

УДК 544.352.2:637.133

И. В. Подорожня¹, С. С. Ветохин²¹Центр испытаний и сертификации ТООТ²Белорусский государственный технологический университет**АНАЛИЗ НЕКОТОРЫХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПИТЬЕВОГО МОЛОКА ПОСЛЕ ВВЕДЕНИЯ НОВЫХ ТРЕБОВАНИЙ К ЕГО КИСЛОТНОСТИ**

Рассмотрены некоторые последствия изменений требований к уровню кислотности питьевого коровьего молока различной термической обработки. Анализировались средние значения температуры замерзания, активной и титруемой кислотности, удельной электропроводности, доли свободной влаги, плотности, влажности и СОМО молока питьевого. В качестве объектов исследования были выбраны пастеризованное, ультрапастеризованное, стерилизованное и топленое отечественное молоко, широко представленное в столичной торговой сети.

Описаны факторы, оказывающие влияние на нормируемые значения активной и титруемой кислотности питьевого молока. Показаны взаимосвязи между исследуемыми физико-химическими показателями и прослежена общая динамика их изменений в питьевом молоке за последние годы.

Продемонстрировано понижение точки замерзания, титруемой кислотности и рН молочной продукции после введения более жестких требований к ее кислотности.

Количество проводников электрического тока – ионов – в пастеризованном молоке увеличилось, что также привело к повышению массовой доли сухого обезжиренного вещества молока.

В общем, в разной степени значения температуры замерзания, титруемой и активной кислотности, удельной электропроводности, плотности, содержания влаги в ультрапастеризованном молоке понизились.

Показана стабилизация массовой доли влаги в стерилизованном молоке и повышение удельной электропроводности топленого молока.

Увеличение диапазона значений рН связано с технологическими режимами создания продукции на разных производственных предприятиях.

Ключевые слова: температура замерзания, титруемая кислотность, активная кислотность, удельная электропроводность, «активность воды», плотность, влажность, молоко.

I. V. Podorozhniaya¹, S. S. Vetokhin²¹Testing and Certification Centre TООТ²Belarusian State Technological University**ANALYSIS OF MILK SOME PHYSICAL-CHEMICAL PROPERTIES AFTER INTRODUCTION OF NEW REQUIREMENTS TO ITS ACIDITY**

Some consequences of recent change of the demands to cow fluid milk acidity are discussed.

The average results of freezing point, titratable and active acidities, conductivity, water activity, density, moisture, nonfat milk solids of milk were analyzed. The samples of market pasteurized milk, ultra-high-pasteurized milk, sterilized milk and baked milk were investigated.

The factors that affect the normalized titratable and active acidities value were described. The relationship between the study of physical and chemical properties is shown. The dynamics of their changes in drinking milk in recent years is traced.

Losses of the freezing point, pH and titratable acidity of dairy products following the introduction of new requirements to its acidity were demonstrated.

The amount of ions and nonfat milk solids in pasteurized milk were increased.

The water activity and nonfat milk solids in ultra-high-pasteurized milk were not changed.

The stabilization of moisture in sterilized milk and increase the conductivity of baked milk is shown.

The technological modes produces of drinking milk led to increase the pH value range.

Key words: freezing point, titratable acidity, active acidity, conductivity, water activity, density, moisture, milk.

Введение. Согласно изменению в [1], вступившему в силу 01.07.2012, кислотность питьевого молока как готового продукта должна быть не более 19,0°Т, что на 2,0°Т ниже предыдущей нормы.

Свежевыдоенному молоку соответствует кислотность от 16,0 до 18,5°Т. При очень низком содержании белка в молоке может наблюдаться снижение титруемой кислотности до 15,0°Т [2].

Поскольку в свежем сыром молоке не содержится молочная кислота, то кислотность обусловлена белками, на которые приходится 4–5°Т, кислыми солями – около 11°Т, диоксидом углерода и другими титруемыми химическими веществами – около 1–2°Т [3].

Определение данного показателя в молочной промышленности необходимо для выявления скисающего молока. Изготовление многих молочных продуктов ведется с учетом зависимости между титруемой кислотностью и свойствами сырого молока [2].

Показатели сырого молока и изменения составных частей молока при температурной обработке подробно описаны в многочисленных литературных источниках.

Общая динамика изменений температуры замерзания термообработанного молока в 2010–2013 гг., описанная для трех видов готовой продукции от разных отечественных производителей, а также наблюдаемое понижение точки замерзания молочной продукции после введения более жестких требований к кислотности сырья было описано нами в работе [4].

Данных по влиянию нормативного ужесточения требований к кислотности питьевого термообработанного молока на другие его физико-химические показатели, а также по их долгосрочной динамике, недостаточно.

Основная часть. В качестве объектов исследования были выбраны пастеризованное, ультрапастеризованное, стерилизованное и топленое молоко.

Все молочные продукты были произведены белорусскими предприятиями. Образцы готовой продукции закупались в потребительской таре в розничной торговой сети г. Минска.

Температуру замерзания молочных продуктов определяли криоскопическим методом на миллиосмометре-криоскопе термоэлектрическом МТ-5-01 (Россия). Другие физические параметры, в частности удельную электропроводность,

измеряли настольным кондуктометром HI 2300 (HANNA Instruments, ФРГ) с автоматической температурной компенсацией (25°С). Анализ доли свободной воды вели методом точки росы на охлаждаемом зеркале путем измерения показателя «активность воды» (A_w) на приборе Roremeter RM-10 фирмы NAGY Messsysteme GmbH. Активную кислотность молочных продуктов определяли рН-метром HI 221 HANNA Instruments или рН-метром милливольтметром рН-150М (Беларусь), а титруемую кислотность – по [5]. Измерения рН проводились на указанных приборах с автоматической термокомпенсацией (25°С). Плотность молока устанавливали по [6].

Измерения влажности и содержания сухого вещества образцов проводились ускоренным методом на влагомере Radwag (Польша) с использованием высушенной фильтровальной бумаги. Профиль сушки был выбран стандартный с температурой сушки 125°С и автоматическим выключением при потере массы менее 1 мг за 120 с.

Массовую долю сухого обезжиренного вещества (СОМО рассчитанное) C_0 , % рассчитывали по следующей формуле:

$$C_0 = C - a,$$

где C – массовая доля сухого вещества, %; a – массовая доля жира, указанная на потребительской таре продукта, %.

Результаты исследований, а также разброс полученных значений физико-химических показателей питьевого молока представлены в табл. 1 и 2.

Из табл. 1 видно, что снижение титруемой кислотности пастеризованного молока на 2°Т привело к сильному понижению температуры замерзания и рН. При этом значения удельной электропроводности и показателя «активность воды» не изменились. Аналогичные результаты получены в остальных образцах, за исключением значений удельной электропроводности стерилизованного и топленого молока.

Таблица 1

Изменения средних значений некоторых физико-химических показателей пастеризованного и ультрапастеризованного молока с учетом требований стандарта к его кислотности

Показатель	Вид термической обработки молока			
	Пастеризация		Ультрапастеризация	
	До 01.07.2012	После 01.07.2012	До 01.07.2012	После 01.07.2012
Температура замерзания, °С	-0,484 ± 0,009	-0,513 ± 0,009	-0,489 ± 0,008	-0,520 ± 0,009
Титруемая кислотность, °Т	19,3 ± 0,6	17,2 ± 0,6	19,0 ± 0,5	17,0 ± 0,6
Удельная электропроводность, мСм/см	4,45 ± 0,05	4,46 ± 0,08	4,48 ± 0,05	4,43 ± 0,08
рН	6,92 ± 0,07	6,62 ± 0,07	6,82 ± 0,07	6,68 ± 0,07
A_w	0,990 ± 0,020	0,986 ± 0,020	0,986 ± 0,022	0,990 ± 0,020
Плотность*, кг/м ³	1028,0 ± 0,6		1026,2 ± 0,8	
Влажность*, %	87,92 ± 0,16		87,35 ± 0,43	
СОМО рассчитанное*, %	8,31 ± 0,13		7,96 ± 0,06	

* Измерения показателя проводились после 01.07.2012.

Таблица 2

**Изменения средних значений некоторых физико-химических показателей
стерилизованного и топленого молока с учетом требований стандарта к его кислотности**

Показатель	Вид термической обработки молока			
	Стерилизация		Топление	
	До 01.07.2012	После 01.07.2012	До 01.07.2012	После 01.07.2012
Температура замерзания, °С	-0,498 ± 0,009	-0,517 ± 0,008	-0,496 ± 0,009	-0,516 ± 0,009
Титруемая кислотность, °Т	19,8 ± 0,6	17,8 ± 0,5	21,0 ± 0,5	18,1 ± 0,6
Удельная электропроводность, мСм/см	4,45 ± 0,10	4,69 ± 0,06	5,01 ± 0,05	4,62 ± 0,07
рН	6,86 ± 0,07	6,59 ± 0,07	6,66 ± 0,07	6,50 ± 0,08
A_w	1,000 ± 0,025	0,988 ± 0,020	0,983 ± 0,024	0,988 ± 0,020
Плотность*, кг/м ³	1028,0 ± 0,6		1027,4 ± 0,6	
Влажность*, %	88,34 ± 0,22		88,10 ± 0,18	
СОМО рассчитанное*, %	8,45 ± 0,15		8,24 ± 0,09	

* Измерения показателя проводились после 01.07.2012.

Причины таких изменений многочисленны: химический состав получаемого молока-сырья; сбор молока определенного состава и, соответственно, качества на перерабатывающем предприятии для производства конкретного вида продукции; отработка технологических режимов производства; оснащение современным высокопроизводительным оборудованием; возраст, порода животного, рацион кормления, содержание, период лактации, состояние здоровья и т. п.

По нашему мнению, максимальный вклад во все происходящие явления составляют изменения физико-химических свойств молока при термической обработке. Это денатурации белков; частичное разложение лактозы при стерилизации с последующим увеличением кислотности молока на 2–3°Т; выпадение минерального осадка вследствие перехода растворимых солей кальция и фосфора в нерастворимое состояние; удаление летучих веществ и газов [3].

Значения удельной электропроводности зависят от наличия и концентрации проводящих электрический ток диссоциированных солей. Очевидно, что с уменьшением титруемой кислотности (уменьшением числа ионов) повышение значений удельной электропроводности стерилизованного молока связано с химическим составом используемого сырья и его технологией производства. Как правило, для приготовления стерилизованного молока используются лучшие сорта молока-сырья. Кроме того, стерилизация молока вызывает распад лактозы с образованием углекислого газа и кислот [3].

Вероятно, воздействие высоких температур и длительности выдержки молока привело к нарастанию токопроводящих ионов сильнее, чем их снижение при понижении титруемой кислотности.

В случае топленого молока очевидно, что во влиянии на анализируемые показатели важ-

ную роль играет особенность его производства: многочасовая выдержка при температурах от 85 до 99°С для придания характерного цвета, запаха и вкуса, а именно испарение влаги и, следовательно, увеличение концентрации токопроводящих ионов.

Из полученных результатов следует, что снижение титруемой кислотности как минимум на 2,0°Т привело к существенному понижению температуры замерзания, что может свидетельствовать о повышении качества заготавливаемого и перерабатываемого молока.

Такой вывод можно сделать по представленным в табл. 3 и 4 и на рисунке данных по изменению анализируемых показателей термически обработанного молока в 2009–2015 гг.

За указанный период времени температура замерзания всех образцов питьевого молока понижалась. Причем много больше, чем предлагаемое некоторыми авторами определение температуры замерзания сырого молока при кислотности на каждый градус Тернера свыше 17,5°Т [7, 8].

Титруемая кислотность после введения в действие изменения в [1] снизилась до предельно допустимого уровня. С течением времени наблюдалось ее постепенная депрессия.

Если до 01.07.2012 минимально зафиксированное значение кислотности составило 18,5°Т при исследовании пастеризованного молока, то после указанной даты – 15,0°Т в ультрапастеризованном молоке.

Кислотность большинства продуктов не превышала 18°Т и, в основном, находилась в пределах от 16 до 18°Т. Разброс значений удельной электропроводности молочных продуктов составлял от 4,50 до 4,80 мСм/см. Значения активной кислотности, доли свободной влаги, плотности, влажности, СОМО питьевого молока в течение анализируемого периода не изменились.

Таблица 3

Средние значения некоторых физико-химических показателей термообработанного молока в 2009–2015 гг.

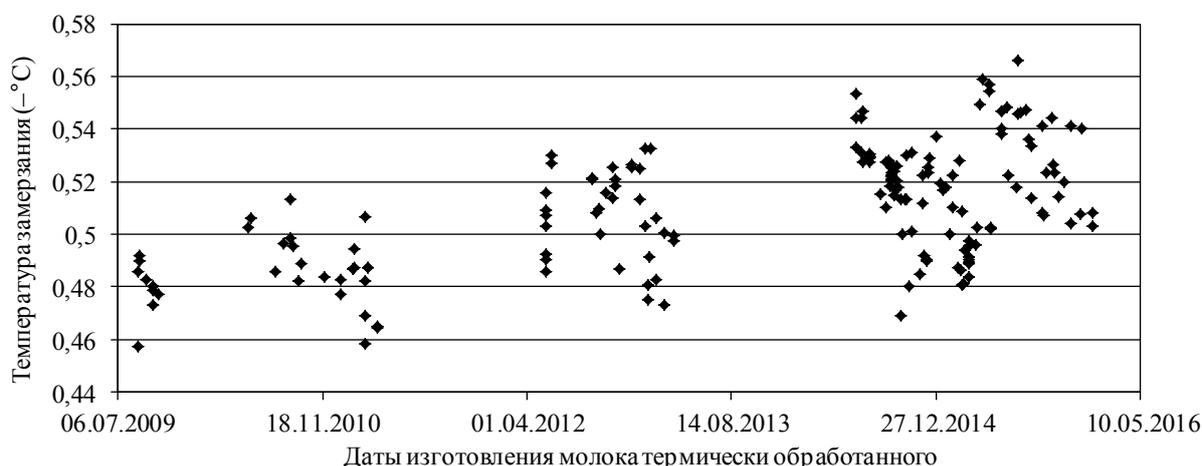
Показатель	Вид термической обработки молока			
	Пастеризация	Ультрапастеризация	Стерилизация	Топление
Температура замерзания, °С	-0,499 ± 0,009	-0,516 ± 0,009	-0,513 ± 0,008	-0,513 ± 0,009
Титруемая кислотность, °Т	17,5 ± 0,6	17,2 ± 0,6	18 ± 0,5	18,2 ± 0,6
Удельная электропроводность, мСм/см	4,46 ± 0,07	4,44 ± 0,07	4,67 ± 0,06	4,64 ± 0,07
рН	6,65 ± 0,07	6,70 ± 0,07	6,62 ± 0,07	6,51 ± 0,08
A_w	0,988 ± 0,020	0,990 ± 0,020	0,987 ± 0,020	0,987 ± 0,020
Плотность*, кг/м ³	1028,0 ± 0,6	1026,2 ± 0,8	1028,0 ± 0,6	1027,4 ± 0,6
Влажность*, %	87,92 ± 0,16	87,35 ± 0,43	88,34 ± 0,22	88,10 ± 0,18
СОМО рассчитанное*, %	8,31 ± 0,13	7,96 ± 0,06	8,45 ± 0,15	8,24 ± 0,09

* Измерения показателя проводились после 01.07.2012.

Таблица 4

Диапазон средних значений некоторых физико-химических показателей термообработанного молока в 2009–2015 гг.

Показатель	Вид термической обработки молока			
	Пастеризация	Ультрапастеризация	Стерилизация	Топление
Температура замерзания, °С	-0,552...-0,430	-0,563...-0,467	-0,558...-0,474	-0,567...-0,479
Титруемая кислотность, °Т	16,0...20,0	15,0...19,5	16,5...21,0	16,5...21,0
Удельная электропроводность, мСм/см	3,84...5,41	3,78...5,02	3,82...5,18	4,04...5,04
рН	6,26...6,95	6,44...6,86	6,30...6,88	6,14...6,79
A_w	0,956...1,000	0,957...1,000	0,950...1,000	0,937...1,000
Плотность, кг/м ³	1026,5...1029,4	1022,7...1029,4	1024,8...1030,6	1026,3...1028,8
Влажность, %	87,10...89,34	85,68...90,95	85,69...90,90	87,38...90,04
СОМО рассчитанное, %	6,96...9,21	7,45...8,41	7,18...11,54	7,46...8,82



Зависимость температуры замерзания термически обработанного молока от даты его производства

Однако по отдельным продуктам одного вида термической обработки произошли изменения значений некоторых показателей. Содержание воды в пастеризованном питьевом молоке снизилось с одновременным пропорциональным увеличением рассчитанного СОМО.

С сентября 2014 г. влажность продуктов находится в диапазоне 87–88%, а удельная

электропроводность постоянно возрастала и к концу 2015 г. составляла менее 4,80 мСм/см.

За анализируемый период значения температуры замерзания, титруемой и активной кислотности, удельной электропроводности, плотности, содержания влаги ультрапастеризованного молока в разной степени понизились, а изменений значений доли свободной влаги и рассчитанного СОМО не наблюдалось.

По результатам экспериментальных данных измерений температуры замерзания, титруемой кислотности и рН стерилизованного молока происходило снижение средних значений исследуемых показателей. Значения плотности и рассчитанного СОМО продуктов немного повысились, удельной электропроводности, показателя «активность воды», влажности остались без изменений. Разброс средних значений содержания влаги в питьевом стерилизованном молоке значительно уменьшился и составил 88–89%.

Кроме общей тенденции к понижению криоскопической температуры, рН и титруемой кислотности топленого молока противоположная ситуация наблюдалась при измерении удельной электропроводности. Остальные показатели продукта значительно не изменились за анализируемый период.

Полученные результаты измерений физико-химических показателей в продуктах разных производителей отличались, иногда существенно.

Стоит отметить, что некоторое понижение рН во всех исследованных продуктах наблюдалось за счет увеличения разброса значений данного показателя.

Обычно рН сырого молока находится в пределах 6,6–6,8, а значение рН ниже 6,5 свидетельствует о начале скисания молока [2]. Однако нами были получены результаты измерений рН питьевого молока вплоть до 6,15 при титруемой кислотности не выше 19°Т. Очевидно, это связано с происходящими изменениями химического состава молока при нагревании до 100°С – снижением растворимости гидрофосфата кальция и образованием коллоидного фосфата кальция, в результате чего связываются ионы водорода, что приводит к понижению рН. При таком режиме нагревания происходит

улетучивание CO_2 , ведущее к некоторому повышению рН [2]. Вероятно, степень влияния дегазации много меньше, чем процесс образования коллоидного фосфата кальция.

Зависимости между анализируемыми физико-химическими показателями не наблюдалось ни для продуктов одного вида термической обработки, ни для всего питьевого молока.

Заключение. Изменение уровня кислотности молока положительно сказалось на значениях некоторых физико-химических показателей питьевого молока. Так, значения титруемой кислотности продуктов понизились в среднем на 2,0–3,5°Т, что даже превышает разность между нормируемыми величинами кислотности.

В общем, ужесточение требований к уровню кислотности готового продукта в неодинаковой степени (для продукции одной термической обработки) привело:

- к понижению температуры замерзания, титруемой кислотности и рН питьевого молока;
- к увеличению удельной электропроводности и СОМО пастеризованного молока;
- к понижению анализируемых показателей, за исключением «активности воды» и СОМО, в ультрапастеризованном молоке;
- к стабилизации влажности стерилизованного молока;
- к повышению удельной электропроводности топленого молока.

Большой разброс значений рН, очевидно, связан с технологическими режимами создания продукции на разных производственных предприятиях.

Полученные результаты могут быть использованы предприятиями молочной промышленности при разработке мероприятий по повышению качества производимой продукции.

Литература

1. Молоко питьевое. Общие технические условия: СТБ 1746-2007. Введ. 01.10.07. Минск: Госстандарт, 2012. 11 с.
2. Тёпел А. Химия и физика молока / пер. с нем. под ред. С. А. Фильчаковой. СПб.: Профессия, 2012. 832 с.
3. Твердохлеб Г. В., Раманускас Р. И. Химия и физика молока и молочных продуктов. М.: ДеЛи принт, 2006. 360 с.
4. Подорожня И. В., Ветохин С. С. Изменение температуры замерзания питьевого молока после введения новых требований к его кислотности // Труды БГТУ. 2014. № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. С. 216–220.
5. Молоко и молочные продукты. Титриметрические методы определения кислотности: ГОСТ 3624–92. Введ. 01.01.94. М.: Изд-во стандартов, 2004. С. 22–29.
6. Молоко и молочные продукты. Методы определения плотности: ГОСТ 3625–84. Введ. 01.07.85. М.: Изд-во стандартов, 2004. С. 30–42.
7. Строкач Д. А. Исследование и разработка технологий молочных продуктов с регулируемым углеводным составом: дис. ... канд. техн. наук: 05.18.04. Санкт-Петербург, 2004. 113 с.
8. Арсеньев Т. П. Развитие теоретических основ и разработка технологий низколактозных молочных продуктов с регулируемым жирнокислотным составом: дис. ... д-ра техн. наук: 05.18.04. Санкт-Петербург, 2008. 456 с.

References

1. GOST 1746-2007. Drinking milk. General specifications. Minsk, Gosstandart Publ., 2012. 11 p.
2. Töpel A. *Chemie und Physik der Milch*. Hamburg, Behr's Verlag, 2007. 756 p. (Russ. ed.: Tepel A. *Khimiya i fizika moloka*. St. Petersburg, Professiya Publ., 2012. 832 p.).
3. Tverdokheb G. V., Ramanauskas R. I. *Khimiya i fizika moloka i molochnykh prodyktov* [Chemistry and physics of milk and milk products]. Moscow, DeLi print Publ., 2006. 360 p.
4. Podorozhniaya I. V., Vetokhin S. S. Changing of milk freezing temperature after introduction of new requirements to its acidity. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2014, no. 4, Chemistry, Technology of Organic Substances and Biotechnology, pp. 216–220 (In Russian).
5. GOST 3624–92. Milk and milk products. Titrimetric method of acidity determination. Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 2004, pp. 22–29 (In Russian).
6. GOST 3625–84. Milk and milk products. Methods for the determination of density. Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 2004, pp. 30–42 (In Russian).
7. Strokach D. A. *Issledovanie i razrabotka tekhnologiy molochnykh produktov s reguliruemym uglevodnym sostavom: Dis. kand. tekhn. nauk* [Research and development of technologies of dairy products with controlled carbohydrate composition. Cand. Dis.]. St. Petersburg, 2004. 113 p.
8. Arsen'eva T. P. *Razvitie teoreticheskikh osnov i razrabotka tekhnologiy nizkolaktoznykh molochnykh produktov s reguliruemym zhirnokislotsnym sostavom: Dis. doct. tekhn. nauk* [Development of theoretical foundations and development of technologies for low-lactose milk products with controlled fatty acid composition. Doct. Dis.]. St. Petersburg, 2008. 456 p.

Информация об авторах

Подорожная Ирина Викторовна – магистр технических наук, инженер. Центр испытаний и сертификации ТООТ (220113, г. Минск, ул. Мележа, 1, Республика Беларусь). E-mail: iaya@tut.by

Ветохин Сергей Сергеевич – кандидат физико-математических наук, доцент, заведующий кафедрой физико-химических методов сертификации продукции. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: veto@belstu.by

Information about the authors

Podorozhniaya Irina Viktorovna – Master of Engineering, engineer. Testing and Certification Centre TOOT (1, Melezha str., 220113, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: iaya@tut.by

Vetokhin Sjarhei Sergeevich – PhD (Physics and Mathematics), Head of the Department of Physical-Chemical Methods of Products Certification. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: veto@belstu.by

Поступила 22.02.2016