

УДК 637.07:543.555

В. В. Буцкий, доцент (БГТУ); С. С. Ветохин, доцент (БГТУ);  
И. В. Ненартович, мл. науч. сотрудник (БГТУ)

### РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ И АЛГОРИТМОВ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ПИЩЕВОЙ ПРОДУКЦИИ ПРИ ПОМОЩИ КОНДУКТОМЕТРИИ

Данная статья посвящена рассмотрению возможности расширения области применения прямой кондуктометрии при контроле качества пищевой продукции на примере молочной промышленности. В статье кратко рассмотрены теоретические основы электропроводности гетерогенных систем, поскольку многие пищевые продукты представляют собой именно такие системы. Проанализированы факторы, которые влияют на значение удельной электропроводности молока и молочных продуктов. Также в статье приведены экспериментальные данные по анализу влияния на удельную электропроводность стадии технологической обработки и поставщика. Предложен вариант контроля качества молока путем контроля удельной электропроводности и составления эталонных графиков.

The article is devoted to consideration of possibility of application broadening in direct conductometry for food control on the example of dairy products. The theory of electrical conductivity of heterogeneous systems is considered in brief. The factors, which influence on specific electrical conductivity of milk and dairy products are analysed. The results of the analysis influence on specific electrical conductivity of stages of technological processes and the supplier are given. The milk quality control method, which is based on specific electrical conductivity measure and standard charts drawing is offered.

**Введение.** Широкие возможности для контроля качества продукции представляет такой метод электрохимического анализа, как кондуктометрия.

В основу прямой кондуктометрии положен принцип непосредственного измерения электропроводности раствора электролита. Этот параметр определяется легко доступными физическими приборами.

Электрический ток в растворах электролитов возникает в результате движения в противоположных направлениях разноименно заряженных ионов. Электропроводность раствора складывается из электропроводности, обусловленной движением катионов, и электропроводности, обусловленной движением анионов [1, 2].

**Основная часть.** Многие пищевые продукты представляют собой гетерогенные системы, поэтому рассмотрим теоретические основы электропроводности таких систем.

Поскольку дифференциальные уравнения скалярных и векторных полей для стационарных потоков электрического тока, тепла, электрической и магнитной индукции совпадают, для описания свойств гетерогенной системы применяют термин «обобщенная проводимость», под которой понимается ее электропроводность, теплопроводность и магнитная проницаемость. При этом любое из указанных выше свойств гетерогенной системы описывается одними и теми же формулами. На этом основании формулы, предложенные в различное время для диэлектрической проницаемости гетерогенных систем, могут быть отнесены также и к их электропроводности.

В частности, формула Клаузиуса – Мосотти – Лоренц – Лорентца позволяет найти диэлектрическую проницаемость смеси двух компонентов:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = p_1 \cdot \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_2 + 2} + p_2 \cdot \frac{\varepsilon_2 - 1}{\varepsilon_2 + 2}, \quad (1)$$

где  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость смеси;  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$  – диэлектрическая проницаемость компонентов;  $p_1$  и  $p_2$  – объемные доли компонентов.

Максвелл, рассматривая некоторую среду с удельным сопротивлением  $\rho_1$ , содержащую сферические включения с удельным сопротивлением  $\rho_2$ , вывел формулу удельного сопротивления  $\rho$  гетерогенной среды:

$$\rho = \rho_1 \cdot \frac{2 \cdot \rho_2 + \rho_1 + p \cdot (\rho_2 - \rho_1)}{2 \cdot \rho_2 + \rho_1 - 2 \cdot p \cdot (\rho_2 - \rho_1)}, \quad (2)$$

где  $p$  – объемная доля включений.

Релей и Рунге предложили формулу для расчета удельной электропроводности гетерогенной системы, содержащей сферические включения. Изучением электропроводности систем, содержащих сферические включения, занимался Винер. Одоевский вывел формулы для обобщенной электропроводности гетерогенных систем:

– для матричной системы с ориентированными кубическими включениями, размещенными в углах простой кубической решетки:

$$\Lambda = \Lambda_1 \cdot \left( 1 + \frac{p}{1 - p + \frac{\Lambda_1}{\Lambda_2 - \Lambda_1}} \right), \quad (3)$$

где  $\Lambda$ ,  $\Lambda_1$ ,  $\Lambda_2$  – обобщенные проводимости гетерогенной системы, дисперсионной среды и дисперсной фазы соответственно.

– для матричной системы с длинными параллельными призмами:

$$\Lambda = \Lambda_1 \cdot \left(1 + \frac{P}{\frac{1-p}{3} + \frac{\Lambda_1}{\Lambda_2 - \Lambda_1}}\right). \quad (4)$$

Большое значение имеют фундаментальные опыты Фрике и Морзе по измерению электропроводности сливок. Как известно, частичка молочного жира обладает идеальной сферической формой. Опыты подтвердили справедливость формулы Максвелла с точностью до 0,5%, для объемных концентраций дисперсной фазы до 62%.

Также было обнаружено увеличение электропроводности жидкой гетерогенной системы при ее движении. Есть несколько объяснений данного эффекта. Наиболее распространенной является теория, объясняющая увеличение электропроводности гетерогенной системы при ее движении упорядочением ориентации частиц и их приосевой концентрацией [3].

Таким образом, состав исходного молока влияет на качество готовых молочных продуктов. Содержание сухих веществ в молоке определяет его пищевую ценность и выход готового продукта. Сухие вещества учитываются при нормализации молочного сырья, уточнении параметров технологических процессов, нормативных расходов молока при производстве продуктов с повышенным содержанием сухих веществ. Содержание жира в молоке обуславливает выход сливок при сепарировании, выход продуктов повышенной жирности и консистенцию готового продукта. Содержание белка в молоке является показателем, определяющим выход и консистенцию белковых молочных продуктов. Плотность является, прежде всего, показателем натуральности молока.

Известно, что содержание белка и жира в молоке носит сезонный характер. Заметное уменьшение массовых долей жира и белка в весеннее время года можно объяснить снижением полноценности кормов и изменением обмена веществ, кислотность молока в течение года практически не меняется и остается стабильной [4].

Электропроводность молока и сливок имеет большое теоретическое и практическое значение. По этому показателю можно судить о структурных особенностях вещества, о характере химического взаимодействия между основными компонентами. Величина электропроводности используется для определения того

или иного компонента системы с помощью кондуктометрических датчиков. На этом основан автоматический контроль регулирования основных технологических параметров при выработке сливочного масла.

Молоко и сливки являются ионными проводниками электричества и плохо его проводят. Электропроводность молока изучена С. Петровым, а сливок – Ю. Андриановым. Она обусловлена наличием анионов хлора, катионов калия, натрия, кальция, магния.

Молочный сахар не диссоциирует на ионы и не проводит электрический ток, поэтому тормозит его прохождение в молоке. В литературе [5] приводятся данные о том, что коллоидные частицы белков и жировые шарики электрически заряжены, но из-за больших размеров двигаются медленно и мешают продвижению ионов солей, т. е. практически уменьшают электропроводность молока. Поэтому с повышением содержания жира электропроводность молока понижается. Однако проведенные нами исследования показали, что при разбавлении молока обезжиренным молоком, т. е. при уменьшении жирности, его удельная электропроводность практически не изменяется.

Удельная электропроводность молока сравнительно невелика. Ее значения, по данным различных авторов, колеблются в пределах от 0,40 до 0,60 См/м при температуре 25°C, в среднем же она составляет 0,46 См/м.

Электропроводность молока зависит, главным образом, от периода лактации, физиологического состояния животных, фальсификации сырья и других факторов. Для нормального молока, полученного от здоровых животных, эта величина достаточно постоянная. Молозиво имеет низкую удельную электропроводность, а стародойное молоко, наоборот, высокую – 0,65 См/м. При заболеваниях животных, например при мастите вымени, содержание солей (в первую очередь хлоридов натрия) в молоке повышается, вызывая увеличение удельной электропроводности, которая может достигать 1,30 См/м.

Электропроводность зависит от температуры. Так, повышение температуры на 1°C вызывает увеличение удельной электропроводности на 0,01 См/м, что связано с усилением диссоциации солей и уменьшением вязкости среды. По этой причине чаще всего удельную электропроводность измеряют при стандартной температуре 25°C, для которой приводятся данные в большинстве справочных изданий. В своих исследованиях мы использовали прибор немецкой фирмы Hanna Instruments с автоматической компенсацией температуры к 25°C.

Электропроводность повышается при нарастании кислотности молока и снижается при

разбавлении его водой. Концентрирование молока способствует сначала повышению удельной электропроводности, затем – ее снижению. Это объясняется взаимным влиянием увеличения концентрации и уменьшения диссоциации солей.

Кроме того, электропроводность зависит от вязкости растворителя и его диэлектрической проницаемости [5].

Принимая во внимание все выше сказанное, можно сделать вывод о том, что значение удельной электропроводности индивидуально для молока, полученного от разных поставщиков, от разного времени года и технологической обработки.

У каждого образца будет свой диапазон допустимых значений. Поэтому заранее составив графические зависимости удельной электропроводности для молока от разных поставщиков, мы получим эталонные графики, и в последующем при изменении состава молока, при его фальсификации, можно, измерив значение удельной электропроводности, определить, что состав молока изменен.

Данный метод позволяет получить результат в течение 1 мин, что очень важно для оперативного контроля качества молока, особенно при приемке.

Для подтверждения наших предположений мы провели соответствующие эксперименты. В качестве объектов исследования были выбраны следующие образцы:

- молоко коровье пастеризованное (жирность 3,2%, 3,5%);
- молоко коровье стерилизованное (жирность 3,2%);
- молоко-сырьё (жирность 3,5%);
- молоко нормализованное (жирность 4,4%);
- молоко обезжиренное;
- пахта (жирность 0,2%).

Данные образцы были получены от следующих производителей:

- ОАО «ГМЗ № 1», г. Минск;
- ОАО «ГМЗ № 2», г. Минск;
- ОАО «Бабушкина крынка», г. Могилев;
- ОАО «Рогачевский ММК», г. Рогачев;
- ОАО «Вилейский филиал Молодечненского молочного завода», г. Вилейка.

Исследования проводили с помощью настольного кондуктометра немецкой фирмы Hanna Instruments с автоматической компенсацией температуры (к 25°C).

Изучали зависимость удельной электропроводности образцов от количества добавленной воды (фальсификация) и от добавления обезжиренного молока (снижение жирности). Исследования проводились в нескольких направлениях:

– определение удельной электропроводности проб молока одинаковой жирности различных поставщиков;

– определение удельной электропроводности проб молока на разных стадиях технологической обработки.

Исходное значение удельной электропроводности исследуемых проб представлено в табл. 1.

Таблица 1

**Удельная электропроводность образцов**

Образец	Удельная электропроводность, мСм/см
1. Молоко пастеризованное, жирность 3,2% (ГМЗ № 1)	4,578
2. Молоко топленое, жирность 2,5% (ГМЗ № 1)	4,803
3. Молоко-сырьё, жирность 3,5% (г. Вилейка)	4,938
4. Молоко нормализованное, жирность 4,4% (г. Вилейка)	5,115
5. Молоко обезжиренное (г. Вилейка)	5,122
6. Пахта, жирность 0,2% (г. Вилейка)	5,014
7. Молоко пастеризованное, жирность 3,2% (г. Могилев)	4,790
8. Молоко пастеризованное, жирность 3,2% (ГМЗ № 2)	4,590
9. Молоко стерилизованное, жирность 3,2% (г. Рогачев)	4,670

Из таблицы видно, что каждый образец имеет свое значение удельной электропроводности, на которую влияет совокупность факторов, рассмотренных ранее.

В ходе исследований установлено, что добавление обезжиренного молока к образцам, т. е. снижение их жирности, практически не влияет на значение удельной электропроводности (табл. 2).

Таблица 2

**Зависимость удельной электропроводности образцов молока от разбавления обезжиренным молоком**

Количество добавленного обезжиренного молока, мл	Удельная электропроводность, мСм/см		
	Молоко-сырьё	Пахта	Молоко нормализованное
0	4,980	5,030	5,138
5	4,975	5,023	5,145
10	4,980	5,030	5,138
15	5,023	5,040	5,110
20	5,010	5,043	5,140

Также мы провели исследование образцов молока на разных этапах технологической обработки. Все образцы были предоставлены ОАО «Вилейский филиал Молодечненского молочного завода». Образцы были отобраны от одной партии молока. Результаты измерений удельной электропроводности образцов в зависимости от разбавления водой представлены на рис. 1.

Как видим, все зависимости имеют линейный характер, и все образцы, кроме обезжиренного молока, имеют одинаковый тангенс угла наклона. Кроме того, исходное значение для каждого образца различно. Причем, при нормализации молока (в нашем случае это увеличение жирности) его электропроводность повышается. Об этом свидетельствует и то, что линия для обезжиренного молока и пахты также находится ниже линии для нормализованного молока, имеющего максимальную из всех образцов жирность. Полученные результаты опровергают литературные данные [5], где говорится об уменьшении удельной электропроводности с увеличением жирности. Подобное расхождение предположительно можно объяснить тем, что на значение удельной электропроводности молока влияет также технологическая обработка.

Для проверки данного предположения мы провели исследования молока разной технологической обработки. Были выбраны образцы молока пастеризованного и стерилизованного жирностью 3,2% и образец молока топленого (жирность 2,5%). Результаты измерений представлены на рис. 2.

Как видим, все зависимости для молока одной жирности (стерилизованное и пастеризованное) имеют разное исходное значение

удельной электропроводности, причем также, как и в предыдущем опыте, оказалось, что для менее жирного молока удельная электропроводность имеет более высокое значение. Хотя в дальнейшем при изучении влияния на удельную электропроводность разбавления водой линии для молока стерилизованного и топленого практически совпадают, что подтверждает тот факт, что на данный параметр влияет не только жирность, но и способ и этап технологической обработки.

Рассмотренные результаты подтверждают, что для контроля качества молочных продуктов целесообразно составлять графические зависимости для каждого вида продукта и на разных стадиях технологического процесса. Составив данные графики на основании опытных данных за определенный промежуток времени, можно будет следить не только за качеством продукции, но и за ходом технологического процесса. При выходе значения удельной электропроводности за допустимые границы можно предполагать о разладке технологической операции.

Следующая серия экспериментов была посвящена изучению зависимости удельной электропроводности проб молока одинаковой жирности, изготовленного по одной технологии, но от различных производителей.

Результаты исследований представлены на рис. 3.

Установлено, что все зависимости имеют линейный характер, но, несмотря на примерно одинаковый тангенс угла наклона линий, они имеют разный ход, что подтверждает наше предположение о том, что каждый образец будет иметь свой диапазон допустимых значений удельной электропроводности.

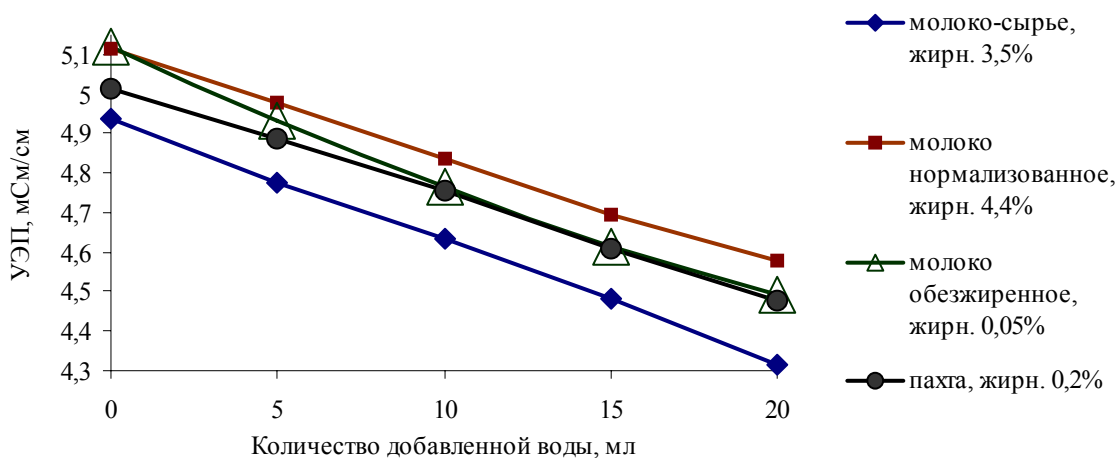


Рис. 1. Зависимость удельной электропроводности образцов молока (предоставленных предприятием) на разных стадиях технологической обработки

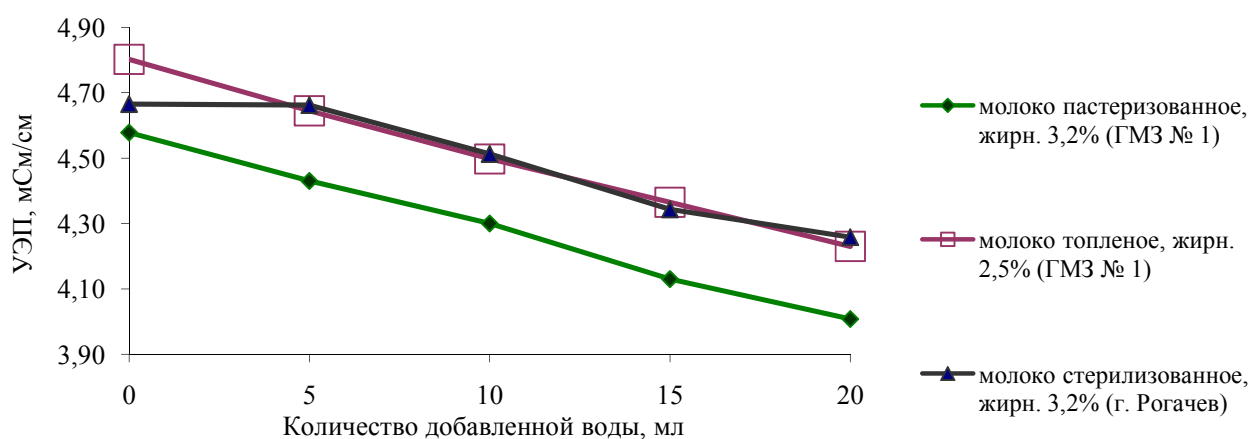


Рис. 2. Зависимость удельной электропроводности образцов молока (приобретенных в торговой сети) с различной технологией изготовления

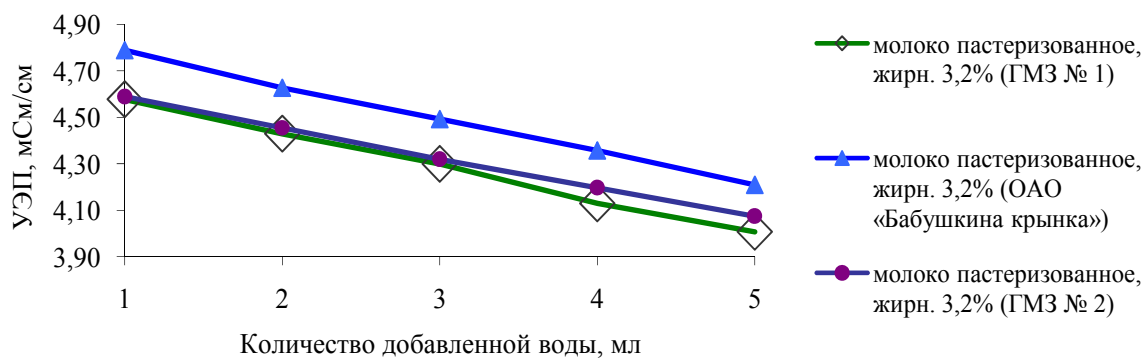


Рис. 3. Зависимость удельной электропроводности образцов молока одинаковой жирности разных производителей

**Заключение.** В результате проведенных экспериментов установлено, что составив зависимости удельной электропроводности молока от количества разных добавок и, в частности, от разбавления водой на разных этапах технологической обработки, также можно будет сделать вывод о наличии воды больше допустимого значения.

Таким образом, мы предлагаем методику контроля качества молока для предприятий молочной промышленности на основе составления эталонных графиков для каждого поставщика и на каждой стадии технологического этапа с последующим измерением для контроля значения удельной электропроводности молока. Наряду с уже известными контролируемыми параметрами, этот показатель позволит проводить более полный и быстрый контроль качества молока.

#### Литература

1. Худякова, Т. А. Теория и практика кондуктометрического и хронокондуктометрическо-

го анализа / Т. А. Худякова, А. П. Крешков. – М.: Химия, 1976. – 303 с.

2. Будников, Г. К. Основы современного электрохимического анализа / Г. К. Будников, В. Н. Майстренко, М. Р. Вяселев. – М.: Мир, 2003. – 592 с.

3. Рабинович, Ф. М. Кондуктометрический метод дисперсионного анализа / Ф. М. Рабинович. – Химия, 1970. – 176 с.

4. Качество заготавливаемого молока в Республике Беларусь: материалы IV Международного экологического симпозиума, Новополоцк, 2007 г. / Полоцкий гос. ун-т, Междунар. гос. экологический ун-т им. А. Д. Сахарова; редкол. Н. Л. Белоусова [и др.]. – Новополоцк, 2007. – С. 82–85.

5. Твердохлеб, Г. В. Химия и физика молока и молочных продуктов / Г. В. Твердохлеб, Раманаускас Р. И. – М.: ДеЛи принт, 2006. – 360 с.

Поступила 26.03.2010