УДК 637.07:535.372 https://doi.org/10.21603/1019-8946-2024-6-21

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ КОНТРОЛЬ
ЗАМОРАЖИВАНИЯ МОЛОКА ПРИ ТРАНСПОРТИРОВКЕ И ХРАНЕНИИ

ОРИГИНАЛЬНАЯ СТАТЬЯ

Михаил Владимирович Беляков, д-р техн. наук, главный научный сотрудник
E-mail: bmw20100@mail.ru
Игорь Юрьевич Ефременков, младший научный сотрудник
E-mail: efremenkovigor55@mail.ru
Федеральный научный агроинженерный центр ВИМ, г. Москва

Перспективным направлением повышения эффективности хранения и транспортировки молока является приминение инновационных технологий и технических средств, в том числе использующих оптический мониторинг. Целью данной работы являлось изучение возможности применения оптической фотолюминесцентной диагностики для определения нарушения условий хранения и транспортировки молока, вызвавших его замораживание. Для измерений использовали молоко агрофирмы «Мичурино» с массовой долей жира 3,2 %. Контроль параметров молока осуществляли на ультразвуковом анализаторе «Эксперт Профи». Установлено, что после временного замораживания качество молока ухудшилось. Оптическую диагностику молока осуществляли на дифракционном спектрофлуориметре СМ2203. Результаты показали, что спектральные характеристики возбуждения молока незамороженного и подвергавшемуся временному замораживанию имеют количественные отличия в диапазоне 300–400 нм. Также найдены отличия в спектральных характеристик люминесценции при длинах волн возбуждения 324 и 360 нм, при этом возбуждение 290 и 445 нм нейтрально к замораживанию. Интегральный поток фотолюминесценции $Ф_{324}$ молока, подвергавшегося временной заморозке, превышает аналогичный показатель незамороженного молока на 12,5 %, в то время как потоки $Ф_{445}$ практически не меняются. Благодаря данным отличиям возможно создание экспресс-методики определения замораживания молока, включающую возбуждение молока излучением 324 нм (рабочее) и 445 нм (опорное), последовательную регистрацию фотолюминесцентного излучения молока в диапазонах 360–600 нм и 480–660 нм и расчет отношения потоков $Ф_{324}/Ф_{445}$. Предлагаемая методика может быть реализована с применением свето- и фотодиодов и использована для неразрушающего и быстродействующего мониторинга молока в процессе его хранения и транспортировки в условиях регионов с холодным климатом.

Ключевые слова: оптическая диагностика, молоко, транспортировка, люминесценция, замораживание, хранение, спектральный анализ

Для цитирования: Беляков, М. В. Люминесцентный контроль замораживания молока при транспортировке и хранении / М. В. Беляков, И. Ю. Ефременков // Молочная промышленность. 2024. № 6. С. 16–20. https://doi.org/10.21603/1019-8946-2024-6-21

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность проблемы замораживания молока связана с постоянным увеличением спроса на молочные продукты и необходимостью их долгосрочного хранения. В стремлении удовлетворить потребности населения производители часто прибегают к нарушению технических условий хранения и транспортировки молока, приводящих к его временному замораживанию, не задумываясь о возможных последствиях для качества и безопасности [1, 2]. Имеет место несоблюдение технологического режима при транспортировке молока в условиях регионов с преобладанием отрицательных температур.

Если охлаждение молока до температуры выше точки замерзания не изменяет ни его состава, ни структуры, то замораживание молока влечет за собой изменения его физико-химической гетерогенной структуры [3]. Основная группа белков молока – казеины имеет в больших количествах гидрофобные связи. При уменьшении температуры данные связи ослабевают, при этом ассоциаты распадаются на β-казеин, который под действием ферментов распадается на γ-казеины и компоненты протезо-пептонной фракции. Повышенное содержание протезо-пептонной фракции пагубно влияет на термоустойчивать и сычужную свертываемость – одни из главных технологических свойств молока. Дестабилизацию белков может вызвать и кристаллизация молочного сахара, если раствор недостаточно вязкий, либо высокая концентрация кальция (солей), который образуется в незамерзшей воде. При замерзании образуются кристаллы льда, которые вызывают деформацию жировых глобул с последующим окислением жиров протеазами психотрофных бактерий при недостаточно низких температурах [4]. Поэтому, при размораживании молока нужно принимать определенные меры предосторожности, а именно, когда все замороженное молоко уже перешло в жидкое состояние, его нужно тщательно гомогенизировать.

Например, проводились исследования о влиянии холодного хранения и замораживания овечьего молока в Бразилии с целью проверки микробиологического и физико-химического качества охлажденного и замороженного сырого овечьего молока [5]. Так как в данной стране производство ориентировано на индустриализацию продуктов с высокой добавленной стоимостью и некоторые факторы, такие как сезонное производство, короткий период лактации и микробиологическое загрязнение вызывают нехватку этого сырья в течение всего года.

Имеются исследования о влиянии охлаждения, замораживания и шоковой заморозки на качество сырого коровьего молока, в котором было обнаружено уменьшение содержания жира и белка после заморозки [6]. Изучалось влияние замораживания на качество дефростированного сгущенного молока-сырья[1]. Проведено исследование динамики изменения биохимического состава замороженного летнего и зимнего кобыльего молока при его хранении, в котором было доказано снижение содержания витамина С [7].

Проводились исследования [8], в рамках которых были выполнены два эксперимента. В их ходе было доказано, что значение молочного жира при ежедневном замораживании и размораживании снижается: с 4,66 до 1,42 % (в первом эксперименте) и с 5,38 до 3,49 % (во втором эксперименте). Показатель количества соматических клеток уменьшался уже со 2-го дня и снизился в 4 раза (с 88 до 26 тыс./см^3) в первом эксперименте и в 5,25 раза (с 1720 до 327 тыс./см^3) во втором эксперименте. Установлено, что причиной значительного снижения уровня молочного жира при одновременном увеличении процента лактозы и белка является разрушение жировых глобул молока. Количество соматических клеток в пробах предположительно снижается в связи с их механическим разрушением, причем замораживание и размораживание оказывает более губительное влияние на сохранение соматических клеток в молоке, чем хранение проб при комнатной температуре.

Проводился эксперимент о влиянии исходного значения pH козьего молока на изменения некоторых физико-химических свойств молока во время циклов замораживания-оттаивания, было обнаружено, что во время замораживания-оттаивания у всех обработанных групп наблюдалось снижение pH и увеличение осадка, вязкости молока и размера капель жира, при этом различия между обработками были незначительными [9]. Замораживание продуктов с целью увеличения срока годности, редко улучшает их качество [10].

Таким образом, замораживание молока пагубно влияет на его свойства, также следует отметить, что в соответствии с техническим регламентом ТР ТС 033/2013 «О безопасности молока и молочной продукции» не допускается использование замороженного молока в производстве молочных продуктов [11].

С помощью методов инфракрасной спектроскопии возможно определение жира и белка в молоке с использованием волоконного зонда [12]. Перспективным направлением повышения эффективности хранения и транспортировки молока является технологическое перевооружение с использованием инновационных технологий и технических средств [13, 14]. Данные технологии и средства могут быть разработаны с применением оптических методов, которые являются высокоточными, селективными, экспрессными, а также неразрушающими. Другими их достоинствами является простота и безопасность эксплуатации приборов для их реализации, минимум субъективных факторов и возможность интеграции в действующие машины и аппараты.

Целью данной работы являлось изучение возможности применения оптической фотолюминесцентной диагностики для определения нарушения условий хранения и транспортировки молока, вызвавших его замораживание.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для исследований было использовано питьевое пастеризованное молоко агрофирмы «Мичурино» (ГОСТ 31450-2013). Массовая доля жира составляла 3,2 %. До начала эксперимента молоко хранилось в холодильной камере при температуре +4 °С для сохранения его структуры и свойств. На первом этапе молоко оставляли в помещении при комнатной температуре +22 °С для выравнивания температуры молока и температуры окружающей среды, после чего осуществляли измерение спектральных характеристик. На втором этапе молоко помещали в морозильную камеру до полного замерзания при температуре −6 °С, далее его размораживали при комнатной температуре +22 °С в течение 4 часов до первоначального жидкого состояния, после чего проводили измерение спектральных характеристик.

Измерения параметров молока проводили на анализаторе «Эксперт Профи» (НПП «Лабораторика»). Измерения спектральных характеристик возбуждения η(λ) проводили на спектрофлуориметре СМ2203 (ЗАО «Солар») в диапазоне от 230–600 нм, при средней чувствительности фотоэлектронного умножителя, длительности импульса $\tau_{длит}$ = 20 мкс, задержки импульса $\tau_{задерж}$ = 0,75 мкс. Методика измерений и обработки результатов более подробно описана в [15].

[1]Туровская, С. Н. Влияние замораживания на качество дефростированного сгущенного молока-сырья / С. Н. Туровская, А. Г. Галстян, И. А. Радаева // Переработка молока. 2018. № 3. С. 28–29. https://elibrary.ru/yxoqdb

РЕЗУЛЬТАТЫ ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Спектральные характеристики возбуждения представлены на рисунке 1. Видно, что на спектрах возбуждения имеются несколько пиков на длинах волн: 290 нм, 324 нм, 360 нм, 445 нм. Данные пики люминесценции обнаруживались и в более ранних исследованиях авторов с применением другого спектрального оборудования [16]. Вместе с тем, в диапазоне 300–400 нм имеется количественное различие в спектрах между молоком обычным и молоком подвергавшемуся замораживанию и последующему размораживанию.

Благодаря обнаруженным пикам были получены спектральные характеристики люминесценции при $\tau_{длит}$ = 20 мкс, $\tau_{задерж}$ = 0,75 мкс, при средней чувствительности приемника излучения, результаты представлены на рисунках 2–5.

Из рисунка 3 следует, что спектральные характеристики люминесценции при $\lambda_в$ = 324 нм имеют количественные отличия между молоком, подвергавшимся замораживанию и контрольным: для ранее замораживаемого молока значение спектральной плотности потока излучения φ на 20–23 % больше в области 414–440 нм. Также имеются некоторые отличия в спектрах при $\lambda_в$ = 360 нм в диапазоне 400–550 нм (рис. 4): у подвергшегося замораживанию пик при 442 нм на 28 % выше контрольного, но в остальной области отличия существенно меньшие.

По спектрам, которые изображены на рисунках 2 и 5, определить, подвергалось ли молоко заморозке или нет, нельзя, поскольку спектры одинаковые и не имеют каких-либо существенных отличий.

Результаты измерений некоторых параметров молока с помощью анализатора «Эксперт Профи» представлены в таблице 1.

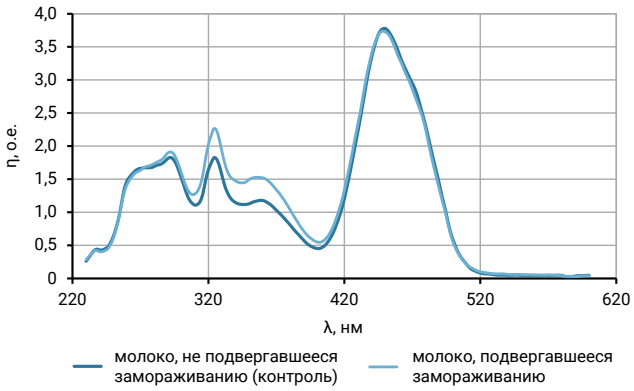

Рисунок 1. Спектральные характеристики возбуждения молока

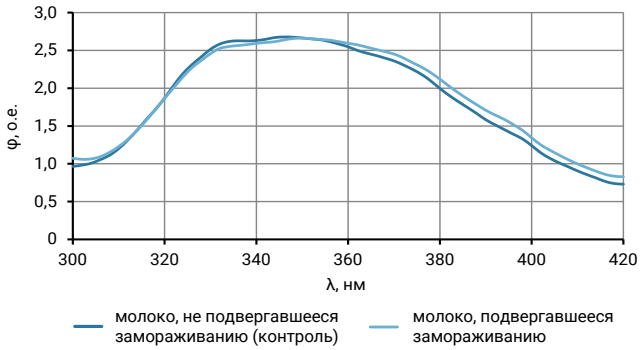

Рисунок 2. Спектральные характеристики люминесценции молока при λв = 290 нм

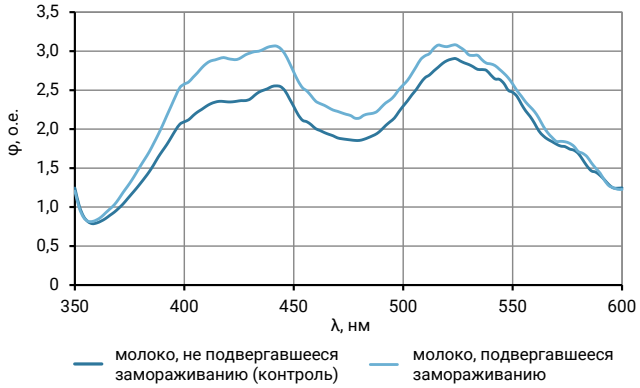

Рисунок 3. Спектральные характеристики люминесценции молока при $\lambda_в$ = 324 нм

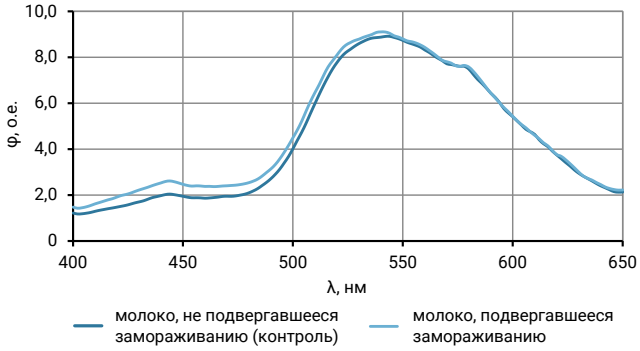

Рисунок 4. Спектральные характеристики люминесценции молока при $\lambda_в$ = 360 нм

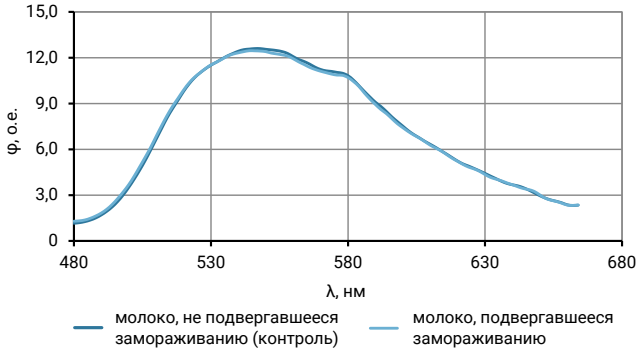

Рисунок 5. Спектральные характеристики люминесценции молока при $\lambda_в$ = 445 нм

Из таблицы 1 следует, что жирность молока после размораживания уменьшилась с 3,2 до 2,6 %, сухой остаток молока СОМО уменьшился на 0,21 %, немного увеличилась кислотность (уменьшился pH), т. е. качество молока ухудшилось.

Интегральные параметры спектров возбуждения молока (H) и вычисляли по формуле:

$$H = \int_{\lambda_2}^{\lambda_2} \eta(\lambda) d\lambda \ , \qquad (1)$$

где η(λ) – спектральная характеристика возбуждения (поглощения), $\lambda_1 ... \lambda_2$ – границы спектрального диапазона возбуждения. Результаты вычислений представлены в таблице 2.

Интегральные параметры спектров люминесценции молока (Ф) вычисляли по формуле:

$$\Phi = \int_{\lambda_2}^{\lambda_1} \varphi(\lambda) d\lambda \ , \qquad (2)$$

где φ(λ) – спектральная характеристика фотолюминесценции, $\lambda_1 ... \lambda_2$ – границы рабочего спектрального диапазона фотолюминесценции.

Из таблицы 3 следует, что максимальные отличия между незамороженным молоком и молоком после размораживания присутствуют в потоке люминесценции $Ф_{324}$, его отличие составляет 63 о. е., и при потоке $Ф_{360}$, его отличие составляет 71 о. е. Вместе с тем, если учитывать уровень потока и погрешность его определения, то разность диапазонов замороженного и незамороженного молока для $Ф_{324}$ составляет 26 о. е., а для $Ф_{324}$ – всего 4 о. е. при в два с лишним раза большей величине потока. Исходя из этого, наиболее целесообразно в качестве рабочей длины волны возбуждения выбрать 324 нм. В качестве опорного излучения для относительных измерений следует выбрать излучение 445 нм, люминесценция от которого практически не меняется при замораживании. Тогда для ранее замороженного молока отношение потоков $Ф324/Ф44_5$ с надежностью 0,95 будет находится в диапазоне 2,16–2,57, а для незамороженного молока – 2,54–2,80. В связи с небольшим перекрытием полученных диапазонов, в окончательном варианте предлагается считать незамороженным молоко с отношением потоков 2,57–2,80, подвергавшемся заморозке – 2,16–2,54, а небольшой диапазон 2,54–2,57 – не определяемым однозначно с необходимость повторных измерений.

Таким образом, можно предложить следующую методику определения возможного нарушения условий хранения и транспортировки молока, вызвавшего его временное замораживание:

- отбор пробы молока и помещение ее в светонепроницаемую емкость;
- последовательное возбуждение молока излучением 324 и 445 нм в течение 20 мкс;
- последовательную регистрацию фотолюминесцентного излучения молока в диапазонах 360–600 и 480–660 нм,
- расчет отношения потоков $Ф_{324}/Ф_{445}$, на основе которого исследуемое молоко идентифицируется как подвергшееся ранее заморозке или нет.

Таблица 3
Интегральные параметры спектров люминесценции молока

Образец	$Ф_{290}$, о. е.	$Ф_{324}$, о. е.	$Ф_{360}$, о. е.	$Ф_{445}$, о. е.
Молоко незамороженное	224 ± 6	504 ± 17	1117 ± 20	1343 ± 20
Молоко после размораживания	228 ± 14	567 ± 30	1188 ± 47	1335 ± 44

Таблица 1
Некоторые параметры молока

Образец	$T_{нач.}$, °C	Жир, %	СОМО, %	ρ, кг/см^3	$ρ_п$, мСм/см	pH	$T_з$, °C
Молоко незамороженное	22,0	3,2	8,65	1030,03	4,10	6,33	–0,626
Молоко после размораживания	21,8	2,6	8,44	1028,71	3,91	6,28	–0,636

Таблица 2
Интегральные параметры спектров возбуждения молока

Образец	H, о. е. (для спектрального диапазона, нм)				
	230–310	310–340	340–400	400–520	230–600
Молоко не замороженное	99 ± 2	43 ± 2	55 ± 1	223 ± 4	424 ± 9
Молоко после замораживания	100 ± 7	53 ± 4	70 ± 4	233 ± 7	451 ± 20

ВЫВОДЫ

Фотолюминесцентные свойства молока меняются при временном замораживании, что видно в спектральном диапазоне 300–400 нм для возбуждения и 360–550 нм для люминесценции. Для ранее замораживаемого молока значение спектральной плотности потока излучения на 20–23 % больше в области 414–440 нм. Интегральный поток фотолюминесценции $Ф_{324}$ молока, временно замороженного, превышает показатель $Ф_{324}$ незамороженного молока на 12,5 %, в то время как потоки $Ф_{445}$ практически не меняются.

Определить, подвергалось ли молоко замораживанию или нет, возможно по соотношению потоков фотолюминесценции в диапазонах 360–600 нм (рабочий) и 480–660 нм (опорный) при возбуждении излучением длины волны 324 и 445 нм соответственно.

Предлагаемая методика может быть реализована с применением свето- и фотодиодов и использована для неразрушающего и быстродействующего мониторинга молока в процессе его хранения и транспортировки в условиях регионов с холодным климатом. ■

LUMINESCENT CONTROL OF MILK FREEZING DURING TRANSPORTATION AND STORAGE

Mikhail V. Belyakov, Igor Yu. Efremenkov
Federal Scientific Agroengineering Center VIM, Moscow

ORIGINAL ARTICLE

Optical monitoring improves the efficiency of milk storage and transportation. For instance, optical photoluminescent diagnostics can be used to determine accidental freezing of milk caused by inappropriate storage and transportation. This research featured milk of Michurino brand with 3.2% fat. Its parameters were monitored using an Expert Profi ultrasonic analyzer. The optical diagnostics involved a CM2203 diffraction spectrofluorimeter. After temporary defrosting, the milk quality deteriorated. The spectral characteristics of the previously frozen sample and the control demonstrated quantitative differences in the range of 300–400 nm. Differences also occurred at excitation wavelengths of 324 nm and 360 nm while the excitation wavelengths of 290 nm and 445 nm did not react to freezing. Integral photoluminescence flux $Ф_{324}$ in the sample subjected to temporary freezing exceeded the same indicator in the unfrozen sample by 12.5% whereas fluxes $Ф_{445}$ remained almost the same. These differences made it possible to develop an express method for detecting milk freezing. It included excitation with 324 nm (working xcitation) and 445 nm (reference excitation), registration of photoluminescent radiation at 360–600 nm and 480–660 nm, and calculation of the $Ф_{324}$ vs. $Ф_{445}$ ratio. The method may be used with LEDs or photodiodes for a non-destructive express monitoring of milk during its storage and transportation in cold regions.

Keywords: optical diagnostics, milk, transportation, luminescence, freezing, storage, spectral analysis

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Кручинин, А. Г.** К вопросу влияния замораживания на технологические свойства молока / А. Г. Кручинин, С. Н. Туровская, Е. Е. Илларионова, А. В. Бигаева // Вестник Международной академии холода. 2020. № 3. С. 58–63; https://doi.org/10.17586/1606-4313-2020-19-3-58-63; https://elibrary.ru/pdrduk
2. **Сесадзе, Ш. М.** Сушка или замораживание? Что лучше? / Ш. М. Сесадзе // Молочная промышленность. 2018. № 2. С. 40–41. https://elibrary.ru/ypauur
3. **Творогова, А. А.** Как влияет замораживание на микроструктуру и консистенцию молочной продукции / А. А. Творогова, Н. В. Казакова, И. А. Гурский [и др.] // Молочная промышленность. 2018. № 8. С. 62–63. https://doi.org/10.31515/1019-8946-2018-8-62-63; https://elibrary.ru/xulczv
4. **Тепел, А.** Химия и физика молока / А. Тепел. – СПб.: Профессия, 2012. – 831 с.
5. **Nespolo, C. R.** Effects of cold storage and freezing on sheep's milk / C. R. Nespolo, F. R. Munieweg, A. H. Marcelino // Food Science and Technology. 2024. Vol. 44. https://doi.org/10.5327/fst.00137
6. **Moreno, Ma. C.** Effects of Refrigeration, Freezing and Blast Freezing on Quality of Raw Cow's Milk / Ma. C. Moreno, O. Emata // Mindanao Journal of Science and Technology. 2022. Vol. 20 (1). P. 241–255. http://dx.doi.org/10.61310/mndjstecbe.1096.22
7. **Павлова, А. И.** Динамика изменения биохимического состава замороженного летнего и зимнего кобыльего молока при его хранении / А. И. Павлова // Вестник КрасГАУ. 2014. № 7 (94). С. 185–187. https://elibrary.ru/snfbvb
8. **Рукин, И. В.** Влияние замораживания проб на точность определения основных селекционных параметров молока / И. В. Рукин, Е. В. Камалдинов, Р. Т. Барсамян [и др.] // Молочное и мясное скотоводство. 2022. № 6. С. 42–46. https://doi.org/10.33943/MMS.2022.73.60.008; https://elibrary.ru/emhjti
9. **Laosam, P.** Adjusting the initial milk pH before freezing affected physico-chemical properties of thawed goat milk / P. Laosam, C. Pin, P. Pakdeechanuan // Food Research. 2022. Vol. 6(2). P. 475–481. http://dx.doi.org/10.26656/fr.2017.6(2).302
10. **Белозеров, Г. А.** Рекомендации Международного института холода по производству и хранению замороженных пищевых продуктов. Ч. 8 / Г. А. Белозеров, О. В. Большаков, М. А. Дибирасулаев, В. М. Стефановский // Холодильная техника. 2015. № 8. С. 50–52. https://elibrary.ru/ugupet
11. **Белякова, З. Ю.** Сырое молоко: новые требования технических регламентов Таможенного союза / З. Ю. Белякова, И. А. Макеева, Н. В. Стратонова // Контроль качества продукции. 2022. №4. С. 18–22. https://elibrary.ru/tmguar
12. **Bogomolov, A.** Reference-free spectroscopic determination of fat and protein in milk in the visible and near infrared region below 1000 nm using spatially resolved diffuse reflectance fiber probe / A. Bogomolov [et al.] // Talanta. 2017. Vol. 167. P. 563–572. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.02.047
13. **Иванов, Ю. А.** Стратегические направления развития молочного скотоводства / Ю. А. Иванов // Техника и технологии в животноводстве. 2022. № 2(46). С. 18–23. https://doi.org/10.51794/27132064-2022-2-18; https://elibrary.ru/byherr
14. **Лобачевский, Я. П.** Цифровые технологии и роботизированные технические средства для сельского хозяйства / Я. П. Лобачевский, А. С. Дорохов // Сельскохозяйственные машины и технологии. 2021. Т. 15, № 4. С. 6–10. https://doi.org/10.22314/2073-7599-2021-15-4-6-10; https://elibrary.ru/yfrzdv
15. **Беляков, М. В.** Изменение спектральных фотолюминесцентных свойств молока при скисании / М. В. Беляков, Г. Н. Самарин, А. А. Кудрявцев, И. Ю. Ефременков // Инженерные технологии и системы. 2022. № 3. С. 460–475. https://doi.org/10.15507/2658-4123.032.202203.460-475; https://elibrary.ru/umigbn
16. **Dorokhov, A.** Control of milk acidity by photoluminescence / A. Dorokhov, G. Samarin, M. Belyakov [et al.] // International Journal of Food Science & Technology. 2023. Vol. 58. P. 222–227. https://doi.org/10.1111/ijfs.16195