

УДК 544.352.2:637.133

**И. В. Подорожня**, магистр технических наук, инженер (Центр испытаний и сертификации ТООТ);  
**С. С. Ветохин**, кандидат физико-математических наук, доцент, заведующий кафедрой (БГТУ)

### ИЗМЕНЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ЗАМЕРЗАНИЯ ПИТЬЕВОГО МОЛОКА ПОСЛЕ ВВЕДЕНИЯ НОВЫХ ТРЕБОВАНИЙ К ЕГО КИСЛОТНОСТИ

Рассмотрены некоторые последствия изменений требований к уровню кислотности питьевого коровьего молока различной термической обработки. Описаны факторы, оказывающие влияние на нормируемые значения кислотности сырого молока. Показана взаимосвязь криоскопической температуры и значения титруемой кислотности продукта.

Прослежена общая динамика изменений температуры замерзания термообработанного молока в последние годы на примере трех видов готовой продукции от разных отечественных производителей.

Продемонстрировано понижение точки замерзания молочной продукции после введения более жестких требований к кислотности сырья.

Some consequences of recent change of the demands to cow fluid milk acidity of are discussed. The factors that affect the normalized acidity value are described. The interconnection of freezing point and apparent acidity is shown.

The general dynamics of freezing point of fluid milk is traced for three final products from well-known Belarusian producers during a few last years.

The decrease of freezing points of milk products after the new demands introduction is shown.

**Введение.** Молоко является полноценным продуктом питания людей всех возрастов, а также одним из часто фальсифицируемых продуктов. Самой простой способ фальсификации молока – умышленное разбавление водой. Для обнаружения обводнения применяют криоскопический и ареометрический методы анализа и разные инструментальные приборы [1–6].

О свежести молока в молочной промышленности принято судить по его кислотности, а фальсификацию его водой устанавливают, в том числе, по температуре замерзания [7, 8].

Норма для титруемой кислотности коровьего молока первого сорта и выше при закупках составляет от 16 до 18°Т включительно [8–10], а температура замерзания молока любого сорта – не выше –0,520°С. Если отсутствуют условия для определения температуры замерзания сырого молока, то проводят определение показателя «плотность» [8].

Титруемая кислотность свежесвыдоенного молока составляет 16–18°Т и зависит от возраста, породы животного, рациона кормления, содержания, периода лактации, состояния здоровья, а также может быть обусловлена индивидуальными особенностями животного. Понижена кислотность у коров красной степной и симментальской пород, при заболеваниях, в последние дни лактации, с возрастом, при преобладании в кормах трехзамещенных фосфорнокислых солей. Повышена – у коров красной горбатовской и костромской пород, в первые дни после отела, при содержании в корме однозамещенных фосфорнокислых солей, обедненный кальцием рацион [7].

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.

Температура замерзания сырого молока колеблется в пределах от –0,570 до –0,510°С. В среднем принята температура замерзания нормального молока –0,540°С [9]. Она зависит от химического состава молока, поэтому изменяется в течение лактационного периода, при заболевании животных, а также при внесении добавок с целью фальсификации сырья [10].

В начале лактационного периода молоко замерзает при температуре до –0,564°С, в середине его до –0,550°С, а к концу лактации до –0,581°С [7, 9].

При заболевании коров криоскопическая температура понижается и в молозиве больных коров может доходить до –0,900°С.

При разбавлении молока водой его температура замерзания повышается, а внесение сухих добавок соды, поваренной соли, буры, мела и других органических и неорганических веществ ведет к понижению.

Поэтому возможна двойная «компенсирующая» фальсификация. Применение очень сильно разбавленных растворов будет, следовательно, обнаруживаться как обводнение, а установление добавок будет замаскировано – полученные данные будут отражать скомпенсированный компонентами добавки эффект [12].

При хранении сырого молока в нем происходит развитие в основном молочнокислой микрофлоры, сбрасывающей лактозу с образо-

ванием молочной кислоты. Последующее увеличение кислотности на каждый градус Тернера соответствует 0,009 г молочной кислоты в 100 см<sup>3</sup> молочного сырья [13–15].

С повышением концентрации молочной кислоты в молоке снижается термостабильность белков, что приводит к свертыванию молока в процессе термической обработки.

Согласно изменению в стандарте [16] от 01.07.2012 кислотность питьевого молока – готового продукта должна быть не более 19°Т, что на 2°Т ниже предыдущей нормы.

В предыдущих работах нами было описано влияние естественного скисания термообработанного молока на его температуру замерзания [17, 18]. Значение имеет и состав используемой закваски, т. к. для разных кисломолочных продуктов характерен свой узкий предел замерзания [19–21].

Некоторыми авторами предложено для определения температуры замерзания сырого молока принимать нормальную кислотность 17,5°Т, а на каждый градус Тернера свыше полученную величину температуры замерзания повышать на 0,0025°С [22, 23].

Соответственно изменение требований к кислотности готового продукта может привести к изменению его температуры замерзания, что следует учитывать при контроле качества молока криоскопическим методом.

Данных по влиянию нормативного ужесточения требований к кислотности питьевого термообработанного молока на температуру его замерзания, равно как и их динамика в течение нескольких лет, недостаточно.

**Основная часть.** В качестве объектов исследования были выбраны образцы молока питьевого (без добавок) пастеризованного, топленого, стерилизованного и ультрапастеризованного отечественных производителей.

Действие государственного стандарта [16] не распространяется на питьеое ультрапастеризованное молоко, поэтому оно производится по техническим условиям предприятий. Следовательно, кислотность готового продукта может отличаться от нормируемой стандартом.

Жирность и белковость молока при проведении измерений не учитывали вследствие их ничтожно малого влияния [7, 9–11, 13–15].

Отсутствие данных по температуре замерзания большинства молочных продуктов в первой половине 2012 г. связано с отсутствием данной продукции в местах продаж из-за кризисных явлений и/или наличием в ней внесенных добавок, например кальция.

Измерения температуры замерзания вели на миллиосмометре-криоскопе термoeлектрическом

МТ-5-01 (Санкт-Петербург). Точность измерения составляла  $\pm 0,004^{\circ}\text{C}$  при определении температуры замерзания и  $\pm 0,5^{\circ}\text{T}$  при измерении титруемой кислотности [24].

Титруемая кислотность всех образцов молока независимо от термической обработки соответствовала требованиям стандартов.

Криоскопическая температура термообработанного молока существенно выше, чем у сырого молока. Увеличение температуры и продолжительности обработки молока приводило к понижению температуры замерзания.

Степень понижения криоскопической температуры пастеризованного и топленого молока разная по сравнению с другими термообработанными продуктами. Причины этого, очевидно, связаны с изменениями физико-химических свойств составных частей молока в результате:

- выпадения минерального осадка вследствие перехода растворимых солей кальция и фосфора в нерастворимое состояние, вследствие уменьшения количества молекул и ионов;
- удаления летучих веществ и газов в молоко [7, 9–11, 13–15].

При длительной высокотемпературной пастеризации лактоза взаимодействует с белками и свободными аминокислотами – происходит реакция Майяра, или реакция меланоидинообразования, что приводит к отличиям в температуре замерзания пастеризованного и стерилизованного молока.

Стерилизация молока вызывает распад лактозы с образованием углекислого газа и кислот, при этом повышается титруемая кислотность молока на 2–3°Т, что привело к ощутимому понижению температуры замерзания стерилизованного и ультрапастеризованного молока [15].

Результаты исследования, иллюстрируемые рис. 1–3, показывают наличие общей тенденции к понижению температуры замерзания молока питьевого термически обработанного.

Следовательно, ужесточение требований к уровню кислотности готовой продукции приводят к понижению исследуемого показателя. Очевидно, это связано с сохранением всех нативных полезных нутриентов молока с момента поступления сырья на завод и до его переработки и выпуска готового пищевого продукта, что также отражается на качестве питьевого молока в целом.

Можно увидеть (рис. 2), что в 2011 г. повысилась температура замерзания всех видов молока. Вероятно, это связано с кризисными явлениями в животноводстве и, следовательно, снижением условий содержания молочного стада.

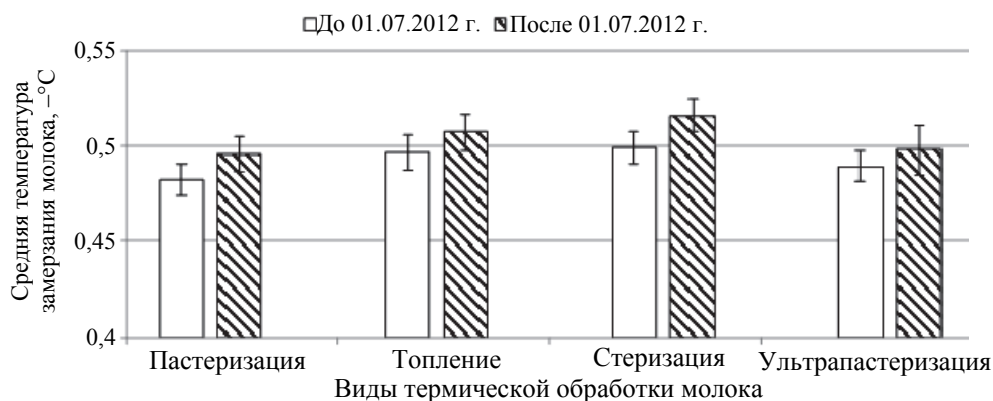


Рис. 1. Изменения средней температуры заморозки термообработанного молока с учетом требований стандарта к его кислотности

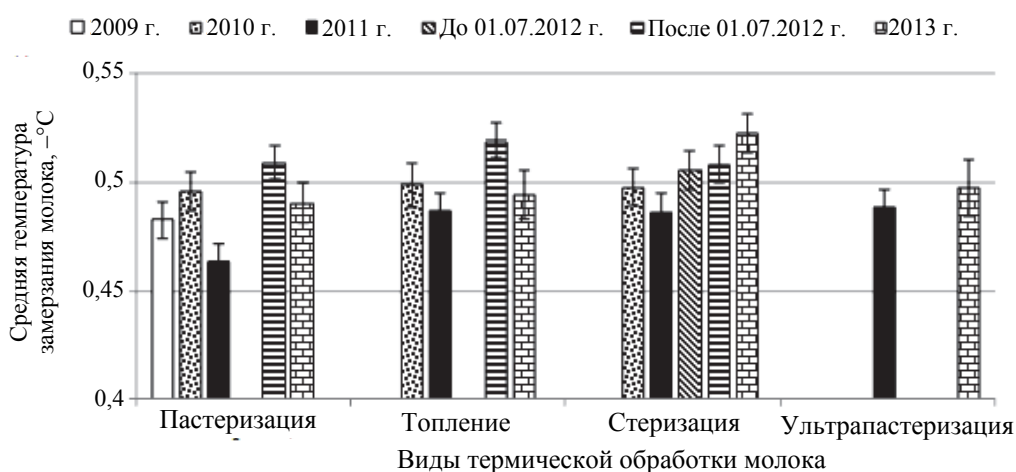


Рис. 2. Изменения средней температуры заморозки термообработанного молока в 2009–2013 гг.

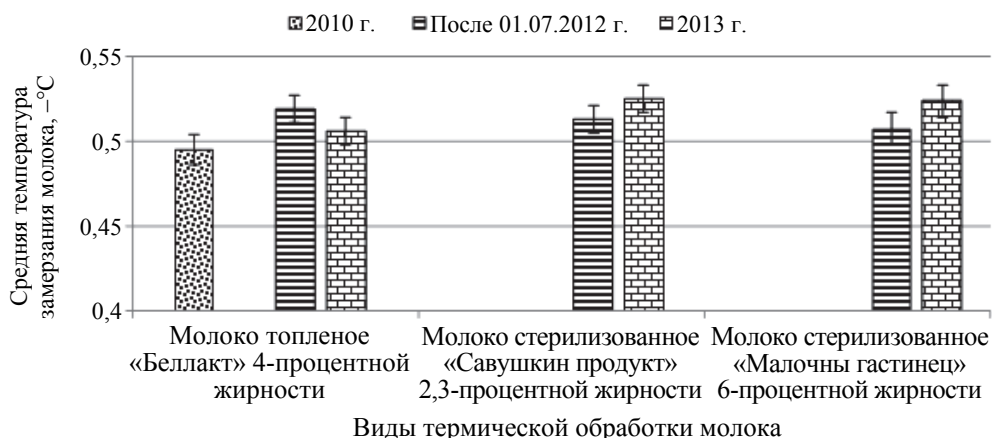


Рис. 3. Изменения средней температуры заморозки термообработанного молока разных производителей в 2010–2013 гг.

Погрешность измерений температуры заморозки термически обработанного молока во всех экспериментах не превышала двукратный размер инструментальной погрешности. Трехкратный размер инструментальной погрешности наблюдается для всех полученных измерений стерилизованного молока и по остальным

исследованным продуктам в 2010 и 2013 гг. Причиной является большой разброс значений температуры заморозки молочных продуктов среди всех производителей вследствие разных условий термической обработки молока на предприятиях и качества молочного сырья на всей территории страны.

Продукты высокотемпературной обработки в течение рассматриваемого периода времени стабильно понижают свою температуру замерзания, что может свидетельствовать о высоком качестве исходного молочного сырья и бережном производстве применительно к качеству и максимальной сохранности нативных нутриентов в готовой продукции.

В целом наблюдается понижение криотемпературы молока пастеризованного и топленого после ужесточения требований к кислотности готового пищевого продукта. Некоторое повышение криоскопической температуры в 2013 г. связано с большим разбросом значений температуры их замерзания для разных производителей. У всех производителей произошло понижение значений данного показателя в разной степени.

У одного из двух производителей ультрапастеризованного молока также прослеживается общая тенденция понижения исследуемого показателя. Стоит отметить, что данная продукция производится по техническим условиям предприятия ввиду отсутствия данного вида термической обработки в [16]. Другой производитель обеспечивает выпуск ультрапастеризованного питьевого молока со средними значениями температуры замерзания в диапазоне от  $-0,481$  до  $-0,475^{\circ}\text{C}$ . У первого – разброс средних значений криотемпературы составлял  $0,030^{\circ}\text{C}$ , а самое низкое значение показателя достигало  $-0,533^{\circ}\text{C}$ , что вероятно связано с используемым сырьем и режимами высокотемпературной краткосрочной обработки.

Провести сравнение температуры замерзания готового питьевого молока в течение какого-либо длительного промежутка времени представляется довольно трудной задачей, поскольку со временем могут измениться запросы потребителей и продукция может быть удалена с рынков или заменена на более совершенную.

Поэтому нами были выбраны последние два года для сравнения двух видов питьевого стерилизованного молока разных отечественных производителей, которые широко представлены в торговой сети. Внешний вид упаковки, жирность и состав топленого молока, произведенного Волковским ОАО «Беллакт», остается неизменным в течение длительного периода времени. Однако в 2011 и 2012 гг. измерения не проводились ввиду острого дефицита данного вида продукции в торговой сети.

Рис. 3 проиллюстрирована ранее описанная общая тенденция к понижению температуры замерзания стерилизованного молока.

Вероятно, причина некоторого повышения криоскопической температуры связана с качеством молочного сырья в частности, с низким содержанием лактозы [22, 23].

Так, между содержанием лактозы и хлоридов в молоке существует обратная зависимость: с увеличением содержания лактозы количество хлоридов уменьшается, и наоборот. Считается, что с повышением содержания хлоридов на  $0,01\%$ , количество лактозы понижается на  $0,17\%$  [23].

**Заключение.** Ужесточение требований к уровню кислотности готового продукта привело в целом к понижению температуры замерзания молока, хотя и в неодинаковой степени для разных видов продукции.

Получена общая динамика изменений криоскопической температуры питьевого молока различной термической обработки в течение нескольких последних лет.

В условиях жесткой конкуренции на внутреннем рынке молочных продуктов производство высококачественной продукции является несомненным конкурентным преимуществом, в том числе и при экспорте молочных продуктов.

### Литература

1. Кирсанов В. И. Метод криоскопии для оценки качества сырого молока и молочных продуктов // Молочная промышленность. 2001. № 6. С. 45–47.
2. Кирсанов В. И. Измерение температуры замерзания молока-сырья // Молочная промышленность. 2004. № 9. С. 20–21.
3. Юрова Е. А., Кирсанов В. И. Температура замерзания молока // Молочная промышленность. 2005. № 2. С. 30–31.
4. Тетерева Л. И., Лепилкина О. В., Шуртов В. Е. Фальсификация молока водой // Молочная промышленность. 2009. № 1. С. 23–24.
5. Юрова Е. А., Чигасов А. И., Денисович Е. Ю. Методы определения осмотического давления // Молочная промышленность. 2009. № 1. С. 52–53.
6. Методы анализа фальсификации молока водой / Л. И. Тетерева [и др.] / Хранение и переработка сельхозсырья. 2011. № 9. С. 64–67.
7. Твердохлеб Г. В., Раманаускас Р. И. Химия и физика молока и молочных продуктов. М.: ДеЛи принт, 2006. С. 139–265.
8. Молоко коровье. Требования при закупках: СТБ 1598-2006. Введ. 01.08.06. Минск: Госстандарт, 2009. 13 с.
9. Богатова О. В., Догарева Н. Г. Химия и физика молока. Оренбург: ГОУ ОГУ, 2004. С. 65–71.
10. Тёпел А. Химия и физика молока / пер. с нем. под ред. С. А. Фильчаковой. СПб.: Профессия, 2012. С. 499–548.
11. Вожаева Л. И., Котова Т. В. Общая технология молочной отрасли. Кемерово: КемТИПП, 2006. С. 21–23.

12. Ветохин С. С., Подорожня И. В. Применение криоскопии для обнаружения фальсификации молока аммиаком // Труды БГТУ. 2013. № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. С. 213–215.

13. Дуденков А. Я., Дуденков Ю. А. Биохимия молока и молочных продуктов М.: Пищевая промышленность, 1972. С. 29–35.

14. Горбатова К. К. Химия и физика молока СПб.: ГИОРД, 2004. – С. 170–182.

15. Горбатова К. К., Гунькова П. И. Химия и физика молока и молочных продуктов; под общ. ред. К. К. Горбатовой. СПб.: ГИОРД, 2012. С. 94–130.

16. Молоко питьевое. Общие технические условия: СТБ 1746-2007. Введ. 01.10.07. Минск: Госстандарт, 2012. 11 с.

17. Подорожня И. В. Криоскопия как метод контроля питьевого молока // Научные стремления – 2011: сб. материалов II Международ. науч.-практ. молодежной конф., Минск, 14–18 нояб. 2011 г.: в 2 т. Минск: Белорусская наука, 2011. Т. 1. С. 94–97.

18. Ветохин С. С., Подорожня И. В. Сравнение эффективности применения титруемой кислотности и температуры заморозания для контроля качества кисломолочных продуктов // Инновационные технологии в пищевой промышленности: материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 3–4 октяб. 2012 г. / РУП «Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по продовольствию»; редкол.: В. Г. Гусаков [и др.]. Минск, 2012. С. 309–312.

19. Ветохин С. С., Подорожня И. В., Ненартович И. В. Определение активности воды молочных // Труды БГТУ. 2012. № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. С. 25–28.

20. Подорожня И. В., Ветохин С. С. Температура заморозания термически обработанного молока и кисломолочных продуктов // Современная наука: теория и практика: материалы I Междунар. науч.-практ. конф., Ставрополь, 15 нояб. 2010 г.: в 2 т. Ст.: СевКавГТУ. 2010. Т. 1. С. 482–483.

21. Ветохин С. С., Подорожня И. В. Анализ биохимически обработанного молока экспресс-методами // Качество продукции, технологий и образования: материалы VIII Международ. науч.-практ. конф., Магнитогорск, 23 апр. 2013 г. / Изд-во Магнитогорск. гос. техн. ун-та им. Г. И. Носова; редкол.: Н. И. Барышникова [и др.]. Магнитогорск, 2013. С. 40–44.

22. Строкач Д. А. Исследование и разработка технологий молочных продуктов с регулируемым углеводным составом: дис. ... канд. техн. наук: 05.18.04. СПб., 2004. 113 с.

23. Арсеньева Т. П. Развитие теоретических основ и разработка технологий низколактозных молочных продуктов с регулируемым жирно-кислотным составом: дис. ... д-ра техн. наук: 05.18.04. СПб., 2008. 456 с.

24. Молоко и молочные продукты. Общие методы анализа: сб. стандартов / Гос. ком. по стандартизации Респ. Беларусь. Минск: БелГИСС, 2007. С. 22–29.

*Поступила 25.02.2014*