данные о влиянии температуры хранения на последующее увеличение вязкости:

Таблица 191

| Продолжительность хранения (дни) | Вязкость после хранения при |      |      |      |
|----------------------------------|-----------------------------|------|------|------|
|                                  | 10°                         | 20°  | 30°  | 37°  |
| 1 . . . . .                      | 2,5                         | 2,5  | 2,5  | 2,5  |
| 8 . . . . .                      | —                           | —    | 3,0  | —    |
| 11 . . . . .                     | 2,5                         | 3,0  | —    | 12,0 |
| 21 . . . . .                     | 2,5                         | 4,0  | 7,0  | 18,0 |
| 31 . . . . .                     | 2,5                         | 4,5  | 9,0  | 20,0 |
| 59 . . . . .                     | 2,5                         | 10,0 | 15,0 | 37,0 |
| 94 . . . . .                     | 2,5                         | 13,0 | 16,5 | 38,0 |
| 121 . . . . .                    | 2,5                         | 13,5 | 16,7 | 39,0 |

В этом опыте молоко подвергалось предварительной пастеризации при 75°; оно содержало 71,77% сухого остатка, 20,55% обезжиренного сухого остатка и 8,2% жира.

Степень сгущения молока, от которой зависит содержание в готовом продукте обезжиренного сухого остатка, также влияет на загустевание, как это видно из данных табл. 192. В данном опыте тощее молоко (обрат) сгущалось до различного содержания сухого остатка и сохранялось при 30°.

В первом опыте молоко подвергалось предварительному нагреванию до 80°, во втором — только до 60°. Молоко, нагретое

предварительно до 80° и содержащее 28% сухого обезжиренного остатка, настолько сильно загустело, что невозможно было разделить его вязкость.

Штебниц и Зоммер подробно исследовали влияние различных факторов на вязкость и последующее загустевание сладкого

сгущенного молока. По их наблюдениям, сгущенное молоко особенно сильно повышает свою вязкость при хранении в весенний период. Они не могли установить связи этого явления с переходом коров от зимнего стойлового содержания скота к пастбищному. По их данным, молоко, нагретое до температуры 65—76°, после сгущения менее быстро загустевает, чем нагретое до 57°; нагретое же до температуры 85° и выше, до температуры

Таблица 192

| Продолжительность хранения (дни) | Вязкость при сухом остатке |      |        |
|----------------------------------|----------------------------|------|--------|
|                                  | 24%                        | 26%  | 28%    |
| 1 . . . . .                      | 2                          | 3    | 5,25   |
| 12 . . . . .                     | 3                          | 10   | 25,00  |
| 24 . . . . .                     | 5                          | 19   | 130,00 |
| 34 . . . . .                     | 7,5                        | 25   | ∞      |
|                                  | 20%                        | 24%  | 28%    |
| 1 . . . . .                      | 0,5                        | 1,25 | 2,25   |
| 13 . . . . .                     | 1,0                        | 1,0  | 2,5    |
| 25 . . . . .                     | 1,0                        | 1,0  | 4,0    |
| 36 . . . . .                     | 1,0                        | 1,0  | 4,8    |

кипения, молоко имеет склонность к сильному загустеванию при хранении. Температура нагревания молока перед сгущением в 85°, по данным указанных авторов, наиболее целесообразна для производства; она достаточна для того, чтобы уничтожить линазу молока и создать такую вязкость готового продукта, при которой не наступает отстаивания жира даже при длительном хранении. Значительное влияние на последующее загустевание готового продукта оказывает предварительное нагревание молока сразу же после прибавки свекловичного сахара. Если сахар прибавляется во время самого сгущения, то вязкость сгущенного молока повышается при его хранении сравнительно немного. Повышение содержания в молоке CaO на 0,031%, лимонной кислоты на 0,115% или P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> на 0,039% также сказывается на последующем увеличении вязкости готового продукта в различной степени. На молоко, которое вообще не имеет склонности к увеличению своей вязкости при хранении, прибавка солей мало оказывает влияния; лимоннокислый натрий, прибавленный к молоку, задерживает в готовом продукте нарастание вязкости. Соли кальция, добавленные перед сгущением, не влияют на последующее загустевание, но вызывают частичное свертывание казеиногена; добавленные же к только что сгущенному молоку сильно ускоряют последующее нарастание вязкости. Двуметал-

личный фосфорнокислый натрий также усиливает последующее загустевание.

Молоко, сгущаемое без прибавки свекловичного сахара, тоже изменяет свою вязкость под влиянием различных причин, но так как молоко без сахара подвергается еще стерилизации, то последняя также сказывается на вязкости.

По американским данным, желаемая вязкость в несладком молоке наступает тогда, когда часть казеиногена свертывается. Вязкость усиливается, если молоко подвергалось предварительному нагреванию при низкой температуре, если стерилизация была продолжительная и температура ее высокая, а также от высокого содержания сухого остатка. Частичное свертывание казеиногена зависит от степени сгущения молока, как это видно из данных Ханзикера, приведенных в табл. 193.

Таблица 193

| Степень сгущения | Кислотность в градусах Соколета | Состояние казеиногена |
|------------------|---------------------------------|-----------------------|
| 1,58:1 . . . . . | 13,2                            | Не свертывается       |
| 1,74:1 . . . . . | 15,0                            | " "                   |
| 1,90:1 . . . . . | 17,6                            | " "                   |
| 1,99:1 . . . . . | 18,9                            | " "                   |
| 2,11:1 . . . . . | 21,1                            | Мелкие хлопья         |
| 2,25:1 . . . . . | 23,8                            | Крупные "             |
| Свежее молоко .  | 7,5                             | —                     |

Способность молока, сгущенного без сахара, к свертыванию при стерилизации зависит от очень многих причин: нагревания молока, его кислотности, содержания солей, температуры стерилизации и т. п. Эти факторы были изложены в главе о влиянии нагревания на молоко. Необходимо прибавить, что даже кратко-временное развитие микроорганизмов, вырабатывающих кроме молочной кислоты и сычужный фермент, способствует свертыванию молока при последующей пастеризации или стерилизации. Лайтон и Мудге кроме того нашли, что последующее увеличение вязкости в сладком сгущенном молоке и свертывание казеиногена в молоке без сахара являются одинаковыми процессами. По их данным молоко можно сделать стабильным, если его выдержать достаточно долго при 95°. Молоко, подвергавшееся действию этой температуры в продолжение 45 мин., никогда не свертывается при стерилизации. Этим и объясняется, что сгущенное молоко без сахара имеет тем меньшую склонность к свертыванию при стерилизации, чем выше была температура предварительного нагревания.

В сгущенном молоке, как с сахаром, так и без него, при длительном хранении образуется осадок, состоящий из солей,

а в сладком молоке — и из молочного сахара. Условия образования кристаллов молочного сахара были подробно изложены в главе о лактозе.

Величина кристаллов молочного сахара в сгущенном молоке не должна превышать 10  $\mu$ . При величине кристаллов от 10 до 15  $\mu$  консистенция сгущенного молока становится уже «мучнистой». Более крупные кристаллы (до 30  $\mu$ ) дают «песчанистое» молоко, а свыше 30  $\mu$  уже образуют молоко с «камнями» (хруст на зубах) (рис. 47, см. приложение).

Неполное растворение прибавленного перед сгущением молока свекловичного сахара также способствует образованию «камней» в готовом продукте. Помешивание молока при его охлаждении ускоряет кристаллизацию, что в свою очередь способствует образованию мелких кристаллов.

Из сгущенного молока выделяются также некоторые минеральные соли; в частности Сато [59] нашел в молочных конденсатах из сладкого молока кристаллы лимоннокислого и фосфорнокислого кальция и магния. Кристаллы эти образуются как в сладком, так и несладком сгущенном молоке.

В последнее время за границей и в СССР начали изготавливать конденсаты не только из цельного и тощего свежего молока, но и из других побочных продуктов переработки молока. В целях придания конденсату большей устойчивости при меньшем содержании свекловичного сахара молоко перед сгущением сквашивается молочнокислыми культурами, и кислотность его доводится до 40° Сохслета и выше. При выпаривании молока с высокой кислотностью казеиноген не свертывается в крупные хлопья, а остается чрезвычайно мелкоиздробленным. Опыты показали, что чем выше кислотность сгущаемого кислого молока, тем лучше консистенция получаемого продукта, тем мельче казеиноген и тем меньше отделяется сыворотки, после растворения готового продукта в воде:

|                                           |                                        |                                           |                                    |                                                                  |
|-------------------------------------------|----------------------------------------|-------------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------------------------------------|
| Кислотность в градусах Сохслета . . . . . | 34,0                                   | 38,0                                      | 43,7                               | 77,6                                                             |
| pH . . . . .                              | 4,38                                   | 4,20                                      | 4,13                               | 3,44                                                             |
| Степень сгущения . . . .                  | 3,7                                    | 3,4                                       | 3,4                                | 3,25                                                             |
| Сухой остаток, % . . . .                  | 31,4                                   | 29,8                                      | 29,7                               | 28,5                                                             |
| Консистенция . . . . .                    | Комковатая (сильно отделяет сыворотку) | Комковатая зернистая (отделяет сыворотку) | Хорошая (слабо отделяет сыворотку) | Очень хорошая (при разбавлении до 1/12 слабо отделяет сыворотку) |

К кислому молоку перед сгущением прибавляется иногда свекловичный сахар. Готовый продукт может сохраняться месяцами без доступа воздуха. Полужидкие кисломолочные продукты можно готовить из цельного молока, обрат, пахты, сыворотки.

Полное удаление воды из молока в настоящее время производится двумя основными способами. Каждый из них имеет несколько вариаций. По первому способу молоко стекает тонкой, широкой струей по вращающемуся цилиндру, нагреваемому изнутри горячей водой или паром. Молоко высушивается и снимается с цилиндра в виде тонкой пленки. Для ускорения высушивания цилиндр окружается кожухом, из которого постоянно выкачивается воздух вместе с паром. Температура нагревания цилиндра доходит до  $110-130^{\circ}$ .

По второму способу молоко, распыленное в мельчайшие капельки, попадает в башню, где навстречу ему вдувается нагретый до  $110-120^{\circ}$  сухой воздух. Молоко моментально высыхает и в виде снежной пыли оседает на дно башни.

С физико-химической точки зрения оба способа отличаются друг от друга тем, что по первому способу молоко подвергается длительному (сравнительно) действию очень высокой температуры, тогда как во втором способе температура ниже и действует очень короткое время. Поэтому и свойства продуктов, полученных обоими способами, различны, тем более что при методе распыления, несмотря на высокую температуру воздуха, молоко не нагревается выше  $60-65^{\circ}$ . При этой температуре альбумин еще не успевает свернуться, соли кальция и фосфорной кислоты сохраняют свое коллоидальное состояние, и даже ферменты молока ввиду короткого времени нагревания не разрушаются. Капельки молока не нагреваются до высокой температуры при способе распыления, потому что вследствие быстрого испарения воды наступает сильное охлаждение молока.

Выпаривание молока на цилиндрах связано с сильным нагреванием молока и в течение продолжительного времени сравнительно с методом распыления. Составные части молока, особенно белки, сильно денатурируются и частично теряют способность давать обратную золь при растворении в воде.

Внешний вид сухого молока, полученного обоими способами, сильно отличается друг от друга. Молоко, полученное методом распыления, представляет собой белый порошок, а под микроскопом — круглые частицы, содержащие внутри пузырьки воздуха, легко различаемый при набухании частиц в воде. Молоко, высушенное на цилиндрах, снимается в виде тонких бумажных листов, которые необходимо потом размалывать и просеивать. При увеличении под микроскопом такое молоко представляет угловатые пластинки.

Сухое молоко должно полностью растворяться в воде, образовывать однородную смесь и не давать осадка. Поскольку сухое молоко готовится из цельного молока, жир, после растворения порошка в теплой воде, не должен давать на поверхности крупных капель. Отстой сливок должен образоваться как

у нормального молока, если исходное молоко не было перед сгущением гомогенизировано. При хранении сухое молоко не должно приобретать постороннего вкуса и запаха и терять своей растворимости.

Потеря растворимости и разложение жира в значительной степени зависят от содержания в сухом молоке воды. Условия, от которых зависит содержание воды в сухом молоке, сначала изучались Хольмом и Гринбанком (Holm, Greenbank) [59] и более подробно Супли (Supplee) [234]. Первые авторы нашли, что при одинаковых условиях хранения молоко, полученное способом распыления, содержит больше воды, чем полученное высушиванием на цилиндрах. Это можно объяснить тем, что в молоке, полученном методом распыления, альбумин находится в неагглюлированном состоянии. Альбумин, являясь при низких температурах более гидрофильным коллоидом, чем казеиноген, сильнее набухает и поглощает влагу из воздуха. Супли, изучая равновесие между содержанием воды в сухом молоке и влажностью воздуха, нашел, что равновесие зависит не только от степени нагревания молока при его высушивании, но и от всей предварительной обработки молока.

Опыты Супли заключались в следующем. Он помещал сухое молоко, полученное различными способами, в атмосферу, относительная влажность которой равнялась 10—80%, и определял содержание воды в сухом молоке после достижения равновесия. Чтобы изучить не только степень гидратации, но и дегидратации, Супли переносил пробу, поглотившую воду при 80% относительной влажности, в атмосферу с меньшей влажностью и вновь определял процент воды в сухом молоке.

В табл. 194 приведены данные исследований Супли, проведенных им с шестью пробами молочного порошка. Изученные им пробы сухого молока были получены следующими способами:

- 1) высушено на двойных цилиндрах по Юсту;
- 2) предварительно сгущено; высушено на ординарном цилиндре при низкой температуре;
- 3) методом распыления без предварительного сгущения;
- 4) распылением центробежной силой с предварительным сгущением;
- 5) методом распыления без предварительного сгущения молока;
- 6) методом распыления с предварительным сгущением.

Поглощение и выделение воды сухим молоком не идут параллельно, как это видно из данных табл. 194. Молочный порошок, который сохранялся во влажной атмосфере (80% относительной влажности), после перенесения его в сухой воздух (10%) уже не отдает всей поглощенной воды. Это можно объяснить только изменением белков сухого молока при высокой его влажности.

Супли и Беллис (Bellis) [234] нашли, что при высоком со-



| Влажность воздуха (%) | Содержание воды в сухом молоке (%) |         |         |         |         |         |         |
|-----------------------|------------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
|                       | проба 1                            | проба 2 | проба 3 | проба 4 | проба 5 | проба 6 | среднее |
| Гидратация            |                                    |         |         |         |         |         |         |
| 10 . . . . .          | 1,24                               | 1,38    | 1,27    | 1,15    | 1,11    | 0,83    | 1,14    |
| 20 . . . . .          | 2,56                               | 2,70    | 2,63    | 2,39    | 2,31    | 1,79    | 2,35    |
| 30 . . . . .          | 4,07                               | 4,21    | 3,98    | 3,79    | 3,56    | 3,05    | 3,74    |
| 40 . . . . .          | 6,09                               | 6,26    | 5,63    | 5,62    | 5,08    | 5,00    | 5,61    |
| 50 . . . . .          | 6,53                               | 5,35    | 5,00    | 5,26    | 5,69    | 5,80    | 5,72    |
| 60 . . . . .          | 8,71                               | 7,96    | 6,90    | 7,07    | 7,38    | 7,69    | 7,76    |
| 70 . . . . .          | 11,10                              | 10,80   | 9,34    | 9,76    | 9,49    | 9,88    | 10,21   |
| 80 . . . . .          | 14,49                              | 14,97   | 13,29   | 13,31   | 13,01   | 13,18   | 13,79   |
| Дегидратация          |                                    |         |         |         |         |         |         |
| 10 . . . . .          | 3,77                               | 2,56    | 2,75    | 2,85    | 2,58    | 3,01    | 2,91    |
| 20 . . . . .          | 5,23                               | 4,01    | 4,15    | 4,00    | 3,92    | 4,46    | 4,32    |
| 30 . . . . .          | 6,31                               | 5,14    | 5,18    | 4,98    | 4,97    | 5,51    | 5,37    |
| 40 . . . . .          | 7,18                               | 6,03    | 6,09    | 5,70    | 5,82    | 6,39    | 6,23    |
| 50 . . . . .          | 8,06                               | 7,08    | 7,09    | 6,58    | 6,73    | 7,30    | 7,15    |
| 60 . . . . .          | 9,20                               | 8,29    | 8,25    | 7,62    | 7,80    | 8,38    | 8,26    |
| 70 . . . . .          | 10,73                              | 9,90    | 9,80    | 9,05    | 9,25    | 9,79    | 9,74    |
| 80 . . . . .          | 14,49                              | 14,97   | 13,29   | 13,31   | 13,01   | 13,18   | 13,79   |

держании воды сухое молоко за несколько дней настолько изменяется, что теряет способность растворяться в воде. Это изменение, повидимому, наступает уже при том содержании воды в сухом молоке, которое устанавливается в атмосфере с 50% относительной влажности. По крайней мере при этой влажности сухое молоко сначала поглощает воду, а потом только часть ее обратно выделяет, как это видно из табл. 195

Таблица 195

| Время (час.) | Вода (%) | Время (час.) | Вода (%) | Время (дни) | Вода (%) |
|--------------|----------|--------------|----------|-------------|----------|
| 1            | 4,26     | 12           | 8,35     | —           | —        |
| 2            | 5,19     | 14           | 8,58     | 9           | 7,83     |
| 3            | 5,98     | 16           | 8,68     | 19          | 6,61     |
| 4            | 6,71     | 18           | 8,76     | 28          | 6,51     |
| 5            | 7,07     | 30           | 9,40     | 42          | 6,41     |
| 6            | 7,36     | 33           | 9,45     | 56          | 6,38     |
| 8            | 8,02     | 38           | 9,42     | —           | —        |
| 10           | 8,19     | 53           | 9,21     | —           | —        |
|              |          | 65           | 8,91     | —           | —        |

По всей вероятности, в сухом молоке при определенном содержании воды наступает частичное изменение коллоидального состояния белков (казеиногена), отчего зависит содержание воды и растворимость молочного порошка.

Сухое молоко фактически целиком в раствор не переходит, так как большинство его составных частей дает коллоидальную дисперсию, но не истинный раствор. Исходя из этого положения, мы считаем, что сухое молоко должно при смешивании с водой давать такую же полидисперсную систему, какой является обыкновенное молоко. Сухое молоко будет отвечать этому требованию только в том случае, если фосфорнокислые соли кальция и магния и особенно белки не изменятся при высушивании.

Молоко, высушенное по способу распыления или на цилиндрах в вакуум-аппарате, отвечает более или менее этому требованию и довольно хорошо растворяется в воде. Высушенное же на цилиндрах при атмосферном давлении теряет часть своей способности давать такую же дисперсную систему, как первоначальное молоко.

О растворимости сухого молока, приготовленного по способу распыления и высушиванием на цилиндрах, дает представление табл. 196 по данным Ханзикера.

Таблица 196

| Способ приготовления<br>сухого молока                        | Растворимость<br>в воде (%) |         |
|--------------------------------------------------------------|-----------------------------|---------|
|                                                              | холодной                    | горячей |
| <b>На цилиндрах</b>                                          |                             |         |
| Снятое молоко (атмосферное давление) . . . . .               | 69,61                       | 78,09   |
| Сливки (атмосферное давление) . . . . .                      | 61,13                       | 80,09   |
| Снятое молоко (вакуум) . . . . .                             | —                           | 97,00   |
| <b>Распылением</b>                                           |                             |         |
| Снятое молоко, предварительно<br>нагретое до 65,5° . . . . . | 99,12                       | 99,76   |
| Снятое молоко, предварительно<br>нагретое до 99° . . . . .   | 88,16                       | 94,17   |

Молоко, высушенное на цилиндрах, обладает плохой растворимостью в холодной воде и немного лучшей в горячей. Повышение растворимости в горячей воде особенно заметно при высушивании молока в вакуум-аппарате, когда высушивание осуществляется быстро и при более низкой температуре. Сухое молоко, полученное по методу распыления, хорошо растворяется как в холодной, так и в горячей воде. Понижение растворимости молока, нагретого до 99°, объясняется высокой температурой предварительного нагревания, при которой свернулся альбумин и изменились фосфорнокислые соли кальция.

Здесь сказывается также предварительная обработка молока, так как чем выше температура предварительного нагревания или сгущения молока, тем хуже оно растворяется после высушивания. Величина частиц молочного порошка также имеет значение, так как очень мелкие частицы при растворении склеиваются снаружи, а внутри заключают еще сухой порошок. Опасность получения очень мелких частиц сухого молока наибольшая при методе распыления.

Пальмер и Далем (Pallmer, Dahlem) [59] исследовали растворимость и физико-химические свойства сухого молока различного приготовления и нашли, что молоко, полученное по способу распыления центробежной силой, больше всего похоже на нормальное молоко. Это молоко, по их исследованиям, содержит по сравнению с другими больше растворимого белка (альбумина).

Растворимость сухого молока зависит не только от способа его приготовления, но и от продолжительности хранения и содержания воды, как это уже указывалось выше. Супли и Беллис нашли, что сухое молоко, содержащее меньше 3% воды, не теряет своей растворимости даже при хранении в течение 1 года. При более высоком содержании воды сухое молоко теряет свою растворимость и тем быстрее, чем больше его влажность.

При высокой влажности сухое молоко не только в несколько дней теряет свою растворимость, но приобретает неприятные вкус и запах. С химической точки зрения в сухом молоке быстрее всего подвергается разложению молочный жир. Но и порошок, полученный высушиванием обрат, т. е. почти не содержащий жира, через некоторое время приобретает «старые» вкус и запах. Это изменение вкусовых свойств идет параллельно с потерей растворимости и тем быстрее, чем больше в молочном порошке воды. Какие изменения и каких веществ вызывают свойства «старости», пока неизвестно.

Жир в сухом молоке может подвергаться как осаливанию, так и прогорканию. Разложение жира, в значительной степени зависит от содержания в нем ферментов. Поэтому жир в сухом молоке, полученном методом распыления, скорее прогоркает, так как низкая температура, применяемая при этом способе, не уничтожает ферментов, находящихся в сыром молоке. Молоко, высушенное на цилиндрах, не содержит липолитического фермента — липазы, — и жир в нем не разлагается так быстро, но если к нему прибавить немного фермента, то оно приобретает вкус и запах прогорклого жира через несколько недель.

Фермент липаза разрушается только при нагревании молока выше 80°, и сухое молоко, нагретое перед высушиванием до этой температуры, сохраняется значительно дольше. Прогоркание жира, в сильной степени зависит от содержания воды в сухом молоке. Чем больше воды, тем быстрее идет прогоркание.

Мияоки (Mijaoki) нашел, что молоко, полученное распылением, сохраняется лучше, и жир в таком молоке подвергается

окислению в меньшей степени, особенно если молоко подвергалось гомогенизации. Разложение жира в сухом молоке, т. е. окисление олеиновой кислоты до диоксистеариновой, имеет место как при высоком, так и при низком содержании воды.

Приведенная в главе о прогоркании масла работа Хольма, Райта и Гринбанка относительно связи между скоростью поглощения жиром кислорода и склонностью его к прогорканию и осаливанию имеет значение и для жира сухого молока. Упомянутые авторы нашли, что жир сухого молока тем быстрее разлагается, чем скорее поглощает кислород.

Наличие в сухом молоке свободных кислот, особенно олеиновой, сильно ускоряет разложение жира, тогда как присутствие диоксистеариновой, наоборот, задерживает. Авторы рекомендуют для приготовления сухого молока применять только совершенно свежее молоко и подвергать его перед высушиванием предварительному сгущению, при котором вместе с водой улетучиваются также некоторые другие вещества.

Гомогенизация молока перед его высушиванием способствует сохранности сухого молока. Несмотря на то, что в гомогенизованном молоке относительная поверхность жировых шариков значительно больше, жир меньше подвергается окислению. Возможно, что это явление связано с лучшей защитой мелких шариков белковым адсорбционным слоем.

Содержание воды в сухом молоке влияет также на скорость вымирания микроорганизмов. Чем меньше воды, тем скорее погибают микробы. Они не играют большой роли в биохимических процессах разложения составных частей сухого молока, поскольку влажность его не превышает известного максимума.

Все эти данные говорят в пользу того, что сохранность сухого молока в значительной степени зависит от содержания в нем воды. Сухое молоко сохраняет свои свойства дольше всего, если процент воды не превышает 2 для молока, полученного способом распыления, и 3—по способу высушивания на цилиндрах. Прочность сухого молока зависит также от следов попадающих в него металлов. По данным Сунли, следы меди вызывают ускорение окисления жира. Следы железа, вероятно, также оказывают ускоряющее действие. Сухое молоко можно также прессовать в брикеты, применяя давление 100—150 атм. По данным Швайгерта, такое прессованное молоко сохраняется значительно дольше.

Сухой молочный порошок иногда готовят не из сладкого молока, а из кислого или обрат с прибавлением некоторых веществ. Германская фирма Линда выпускает в продажу сухую пахту под названием «эледон». Приготавливается она высушиванием по методу распыления кислой пахты с определенным градусом кислотности. Готовый препарат имеет крупнозернистую структуру, светложелтый цвет, приятный запах и хороший кисловатый вкус. Продукт сохраняется несколько месяцев и дает

устойчивую суспензию при растворении в воде. Для придания большей устойчивости суспензии к сухому препарату прибавляют некоторое количество муки.

По французскому способу Кронберга можно приготовить сухое молоко, высушивая способом распыления одновременно две порции молока: одну сквашенную и другую сладкую.

Для получения приятного освежающего напитка в сухом виде готовится смесь из фруктового сока (апельсина), молока и пектина, которую высушивают также способом распыления. Прибавка пектиновых веществ придает суспензии большую устойчивость. Сухой порошок сохраняется очень долго и легко растворяется в воде.

«Нермил» представляет собой сухой обрат с добавлением лецитина. Употребляется он, как пищевой продукт, при приготовлении различных блюд. Наличие лецитина придает ему питательную ценность и особые коллоидальные свойства, пока мало изученные.

Сухой обрат употребляется для приготовления так называемого эмульгированного молока. Для приготовления его сухой обрат смешивается с соответствующим количеством теплой воды и жира в количествах, отвечающих нормальному молоку. Смесь подвергается потом эмульгированию на специальном аппарате.

## МОРОЖЕНОЕ

Среди ассортимента молочных продуктов широкого потребления,готавливаемых городскими молочными заводами, немалый удельный вес приобрело мороженое. От мороженого, кроме вкусовых качеств, придаваемых ему прибавкой различных вкусовых веществ и свекловичного сахара, требуется еще целый ряд других достоинств, касающихся, главным образом, его структуры и консистенции.

Мороженое должно обладать определенной пластичностью, в результате которой оно сохраняет долгое время приданную ему форму, и в то же время не должно быть слишком твердым и плотным. Оно должно довольно быстро таять на языке, но не давать ощущения сильного холода, а на воздухе, наоборот, должно таять очень медленно. В мороженом не должно быть крупных кристаллов льда и молочного сахара, так как они придают ему грубую, зернистую структуру и «песчанность».

Все эти требования могут быть легко осуществимы при знании и соблюдении условий кристаллизации льда и составных частей смеси мороженого, главным образом, молочного сахара.

Весь процесс приготовления мороженого складывается из следующих операций.

1. Приготовление смеси.
2. Пастеризация.
3. Гомогенизация.
4. Охлаждение.

5. Созревание.
6. Замораживание.
7. Закалка.

Рецептов для смеси, из которой потом готовится мороженое, имеется очень много. Наркомпищепром СССР в 1937 г. утвердил 42 рецепта, из которых 28 для молочного мороженого. Состав этих смесей предусматривает для различных сортов колебания в сухом остатке молока, в содержании жира, сахара, вкусовых веществ и т. п. Для увеличения сухого остатка молока в смесь прибавляется сгущенное молоко или обрат и даже сухое молоко; для увеличения жира — сливки. Для примера приводятся некоторые из этих рецептов (в г на 1 кг):

|                            | I     | II    | III  |
|----------------------------|-------|-------|------|
| Молоко цельное . . . . .   | 188   | 258   | 640  |
| Сливки с 20% жира . . . .  | 470   | 350   | —    |
| Сгущенное молоко . . . . . | —     | 180   | 90   |
| Сгущенный обрат . . . . .  | 182   | 17    | 12   |
| Сахар . . . . .            | 113,5 | 108,2 | 177  |
| Яйца . . . . .             | —     | 70    | 70   |
| Агар-агар . . . . .        | 3     | 3     | 3    |
| Вода . . . . .             | 58,5  | 28,8  | 23   |
| Ванилин . . . . .          | 0,15  | 0,15  | 0,15 |

При приготовлении смеси для мороженого особое внимание должно быть обращено на тщательность перемешивания и полное растворение твердых составных частей. Сухое молоко и сухой яичный порошок должны прибавляться в смесь только после предварительного их растворения. Смесь должна быть вполне однородной.

После составления смеси ее пастеризуют при 65—68° в течение 30 мин. Пастеризация необходима для предупреждения нарастания кислотности и для уничтожения патогенных микроорганизмов. Исследования показали, что в мороженом микробы брюшного тифа сохраняются живыми даже в продолжение 3 лет. Стабилизаторы — желатин или агар-агар — добавляются в растворенном виде во время пастеризации.

Иногда в качестве стабилизатора вводится сычужный фермент; в этом случае стабилизатор прибавляется к смеси после пастеризации и охлаждения ее до 21°. Перед дальнейшим охлаждением смесь при этой температуре выдерживается в продолжении 30 мин. Если смесь подвергается гомогенизации, то на гомогенизатор она поступает сразу после пастеризации еще до охлаждения. Гомогенизация имеет большое значение для предохранения от образования комочков масла при дальнейшей обработке смеси.

Для консистенции и структуры мороженого особенное значение имеют последние три операции: созревание, замораживание и закалка смеси. Процессы, протекающие при этих технологи-

ческих операциях, являются чисто физико-химическими, и поэтому на них необходимо остановиться более подробно.

После пастеризации смесь поступает в ванны для созревания, где охлаждается до 2—4° и выдерживается при этой температуре от 4 до 15 час. Сравнительно длительное время выдержки и низкая температура создают условия для установления равновесия между степенью гидратации белков молока и определенной структурой всей смеси. При повышенной температуре пастеризации степень гидратации белков сильно уменьшается и при охлаждении вновь увеличивается, но процесс обратной гидратации наступает сравнительно медленно и для восстановления прежнего равновесия необходимо определенное время, тем более продолжительное, чем сильнее была дегидратация, т. е. чем выше была температура пастеризации.

Прибавляемые к смеси для мороженого стабилизаторы — желатин, агар-агар — обладают способностью образовывать студни. Правда, те количества стабилизаторов, которые прибавляются к мороженому, неспособны при температурах выше 0° образовывать настоящие студни, но тем не менее их мицеллы способны образовывать определенную структуру. Выше было указано, что даже само молоко обладает определенной структурой, и стабилизаторы при низкой температуре еще усиливают эту способность всей смеси.

Оба эти фактора — гидратация белков и образование студнеподобной структуры — сильно повышают вязкость жидкости, а это имеет большое значение для образования кристаллов льда, взбивания смеси и, в конечном итоге, консистенции мороженого.

Процесс замораживания смеси происходит, при механизированном производстве мороженого, в специальных аппаратах, называемых фризерами.

Фризер представляет собой горизонтальный металлический цилиндр, снабженный металкой со скребками и кожухом. Через последний протекает охлаждающая смесь с температурой не выше —16°. В цилиндр помещается смесь для мороженого, уже охлажденная до 2—4°.

Во фризере в смеси должны произойти два процесса, от которых в значительной степени зависит качество готового продукта: 1) замерзание части воды, 2) взбивание смеси. Точка замерзания смеси для мороженого лежит значительно ниже, чем у молока, а именно от —2 до —3°. Это понижение является результатом добавления к молоку свекловичного сахара и увеличения сухого остатка молока за счет прибавления ступченного или сухого молока.

Охлаждение смеси во фризере идет от стенок цилиндра, т. е. снаружи внутрь, и само собою понятно, что самое сильное охлаждение имеет место на стенках цилиндра, где образуются первые кристаллики льда. Часть воды замерзает, в результате чего остальной раствор делается более концентрированным, и его

точка замерзания понижается. Образовавшиеся на стенках цилиндра кристаллики льда быстро увеличивают свой объем, даже при перемешивании жидкости, что неминуемо влечет за собой крупнозернистую структуру мороженого. Для избежания этого мешалка снабжена скребками, которые соскабливают со стенок образовавшиеся кристаллы. При дальнейшем охлаждении кристаллы льда и внутри жидкости увеличивали бы свои линейные размеры, но этому препятствует наличие структуры всей смеси.

Дело в том, что при очень низких температурах даже сравнительно незначительная прибавка желатина или агар-агара способствует образованию студня, отчего дальнейшее охлаждение происходит не в результате конвекционных токов, а непосредственной отдачей тепла. Вследствие этого в присутствии стабилизаторов не наблюдается состояния переохлаждения. В этом можно убедиться, если определять обычным способом точку замерзания смеси без прибавки желатина и с прибавкой. В первом случае наблюдается, как обыкновенно, повышение температуры в момент замерзания, во втором случае падение температуры в момент замерзания только задерживается на некоторое время, но повышения не наблюдается. Это указывает на отсутствие состояния переохлаждения в присутствии стабилизатора.

Немаловажным фактором, влияющим на величину кристаллов льда, является содержание жира в смеси; чем выше процент жира, тем мельче образующиеся кристаллы. Объяснить это можно тем, что кристаллы могут образовываться и расти только между жировыми шариками, и их размеры ограничены расстоянием между шариками. Из этого вытекает также, что при одинаковом проценте жира кристаллы будут мельче в том случае,

Таблица 197

| % жира | Расстояние между жировыми шариками |                                |
|--------|------------------------------------|--------------------------------|
|        | при диаметре 4 $\mu$ ( $\mu$ )     | при диаметре 1 $\mu$ ( $\mu$ ) |
| 5      | 5,8                                | 1,46                           |
| 10     | 3,8                                | 0,95                           |
| 15     | 2,8                                | 0,70                           |
| 20     | 2,2                                | 0,55                           |
| 25     | 1,7                                | 0,77                           |

когда смесь подвергалась гомогенизации, так как с уменьшением размеров жировых шариков и увеличением их числа расстояние между ними уменьшается, как это видно из данных табл. 197.

Данные этой таблицы, кроме того, показывают, что увеличение процента жира выше 10% мало уже влияет на расстояние между шариками и тем самым на величину кристалликов льда.

Непосредственные опытные наблюдения подтвердили влияние стабилизаторов и жира на величину кристаллов льда и на структуру мороженого. Органолептическая оценка также установила, что с уменьшением кристаллов льда качество мороженого повышается.

Во фризере, кроме замораживания смеси, происходит еще



второй процесс, а именно ее взбивание, имеющее большое значение для качества мороженого. При вращении мешалки фризера происходит взбивание смеси с увеличением ее объема за счет воздуха. Это увеличение объема может варьировать в очень широких пределах — от 0 до 175 % и зависит от состава смеси, температуры и продолжительности взбивания. Нормы увеличения объема приняты у нас для молочного мороженого от 40 до 60 % и сливочного от 60 до 100 %.

Воздух является существенной составной частью мороженого; без него мороженое представляло бы собой слипшийся комок кристаллов льда, который очень сильно охлаждал бы полость рта; пузырьки воздуха являются своего рода изоляторами против слишком быстрой отдачи тепла и быстрого таяния мороженого. Понятно, что взбивание смеси и распределение в ней пузырьков воздуха может иметь место только тогда, когда далеко не вся вода превратилась в лед. Поэтому при приготовлении мороженого обыкновенно охлаждают смесь до тех пор, пока только часть воды превратится в лед, после чего прекращают охлаждение, но продолжают работу мешалки до достижения желаемой степени взбитости. Зависимость хода взбивания смеси от продолжительности охлаждения и времени работы мешалки после прекращения охлаждения видна из диаграммы на рис. 48, заимствованной из работы Галла [271].

На этой диаграмме одна пара кривых относится к изменению температуры и проценту взбитости, когда охлаждение продолжалось только 3 мин., а другая пара, когда продолжительность охлаждения была 7 мин. Сравнивая эти кривые, сразу видно, что при 3-минутном охлаждении максимум взбитости достигается значительно быстрее, чем в том случае, когда продолжительность охлаждения равнялась 7 мин. Во втором случае более значительная часть воды перешла в твердое состояние, что затрудняло образование пузырьков воздуха. По исследованиям Цоллера лучшие условия для взбивания имеются в том случае, когда 30—40 % всей воды перешло в твердое состояние. Это количество к концу взбивания уменьшается до 20 %, так как при работе мешалки после прекращения охлаждения температура смеси повышается.

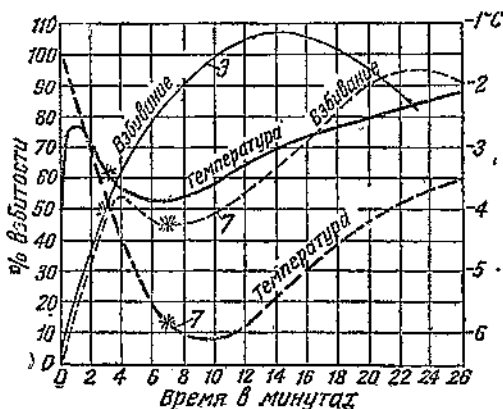


Рис. 48. Диаграмма охлаждения и взбивания мороженого

Из составных частей смеси для мороженого обезжиренный сухой остаток молока и стабилизаторы увеличивают способность к взбиванию, соли кальция уменьшают скорость взбивания и достигаемый максимум. Лимоннокислые соли натрия или калия, наоборот, увеличивают возможный максимум взбитости и укорачивают время, необходимое для достижения этого максимума.

\* Необходимо еще отметить, что слишком мелкие пузырьки воздуха делают мороженое слишком плотным и твердым, а слишком крупные придают мороженому большую рыхлость.

Последней стадией приготовления мороженого является его закатка, которая заключается в выдерживании мороженого более или менее длительное время при низких температурах.

Как указывалось выше, во фризере за время охлаждения и взбивания только часть воды переходит в твердое состояние; это количество обычно не превышает 20%. Благодаря этому, а также постоянному помешиванию, вся масса представляет собой еще подвижную жидкость, вроде очень густых сливок. Она может быть легко вылита из фризера в гильзы или формы. Для придания мороженому большей плотности и прочности его выдерживают при температурах не выше  $-16^{\circ}$  от 12 до 24 час. Такая длительная выдержка необходима потому, что охлаждение всей массы идет крайне медленно, так как в результате высокой вязкости отсутствуют конвекционные токи, и отдача тепла осуществляется только благодаря теплопроводности, которая и у жира и у белков очень незначительна. По данным Цоллера, при 2-дневной закатке при  $-24^{\circ}$  только 65% воды переходит в твердое состояние и 93% — после 7 дней закатки. Несомненно, высокая концентрация сахаров является причиной медленного замерзания смеси; вымерзание части воды при первичном охлаждении во фризере вызывает увеличение концентрации веществ в остальной части воды, а это в свою очередь понижает точку замерзания раствора. Температура помещения, в котором происходит закатка, а также число и величина кристаллов, образовавшихся за время охлаждения смеси во фризере, имеют большое значение для величины кристаллов в готовом мороженом. Общее правило о зависимости между величиной зародышей, их числом и скоростью кристаллизации и величиной кристаллов имеет и здесь свое значение. Чем быстрее кристаллизация, тем больше зародышей, тем мельче кристаллы. Исходя из этого положения, необходимо добиться образования во фризере большого количества мелких кристаллов, а в помещении для закатки поддерживать возможно низкую и постоянную температуру.

Колебания температуры при закатке могут вызвать увеличение размеров кристаллов, так как при повышении температуры часть кристаллов может расплавиться, а потом, при понижении температуры, оставшиеся кристаллы будут расти.

Колебания температуры имеют также значение для кристаллизации молочного сахара. Песчанистость мороженого может

появиться не только в результате образования крупных кристаллов льда, но и кристаллов лактозы.

Вопрос кристаллизации молочного сахара в мороженом освещен далеко еще недостаточно. Все расчеты и рассуждения, основанные на наблюдениях над растворами чистой лактозы, не могут быть целиком перенесены на такую сложную систему, какой является смесь мороженого. К тому же очень быстрое охлаждение раствора во фризере создает неблагоприятные условия для кристаллизации молочного сахара. Такое быстрое охлаждение, даже при помешивании, затрудняет образование зародышей, переход  $\beta$ -формы в  $\alpha$ -лактозу, а тем самым и кристаллизацию лактозы. Это подтверждают наблюдения Лейтона и Петера над метастабильными зонами растворов лактозы, в которых не наблюдается кристаллизации, несмотря на охлаждение раствора значительно ниже температуры насыщения. Возможно также, что при быстром охлаждении образуется сразу же большое количество очень мелких кристаллов, которые не могут потом расти, так как при никакой температуре переход  $\beta$ -формы в  $\alpha$ -форму крайне затрудняется. Во всяком случае при правильном технологическом процессе в готовом мороженом не обнаруживается кристаллов лактозы, хотя теоретические расчеты показывают, что значительная часть лактозы должна бы выделиться в твердом виде.

Иногда, при слишком медленном охлаждении смеси во фризере и при колебании температуры в помещении для закалки, в мороженом могут появиться довольно крупные кристаллы лактозы, придающие ему песчанистость.

Если в результате слишком медленного охлаждения успели образоваться зародыши и мелкие кристаллы  $\alpha$ -лактозы, то они в дальнейшем будут расти и тем больше, чем выше температура закалочного помещения. При низкой температуре замедляется и рост кристаллов и переход  $\beta$ -формы в  $\alpha$ -форму. При повышении температуры при закалке часть кристаллов, самых мелких, может даже раствориться, а при последующем понижении температуры и пересыщении раствора оставшиеся кристаллы будут увеличивать свои размеры.

Таким образом, колебания температуры закалочного помещения создают грубозернистую, песчанистую структуру мороженого, вызывая укрупнение кристаллов и льда и лактозы.

## ПОБОЧНЫЕ ПРОДУКТЫ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ МАСЛА И СЫРА

### 1. ОБРАТ И ПАХТА

Приготовление масла связано с получением большого количества обезжиренного молока и пахты. Оба побочных продукта содержат много ценных питательных веществ, молочного сахара и белков. В обрате и пахте имеется сравнительно немного жира, но

и он представляет известную питательную ценность. Отделение жира из молока может происходить или естественным отстаиванием или же путем сепарирования. Первый способ в настоящее время не имеет практического значения, так как отнимает много времени, и отделение жира отстаиванием очень неполно. В тонном молоке остается в этом случае около 1% жира, т. е. около 25—30% от общего его количества. Отделение жира центробежным способом значительно более полно, и в молочной плазме (обрате) остается не больше 0,1% жира, а при правильной работе сепаратора — только 0,04—0,08%. Количество жира, остающегося в обрате после сепарирования, зависит от работы самого сепаратора и от других условий.

Таблица 198

| Состав            | В молоке (%) | В обрате (%) |
|-------------------|--------------|--------------|
| Сухой остаток     | 13,10        | 9,34         |
| Жир . . . . .     | 4,00         | 0,1          |
| Белки . . . . .   | 3,40         | 3,55         |
| Лактоза . . . . . | 4,70         | 4,80         |
| Зола . . . . .    | 0,70         | 0,72         |
| Удельный вес      | 1,0320       | 1,0365       |

Наиболее важными из них являются величина жировых шариков и температура молока: чем выше температура сепарируемого молока, тем меньше жира остается в обрате. Величина жировых шариков сказывается таким образом, что в обрате остаются

главным образом мелкие жировые шарики; чем больше в молоке последних, тем больше жира остается в обрате.

Состав обраты изменяется соответственно удалению из молока жира. Общее содержание сухого остатка в обрате меньше, чем в молоке, но процентное содержание отдельных составных частей незначительно повышается. В связи с этим изменяется также плотность обраты в сторону его увеличения. В общем состав обраты зависит от состава исходного молока, и эта зависимость приведена в табл. 198.

Пахта представляет собой жидкость, остающуюся после сбивания масла из сладких или кислых сливок. Состав ее зависит от исходных сливок, от их кислотности и от способа сбивания масла. В пахте остаются также большей частью мелкие жировые шарики, хотя наряду с ними имеется значительная часть жира в довольно крупных шариках. По исследованиям Рана [59], около половины жира, остающегося в пахте, находится в крупных шариках. Его данные приведены в табл. 199, где указаны миллиграммы жира в сливках и пахте по каждому диаметру шариков в отдельности (на 100 мл сливок или пахты).

Мелкие шарики почти целиком остаются в пахте, а из более крупных — только незначительная часть, и тем меньше, чем крупнее шарики. Содержание жира в пахте тем больше, чем выше температура сбивания масла и короче время сбивания. Из сладких сливок в пахте остается больше жира, чем из кислых. Содержание жира не должно быть выше 0,4%.

Таблица 199

| Диаметр жировых шариков (μ) | Жи́ра (мг) |         | Диаметр жировых шариков (μ) | Жи́ра (мг) |         |
|-----------------------------|------------|---------|-----------------------------|------------|---------|
|                             | в сливках  | в пахте |                             | в сливках  | в пахте |
| 0—1 . . . . .               | 0,3        | 0,4     | 7—8 . . . . .               | 1 526,0    | 32,0    |
| 1—2 . . . . .               | 36,0       | 24,0    | 8—9 . . . . .               | 1 912,0    | —       |
| 2—3 . . . . .               | 294,0      | 93,0    | 9—10 . . . . .              | 1 958,0    | —       |
| 3—4 . . . . .               | 1 022,0    | 227,0   | 10—16 . . . . .             | 11 488,0   | —       |
| 4—5 . . . . .               | 2 579,0    | 121,0   | Сумма . . .                 | 24 000,3   | 560,4   |
| 5—6 . . . . .               | 1 467,0    | 48,0    |                             |            |         |
| 6—7 . . . . .               | 1 698,0    | 20,0    |                             |            |         |

По американским данным, содержание жира в пахте тем меньше, чем дольше выдерживаются охлажденные сливки при температуре сбивания масла. Пахта, полученная при сбивании сливок, сначала охлажденных до 0° и немедленно сбитых на масло при 8°, содержала жира от 0,3 до 1,5%. Те же сливки, сбитые в тех же условиях, но через 2—4 часа после охлаждения, дали пахту с содержанием жира от 0,05 до 0,7%. Повидимому, здесь играют роль как затвердевание и кристаллизация жира, так, возможно, и склеивание мелких шариков в кучки. Чем дольше выдерживаются сливки, тем меньше остается жира в пахте, как это видно из данных табл. 200.

Таблица 200

| Время выдерживания сливок (час.) | Температура сбивания (°C) | Продолжительность сбивания (мин.) | Жи́ра в пахте (%) |
|----------------------------------|---------------------------|-----------------------------------|-------------------|
| 0 . . . . .                      | 9,2                       | 52                                | 0,154             |
| 2 . . . . .                      | 9,2                       | 57                                | 0,138             |
| 12 . . . . .                     | 9,4                       | 66                                | 0,084             |

Средний состав пахты приведен в табл. 201.

Из пахты сепарированием можно выделить часть жира, но из полученных сливок без сквашивания нельзя сбить масла, так как такие сливки не образуют пены, которая необходима для образования масла.

Из таких сливок после сквашивания можно получить масло так же, как из

Таблица 201

| Составные части             | П а х т а   |        |
|-----------------------------|-------------|--------|
|                             | сладкая     | кислая |
|                             | В процентах |        |
| Вода . . . . .              | 90,50       | 90,93  |
| Жир . . . . .               | 0,60        | 0,31   |
| Белковые вещества . . . . . | 3,20        | 3,30   |
| Лактоза . . . . .           | 4,95        | 4,50   |
| Зола . . . . .              | 0,72        | 0,80   |
| Уд. вес . . . . .           | 1,033       | 1,033  |

нормальных сливок. Роль микроорганизмов в сбивании масла из сливок пахты пока недостаточно выяснена. Возможно, что здесь играет роль вырабатываемая молочнокислыми микробами кислота. Возможно также, что микробы настолько изменяют белки молока, что вновь образуются вещества, дающие пену. Способность бактерий изменять в ту или другую сторону свойства белков доказана следующим опытом Педерсена (Pedersen) [236].

Сливки, несколько раз промытые водою, при сбивании очень быстро дают масло. Но если такие промытые водою сливки оставить на несколько дней, то из них не удастся получить масла. За это время микроорганизмы настолько сильно изменили белки, адсорбированные жировыми шариками, что пенообразование и слипание жировых шариков отсутствовало. К сожалению, Педерсен не сделал бактериологического анализа, так что невозможно сказать, какие микробы вызвали это изменение и в чем оно состояло.

Обрат и пахта, содержащие ценные составные части, могут быть использованы для различных целей. Из обрата готовят технический казеин, тощие сыры, сгущенный сладкий обрат и т. п. Пахта тоже может быть использована как непосредственно в пищу, так и для получения конденсатов.

## 2. СЫВОРОТКА

Варка сыров и изготовление технического казеина связано с отходом больших количеств сыворотки, содержащей еще молочный сахар и некоторые количества белковых веществ (а также минеральные соли). Использование этих составных частей также является необходимым. Состав сыворотки зависит от ее происхождения. Сычужная сыворотка содержит больше белков и молочного сахара, чем сыворотка молока, свернувшегося от молочнокислых бактерий. Последняя зато содержит больше солей. Сыворотка, остающаяся после свертывания обрата соляной или серной кислотой, содержит прибавленные кислоты.

Сыворотка из молока, нагретого выше температуры свертывания альбумина, содержит меньше белка, чем из сырого молока или пастеризованного при низкой температуре. Содержание жира в сыворотке также зависит от ее происхождения. Сыворотка из обрата содержит значительно меньше жира, чем из цельного молока. Обработка сгустка при приготовлении сыров из цельного или подснятого молока сказывается на содержании жира в сыворотке. Чем мельче и энергичнее обрабатывается сгусток, тем больше жира остается в сыворотке. В среднем сыворотка после сычужного сквашивания молока содержит от 0,3 до 0,7% жира. Сыворотку с таким содержанием жира сепарируют, и из полученных «сливок» готовят подсырное масло. Обезжиренная сычужная сыворотка или же сыворотка от обрата содержит еще молочный сахар и белки. Состав ее колеблется в следующих преде-

лах: воды около 93%, жира — 0,03—0,09%; белка — 0,5—1,0%; лактозы — 1,5—5,0%; солы — 0,3—0,7%.

Как видно из приведенных данных, главной составной частью сыворотки является молочный сахар, которого в сыворотке из свежего молока содержится столько же, сколько и в молоке. В кислой сыворотке, полученной сквашиванием молока молочнокислыми микробами, количество его может сильно понизиться по мере его разложения.

Сыворотка может быть использована и как корм сельскохозяйственным животным и для получения из нее ценных продуктов: белка, молочного сахара и молочной кислоты. Выделение белков, главным образом, альбумина, из сладкой сыворотки происходит при ее нагревании до температуры свертывания альбумина. Значительно труднее выделить остальные белки, т. е. глобулин и белок, остающийся после свертывания молока сычужным ферментом. Глобулин легко растворим в растворах солей и свертывается при нагревании только при своей изоэлектрической точке, т. е. в слабокислой среде.

Точных данных относительно изоэлектрической точки лактоальбумина, лактоглобулина и сывороточного белка пока нет, но, судя по белкам сыворотки крови, изоэлектрическая точка альбумина и глобулина не лежит при одном и том же pH: для альбумина  $pH = 4,7$ , для глобулина  $pH = 5,4$ . Поэтому оптимальные условия осаждения одного белка могут не быть такими же для другого.

В силу этого пока необходимо научить оптимальные условия осаждения обоих белков при их одновременном присутствии в сыворотке.

Для выделения белков из сыворотки комбинируется обыкновенно совместное действие высокой температуры и сравнительно высокой кислотности.

Сыворотка, освобожденная от белков, может быть использована для получения молочного сахара. Для этой цели сыворотка сгущается до определенного предела, и молочный сахар выделяется в виде кристаллов  $\alpha$ -гидрата. Условия кристаллизации молочного сахара были изложены в соответствующей главе.

Очищение молочного сахара от органических примесей и минеральных солей представляет известные трудности. Повидимому, для получения чистого молочного сахара целесообразно получать крупные кристаллы лактозы, так как мелкие задерживают больше маточного раствора и всех посторонних примесей. Кроме того у крупных кристаллов относительная поверхность меньше и при промывке растворяется меньше сахара. Эти предположения, конечно, требуют опытной проверки, равно как и вообще выделение молочного сахара в возможно чистом виде требует изучения.

Имеются также попытки выделить молочный сахар из сыворотки путем его осаждения в виде нерастворимых в воде саха-

ратов. Так, А. И. Чеботарев предлагает осаждать лактозу из сыворотки, свежее прокаленной и мелко размолотой окисью кальция; полученный осадок сахара и кальция разлагается углекислым газом, и концентрированный раствор лактозы, после отфильтрования от углекислого кальция, выпаривается. Способ этот в лабораторных условиях дает сравнительно удовлетворительные результаты, но в производстве применения не получил, так как для осаждения лактозы, хранения сахара кальция и его транспорта необходимо применять температуру не выше 2°, иначе лактоза очень быстро разлагается.

Студентка Игумнова, при кафедре химии молока Омского сельскохозяйственного института, разрабатывала способ осаждения лактозы уксуснокислым свинцом и аммиаком. Осадок сахара свинца также разлагается угольной кислотой; раствор лактозы отфильтровывается от углекислого свинца и, как обычно, выпаривается. Способ этот имеет те преимущества, что осаждение и все дальнейшие операции ведутся при обычной температуре, так как лактозат свинца разлагается крайне медленно. Выход получается 90—95%-ный, и сахар уже после первой кристаллизации получается первого сорта. Если же из сыворотки осадить предварительно белки небольшим количеством свинцового уксуса, который одновременно осаждает и анион фосфорной кислоты, то можно добиться получения препарата высокой чистоты, тем более, что угольная кислота осаждает и соли кальция. Полученные Игумновой препараты лактозы имели следующий состав:

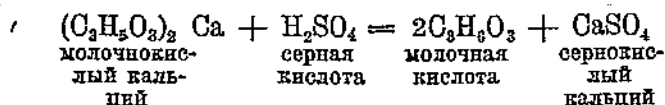
|                   | После осаждения<br>угольной кислотой | После перекристаллизации |
|-------------------|--------------------------------------|--------------------------|
| Лактозы . . . . . | 98%                                  | 98,5%                    |
| Воды . . . . .    | 1%                                   | 1,0%                     |
| Белков . . . . .  | 0,7%                                 | 0,4%                     |
| Соли . . . . .    | 0,3%                                 | 0,1%                     |
| Свинца . . . . .  | следи                                | нет                      |
| Цвет . . . . .    | желтоватый                           | белый                    |

Получающийся в процессе производства углекислый свинец может быть многократно использован превращением его обратно в уксуснокислую соль. На 1 кг лактозы расходуется 1,3 л  $\text{NH}_4\text{OH}$  и 0,9 л уксусной кислоты. Способ этот пока не был испытан в производстве.

Из сыворотки можно также получать молочную кислоту путем сбраживания ее молочнокислыми микробами. Для этой цели сыворотка предварительно сгущается до 10—12% содержания молочного сахара и заражается культурами молочнокислых микробов. К сыворотке прибавляется углекислый кальций для связывания вырабатываемой микробами молочной кислоты. Образующийся молочнокислый кальций выделяется кристаллизацией из раствора и обрабатывается серной кислотой. При этом получает-



ся сернокислый кальций и свободная молочная кислота по уравнению:



Из сыворотки готовят также пищевые продукты. Мизост представляет собой сыр, приготовленный выпариванием сыворотки с добавлением некоторого количества сливок. Выпаривание производят при постоянном помешивании, во избежание пригорания белков. Густую массу охлаждают также при помешивании для придания ей равномерной консистенции и предупреждения оттаивания жира.

## ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

### А

Авитаминозы 85.  
 Агар-агар в мороженом 393.  
 Агглютинины 93.  
 Адреналин 96.  
 Адсорбционная зона 142, 151, 249.  
 Азелапиновая к-та 183, 186.  
 Азот газообразный в молоке 70.  
 Азот газообразный в сыре 359.  
 Акролеин 29.  
 Аланин 45, 55, 57.  
 Альбумины 50, 52.  
 Альбумозы 61, 188.  
 Альбумин молока 53, 197.  
 Альбумины 8.  
 Альдоза 14.  
 Амилонд 27.  
 Аминокислоты в сыре 354.  
 Аминокислоты 45.  
 Аммиак в сыре 354.  
 Амфолит 137, 161.  
 Ангидриды лактозы 21.  
 Антигонизм гидратации белков 337.  
 Антитоксины 93.  
 Аппарат Фиалкова 376, 378.  
 Арабиноза 16, 27.  
 Арахисовая к-та 30, 32.  
 Аргинин 47, 54, 57.  
 Аскорбиновая к-та 88, 166.  
 Аспарагин 46.  
 Аспарагиновая к-та 46, 54, 57.  
 Ацетон 179.  
 Ацетон 182.  
 Ацетоуксусная к-та 182.

### Б

Бактерицидные свойства 8, 93, 169.  
 Барабанная слизь 81, 255.  
 Белки 45.  
 Белки, денатурация 52, 197.  
 Белки, классификация 50.  
 Белки, коагуляция 52.  
 Белки молока 53.  
 Белки, свойства 51.  
 Белки, состав 45.  
 Бутиродиолеин 34.  
 Бутиропальмитоолеин 34.  
 Буферная емкость 138.  
 Буферные свойства 137.

### В

Валли 45, 54, 57.  
 Вес удельный жира 36.  
 Вес удельный казеина 56.  
 Вес удельный лактозы 26.  
 Вес удельный молока 143.  
 Вес удельный обезжиренного сухого остатка 132.  
 Вес удельный обрата 398.  
 Вес удельный плазмы и жира 219.  
 Взбивание мороженого 394.  
 Вискозиметры 145.  
 Витамины 84, 202.  
 Витамин А 89.  
 Витамин В 86, 92, 126.  
 Витамин С 88, 93, 126.  
 Витамин D-липо 90, 125, 205.  
 Витамин D-тидро 91, 377.  
 Витамин Е 91.  
 Вкус масла 298.  
 Вкус масла горький 298.  
 Водянистое масло 291.  
 Водород в сыре 358.  
 Водородный показатель 136.  
 Восстановительно-окислительный потенциал 165.  
 Встряхивание молока 204.  
 Высушивание молока 385.  
 Вязкость казеина 368.  
 Вязкость молока 145, 201.  
 Вязкость сгущенного молока 380.  
 Вязкость молока и температура 201.

### Г

Газы масла 285.  
 Газы молока 70.  
 Газы при брожении 172, 173, 175, 176.  
 Газы сыра 358.  
 Галактаза 79, 344.  
 Галактоза 15, 17.  
 Галактит 372.  
 Гаптеин 62.  
 Гексадеценовая к-та 32.  
 Гексозы 14.  
 Гидратация сухого молока 387.  
 Гидролитический распад солей 135.  
 Гидраты лактозы 20.  
 Гидролиз лактозы 26.

Гипофиз 95.  
 Гистидин 48, 54, 57.  
 Гистоны 51, 53.  
 Глазки в сыре 359.  
 Гликокол 45, 49, 54, 55, 357.  
 Гликол 164.  
 Глицериды 28.  
 Глицериды, размеры кристаллов 279.  
 Глицерин 29, 352.  
 Глицериновый альдегид 173.  
 Глобулин молока 55, 114.  
 Глубина распада белков 188, 353.  
 Глобулины 50, 52.  
 Глутиллины 51.  
 Глюкоза 16.  
 Глюкопротеины 51, 53.  
 Глютаминная к-та 47, 54, 57.  
 Глюциды 14.  
 Гомогенизация 215.  
 Гормоны 95.  
 Гормоны, роль в образовании молока 11, 95.  
 Градусы Сохелета 134.  
 Градусы Тернера 134.  
 Грибки кефирные 226.

## Д

Давление газов в сырах 360.  
 Давление осмотическое 154.  
 Дегидразы 77, 82.  
 Дегидратация сухого молока 387.  
 Деаминазы 79.  
 Десмолазы 76, 81.  
 Деревя привкус 297.  
 Деценная к-та 32, 34.  
 Диалетил 179.  
 Дикетониперацин 49, 76.  
 Диоксистеариновая к-та 30, 33, 184, 300.  
 Диффузия красок в масле 241, 280.  
 Диффузия соли в сыре 339.  
 Дойка и состав молока 121.

## Е

Единство белков 62.  
 Естественно-исторические условия и состав молока 120.

## Ж

Желатин в мороженом 393.  
 Железа молочная 8.  
 Жир молочный, константы 35, 38.  
 Жир молочный, состав 32, 33.  
 Жир в техническом казеине 370.  
 Жир, кристаллизация 288, 279.  
 Жир, твердость 268.  
 Жир, точка застывания 267.

Жир, точка плавления 266.  
 Жир, кислотность 277.  
 Жир, константы 38.  
 Жир, осаливание 300.  
 Жир, прогоркание 300.  
 Жир, разложение 300, 303, 352.  
 Жиры нейтральные 28.

## З

Звуковые волны 204.  
 Загустевание последующее сгущенного молока 380.  
 Закалка мороженого 382.  
 Закон Джибса-Томсона 149, 250.  
 Закон Шторха-Зегельке 311, 327.  
 Замораживание 191.  
 Запах масла 296.  
 Засаливание масла 294.  
 Зобная железа 96.  
 Зола молока 65, 107.  
 Зола технического казеина 369.

## И

Изменение числа Рейхерт-Мейселя 38, 39, 116.  
 Изолейцин 46, 54.  
 Изоказеин 370.  
 Изоэлектрическая точка казеина 321, 365.  
 Изоэлектрическая точка казеина-гена 59, 161, 321.  
 Иминокислота 189.  
 Иммуные тела 93.  
 Индукционное время 301.  
 Индол 190.  
 Инсулин 97.

## К

Кадаверин 189.  
 Казеин 320.  
 Казеиноген 56.  
 Казеин кислотный 365.  
 Казеин технический 365.  
 Казеоглютин 353.  
 Калье, плотность 325.  
 Калье, плотность и время 327.  
 Калье, плотность и кислотность 328.  
 Калье, плотность и Са 329.  
 Калье, плотность и температура 329.  
 Калье, плотность и жир 340.  
 Калье, содержание воды 331.  
 Калье и пастеризация 333, 336.  
 Кальций молочнокислый 350, 403.  
 Камни в сгущенном молоке 384.  
 Каприловая к-та 30, 32, 34, 186.  
 Каприновая кислота 30, 32, 34.  
 Капроновая к-та 30, 31, 32, 34, 352.

Карамелизация лактозы 26, 198.  
 Карбогидразы 74.  
 Карбоксилаза 78, 172.  
 Каротин 65, 89.  
 Кастрюция 11, 128.  
 Каталала 79, 83.  
 Каталитические реакции 71, 802.  
 Кетоза 14.  
 Кетоны 186, 304.  
 Кефалин 111.  
 Кефир 225.  
 Кетогальдегидмутаза 78.  
 Кислород в молоке 70.  
 Кислоты в сыре 357.  
 Кислотность активная 136.  
 Кислотность масла 277.  
 Кислотность молока общая 134, 195, 200.  
 Кислотность казеина 318.  
 Кислотность критическая 261.  
 Кислотность казеиногена 58, 318.  
 Кислотность общая 134.  
 Кислотность постоянная 230.  
 Кисломолочные продукты 222.  
 Кислотность сливок 261.  
 Кислотность сыра 351.  
 Кислотность технического казеина 371.  
 Кислота лимонная 64.  
 Кислоты жирные 29.  
 Кислоты молочного жира 32.  
 Классификация аминокислот 45.  
 Классификация белков 58.  
 Классификация липидов 28.  
 Классификация углеводов 14.  
 Клей из казеина 373.  
 Коагуляция при замораживании 192.  
 Коагуляция термическая 199.  
 Колострум 113.  
 Консистенция мажущаяся 293.  
 Константы жирных к-т 30.  
 Корма и состав молока 123.  
 Корма, привкус 297.  
 Коррозия металлов 298.  
 Крезол 190.  
 Кристаллизация лактозы в ступенчатом молоке 384.  
 Кротоновая к-та 182.  
 Крошливое масло 294.  
 Кейлоза 17.  
 Кумыс 228.

## Л

Лактаза 75.  
 Лактационный период 10, 113.  
 Лактоза 18, 20.  
 Лактоза, гидролиз 26, 169.  
 Лактоза, карамелизация 26, 196.  
 Лактоза, кристаллизация 23, 384.  
 Лактоза, равновесие 22.

Лактоза, растворимость 21.  
 Лактоза, скорость перехода 24.  
 Лактофлавин 65.  
 Лауриновая к-та 30, 32, 34.  
 Лейцин 46, 54, 57.  
 Лецитин 43, 187, 262.  
 Лизин 47, 54, 57, 189.  
 Лизины 93.  
 Линолевая к-та 30, 32.  
 Линоленовая к-та 30.  
 Липаза 75, 80.  
 Липиды 27.  
 Липолыды 43, 110.  
 Липолитическое молоко 80.  
 Лучистая энергия 205.  
 Люминисценция 153.

## М

Мальтоза 81.  
 Масло, вода в масле 271, 281.  
 Масло, воздух в масле 285.  
 Масло, кислотность 277.  
 Масло, пороки 289.  
 Масло, соль в масле 275.  
 Масло, состав 264.  
 Масло, твердость 235.  
 Масло Мелешина 245.  
 Масляная кислота 30, 32, 34, 852.  
 Малайоникловое брожение 172.  
 Мадун 232.  
 Металлический вкус 297.  
 Метилмилкетон 186.  
 Метилгептилкетон 186.  
 Метилглюколат 171.  
 Миристиновая к-та 30, 32, 34.  
 Молекулярная депрессия 155.  
 Молекулярный вес казеиногена 59.  
 Молозиво 113.  
 Молоко альбуминовое 108.  
 Молоко буйволицы 102.  
 Молоко женское 100.  
 Молоко, изменение состава 113.  
 Молоко казеиновое 108.  
 Молоко козы 103.  
 Молоко коровье 101.  
 Молоко лошади 104.  
 Молоко овцы 102, 120.  
 Молоко оленя 104.  
 Молоко, определение понятия 7.  
 Молокоотделение 10.  
 Молоко, полидисперсность 140.  
 Молоко, состав 98.  
 Молоко сухое 385.  
 Молочная к-та 402.  
 Молочнокислое брожение 170.  
 Молоко яка 102.  
 Мороженое 391.  
 Мороженое, кристаллизация воды 393.

Мороженое, кристаллизация лакто-  
зы 396.  
Мороженое, состав 392.  
Мучнистость сгущенного молока  
384.

## Н

Нагревание молока 195.  
Надпочечники 96.  
Накипь при сгущении 376.  
Накопление жира в пене 249.  
Напор поддерживающий 69, 248.  
Натяжение поверхностное 141, 148,  
221.  
Непрерывность фаз 237, 280.  
Новиловый альдегид 185.  
Новиловый спирт 185.  
Норлейцин 46.

## О

Образование сероводорода 83.  
Обрат 397.  
Обширность распада белка 188, 353.  
Оксид олеиновой к-ты 185.  
Окись олеиновой к-ты 184.  
Окраска тусклая 291.  
Оксидазы 78.  
Оксидоредуктазы 77.  
Оксиглутаминовая к-та 54.  
Оксимасляная к-та 182.  
Оксипеларгоновая к-та 185.  
Оксипролин 48, 54, 57.  
Оксестеариновая к-та 183.  
Олеиновая к-та 31, 34, 183, 300, 390.  
Олеодипальмитин 34.  
Омыление жира 32, 181.  
ОнаDESCенция 152.  
Опализин 61.  
Опсонины 94.  
Орнитин 47, 189.  
Осаливание масла 300.  
Осмоз воды в сыре 339.  
Отжимание масла 288.

## П

Пальмитиновая к-та 30, 32, 34.  
Патогенетическая железа 97.  
Паращитовидная железа 96.  
Патологическое состояние и состав  
молока 126.  
Пахта 398.  
Пеларгоновая к-та 183.  
Пена 247.  
Пена, роль в маслообразовании 256.  
Пена, стойкость 252.  
Пенообразующее вещество 61.  
Пентозы 17.  
Пепсин 303.  
Пептоны 61, 75, 188, 353.  
Пептидная связь 49, 76.

Пептизацционные свойства сычужно-  
го фермента 322.  
Пергидридаза 77, 82.  
Переваримость молока 202.  
Перекись олеиновой к-ты 184.  
Пероксидаза 79, 81.  
Пестрое масло 289.  
Песок в сыре 365.  
Песчанность 384.  
Пигменты молока 65.  
Пировиноградная к-та 173.  
Пленки на молоке 198.  
Поверхность удельная 141, 151.  
Полимеризация жирных к-т 31.  
Полисахариды 19.  
Полипептиды 48, 75.  
Половые железы 97.  
Преципитины 94.  
Прогоркание масла 300.  
Пролактин 95.  
Проламины 51, 53.  
Пролин 48, 54, 57.  
Пропионовая к-та 175, 352.  
Пропионовокислое брожение 175.  
Простокваша 233.  
Протамины 50, 52.  
Протеазы 75.  
Протенды 51.  
Протенинды 51, 53.  
Протиды 45.  
Птоамины 189.  
Путресцин 78, 189.

## Р

Работа животного и состав молока  
122.  
Равновесие солевое 199, 382.  
Разложение казеиногена 198, 368.  
Разложение лактозы 170, 195.  
Распределение воды в масле 281.  
Расстояние между шариками 248.  
Растворимость жирных к-т 30.  
Растворимость солей молока 67.  
Растворимость сухого молока 388.  
Реакция Канипаро 77.  
Реакция Шардингера 77.  
Реакция Умикова 189.  
Редокс-потенциал 165.  
Редуктаза 79, 82.  
Рефракция молока 150.  
Рибоза 17, 92.

## С

Сахароза в сгущенном молоке 376.  
Сайя 234.  
Свертывание альбумина 52, 53.  
Сгущенное молоко 376.  
Сгущенное молоко, состав 378.

Сгущенное молоко, вязкость 380.  
 Серин 45, 54, 57.  
 Серы соединения в молоке 45, 66.  
 Симбиоз микробов 92, 222.  
 Синерезис 331, 362.  
 Система 11, 140.  
 Скатол 190.  
 Скорость сбивания масла 261.  
 Слеза в масле 291.  
 Слеза в сыре 362.  
 Сметана 234.  
 Созревание сыров 341.  
 Созревание сливок 262.  
 Соли и набухание казеина 368.  
 Соль для посолки масла 276.  
 Соли молока 65.  
 Состав молока и порода животного 118.

Сохраняемость масла 303.  
 Спиртовое брожение 176.  
 Стабильность казеиногена 368.  
 Сталагмометр 149.  
 Стеариновая к-та 30, 32, 34.  
 Степень зрелости сыра 354.  
 Стериды 44.  
 Структура масла 236, 278.  
 Структура пены 252.  
 Сухое масло 291.  
 Сухой остаток 131.  
 Сухой остаток, формулы 132.  
 Сфингомиелин 111.  
 Схема Клоппа 181.  
 Схема превращения гексоз 170.  
 Схема Эмбдена 177.  
 Сыворожка 400.  
 Сывороточный протеин 319.  
 Сыр плавленый 362.  
 Сыры 306.  
 Сычужный фермент 307.  
 Сычужный фермент в растениях 310.  
 Сычужный фермент, optimum действия 312.  
 Сычужный фермент, получение 309.  
 Сычужный фермент и пастеризация молока 316.  
 Сычужный фермент и сила действия 311.  
 Сычужный фермент, pH 313.  
 Сычужный фермент, Са 314.  
 Сычужный фермент, скорость разложения 309.  
 Сычужный фермент в сыре 345.  
 Сычужный фермент, теория действия 318.

## Т

Твердость масла и отжимание 288.  
 Теория действия сычужного фермента 318.  
 Теория сбивания масла 247.

Теория структуры масла 237.  
 Теплоемкость удельная жира 168.  
 Теплоемкость удельная молока 167.  
 Тетрадецеиновая к-та 32, 34.  
 Тирозин 48, 54, 57, 96, 190.  
 Тироксин 96.  
 Толщина адсорбционных слоев 284.  
 Трибутирин 34.  
 Триметиламин 187.  
 Трипленн 34.  
 Тринсин 76, 187.  
 Триптофан 48, 54, 57, 96, 190.  
 Тринстеарин 34.  
 Тягучее молоко 232.

## У

Углекислота в молоке 70.  
 Углекислота в сыре 357.  
 Уксусная к-та 30, 31, 173, 352.  
 Уксуснокислое брожение 173.  
 Уксусный альдегид 173.  
 Упругость пара 155.  
 Усущка масла 292.

## Ф

Фазы сбивания масла 258.  
 Фазы созревания сыров 341.  
 Фенилаланин 48, 54, 57.  
 Фенол 180.  
 Ферменты 71.  
 Ферменты молока 79, 202.  
 Ферменты сыра 343.  
 Фермент сычужный 307.  
 Фита отношение 133.  
 Формалин, действие на белки 135, 373.  
 Формольное титрование 320.  
 Формула Галенке-Маалингера 132.  
 Формула Герца 182.  
 Формулы Зайковских 379.  
 Формула Калантара 132.  
 Формула Ричмонда 132.  
 Формула Тоама 132.  
 Формула Фаррингтона-Уула 132.  
 Формула Флейшмана 131.  
 Формула Эрика Пука 133.  
 Формула Штокса 216, 212, 218.  
 Формы казеиногена 321.  
 Фосфатазы 75.  
 Фосфатиды 28, 43.  
 Фосфоропротенины 51, 53.  
 Фруктоза 16.  
 Фумаровая к-та 182.

## Х

Химозин 76, 307.  
 Холестерин 44, 111.  
 Холин 43, 97.

## Ц

Циклические формулы углеводородов 17.  
Цистеин 40, 166, 190.  
Цистерны 9.  
Цистин 47, 54, 57, 166.

## Ч

Частиц размеры 140.  
Число Геннера 35.  
Число Гюбля 36.  
Число Кестлера 84, 128.  
Число Кеттсторфера 36.  
Число Корнальба 133.  
Число Кризмера 36.  
Число Поленске 35.  
Число рефракции 36.  
Число Рейхерт-Мейссля 35.  
Число Юенана-Пастернака 36..

## Ш

Шарики, гомогенизация 215.  
Шарики жировые 141, 208.  
Шарики и сепаратор 218.  
Шарики, отстаивание 212.  
Шарики, размер и порода 209.  
Шарики и лактационный период 211.  
Шарики, распределение в молоке 208.

Шарики, средний диаметр 209.  
Шерсть из казеина 374.

## Щ

Щавелевоуксусная к-та 182.  
Щитовидная железа 96.

## Э

Электронейтрализация 163.  
Электропроводность масла 239.  
Электропроводность молока 158.  
Эмульсин 237.  
Энергия брожения 171, 176.  
Энзимы 71.  
Эпителлий 8, 9.  
Эпифиз 95.  
Эргостерин 45, 90, 205.  
Эрепсин 76, 188.  
Эруковая к-та 30.  
Эстеразы 75, 80.  
Этиловый спирт 176, 227, 228.  
Эффект Тиндаля 152.

## Я

Яблочная к-та 182.  
Явления поверхностные 148.  
Ягурт 231.  
Янтарная к-та 182.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Bartoletti, цитировано по Weigmann.
2. Scheele, Carl., цитировано по Weigmann.
3. Fourcroy A. F., Systèmes des connaissances chimiques etc.. IX, 1800.
4. Duclaux, Sur le lait, Etudes chimiques et mikrobiologiques; 1887.
5. Перов, С. С., Труды ВМХИ, т. II, 1919.
6. Инихов, Г. С., Химия молока и молочных продуктов.
7. Gillis J., Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 39, 1920.
8. Hudson, C. S., Journ. Amer. Chemical Society, 30, 1908.
9. Fleischmann u. Wiegner. Journ. f. Landwirtschaft, 58, 1910.
10. Stohmann u. Längbein, Journ. f. prak. Chemie, 45, 1892.
11. Ost, Zeitschr. f. analyt. Chemie, 29.
12. Shimidzu, Biochem. Zeitschr., 13, 1908.
13. Wright N. C., Biochem. Journ., 18, 1924.
14. Sebelien, Festschrift f. Hammarsten Upsala, 1906.
15. Ritthausen, Journ. f. prak. Chemie, 123, 1877.
16. Beshamp, Bull. Soc. chim., 6.
17. Söldner, Zeitschr. f. Biologie, 33, 1896.
18. Herz, Chemikerzeitung, 16.
19. Leichmann, Zentral. f. Bakter, II., 12, 1804.
20. Grauter u. Heind, Biochem. Journ., XI.
21. Siegfeld, Milchwirtsch. Centr. bl., 3, 1907.
22. Coldwell a. Hurtle, Journ. of the Amer. Chem. Soc., 95, 1909.
23. Amberger, Zeitschr. f. Unters. der Nahr. und Genussmittel, 13, 1907.
24. Инихов Г. С., Труды ВМХИ, т. II, вын. I.
25. Eckles a. Palmer, Univer. of Missouri Bul., 27, 1916.
26. Smith, Wells a. Eving, Georgia Exp. Station, 122, 1916.
27. Caspari u. Winternitz. Zeitsch. f. Biologie, 49, 1907.
28. Gogitidse, Zeitschr. f. Biologie, 45, 1904.
29. Pizzi, Le Stazioni exper. agrar. ital., 28.
30. Schrodtt, Landwirt. Versuchstat, t. 39.
31. Klusemann, Dissert., Leipzig, 1893.



32. Gutzeit, Landwirtsch. Jahrbücher, 24, 1895.
33. Siedel, Güstrower Jahresber., 1900.
34. Цитировано по Садикову, Физ. химия, 1935.
35. Windaus, A., Zeitschr. f. physiol. Chemie, 1932.
36. Weinlig, Dissert., Kiel, 1922.
37. Wichmann, Zeitschr. f. physiol. Chemie, 27, 1899.
38. Sebelien, Zeitschr. f. physiol. Chemie, 9, 1885.
39. Osborn, van Slyke, Leavenworth a. Vinogradoff, Journ. of biol. Chemie, 22, 1915.
40. Svedberg, Koll. Zeitschr., 36, 1925; 51, 1930.
41. Tiemann, Zeitschr. f. physiol. Chemie, 25, 1893.
42. Перов, С. С., Труды ВМХИ, т. II, вып. I.
43. Cohn, E. J., Jour. General Physiology, 4.
44. Laqueur u. Sackür, Hofmeisters Beiträge, 3, 1902.
45. Зайковский, Л. С., Труды ВМХИ.
46. Robertson, Journ. of biol. Chem., 2, 1907.
47. Van Slyke a. Winter, Journ. of biol. Chem., 17, 1914.
48. Mathaiopoulos, Zeitschr. f. anal. Chemie, 47, 1908.
49. Long, Journal of the Amer. Chem. Society, 28, 1906.
50. Bleyer u. Seidl, Biochem. Zeitschr., 128, 1922.
51. Cohn u. Bergren, Journ. Gener. Physiol., 1924.
52. Cock a. Hendry, Journ. Biol. Chemistry, 63.
53. Цитировано по Oppenheimer, Handbuch der Biochemie.
54. Kobrak, Pflügers Archiv, 80, 1900.
55. Bleyer u. Kalimann, Biochem. Zeitsch., 153, 1924.
56. Storch, Цитируется по Milchzeitung, 1897.
57. Abderhalden u. Voeltz, Zeitschr. f. physiol. Chemie, 59, 1909.
58. Grimmer u. Schwarz, Milchwirtschaft Forschungen, 2, 1925.
59. Rahn O., Physik der Milchwirtschaft.
60. Hattori, Journ. Pharm. Soc. Japan, 1925.
61. Duclaux, Sur le lait, 1894.
62. Osborn u. Wakmann, Journ. of Biol. Chem., 24, 1915.
63. Ракузин, Химия протеинов, 1923.
64. Зайковский, Труды ВМХИ, т. II, вып. 2.
65. Sørensen, Koll. Zeitschr., 53, 1930.
66. Goldschmidt u. Kahn, Zeitschr. f. phys. Chemie, 183, 1929.
67. Desmoulières u. Gautrelet, Compt. rend. soc. biol., 55.
68. Schäffer, Diss. Stuttgart, 1912.
69. Palmer a. Eckles, Journ. of Biol. Chem., 17, 1914.
70. Allemann, Landwirtsch. Jahrbücher. Schw., 1908.

71. Tillmans u. Suthoff, Zeitschr. f. Unters. der Nahr. und Genuss.  
20, 1910.
72. Söldner, Die landwirtsch. Versuchstat, 35, 1888.
73. Zaykovsky J. u. Tschulkoff, Zeitschr. f. Züchtung, 22, 1931.
74. Rona u. Michaelis, Biochem. Zeitschr., 21, 1909.
75. Van Slyke, Journ. of Biol. Chem., 24, 1916.
76. György, Biochem. Zeitschr., 142, 1923.
77. Wha, Biochem. Zeitschr., 144, 1924.
78. Vaudin, Ann. de L'Inst. Pasteur., 8, 1894.
79. Bertrand et Agulhon, Compt. rendu, 156, 1913.
80. Nockmann, Molkereizeitung, 1914.
81. Vladesco, Diss., Paris 1923.
82. Zbinden, Le lait, II, 1931.
83. Костычев, Успехи биол. химии, 1930.
84. Цитировано по Euler, Die Fermente.
85. Цитировано по Oppenheimer, Die Fermente.
86. Babcock u. Russel, Zentr. f. Bakt., 6, 1900.
87. V. Freidenreich, Zentr. f. Bakt., 6, 1900.
88. Jensen O., Zentr. f. Bakt., 6, 1900.
89. Babcock, Russel and Vivian, Wisconsin Exp. Stat., 1899.
90. Цитировано по Grimmer, Chemie und Physiologie der Milch.
91. Davidsohn, Biochem. Zeitschr., 49, 1913.
92. Csiszar, Milchwirtschaft. Forsch., 14, 1932.
93. Behrendt, Biochem. Zeitschr., 128, 1922.
94. Baum u. van Dam, Biochem. Zeitschr., 92, 1918.
95. Sbarsky u. Michlin, Biochem. Zeitschr. 155, 1925.
96. Цитировано по Haurowitz, Fortschr. der Biochemie, I, 1925.
97. Zaykovsky u. Aleksjejeff, Fermentforschung, 12, 1930.
98. Loew, Zeitschr. f. Biologie, 43, 1902.
99. Jolles, Zeitschr. f. Biologie, 45, 1903.
100. Funk C., Die Vitamine.
101. Черкас, Витамины и авитаминозы.
102. Brodriek-Pittard, Biochem. Zeitschr., 47, 1914.
103. Bleyer u. Kallmann, Biochem. Zeitschr., 153, 1924.
104. Ragsdel and Brody [153].
105. Weiske u. Kennepohl, Journ. f. Landwirtschaft., 29.
106. Camerer u. Söldner, Zeitschr. f. Biologie, 33, 1896.
107. Staffe, Zeitschr. für Zuchtung, 21, 19 2.
108. Trillat et Forestier, Bul. Soc. Chim., 29.
109. Hucho, Milchzeitung, 25, 1896.
110. Иныхов, Р. С., Труды ВМХИ, т. II, вып. 2.

111. Tayuru Arakawa, Tohoku J. exper. Med., 16, 1930.
112. Lienhardt, Schw. Milchzeitung, 1927.
113. Husson, Compt. rendu, 73.
114. Amberger, Zeitsch. f. Unter d. Nahr und Genussmittel, 23, 1912.
115. Erich Puck, Molkereizeitung, 1926.
116. Siegfeld, Molkereizeit, 1906.
117. Foa, Revue général du lait, 1907.
118. Recknagel, Milchzeitung, 12, 1884.
119. Цитировано по Stohmann, Milch und Molkereiprodukte, 1898.
120. Kobler, Diss., Zürich, 1908.
121. Lucius, Diss., Leipzig, 1906.
122. Cavazzani, Zentral f. Physiologie, 18.
123. Grimmer, Biochem. Zeitsch., 68, 1915.
124. Bateman u. Scharp, цитировано по Rahn, O., Physik der Milchwirtsch.
125. Bauer, Biochem. Zeitung, 32, 1911.
126. Seneck u. Schlenz, Milchwirtsch. Forschungen, II, 1931.
127. Gerngross u. Schulz, Milchwirtsch. Forschungen, 6, 1928.
128. Jorgensen, Landwirtschaft. Jahrbüchr, II, 1882.
129. Перов, Труды ВМХИ, т. I, 1918, и др.
130. Michaelis u. Pechstein, Biochem. Zeitsch., 47, 1912.
131. Jensen O. u. Jakobsen, Centralbl. f. Bakt., II, 1930.
132. Цитировано по Паладину, Учебник физиологической химии.
133. Tschirch u. Barben, Schweiz. Apoth. Zeit, 62, 1924.
134. Amthor, Zeitsch. f. Unters. d. Nahr. und. Genussmittel, 1899.
135. Stärkle, Biochem. Zeitsch., 151, 1924.
136. Cvitič, Milchwirtsch. Forsch, 12, 1931.
137. Wright N. C., Biochem. Journ., 18, 1924.
138. Дьяченко, Труды ВМХИ, 1929.
139. Eichloff, Milchwirt. Zentr., 2, 1906.
140. De Vries u. Boekhout, Landwirtschaft. Versuchstat, 55, 1901.
141. Van Dam, Zeitsch. f. physiolog. Chemie, 58, 1908.
142. Whittier a. Benton, Journ. Dairy Science, 9, 1926.
143. Mc Inerney, Journ. Dairy Science, 3, 1920.
144. Sommer a. Hart, Journ. Biol. Chem., 40, 1909.  
" " Wisconsin agr. exper. Stat., 67, 1926.
145. Benton a. Albery, Journ. Biol. Chem., 68, 1926.
146. Dahlberg a. Henning, New-York Exp. Stat. 1925.
147. Gaines a. Chambres [271].
148. Teuchort a. Stocker, Molkereizeitung, 1932.
149. Weigmann H., Diss, Keel, 1927.

150. Федорова О., Записки Детскосельской зоотехнической опытной станции.
151. Журауская, Труды ОМХИ, 1931.
152. Wiegner, Zefteh. f. Unter. der Nahr. und Genussmittel, 44, 1914.
153. Van der Burg, Forschungen auf dem Gebiete der Milchwirtschaft 1921.
154. Burri, Molkereizeitung, 34, 1915.
155. Whitaker, Archibald, Shere U. S. Dept. Agr. Bul., 1344, 1925.
156. Rahn a. Mohr, Milkwirtsch. Forsch., I, 1924.
157. Zaykovsky f. Zaykovskaja N., Biochem. Zeitsch., 159, 1925.
158. Zaykovskaja N., Biochem. Zeitsch., 169, 1926.
159. Боголюбов, Кефир, 1911.
160. Подвысоцкий, Кефир, 1883.
161. Цитировано по Weigmann, Lehrbuch der Milchwirtschaft.
162. Fisher a. Hooker, Fats and Fatty Degeneration, 1917.
163. Rahn O., Forschungen a. d. Geb. d. Milchwirtsch., 1 и 2, 1921/22.
164. King, Kolloid Zeitsch., 52, 1930.
165. Каванский М., Труды НИМИ, 1932.
166. Wendt, по материалам Иносызи.
167. Boysen, Milchwirtsch. Forsch., 4, 1926.
168. Siedel u. Hesse, Molkereizeitung, 1900.
169. Siedel, Molkereizeitung, 1902.
170. Sanmani a. Ruche, Journ. Dairy Science, 13, 1930.
171. Siedel, Molkereizeitung, 1905.
172. Dumaesq, Proc. Royal. Soc. Victoria, 25, 1913.
173. Storch, Milchzeitung, 26, 1897.
174. Rosengren, Milchwirt. Zentr., 42, 1913.
175. Rahn a. Mohr, Milchwirtsch. Forsch., I, 1924.
176. Hittcher, K., Landwirtsch. Jahrbücher, 51, 1918.
177. Не опубликовано.
178. Rogers L., U. S. Dep. Agr., 1909.
179. Dahlberg, Journ. Dairy Science, 5, 1922.
180. Калантар А. А., Труды молочной лаборатории Тимирязевской академии, т. I.
181. Oldenburg u. Müller, Milchwirtsch. Zeitung, 35, 1930.
182. Quam, по материалам Иносызи.
183. Stärkle, Biochem. Zeitsch., 151, 1925.
184. Holm, Wright a. Greenbank, Journ. Dairy Science, 10, 1927.
185. Brown, [428].
186. Инихов и Шошли, Труды ВМХИ, вып. 62.
187. King N., Milchwirtsch. Forschungen, 12, 1931.

188. Nottbom, Molkereizeitung, 1933.
189. Krause, Agr. Unt., 5, 1932.
190. Hammarsten, Zeitsch. f. phys. Chemie.
191. Zaykowsky, Fedorova a. Iwankin, Fermentforschung, 10, 1928.
192. Mc Meckin & French, Thesis, Univer. of Chicago, 1925.
193. Lüers a. Diem, Milchwirtsch. Forsch., 2, 1925.
194. Emmerling, Ber. d. deut. Chem. Gesel., 34, 1901.
195. Schmidt-Nielsen, Zeitsch. f. phys. Chemie, 68, 1910.
196. Michaelis a. Rotstein, Biol. Zeitsch., 105, 1920.
197. Holverda, Le lait, 3, 1923.
198. Storch & Segelcke, Milchzeit., 1874.
199. Allemann a. Müller, Milchwirtsch. Centralbl., 7, 1911.
200. Van Dam, Revue gener. du lait, 7, 1908.
201. Milroy, Bioch. Journal, 9, 1915.
202. Lindet, Le lait, 4, 1924.
203. Mayer, Molkereizeit., 1926.
204. Зайковский, Записки Детскосельской зоотехнической станции, 4, 1927.
205. Marci, Biochem. Zeitsch., 173, 1926.
206. Зайковский, Biochem. Zeitsch., 146, 1924.
207. Инихов, Труды ВМХИ, т. II, вып. 1.
208. Schmidt-Nielsen, Hofmeisters Beiträge, 9, 1907.
209. Petry, Hofmeisters Beiträge, 8, 1906.
210. Хераскова, Труды ВМХИ, т. II, вып. 4, 1924.
211. Бабкин, Труды ВМХИ, т. II, вып. 4, 1924.
212. Allemann a. Schmidt, Landw. Jahrbücher. Schw., 30, 1916.
213. Sammis, Suzuki u. Laabs, U. S. Dept. Agr., 123, 1910.
214. Svedberg a. Sjögren, Journ. Amer. Chem. Soc., 52, 1930.
215. Samuelsson, Milchwirtsch. Forsch., 14, 1932.
216. Инихов, Королев, Скородумова, Труды ВМХИ, т. II, 1924.
217. Mrozek, Milchwirtsch. Forsch., 4, 1927.
218. Allen, Journ. Dairy Res., 2, 1930.
219. Barthel, Sandberg a. Haglund, Le lait, 1928.
220. Еще не опубликовано (Труды НИМИ).
221. Hastings, Evans a. Hart, U. S. Dept. Agr., 150, 1912.
222. Zaykowsky a. Slobodskaja-Zaykovskaja, Biochem. Zeitsch., 159, 1925.
223. Труды ВМХИ, т. II, вып. IV.
224. Suzuki, Hastings & Hart, Wisconsin Exp. Stat., II, 1910.
225. Van Slyke & Bosworth, Agr. Exp. Stat., New-York, 4, 1907.

226. Бабкин, Труды ВМХИ, 25, 1926.
227. Clark W. M., U. S. Dep. Agr. Bur., 151, 1912.
228. Clark, Journal Dairy Science, 1, 1917.
229. Вас, по материалам Иностр.
230. Sommer, Journ. Dairy Science, 13, 1930.
231. Carpenter D. C., Journ. Biol. Chem., 67, 1926.
232. Van Slyke a. Baker, Journ. Biol. Chem., 35, 1918.
233. Laqueur a. Sackur, Biochem. Zentralbl., 4, 1905.
234. Hunzicker, Condensed Milk and Milk Powder, 1926.
235. Leighton & Mudge, Journ. Biol. Chem., 56, 1923.
236. Pedersen, Molkereizeitung, Berlin, 1918.
237. Testoni Chinse, Margarine-Industrie, 1932.
238. Pawlow u. Parschtschuk, Zeitschr. d. Phys. Chem., 42, 1905.
239. Eichstädt A., Milchwirtsch. Forsch., 13, 1932.
240. Webb B. H., J. Dairy Science, 18, 1935.
241. Hilditch, Percy a. Pauli, Bioch. Journ., 30, 1936.
242. Scharp, Myers a. Guthrie, J. Dairy Science, 19, 1936.
243. Schwarz u. Fischer, Milchwirtsch. Forsch., 18, 1936.
244. Demanez, C. r. Soc. biol., 112, 1933.
245. Holm, G. Wright, Deysher, J. Dairy Science, 19, 1936.
246. Белоусов, Труды НИМИ, 1, 1938.
247. Malm M. G., Darmstadt. Diss., 1936.
248. Pien et Baisse, Le lait, 1936.
249. Vielley J., Harder J., Le lait, 17, 1937.
250. Virtanen et Tarnanen, Le lait, 1936.
251. Гибшман, НИМИ, рукопись, 1937
252. Овчинников, НИМИ, рукопись, 1937.
253. Грищенко, НИМИ, рукопись, 1936.
254. Mohr u. Brockmann, Milchwirtsch. Forsch., 10, 1930.
255. Маймистова М. Г. Труды НИМИ, 1, 1938.
256. Казанский М., Труды ВМХИ, бюлл. 80.
257. Казанский М., ВНИТОЖ, рукопись, 1936.
258. Beremutch, Schweiz. Milchwirt. ztg., 1934.
259. Сярик В. И., Пищепромиздат, 1937.
260. Сярик и Казанский, Пищепромиздат, 1936.
261. Mohr W. u. Kramer R., Milchwirt. Ztg., № 37, 1932.
262. Hebbhardt a. Sommer, J. Dairy Science, 15, 1932.
263. Fink a. Rormann, J. Dairy Science, 15, 1932.
264. Davis J. G., J. Soc. Chem. Ind., 54, 1935.
265. Wurster K., Milchwirtsch. Forsch., 16, 1934.

266. Шкловнич М. К., Труды НИМН, 1, 1938.  
267. Grimmer W. u. Lange W., Milchwirtsch. Forsch., 17, 1936.  
268. Stebnitz V. a. Sommer H. H., J. Dairy Science, 18, 1935; 19, 1936.  
269. Webb R. E. a. Hileman I. L., J. Dairy Science, 20, 1937.  
270. Wiese H. F. a. Palmer L. S., J. Dairy Science, 15, 1932.  
271. Hall, Ice Cream Trade Journ., Bd. 20, 1924.
-

# СОДЕРЖАНИЕ

|                                                                  | Стр. |
|------------------------------------------------------------------|------|
| Предисловие к первому изданию . . . . .                          | 3    |
| Предисловие ко второму изданию . . . . .                         | 4    |
| Введение . . . . .                                               | 5    |
| Часть первая. МОЛОКО                                             |      |
| Определение понятия «молоко» . . . . .                           | 7    |
| Молочная железа . . . . .                                        | 8    |
| Образование и отделение молока . . . . .                         | 10   |
| Составные части молока . . . . .                                 | 11   |
| 1. Глюциды (углеводы) молока . . . . .                           | 14   |
| 2. Липиды (жировые вещества) молока . . . . .                    | 27   |
| 3. Протеиды (белковые вещества) молока . . . . .                 | 45   |
| 4. Прочие органические составные части молока . . . . .          | 63   |
| 5. Соли молока . . . . .                                         | 65   |
| 6. Газовая фаза молока . . . . .                                 | 70   |
| 7. Ферменты . . . . .                                            | 71   |
| — Общие сведения . . . . .                                       | 71   |
| Гидролазы. а) Карбогидразы (74) б) Эстеразы (75)                 |      |
| в) Протеазы (75)                                                 |      |
| Десмолазы. а) Зимазы (77) б) Оксидазы (78) в) Ре-                |      |
| дуктазы (79) г) Дезаминазы (79)                                  |      |
| Ферменты в молоке . . . . .                                      | 79   |
| 8. Витамины . . . . .                                            | 84   |
| Свойства отдельных витаминов . . . . .                           | 86   |
| Витамины и микроорганизмы . . . . .                              | 91   |
| Витамины и ферменты . . . . .                                    | 92   |
| 9. Иммунные тела . . . . .                                       | 93   |
| 10. Гормоны . . . . .                                            | 95   |
| Состав молока . . . . .                                          | 98   |
| Изменение состава молока под влиянием различных причин . . . . . | 113  |
| 1. Лактационный период . . . . .                                 | 113  |
| 2. Порода животного . . . . .                                    | 118  |
| 3. Естественно-исторические условия . . . . .                    | 120  |
| 4. Дойка . . . . .                                               | 121  |
| 5. Работа и движение животных . . . . .                          | 122  |
| 6. Корма . . . . .                                               | 123  |
| 7. Патологическое состояние животного . . . . .                  | 126  |
| Сухой остаток молока . . . . .                                   | 131  |
| Химические свойства молока . . . . .                             | 133  |



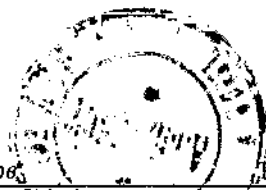
|                                                           |     |
|-----------------------------------------------------------|-----|
| 1. Общая кислотность . . . . .                            | 134 |
| 2. Активная кислотность . . . . .                         | 136 |
| Физические свойства молока . . . . .                      | 140 |
| 1. Молоко, как полидисперсная система . . . . .           | 140 |
| 2. Плотность молока . . . . .                             | 143 |
| 3. Вязкость молока . . . . .                              | 145 |
| 4. Поверхностные явления . . . . .                        | 148 |
| 5. Оптические свойства молока . . . . .                   | 152 |
| 6. Осмотическое давление молока . . . . .                 | 154 |
| 7. Электрические явления в молоке . . . . .               | 158 |
| 8. Окислительно-восстановительный потенциал . . . . .     | 165 |
| 9. Удельная теплоемкость молока . . . . .                 | 167 |
| Биохимические изменения составных частей молока . . . . . | 168 |
| 1. Разложение молочного сахара . . . . .                  | 169 |
| 2. Разложение жировых веществ . . . . .                   | 180 |
| 3. Разложение белковых веществ . . . . .                  | 187 |
| Влияние температуры на молоко . . . . .                   | 191 |
| Влияние на молоко механических факторов . . . . .         | 208 |
| Влияние лучистой энергии на молоко . . . . .              | 205 |

## Часть вторая. МОЛОЧНЫЕ ПРОДУКТЫ

|                                                                                       |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Общие сведения . . . . .                                                              | 207 |
| Жировые шарики и отстаивание жира . . . . .                                           | 208 |
| Кисломолочные продукты . . . . .                                                      | 222 |
| 1. Кефир . . . . .                                                                    | 225 |
| 2. Кумыс . . . . .                                                                    | 228 |
| 3. Йогурт . . . . .                                                                   | 231 |
| 4. Мацун . . . . .                                                                    | 232 |
| 5. Тягучее молоко . . . . .                                                           | 232 |
| 6. Простокваша . . . . .                                                              | 233 |
| 7. Сметана . . . . .                                                                  | 234 |
| 8. Саян . . . . .                                                                     | 234 |
| Химические и физико-химические процессы получения масла . . . . .                     | 235 |
| 1. Структура масла . . . . .                                                          | 236 |
| 2. Физико-химические основы сбивания масла . . . . .                                  | 247 |
| 3. Свойства пены . . . . .                                                            | 250 |
| 4. Роль пенообразования в получении масла . . . . .                                   | 256 |
| 5. Влияние температуры и кислотности сливок на скорость сби-<br>вания масла . . . . . | 261 |
| 6. Состав масла . . . . .                                                             | 264 |
| 7. Состояние жира . . . . .                                                           | 266 |
| 8. Факторы, влияющие на содержание воды в масле . . . . .                             | 271 |
| 9. Соль в масле . . . . .                                                             | 275 |
| 10. Остальные части масла . . . . .                                                   | 276 |
| Структура масла и его качество . . . . .                                              | 278 |
| 1. Распределение воды в масле . . . . .                                               | 281 |
| 2. Воздух в масле . . . . .                                                           | 285 |
| 3. Твердость масла . . . . .                                                          | 285 |

|                                                                                                     |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Химические и физико-химические причины пороков и порчи масла . . .                                  | 289 |
| 1. Пороки консистенции и окраски масла . . . . .                                                    | 289 |
| а) Пестрое масло (289) б) Тусклая окраска (291)                                                     |     |
| в) Водянистое и сухое масло и масло с крупной слезой (291)                                          |     |
| г) Мажущаяся консистенция (293) д) Крошливое ма-<br>сло (294) е) Засаженное масло (294)             |     |
| 2. Пороки вкуса и запаха масла . . . . .                                                            | 296 |
| а) Горький вкус (296) б) Привкус корма (297) в) Привкус<br>дерева (297) г) Металлический вкус (297) |     |
| 3. Пороки масла, вызванные разложением его составных частей                                         | 299 |
| а) Осаливание масла (300) б) Прогоркание масла (300)                                                |     |
| 4. Сохраняемость масла . . . . .                                                                    | 303 |
| Химические и физико-химические процессы при сыроварении . . . . .                                   | 306 |
| 1. Сычужный фермент, его происхождение и свойства . . . . .                                         | 307 |
| 2. Условия действия сычужного фермента . . . . .                                                    | 311 |
| 3. Теория химизма и механизма действия сычужного фермента .                                         | 318 |
| 4. Зависимость свойств казея от различных факторов . . . . .                                        | 324 |
| 5. Факторы, влияющие на плотность казея . . . . .                                                   | 325 |
| 6. Факторы, влияющие на содержание воды в казее . . . . .                                           | 331 |
| 7. Диффузия соли и осмос воды в сыре . . . . .                                                      | 339 |
| 8. Факторы созревания сыров . . . . .                                                               | 341 |
| 9. Изменение составных частей сыров при их созревании . . .                                         | 349 |
| 10. Плавленый сыр . . . . .                                                                         | 362 |
| Технический казеин . . . . .                                                                        | 365 |
| Молочные конденсаты . . . . .                                                                       | 375 |
| 1. Сгущенное молоко и другие продукты сгущения . . . . .                                            | 376 |
| 2. Сухое молоко . . . . .                                                                           | 385 |
| Мороженое . . . . .                                                                                 | 391 |
| Побочные продукты при получении масла и сыра . . . . .                                              | 397 |
| 1. Обрат и пахта . . . . .                                                                          | 397 |
| 2. Сыворожка . . . . .                                                                              | 400 |
| Предметный указатель . . . . .                                                                      | 404 |
| Литература . . . . .                                                                                | 410 |
| Приложение                                                                                          |     |

(В тексте 48 рисунков)



Редактор Н. Я. Жданов Техн. редактор С. М. Григорьев

Поступила в производство 25/VII 1938 г. Подписана в печать 11/XII 1938 г.

Бумага 60х87<sup>1</sup>/<sub>16</sub> № 261/4 п. л. 9 листов 34 авт. л. 54.060 зн. в п. л.

Индекс и-ва ЛИН-21—9. № п-ва 167

Уполномоченный Главлита РСФСР № В-57216. Тираж 3000 Зак. 91.

Калуга, типография им. Воровского.

16.509990

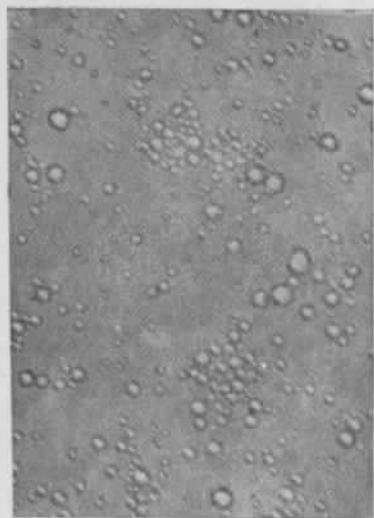


Рис. 17. Жировые шарики  
в сыром молоке

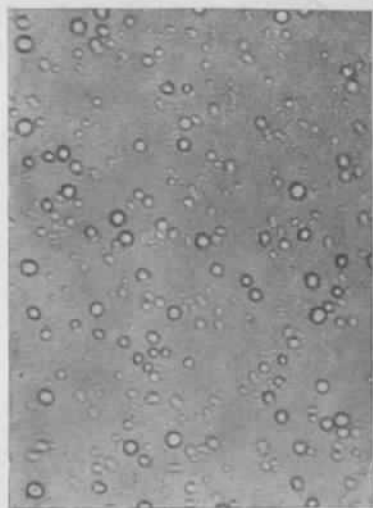


Рис. 18. Жировые шарики  
в кипяченом молоке

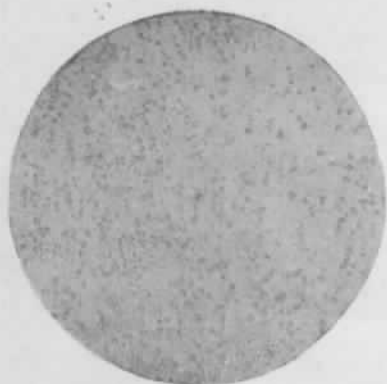


Рис. 19. Жировые шарики  
в гомогенизированном молоке

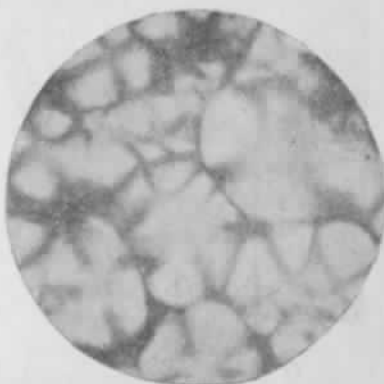


Рис. 20. Кристаллы глицеридов  
при медленном охлаждении  
молочного жира

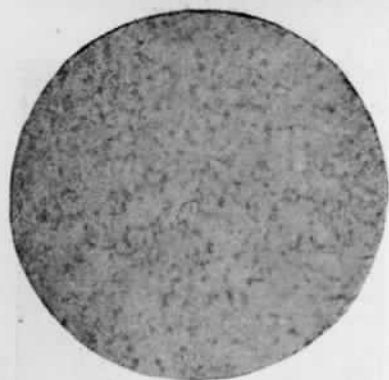


Рис. 21. Вид масла в обыкновенном свете

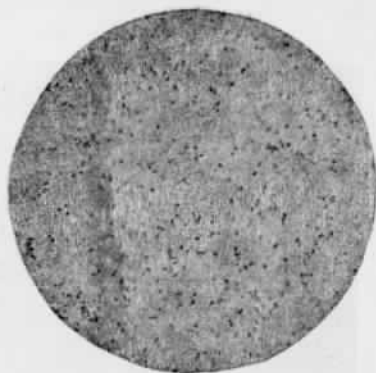
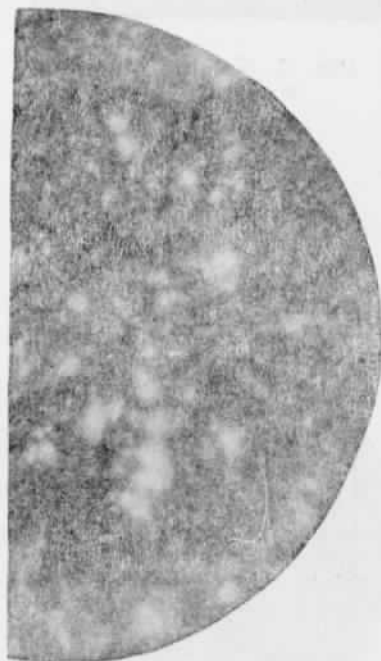


Рис. 22. Вид масла в поляризованном свете



*а*



*б*

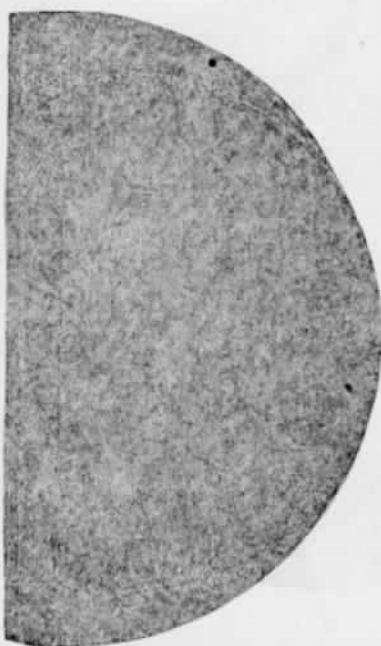
Рис. 24. Микрофотографии сливок и масла в различные стадии сбивания.  
*а, б* — пузырек пены с жировыми шариками, кучками и комочками на его поверхности (через 30 мин. от начала сбивания); увеличение *а, б* —  $\times 100$



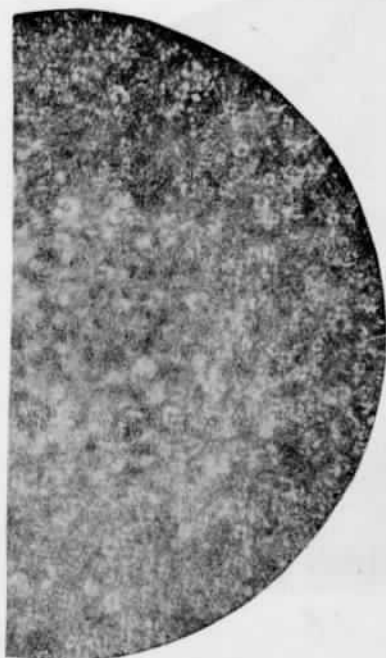
а



б



в

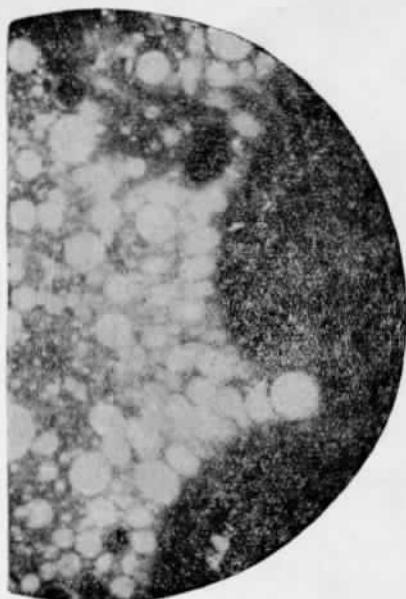


г

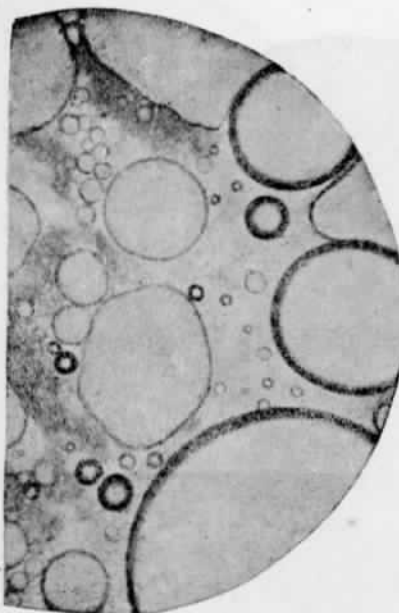
Рис. 25. Микрофотографии сливок и масла в различные стадии сбивания.  
 а, б — комочки масла в момент исчезновения пены (через 40 мин.); в, г — готовое масло.  
 Увеличение: а, б —  $\times 500$ ; в, г —  $\times 300$



*a*



*b*

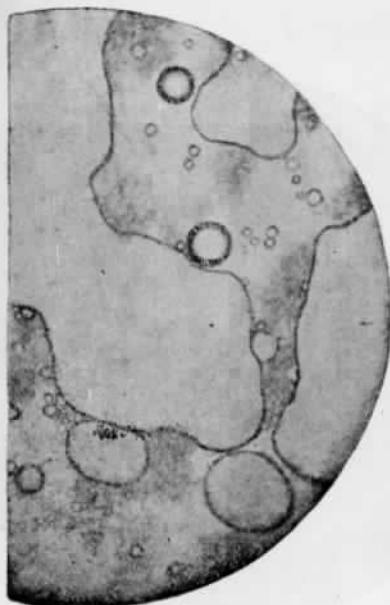


*в*



*г*

Рис. 26. Микрофотографии процесса сбивания масла.  
Препараты предварительно нагреты до  $60^{\circ}$  и засняты после сильного охлаждения:  
*a, б* — через 30 мин. от начала сбивания, *в, г* — через 35 мин.



*d*



*e*



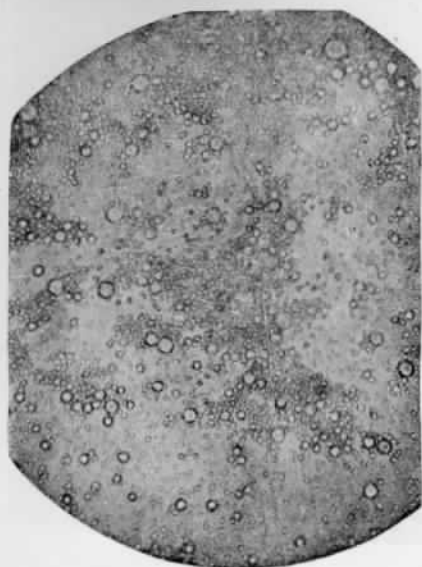
*ж*



*з*

**Рис. 27. Микрофотографии процесса сбивания масла.**

Препараты предварительно нагреты до 60° и засняты после сильного охлаждения:  
*д, е* — через 40 мин., *ж, з* — через 45 мин. (пылевидное зерно). Заметно  
 постепенное увеличение жировых капель



*a*



*b*



*в*



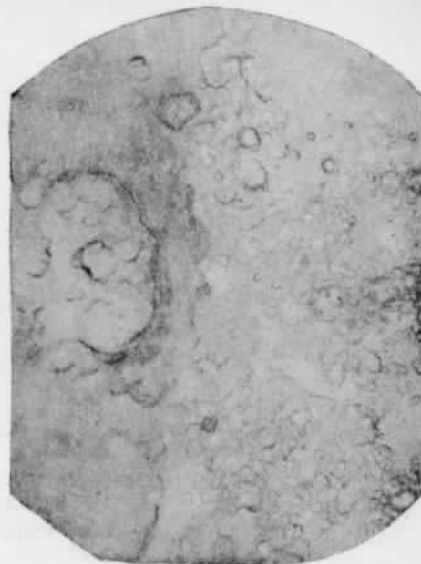
*г*

Рис. 32. Микрофотографии процессов сбивания масла.  
*a* — сыры сливки, *b* — через 5 мин. от начала сбивания, *в* — через 15 мин.,  
*г* — через 25 мин., увеличение *a-г*  $\times 156$

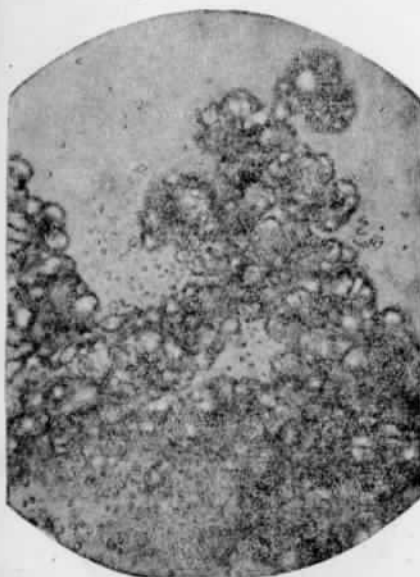




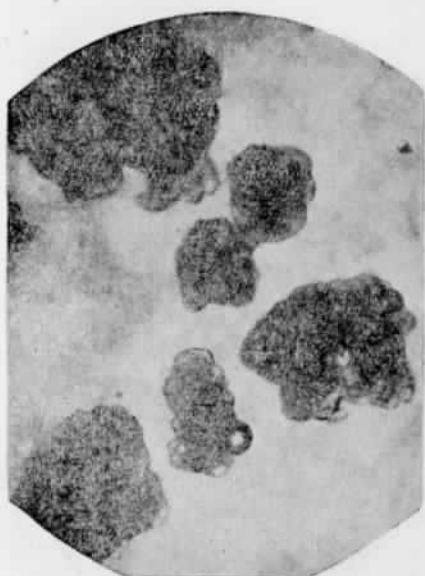
*d*



*e*



*ж*



*з*

Рис. 33. Микрофотографии процессов эмульгирования масла.

*d* — через 30 мин., *e* — через 35 мин., *ж* — через 40 мин. (исчезновение пены), *з* — пылевидное зерно (через 46 мин.), увеличение *d*, *e*, *ж*  $\times 155$ ; *з*  $\times 70$

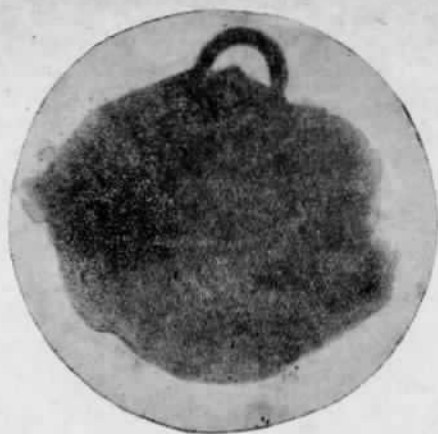


Рис. 34. Микрофотографии процессов  
сбивания масла.

и — маковое зерно. Увеличение: и —  $\times 50$

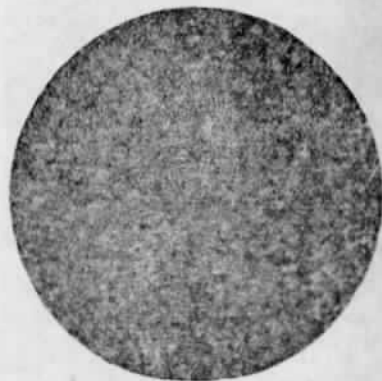
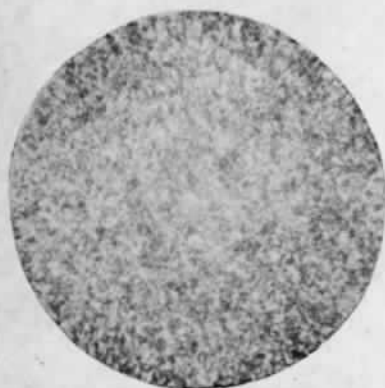
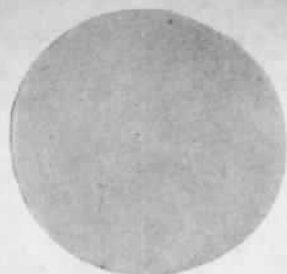
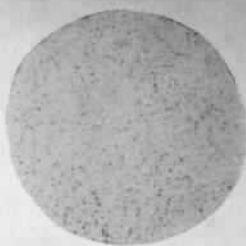


Рис. 37. Микрофотографии медленно и быстро охлажденного жира



*a*



*б*



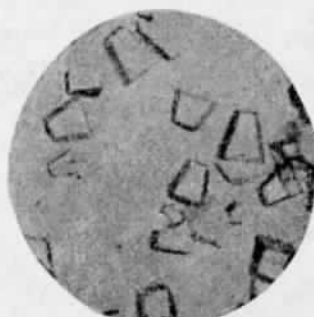
*в*



*г*



*д*



*е*



*ж*



*з*

Рис. 47. Микрофотографии кристаллов молочного сахара и сахарозы в сгущенном молоке