

УДК 637.06

С. С. Ветохин, кандидат физико-математических наук, доцент, заведующий кафедрой (БГТУ);
И. В. Подорожня, магистр технических наук, аспирант (БГТУ)

ПРИМЕНЕНИЕ КРИОСКОПИИ ДЛЯ ОБНАРУЖЕНИЯ ФАЛЬСИФИКАЦИИ МОЛОКА АММИАКОМ

В статье приведены результаты исследований температуры замерзания и титруемой кислотности принудительно фальсифицированного аммиаком молока. Для исследований использовали образцы стерилизованного молока. Подробно рассмотрены условия получения молока с повышенным уровнем общей кислотности для воссоздания реальной природы изучаемых явлений. Проанализирован процесс сбраживания стерилизованного молока. Описаны буферные свойства молока. Большое внимание уделено описанию и обсуждению происходящих процессов при внесении добавки водного раствора аммиака.

The results of freezing points and apparent acidities of adulterated milk by ammonia measurement are summarize in the article. We used for these research sterilized milk. To reconstruct the origin of the phenomena the conditions of high acidity milk production are considered in details. The process of natural souring of sterilized milk is analyzed. Buffer properties of milk are described. Much attention is paid to the description and discussion of occurring processes in milk, which are initiated by water solution of ammonia introduction.

Введение. Одним из наиболее часто фальсифицируемых продуктов из-за своей исключительной пищевой ценности и распространенности является молоко. Чаще всего фальсификацию натурального молока осуществляют путем добавления воды, обезжиренного молока, нейтрализующих веществ, подсыпания сливок [1]. В качестве веществ, нейтрализующих избыточную кислотность, применяют соду и аммиак.

Фальсифицированное аммиаком молоко имеет мыльный привкус, быстро портится из-за гнилостной микрофлоры, беспрепятственно развивающейся в молоке при отсутствии молочнокислой среды, и становится непригодным для переработки в молочные продукты. Наличие аммиака и иных нейтрализующих веществ определяют при приемке молока при подозрении на их присутствие [2].

Сырое молоко при внесении нейтрализующих веществ в небольших количествах способно поддерживать некоторое время постоянную величину активной кислотности при медленном нарастании титруемой кислотности. Это объясняется тем, что молоко представляет собой буферную систему, характеризующуюся способностью поддерживать постоянную величину рН. Буферные системы в биологических жидкостях, к которым принадлежит молоко, играют большую роль в защите живых организмов от резких изменений рН, которые могут привести к их гибели или создать для них неблагоприятные условия [3].

Буферные свойства молока зависят от наличия в нем, в первую очередь, белков, гидрофосфатов, цитратов и двуокиси углерода. Этим объясняется то, что при повышении титруемой

кислотности с развитием молочнокислой микрофлоры величина рН некоторое время остается без изменения.

Белки молока обладают буферными свойствами благодаря карбоксильным и аминным группам. Накапливающаяся при скисании молочная кислота вступает в реакцию с аминными группами белков, а добавляемая щелочь – с карбоксильными. Диссоциация белков незначительна, поэтому концентрация ионов водорода остается неизменной, а титруемая кислотность повышается, так как при ее определении в реакцию со щелочью вступают активные и связанные ионы водорода. Изменение рН при накоплении молочной кислоты в молоке произойдет только тогда, когда будут использованы все аминные группы белков [3].

Буферные свойства фосфорнокислых солей проявляются постепенным переходом двузамещенных фосфатов в однозамещенные с ростом концентрации кислоты, а так как анион H_2PO_4^- слабо диссоциирует, то этот процесс практически не изменяет рН среды, хотя титруемая кислотность будет возрастать. И рН не будет повышаться до тех пор, пока двузамещенные фосфаты не перейдут в однозамещенные. Аналогичными буферными свойствами обладают бикарбонаты и цитраты молока.

Буферная способность характеризуется буферной емкостью – количеством 0,1 н. раствора кислоты или щелочи, которое необходимо прибавить, чтобы изменить величину рН на единицу. Буферная емкость молока по кислоте при рН 4,5–5,5 составляет 2,34–2,70 мл, по щелочи – 1,2–1,4 мл, т. е. по отношению к кислоте молоко обладает значительно большей буферной емкостью, чем по отношению к щелочи [3].

В настоящее время кислотность молочного сырья контролируется при закупках. Однако данных по влиянию фальсифицирующих добавок на температуру замерзания некондиционного молока недостаточно. Поэтому целью нашей работы было изучение свойств фальсифицированного молока в реальных условиях хранения, а также изучение возможности применения криоскопического метода, весьма чувствительного к различным добавкам (внесение в молоко 1% воды повышает среднюю температуру замерзания молока на 0,006°C, что уверенно обнаруживается современными средствами измерений [4] для контроля качества сырого молока).

Основная часть. В качестве объектов исследования были выбраны образцы молока стерилизованного 1,5%-ной жирности двух отечественных производителей в потребительской таре объемом 1 л. Выбор стерилизованного молока обусловлен медленными изменениями его физико-химических параметров на начальных этапах скисания, что было описано нами в работах [5, 6], и в течение рабочего дня.

Вскрытое молоко хранили в потребительской упаковке двое суток при комнатной температуре для осеменения его естественно присутствующими в воздухе помещения микроорганизмами. В их отсутствии стерилизованное молоко прогоркает, а молочная кислота практически не образуется. Затем закрывали упаковку и продолжали хранить при комнатной температуре до заведомого превышения предельно допустимого уровня титруемой кислотности (19°Т) [7, 8].

Измерения температуры замерзания вели на миллиосмометре-криоскопе термоэлектрическом 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. В таблице приведены средние арифметические значения 2–5 параллельных определений данных показателей, а также условия проведения эксперимента.

Условия проведения эксперимента и полученные средние значения контролируемых параметров

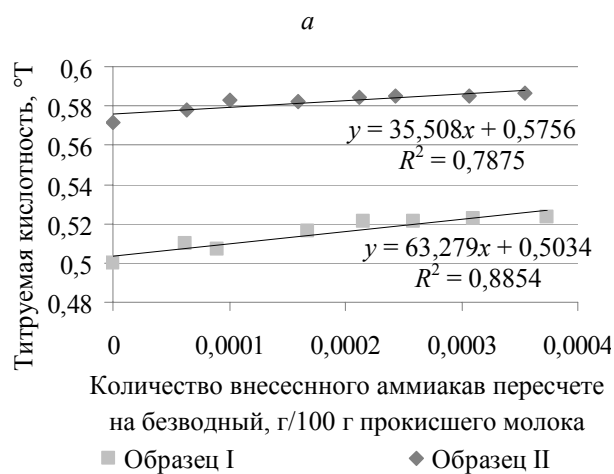
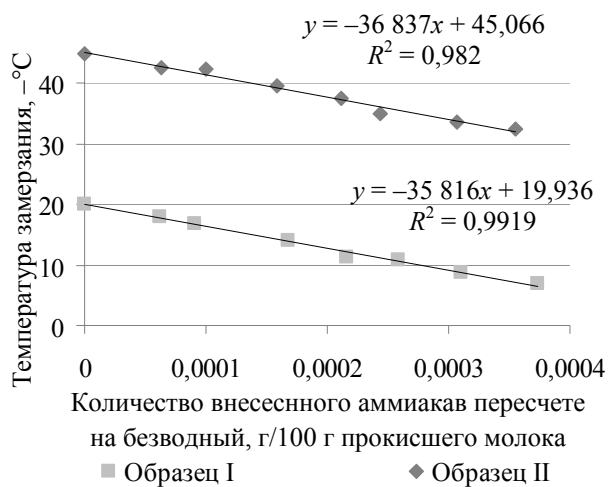
Условия проведения эксперимента	Номер образца	
	I	II
Хранение закрытых образцов, сутки	9	23
Титруемая кислотность, °Т	20	45
Температура замерзания, °С	-0,500	-0,572

Из подготовленных образцов после тщательного перемешивания отбирали по 7 стограммовых проб. Их принудительную фальсификацию для понижения титруемой кислотности

проводили путем введения 5%-ного водного раствора аммиака в количестве от 0,1 до 0,7 г. Точность весовых измерений была не хуже 1 мг. Полученные раскисленные пробы энергично встряхивали в закрытых колбах и оставляли в покое не менее чем на 15 мин. Оставшееся молоко использовали для контроля.

Стоит отметить отсутствие характерного запаха аммиака у подготовленных проб.

Результаты исследования полученных проб, иллюстрируемые рисунком, показывают наличие тенденции понижения температуры замерзания и титруемой кислотности смеси с ростом концентрации аммиака.



Зависимость титруемой кислотности (а) и температуры замерзания (б) сквашенного молока от количества внесенного, в пересчете на безводный, аммиака

При этом наблюдался явно выраженный линейный характер зависимостей измеряемых параметров от концентрации для продуктов обоих предприятий-изготовителей.

Очевидно, буферные свойства скисшего молока проявляются довольно слабо, поскольку

линейный характер зависимостей сохраняется вплоть до нулевой концентрации добавки, а достаточный маскирующий эффект наблюдается уже при внесении 20 мг аммиака на 100 г исходного продукта.

Необходимо отметить, что при внесении в молоко водных растворов происходит также понижение его плотности, жирности, сухого остатка, сухого обезжиренного молочного остатка (СОМО) [2, 3]. Кроме того, вносимая с раствором вода сама является фальсификатором. Однако в нашем случае вследствие различных механизмов взаимодействия с молоком воды и аммиака их влияние в некоторой степени компенсируется. Следовательно, применение очень сильно разбавленных растворов будет обнаруживаться как обводнение, а установление добавок аммиака будет замаскировано.

Таким образом, полученные данные отражают скомпенсированный компонентами добавки эффект.

Механизм прокисания стерилизованного молока и его взаимодействия с водным раствором аммиака включает следующие процессы:

1) накопление в процессе брожения молочной кислоты, которая, в свою очередь, способствует протеканию реакций с гидрофосфатами и белками, растворяет коллоидный фосфат кальция и вследствие этого повышает содержание титруемых гидрофосфатов [3];

2) под воздействием молочной кислоты происходит кислотная коагуляция белков молока, что, вероятно, является причиной отсутствия буферной емкости по щелочи;

3) вступление в реакцию нейтрализации водного раствора аммиака и образовавшейся в результате брожения молочной и других летучих кислот;

4) очевидное появление в пробах дополнительной воды, вносимой вместе с растворами и образующейся при реакции нейтрализации;

5) компенсация влияния на уровень титруемой кислотности и температуры замерзания дополнительной воды и аммиака.

Заключение. Предпринята попытка воссоздания условий прокисания стерилизованного молока, хранящегося в открытом виде у конечного потребителя, с последующим изучением влияния добавки водного раствора аммиака на температуру замерзания и титруемую кислотность продукта.

Установлена линейная зависимость титруемой кислотности и температуры замерзания стерилизованного молока от концентрации в нем добавленного аммиака.

У стерилизованного прокисшего молока отсутствуют буферные свойства по щелочи.

Криоскопический метод перспективен при обнаружении фальсификации молока аммиаком и позволяет проводить контроль в 3–5 раз быстрее, чем позволяет классический метод титруемой кислотности.

Литература

1. Дмитриченко, М. И. Экспертиза качества и обнаружение фальсификации продовольственных товаров / М. И. Дмитриченко. – СПб.: Питер, 2003. – С. 94–99.

2. Шалыгина, А. М. Общая технология молока и молочных продуктов / А. М. Шалыгина, Л. В. Калинина. – М.: КолосС, 2004. – С. 36–43.

3. Твердохлеб, Г. В. Химия и физика молока и молочных продуктов / Г. В. Твердохлеб, Р. И. Раманаскас. – М.: ДеЛи принт, 2006. – С. 229–265.

4. Богатова, О. В. Химия и физика молока / О. В. Богатова, Н. Г. Догарева. – Оренбург: ГОУ ОГУ, 2004. – С. 65–73.

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

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

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

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

Поступила 28.02.2013