

УДК 637.073.051

И. В. Подорожня¹, С. С. Ветохин², М. В. Орси²¹Центр испытаний и сертификации ТООТ²Белорусский государственный технологический университет**ИЗОТЕРМЫ СОРБЦИИ МОЛОЧНЫХ КОМПОЗИЦИЙ**

В статье приведена краткая характеристика показателя «активность воды». Описано влияние данного показателя на влажность пищевого продукта; действие на клетки микроорганизмов. Рассмотрено определение и классификация изотерм сорбции с кратким описанием каждого типа. Описаны зоны изотермы сорбции самого распространенного вида изотермы сорбции – сигмовидного. К каждому типу сорбционных изотерм даны примеры продуктов, их реализующие. Дана кривая изотермы сорбции для продуктов с высокой влажностью.

Подробно описана технология подготовки образцов и проведения эксперимента. Измерения проводились с использованием анализатора Roremeter RM-10. Для измерения «активности воды» жидких образцов молочного продукта в данном приборе в качестве инертного наполнителя применялась измельченная фильтровальная бумага. Температуру замерзания молочного продукта определяли для жидких (не густых) растворов. Определения влажности нативных образцов проводились ускоренным методом на влагомере Radwag с подробным описанием использованного профиля сушки и параметров остановки сушки.

Показаны начальные значения «активности воды», температуры замерзания и влажности исходных образцов сухого молока и молока стерилизованного. Построены изотермы сорбции молочного продукта при внесении в сухое молоко различной жирности воды дистиллированной или молока стерилизованного. Определен вид изотермы сорбции молочного продукта. Сделаны выводы о влиянии составных веществ сухого молока и вносимых жидких веществ на вид сорбционной изотермы и на значения температуры замерзания жидкого молочного продукта.

Ключевые слова: активность воды, температура замерзания, изотерма сорбции, молоко.

I. V. Podorozhniaya¹, S. S. Vetokhin², M. V. Orsik²¹Testing and Certification Centre TOOT²Belarusian State Technological University**SORPTION ISOTHERMS OF MILK MIXTURE**

The article contains a brief description of water activity determination. The impact of water activity on the humidity of the food and it affecting microbial cells are described. Definition and classification of sorption isotherms with a brief description of each type are considered. Sorption isotherms of food materials are generally in sigmoid shape. There are given for each type of sorption isotherms the examples of products that lead the type. Sorption isotherms for products with high humidity are shown.

The technology of sample preparation and the experiment conduction are described in detail. It is analyzer Roremeter RM-10 was used in the work. The analyses of inert fillers like cellit powder, which are used when liquid samples, is given. The freezing point of the milk product was measured for liquid (not thick) solutions. Humidity measurement of native samples were carried out by express method with hygrometer Radwag.

The initial values of water activity, the freezing temperature, and humidity of the native samples of powdered milk and sterilized milk are given. The sorption isotherms of dairy product of various fat content, when it is produced with sterilized milk or distilled water, are shown. The conclusions about contribution in type of sorption isotherm of sample and it components internals are given.

Key words: water activity, freezing point, sorption isotherm, milk, dairy product.

Введение. Контроль влажности материалов, обычно приводимый в стандартах на продукцию, используется для оценки устойчивости продукта при хранении, влияния на технологические свойства. Повышенная влажность материалов или продуктов приводит к их удорожанию и нередко применяется при фальсификации продукта.

Термин «активность воды» (A_w) был введен для характеристики влияния влаги на порчу

продукта. Уменьшение «активности воды» замедляет все типы реакций порчи и рост микроорганизмов до тех пор, пока на определенном уровне все реакции не останавливаются, кроме химического окисления липидов. Однако клетки микроорганизмов не гибнут, хотя происходит прекращение жизнедеятельности.

«Активность воды» в продуктах питания находится в равновесии с относительной

влажностью воздуха. Если относительная влажность воздуха меньше «активности воды» в продукте, то свободная влага улетучивается из продукта в окружающую атмосферу. В противном случае продукты впитывают воду из воздуха. Если поместить в эту изолированную систему молочный продукт, то со временем там установится равновесная влажность. Тогда «активность воды» в продукте будет равна относительной влажности воздуха в данной изолированной системе [1].

По уровню «активности воды» выделяют продукты с высокой влажностью ($A_w = 1,0-0,9$), продукты с промежуточной влажностью ($A_w = 0,9-0,6$) и продукты с низкой влажностью ($A_w = 0,6-0,0$) [2].

Данные по содержанию влаги в пищевом продукте могут быть представлены как отношение потери влаги при высушивании к количеству сухого вещества в продукте (г H_2O / г сухого вещества) или отношение потери влаги после высушивания к общей массе продукта для сушки (г H_2O / г исходной массы образца до высушивания) [2].

Обычно в стандартах влажность молочных продуктов определяют как отношение потери массы продукта после высушивания к массе продукта до высушивания. Данный способ позволяет наглядно показать изменения влажности продукта в процессе сушки.

Кривые, показывающие связь между содержанием влаги в пищевом продукте с активностью воды в нем при постоянной температуре, называются изотермами сорбции. Информация, которую они дают, полезна для оценки процессов сушки, смешивания, упаковки, характеристики процессов концентрирования и дегидратации, а также для оценки стабильности пищевого продукта при хранении [2, 3].

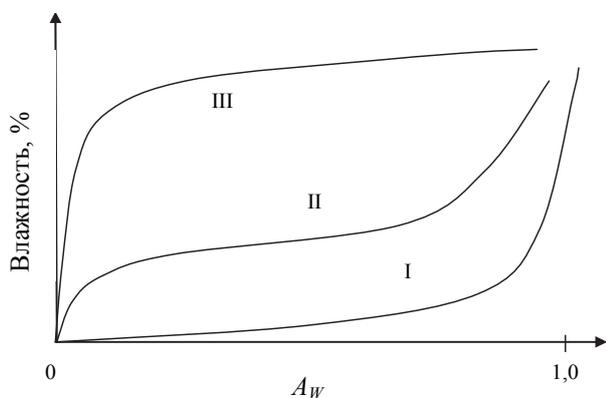


Рис. 1. Классификация стандартных изотерм сорбции влаги:

- I – в высоковлажном продукте; II – в продукте с промежуточной влажностью, или сигмовидная;
- III – в продукте с низкой влажностью

Выделяют три типа изотерм сорбции, иллюстрируемые рис. 1. Самый распространенный вид – сигмовидный (тип II) [3].

Тип I изотермы сорбции наблюдается в чистом кристаллическом сахаре. До значений «активности воды» 0,7–0,8 из рис. 1 видно малое содержание влаги, так как единственный эффект воды – водородные связи с -ОН группами углевода – присутствует на поверхности кристаллов сахара. С увеличением «активности воды» влага начинает проникать в кристалл, получая раствор [3].

Изотерма типа III наблюдается в антислеживающих добавках. В данных веществах, энергия связи является настолько большой, что «активность воды» «подавляется», в то время как вода поглощается. Когда все участки для связывания заполнены, увеличение влажности вызывает резкое повышение значения «активности воды».

Другие авторы изображают изотерму сорбции влаги для продуктов с высокой влажностью (в широкой области влагосодержания), представленную на рис. 2, как относящуюся к типу I [2].



Рис. 2. Изотерма сорбции влаги для высоковлажных продуктов

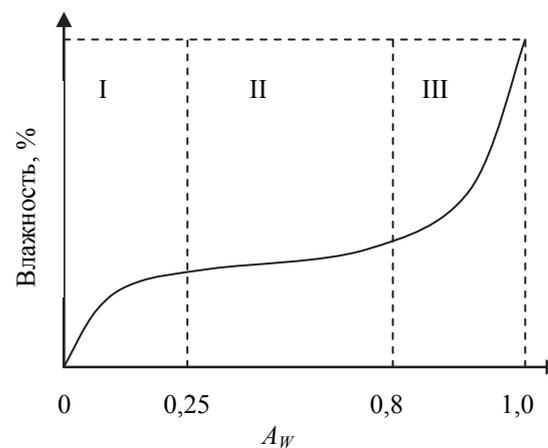


Рис. 3. Общий вид изотермы сорбции воды в пищевом продукте:

- I – зона низкого влагосодержания;
- II – зона промежуточной влажности;
- III – зона высокой влажности

Принципиально в сорбционных изотермах различают три зоны (рис. 3). Зоне I соответствует наиболее сильно связанная вода. Она неспособна быть растворителем, и не присутствует в значительных количествах, чтобы влиять на пластичные свойства твердого вещества; вода просто является его частью. Она включает в себя химически связанную воду и связанный с полярными группами мономолекулярный водный слой, что соответствует остаточной влаге после высушивания продукта [1, 2].

Зона II включает в себя иммобилизованную воду, молекулы воды, образующие мономолекулярный слой, а также более дальние адсорбционные слои. Вода в зоне II состоит из воды зоны I и добавленной воды (ресорбция) для получения воды, заключенной в зону II. Большая часть этой воды не замерзает при -40°C , как и вода, добавленная к пищевому продукту с содержанием влаги, соответствующем границе зон I и II. Эта вода участвует в процессе растворения, действует как пластифицирующий агент и способствует набуханию твердой матрицы. Вода в зонах II и I обычно составляет менее 5% от общей влаги в высоковлажных пищевых продуктах [1, 2].

Вода в зоне III изотермы состоит из воды, которая была в зоне I и II, и добавленной воды для образования зоны III. В пищевом продукте эта вода наименее связана и наиболее мобильна. В гелях или клеточных системах она является физически связанной, так что ее макроскопическое течение затруднено. Вода, добавленная (или удаленная) для образования зоны III, замерзает и является растворителем, что важно для протекания химических реакций и роста микроорганизмов. Обычная влага зоны III (не важно, свободная или удерживаемая в макромолекулярной матрице) составляет более 95% от всей влаги в высоковлажных материалах [1, 2].

В литературных источниках приводятся данные по изотермам сорбции влаги для отдельных веществ, входящих в состав молока, и определенных продуктах. При низком уровне «активности воды» происходит связывание воды, прежде всего, белками. В интервале A_w от 0,35 до 0,50 аморфная лактоза адсорбирует воду и переходит в α -лактозу (гидратная форма). Вследствие этого происходит резкое снижение сорбции на поверхности. При $A_w > 0,60$ начинается сорбция воды, главным образом, низкомолекулярными веществами [1].

В молочных продуктах абсолютное содержание влаги должно существенно уменьшиться, прежде чем значительно снизится «активность воды». Поэтому изотермы сорбции для молочных концентратов и особенно для сухих продуктов имеют большое практическое значение [1].

Данных по сорбционным изотермам сухого молока и влиянию влаги из жидкого продукта недостаточно.

Основная часть. В качестве объектов исследования были выбраны образцы отечественных производителей:

– молока сухого обезжиренного с массовой долей жира не более 1,5% сорта «Стандарт» и молока сухого с массовой долей жира 25% сорта «Экстра»;

– молока питьевого стерилизованного с массовой долей жира 1,3%.

Навеску сухого молока определенной массы помещали в колбу вместимостью 100 см^3 , приливали к ней заданной массы воду дистиллированную или молоко стерилизованное. Полученные пробы энергично встряхивали в закрытых колбах и оставляли в покое не менее чем на 12–14 ч для установления равновесной влажности проб.

Анализ доли свободной воды вели методом точки росы на охлаждаемом зеркале путем измерения показателя «активность воды» на приборе Roremeter RM-10 фирмы NAGY Messsysteme GmbH. Температуру заморозки проб определяли криоскопическим методом на миллиосмометре-криоскопе термоэлектрическим MT-5-01 (Санкт-Петербург) с точностью измерений $\pm 0,004^{\circ}\text{C}$. Точность весовых измерений была не хуже 1 мг.

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

Определение промежуточных значений влажности и сухого вещества молочных продуктов проводилось расчетным путем с учетом используемых масс образцов.

В табл. 1 приведена пищевая ценность используемых образцов, указанная изготовителем на потребительской таре.

Таблица 1
Средние значения пищевой ценности образцов молока сухого и стерилизованного

Образец	Пищевая ценность, %		
	Белки	Жиры	Углеводы
Молоко сухое	24,2	25,0	39,0
Молоко сухое обезжиренное	31,8	1,5	54,0
Молоко питьевое стерилизованное	2,8	1,3	4,7

В табл. 2 приведены средние арифметические значения исходной влажности исследуемых образцов сухого молока различной жирности и питьевого стерилизованного молока.

Таблица 2
Средние значения влажности образцов молока сухого и стерилизованного

Образец	Влажность образца по порядку, %	
	I	II
Молоко сухое	2,61	2,68
Молоко сухое обезжиренное	4,35	4,55
Молоко питьевое стерилизованное	90,33	90,30

Средние арифметические значения температуры замерзания молока питьевого стерилизованного составили $-0,526$ и $-0,510^{\circ}\text{C}$ при внесении в сухое обезжиренное молоко и сухое молоко соответственно.

При содержании воды в продукте от 50 до 60% консистенция молочного продукта представляла собой высоковязкую пасту. До 50% массовой доли воды – продукт оставался порошкообразным и жидким – при влажности более 60%.

Рис. 4 показывает, что изотерма сорбции молочного продукта относится к типу I. Очевидно, что даже высокая пищевая ценность сухого молока и сухого обезжиренного молока не оказывают влияния на значения показателя «активность воды» и обусловлены влажностью модельного продукта.

Как видно из рис. 4, содержание сильно связанной влаги очень мало и соответствует остаточной влаге после высушивания молока

с учетом ресорбции влаги из внесенных жидкостей. Поэтому зоны I и II невелики и быстро переходят к III зоне, где продукт приобретает жидкую консистенцию и постепенно достигает плато в значениях показателя «активность воды».

Полученные нами результаты хорошо отражают данные, приведенные в литературных источниках [1–3].

Обычное жидкое молоко относится к высоковлажным продуктам питания ($A_w = 1,0-0,9$) и, несмотря на внесение разных жидкостей в сухое молоко, кривые изотермы сорбции получились идентичными, хотя влажность молока стерилизованного отличалась примерно на 10% в меньшую сторону, чем у дистиллированной воды.

При рассмотрении рис. 5 изгиб изотермы в интервале влажности от 10 до 30% смещен в сторону низкой влажности, очевидно, по причине много меньшей начальной влажности используемого сухого молока по сравнению с сухим обезжиренным молоком. Однако при содержании воды более 30% различий не наблюдается.

При влажности молочного продукта свыше 60% было возможным определение его температуры замерзания, иллюстрируемое рис. 6. Из рисунка видно, что температура замерзания модельного молока находится в прямой зависимости от его влажности. При этом полученные прямые для используемого сухого молока (обычного или обезжиренного) и разных внесенных жидкостей близки к параллельным. Вероятно, отличия связаны с трудоемкостью отбора продукта для определения его криоскопической температуры вследствие высокой вязкости полученного модельного продукта (при влажности менее 60%).

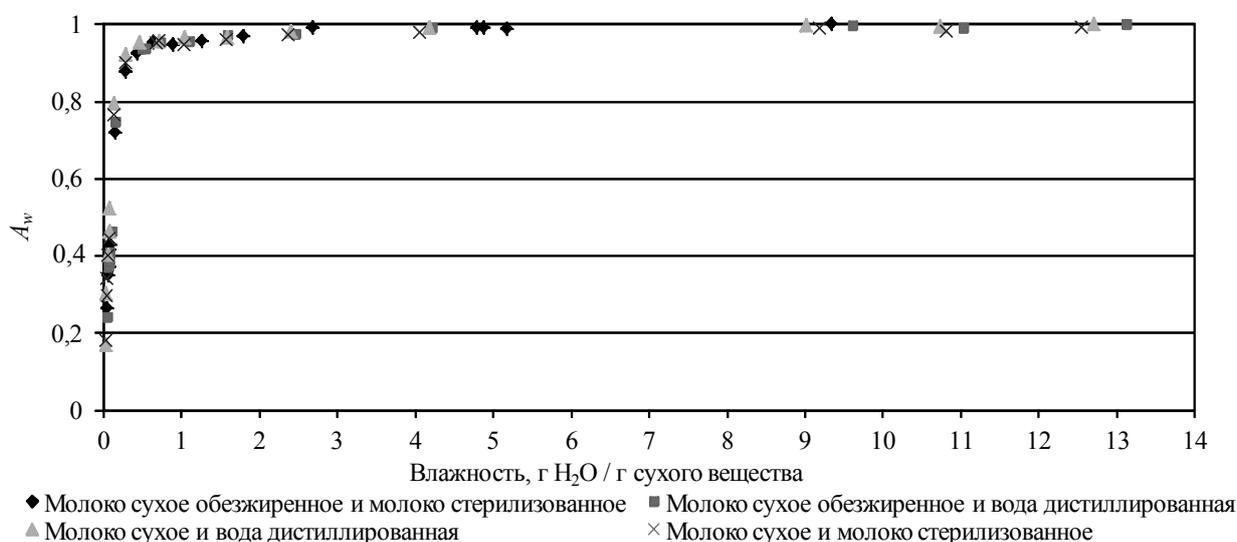


Рис. 4. Изотерма сорбции влаги в молочном продукте

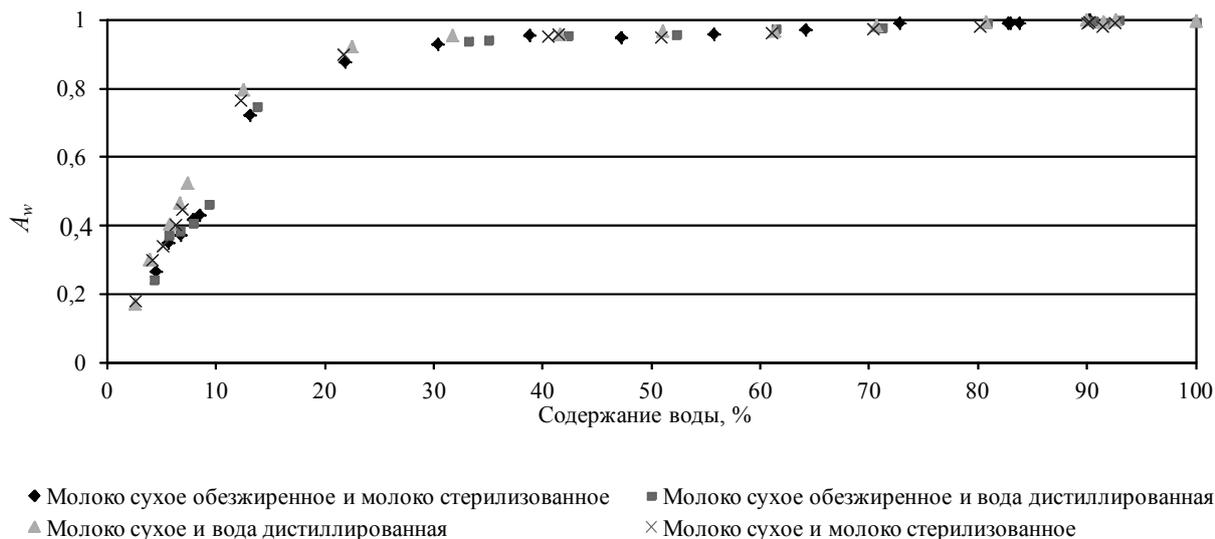


Рис. 5. Зависимость «активности воды» от влажности молочного продукта

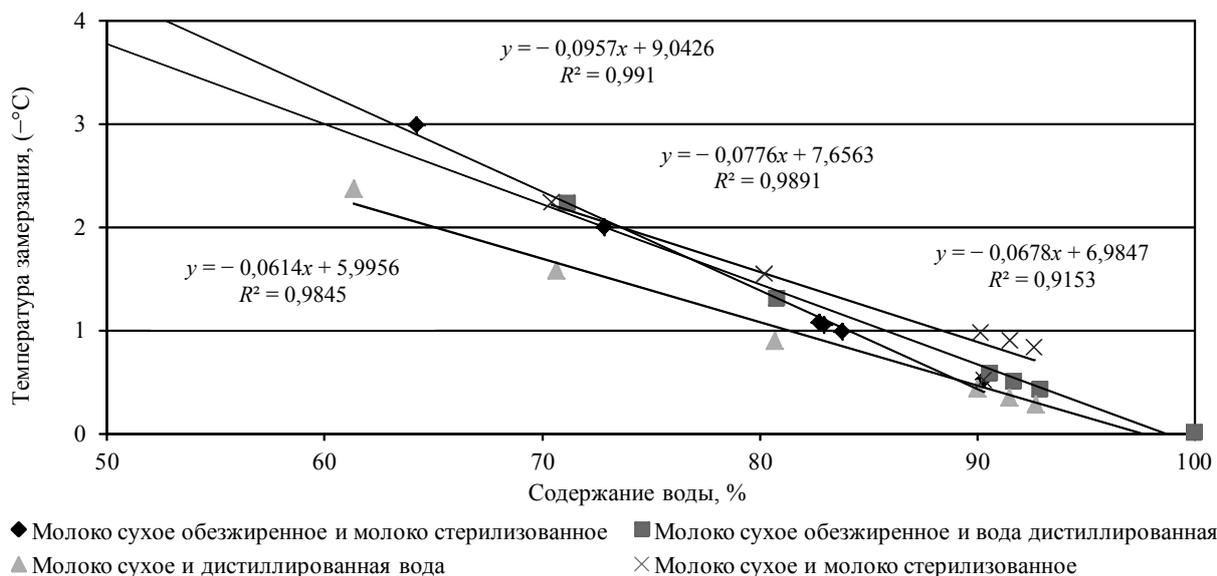


Рис. 6. Зависимость температуры заморозки молочного продукта от влажности

Явной зависимости между температурой заморозки и показателем «активность воды» не наблюдалось, очевидно, из-за зависимости температуры заморозки не только от содержания влаги в продукте, но и от существенного различия в количестве углеводов и минеральных солей, оказывающих наибольшее влияние.

Заключение. В результате проведенных в данной работе исследований обнаружено, что сорбционные изотермы одинаковы как для сухого обезжиренного молока, так и для сухого молока с массовой долей жира 25%. Причем на характер кривой не оказывает влияние составных частей готового молока питьевого стерилизованного или различие во влагосодержании

между термообработанным молоком и водой дистиллированной. Кривая относится к типу I – для продуктов с высокой влажностью. При $A_w > 0,60$ начинается сорбция воды, которая оказывает большое влияние на характер и вид кривой.

Измерения температуры заморозки модельной среды показали наличие прямой зависимости от влагосодержания полученного молочного продукта. Некоторые различия между кривыми, очевидно, обусловлены особенностью консистенции образцов молочного продукта (влажностью менее 60%) при пробоотборе.

Явной зависимости между температурой заморозки и показателем «активность воды» не наблюдалось.

Литература

1. Тёпел А. Химия и физика молока / пер. с нем. под ред. С. А. Фильчаковой. СПб.: Профессия, 2012. 832 с.
2. Пищевая химия / под ред. А. П. Нечаева. СПб.: ГИОРД, 2007. 640 с.
3. Sahin S., Sumnu S. G. Physical Properties of Foods. New York: Springer, 2006. 257 p.

References

1. 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.).
2. *Pishchevaya khimiya* [Food Chemistry]. St. Petersburg : GIORД Publ., 2007. 640 p.
3. Sahin S., Sumnu S. G. Physical Properties of Foods. New York, Springer, 2006. 257 p.

Информация об авторах

Подорожня 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@bstu.unibel.by

Орсик Марина Викторовна – студент. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: tifani-10@mail.ru

Information about the authors

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

Vetokhin Sergey Sergeevich – Ph. D. Physics and Mathematics, associate professor, 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

Orsik Marina Viktorovna – student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: tifani-10@mail.ru

Поступила 24.02.2015