

ПРОБЛЕМИ БЕЗПЕЧНОСТІ ТОВАРІВ

УДК 14:579.8

**Ганна РУДАВСЬКА,
Валентина РОМОДАНОВА**

ОКИСНЮВАЛЬНО-ВІДНОВНИЙ ПОТЕНЦІАЛ ЯК ПОКАЗНИК БАКТЕРІАЛЬНОЇ БЕЗПЕЧНОСТІ МОЛОЧНИХ ПРОДУКТІВ

Подано хімічну сутність і значення окиснювально-відновних процесів у біологічних системах. Наведено приклади, які підтверджують, що окиснювально-відновний потенціал (ОВП) є кількісною мірою окиснювальної чи відновлювальної здатності біологічних систем, особливо молочних. Результати проведених досліджень розширюють значення ОВП для оцінки якості молока та дають підстави розглядати його як перспективний показник бактеріальної безпеки молочних продуктів.

Ключові слова: молоко, якість, мікроорганізми, титрована кислотність, активна кислотність, реакції окиснення – відновлення, окиснювально-відновний потенціал.

Рудаевская А., Ромоданова В. Окислительно-восстановительный потенциал как показатель бактериальной безопасности молочных продуктов. Представлена химическая сущность окислительно-восстановительных процессов в биологических системах. Приведены примеры, подтверждающие, что окислительно-восстановительный потенциал (ОВП) является количественной мерой окислительной или восстановительной способности биологических систем, особенно молочных. Результаты проведенных исследований расширяют значение ОВП для оценки качества молока и дают основание рассматривать его как перспективный показатель бактериальной безопасности молочных продуктов.

Ключевые слова: молоко, качество, микроорганизмы, общая кислотность, активная кислотность, реакции окисления – восстановления, окислительно-восстановительный потенциал.

Постановка проблеми. Молочні продукти завжди мали велике значення у харчуванні людини. Саме тому проблема забезпечення внутрішнього ринку молочними продуктами високої якості й підвищеної

харчової та біологічної цінності є пріоритетною для промисловості, а вирішення питання поліпшення безпечності та якості молока як сировини має соціальне й економічне значення.

На сьогодні молочний комплекс України та його фундамент – сировинна база – перебуває в складному економічному становищі й не здатен у повній мірі задовольнити потреби переробного сектора промисловості. Поголів'я тварин значно скоротилося, зменшився обсяг заготівлі молока. Основна його закупка відбувається за рахунок приватного сектора й сягає понад 80 %. Аналіз тенденцій розвитку сировинної бази молокопереробної промисловості свідчить, що найближчим часом суттєвих змін не передбачається. За таких умов треба враховувати, а головне, відпрацьовувати ефективні підходи вирішення проблеми визначення і вдосконалення оцінки безпечності та якості молока. Особливо це стосується такого показника як загальне бактеріальне забруднення, яке значно погіршує показники безпечності молочних продуктів, тривалість їх зберігання [1; 2].

Основні показники якості та безпечності молока-сировини, що закладені до діючої нормативної документації, – титрована кислотність, ступінь чистоти, бактеріальне обсіменіння – характеризують його недостатньо високу якість та безпечність. Унаслідок цього до підприємств надходить молоко, з якого неможливо без використання відповідних добавок чи додаткової обробки отримати продукцію високої якості та безпечності, зокрема, для дієтичного, дитячого харчування та іншу продукцію фізіологічно-функціонального призначення.

Розвиток молочнокислої мікрофлори, для якої елективним середовищем є молоко, визначається зміною його титрованої чи активної кислотності. Титрована кислотність молока підвищується в результаті розвитку в ньому молочнокислих бактерій, які перетворюють молочний цукор у молочну кислоту. Активна кислотність (рН) для сирого молока перебуває в межах 6.55–6.75. У технічних регламентах країн європейської спільноти сьогодні цей показник використовують як показник кислотності молока та молочних продуктів. Роботи, проведені щодо порівняння значень рН і титрованої кислотності, свідчать про повільну зміну рН порівняно з титрованою кислотністю, що пояснюється буферними властивостями молока [1–3].

Бактеріальне забруднення молока проводиться за редуктазною пробою [1; 3]. Для бактеріального контролю якості сирого охолодженого молока редуктазна проба малоефективна, особливо в умовах поставки сировини на підприємства від індивідуальних господарств і, як наслідок, підвищеного бактеріального забруднення молока-сировини. Крім того, точність класу бактеріального обсіменіння за редуктазною пробою залежить від виду індикатора: знебарвлення метиленового блакитного та резазурину. Тривалість редуктазної проби з резазурином менша порівняно з метиленовим блакитним – відповідно 1.0 і 5.5 год,

і в значній мірі визначається величиною окиснювально-відновного потенціалу (ОВП). Резазурин порівняно з метиленовим блакитним відновлюється і змінює колір при вищому значенні ОВП [3; 4].

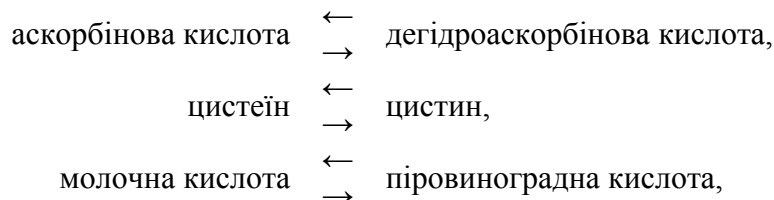
В усіх біологічних системах окиснювально-відновні процеси мають суттєве значення. Одним із найбільш значимих факторів регулювання параметрів окиснювально-відновних реакцій, що відбуваються в будь-якому рідинному середовищі, є активність електронів, або інакше – окиснювально-відновний потенціал цього середовища (ОВП або *Redox*-потенціал, позначається *Eh*) [5; 6].

Окиснювально-відновні реакції можна визначити як процеси, які пов'язані з переходом електронів від одних атомів до інших. Сутність окиснення полягає у втраті електронів речовиною, що окиснюється, а відновлення – у приєднанні електронів речовиною, яка відновлюється. Окиснення і відновлення відбуваються одночасно – окиснення однієї речовини супроводжується відновленням іншої.

Показник ОВП залежить від співвідношення в системі окиснених і відновних форм: високе значення *Eh* свідчить про окиснювальні властивості системи, низьке – про відновні. Причому від'ємні значення відповідають відновному потенціалу, а позитивні – окиснювальному. Наприклад, жива та мертва вода (до речі, вода з від'ємним ОВП отримала визнання як один із кращих антиоксидантів) – ОВП питної води перебуває в межах від +200 до +300 мВ. Слід відмітити, що *Eh* внутрішнього середовища організму людини знаходиться в нормі в межах від мінус 100 до мінус 150 мВ, тобто внутрішнє середовище людського організму перебуває у відновленому стані [6].

Eh – показник, за допомогою якого можна порівнювати між собою речовини щодо їхньої дії як відновників або окиснювачів, залежить від виду та концентрації речовин, приймаючих участь у реакції, від їх температури та інших факторів. Величина *Eh* у значній мірі залежить від рН. При зниженні рН посилюються відновні властивості системи. У спеціальній літературі знайдено обмежену кількість робіт, в яких використовується ОВП для визначення технологічних параметрів біологічних систем. Так, враховуючи, що ОВП як показник активності електронів впливає переважно на функціональні властивості електроактивних компонентів біологічних систем, виявлено взаємозв'язок між значенням ОВП і органічними властивостями горілчаных сортировок, отриманих при різних температурах вхідних компонентів [7]. Для оцінки антиокиснювальних властивостей кисломолочних напоїв І. Ю. Гойко [8] використано метод, який полягає у виявленні різниці ОВП у неактивних неорганічних розчинах і складних біохімічних середовищах, що дало можливість визначити значення ОВП як низьке, середнє або високе та зробити висновок, що позитивне значення ОВП у межах 161.9–235.1 мВ свідчить про наявність антиокиснювальних властивостей в кисломолочних напоях.

За літературними даними [3; 9] значення Eh для свіжого нормального молока перебуває в межах +250 ... +350 мВ, деякі автори наводять інші величини, а саме: +200 ... +300 мВ. В утворенні ОВП молока приймають участь такі окиснювально-відновні системи:



а також розчинений кисень, лактофлавін, сульфгідрильні групи сироваткових білків, що мають відновну дію, продукти життєдіяльності мікроорганізмів та інші речовини. Слід зазначити, що постійної в часі рівноваги окиснювально-відновної системи молока не спостерігається. Збільшення вмісту кислотоутворювачів сприяє швидкому зниженню ОВП. Термічна обробка молока супроводжується зменшенням кількості летких речовин, у т. ч. кисню, руйнуванням аскорбінової кислоти, що призводить до зниження Eh . Дезодорація молока теж суттєво знижує цей показник. Треба враховувати, що в умовах несприятливого впливу сучасного стану довкілля підвищенню ОВП молока сприяє забруднення металами – міддю та залізом. Крім того, з процесами окиснення зв'язано виникнення таких вад молока, вершків і вершкового масла, як салістий, олеїновий, металевий присмаки тощо. За думкою більшості дослідників, основні складові молока – жир, білок, лактоза – на величину Eh не впливають [3; 5; 9]. Під час сквашування молока при виробництві кисломолочних напоїв підвищується кількість речовин у відновних формах за рахунок бактеріальних заквасок, яким притаманні відновні властивості.

Отже, у виробництві молочних продуктів окиснювально-відновні процеси мають велике значення, особливо в технології кисломолочних напоїв, визріванні сирів, від них залежать інтенсивність біохімічних процесів (протеоліз, розпад амінокислот, лактози, ліпідів тощо), накопичення смакових і ароматичних речовин (особливо діацетилу, який утворюють бактерії із слабoredукуючими властивостями) [3; 9]. Враховуючи вибіркoву чутливість мікроорганізмів до ОВП, змінюючи Eh середовища можна впливати на інтенсивність розвитку мікроорганізмів і направленість біохімічних процесів, що викликаються ними. Визначення Eh дає можливість здійснювати контроль за розвитком мікрофлори молока та прогнозувати терміни зберігання продуктів.

Мета роботи – розвинути й довести доцільність використання ОВП молока як показника його бактеріальної безпечності.

Матеріали та методи. Об'єкти дослідження – молоко сире та молоко пастеризоване, вироблене на молочних заводах м. Обухів, м. Вишневе (ММЗ № 3), м. Чернігів. Відповідно до діючої НД молоко сире на підприємстві зберігається не більше трьох діб, молоко пастеризоване – не більше п'яти діб при температурі 8 ± 2 °С.

У досліджуваних зразках визначено активну кислотність (рН) потенціометричним методом на приладі рН-340 зі скляним і хлорсрібним електродами. Кількісною мірою окиснювальної або відновлювальної здатності системи є ОВП (*Eh*, мВ), який визначено також потенціометричним методом, для чого використано нормальний водневий і платиновий електроди [4; 10].

Результати досліджень. Попередні дослідження авторів підтвердили значення ОВП для оцінки безпечності молока та молочних продуктів [10; 11]. *Eh* сирого молока був нижче порівняно з даними інших авторів і в переважній більшості перебуває в межах +160 ... +200 мВ із значними коливаннями залежно від сезону року. Виявлено, що посилення відновних властивостей молока, тобто зниження ОВП, викликає теплова обробка та її спосіб [10]. Результати досліджень довели, що при зберіганні в сирому молоці *Eh* змінюється інтенсивніше порівняно з пастеризованим молоком (таблиця). Це пояснюється особливостями складу мікрофлори [4; 5; 10] та підтверджує високу чутливість цього показника до забруднення молока мікроорганізмами. Найбільші зміни ОВП молока обумовлено активним обміном речовин мікроорганізмів, їх розвиток супроводжується зниженням вмісту кисню та утворенням ферментів, що каталізують відновні реакції, які викликають різке зниження *Eh*. Дослідження підтвердили, що потенціалзнижувальна дія різних видів мікроорганізмів неоднакова. Значний вплив на ОВП мають ентерококи групи *Coli*, *Str. lactis*, *Str. cremoris*; помірний – стафілококи, молочнокислі палички, *Str. thermophilus*, *Bac. mesentericus*; слабкий – *Chromobacter*, *Achromobacter*, *Pseudomonas*, *Bac. mycoides*. Молочнокислі бактерії при розвитку в молоці знижують значення ОВП до мінус 60 ... мінус 120 мВ. Розвиток у сирому молоці мікроорганізмів *E. coli*, стафілококів викликає особливо різке зниження ОВП (див. таблицю). Відомо, що безпечність молочних продуктів в значній мірі залежить від вмісту бактерій окремих груп кишкової палички, які здатні розмножуватися при температурі 5–6 °С [5; 11].

Зміни *Eh* і рН різних видів молока при зберіганні (t = 10 °С)

Виробник	Вид молока	Окиснювально-відновний потенціал <i>Eh</i> , мВ					Активна кислотність, рН				
		термін зберігання, днів									
		1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
Обухівський МЗ	Сире	201	146	94	–	–	6.65	6.45	6.18	–	–
	Пастеризоване	178	149	145	120	117	6.46	6.47	6.47	6.42	6.42
ММЗ № 3 (м. Вишневе)	Сире	177	103	–20	–	–	6.47	6.44	6.16	–	–
	Пастеризоване	147	142	147	55	–97	6.45	6.49	6.52	6.47	6.18
ММЗ (м. Чернігів)	Сире	119	107	90	–	–	6.58	6.57	6.23	–	–
	Пастеризоване	180	177	164	150	127	6.28	6.23	6.21	6.21	6.20

За підвищеного вмісту бактерій у сирому молоці значення *Eh* становило 170 ... 200 мВ, в окремих випадках при зберіганні мало від'ємне значення. Чим більше бактерій міститься в сирому молоці,

тим швидше падає Eh . При розвитку молочнокислих стрептококів Eh молока зменшується внаслідок їх відновлювальної дії. При уповільненні росту кислотоутворювальних бактерій різкого падіння Eh під час зберігання не відбувалося, що видно з даних зразка молокозаводу м. Чернігова (рис. 1) [1; 5; 11].

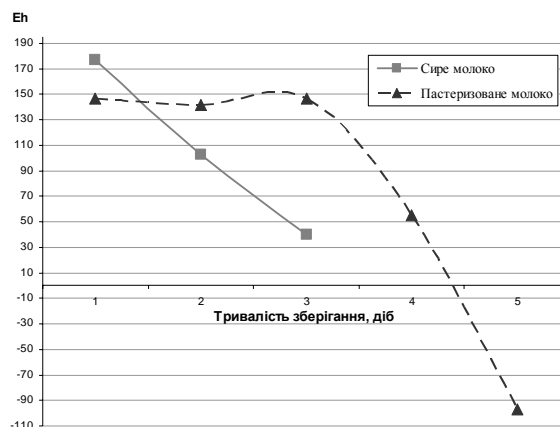


Рис. 1. Динаміка Eh сирого й пастеризованого молока

За результатами досліджень виявлено, що молоко з низьким значенням Eh після охолодження швидко втрачало термостійкість, а після пастеризації не підлягало тривалому зберігання і навіть не витримувало рекомендовані терміни. Крім того, доведено, що існує кореляційна залежність між термостабільністю молока, тривалістю зберігання молочних продуктів і значенням Eh молока [10]. Максимальне значення Eh пастеризованого молока становило +150 ... +180 мВ, але швидко знижувалося. Це пояснюється тим, що на виході з пастеризаційної установки в продукті міститься розчинний кисень, концентрація якого при контакті з повітрям знижується. Під час зберігання готового питного молока незалежно від способу теплової обробки зміни показника ОВП більш суттєві порівняно зі змінами титрованої або активної кислотності готового продукту. Зміни рН на 0.03–0.20 сирого та пастеризованого молока викликало зміни Eh на 50 мВ і більше. Це пояснюється впливом буферних властивостей молока на значення рН (рис. 2).

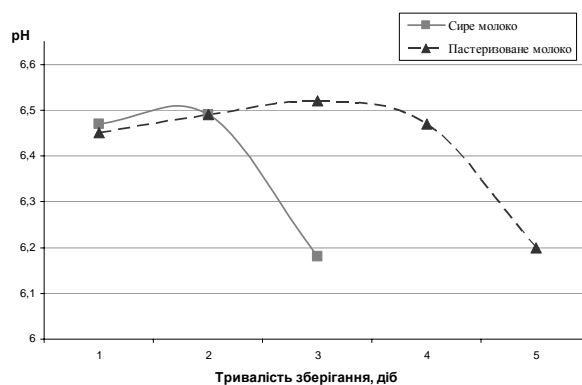


Рис. 2. Динаміка рН сирого й пастеризованого молока

Висновки. Результати досліджень свідчать, що в сучасних умовах переробки молочної сировини ефективність теплової обробки та тривалість зберігання готового продукту визначається не тільки кількістю, а й складом її мікрофлори.

Незалежно від кількісного та якісного складу мікрофлори, способу обробки молока зміни *Eh* суттєвіші порівняно зі змінами інших традиційно прийнятих показників. Ураховуючи високу чутливість і простоту визначення окиснювально-відновного потенціалу молока, доцільно використовувати його як перспективний показник бактеріальної безпечності різних молочних продуктів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. *Чагаровський В. П.* Дослідження складу мікроорганізмів і різних таксономічних груп, що знаходяться в молоці / В. П. Чагаровський, М. І. Дімова // Молочна пром-сть. — 2004. — № 1 (10). — С. 34—37.
2. *Состав* микрофлоры молока на различных этапах обработки / [А. Н. Пономарев, М. А. Барабашина, Г. Л. Шуваева и др.] // Молочная пром-сть. — 2004. — № 9. — С. 31—32.
3. *Горбатова К. К.* Физико-химические и биохимические основы производства молочных продуктов / К. К. Горбатова — СПб. : ГИОРД, 2003. — 352 с.
4. *Определение* ингибирующих веществ в молоке / [Н. С. Королева, В. Ф. Семенихина, Е. А. Хорькова, И. П. Даниленко] // Молочная пром-сть. — 1981. — № 3. — С. 42—44.
5. *Джей Дж. М.* Современная пищевая микробиология / Дж. М. Джей, М. Дж. Лесснер, Д. А. Гольден : пер. 7-го англ. изд. — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. — 886 с.
6. *Уровень рН* и окислительно-восстановительного потенциала. — Режим доступа : <http://new-stroitelstvo.ru/okislitelno-vosstanovitelnyiy-potentsial>.
7. *Влияние* температуры компонентов на показатели окислительно-восстановительного потенциала водочных сортировок / [Е. А. Цед, С. В. Волков, Л. М. Королева, А. Н. Кириленко] // Техника и технология пищевых производств : тезисы докл. IX Междунар. науч.-техн. конф., Могилев. — 2013. — С. 76.
8. *Гойко І. Ю.* Антиоксидантні властивості кисломолочних напоїв збагачених рослинною сировиною / І. Ю. Гойко // Харчова наука і технологія. — 2014. — № 2. — С. 52—55.
9. *Горбатова К. К.* Химия и физика молока / К. К. Горбатова. — СПб. : ГИОРД, 2004. — 288 с.
10. *Ромоданова В. А.* Изменение редокс-потенциала молока в процессе его обработки / В. А. Ромоданова, Ю. А. Шурчкова, А. Е. Недбайло // Молочна пром-сть. — 2009. — № 4. — С. 22—23.
11. *Рудавська Г. Б.* Мікробіологія : підручник. — [2-ге вид., переробл. та допов.] / Г. Б. Рудавська, Л. І. Демкевич. — К. : Київ. нац. торг.-екон. ун-т, 2005. — 407 с.

Стаття надійшла до редакції 18.11.2014.

Rudavska A., Romodanova V. Oxidation and reduction capacity as an indicator of dairy products bacterial safety.

Background. Reductase test is ineffective for bacterial quality control of raw chilled milk, especially in the supply of raw material from the individual farms and, consequently,

increased bacterial contamination of raw milk. The accuracy class of bacterial contamination by reductase test is largely determined by the oxidation-reduction potential (*Eh*).

The *aim* of the study is to determine the expediency of *Eh* of milk as an indicator of bacterial safety of dairy products.

Material and methods. Object of the study is raw and pasteurized milk made at dairy plants in Obukhiv, Vyshneve (Milk processing factory Nr. 3) and Chernihiv.

Active acidity (pH) was identified in the studied samples by potentiometry by the device-340 pH with glass and chlorine and silver electrodes. Quantitative measure of oxidative and reductive capacity of the system is *Eh* (mV), which is defined by potentiometry, for which the normal hydrogen and platinum electrodes were used [4; 10].

Results. Our previous studies have confirmed the value of *Eh* for assessing the safety of milk and dairy products [10; 11]. *Eh* of raw milk was lower in comparison with those of other authors and was on average +160 ...+170 mV. It was found that a way of heat treatment strengthens reductive properties of milk, thus it reduces *Eh*. Research results have shown that *Eh* varies more intensely in raw milk during storage compared to pasteurized milk. This is due to the characteristics of the micro flora and confirms the high sensitivity of this indicator to milk contamination by microorganisms. The value of *Eh* in pasteurized milk accounted +150 ...+180 mV, but it rapidly decreased at the exit of pasteurization device. *Eh* indicator change is more substantial compared to the titration or active acidity changes of the finished product.

Conclusion. Given the high sensitivity and ease of determining the oxidation and reduction potential it is advisable to introduce it as an indicator of bacterial safety of dairy products.

Keywords: milk, quality, microorganisms, titration acidity, active acidity, oxidation and reduction reactions, oxidation and reduction capacity.

REFERENCES

1. Chagarovs'kyj V. P. Doslidzhennja skladu mikroorganizmiv i riznyh taksonomichnyh grup, shho znahodjat'sja v moloci / V. P. Chagarovs'kyj, M. I. Dimova // *Molochna prom-st'*. — 2004. — № 1 (10). — S. 34—37.
2. *Sostav mikroflory moloka na razlichnyh jetapah obrabotki* / [A. N. Ponomarev, M. A. Barabashina, G. L. Shuvaeva i dr.] // *Molochnaja prom-st'*. — 2004. — № 9. — S. 31—32.
3. Gorbatoва K. K. Fiziko-himicheskie i biokhimicheskie osnovy proizvodstva molochnyh produktov / K. K. Gorbatoва. — SPb. : GIORД, 2003. — 352 s.
4. *Opredelenie ingibirujushhijh veshhestv v moloke* / [N. S. Koroleva, V. F. Semehina, E. A. Hor'kova, I. P. Danilenko] // *Molochnaja prom-st'*. — 1981. — № 3. — S. 42—44.
5. *Dzhej Dzh. M. Sovremennaja pishhevaja mikrobiologija* / Dzh. M. Dzhej, M. Dzh. Lessner, D. A. Gol'den : per. 7-go angl. izd. — M. : BINOM. Laboratorija znanij, 2012. — 886 s.
6. *Uroven' rN i okislitel'no-vosstanovitel'nogo potentsiala*. — Rezhim dostupa : <http://new-stroitelstvo.ru/okislitelno-vosstanovitelnyiy-potentsial>.
7. *Vlijanie temperatury komponentov na pokazateli okislitel'no-vosstanovitel'nogo potentsiala vodochnyh sortirovok* / [E. A. Ced, S. V. Volkov, L. M. Koroleva, A. N. Kirilenko] // *Tehnika i tehnologija pishhevyh proizvodstv : tezisы dokl. IH Mezhdunar. nauch.-tehn. konf., Mogilev*. — 2013. — S. 76.
8. *Gojko I. Ju. Antyoksydantni vlastyivosti kyslomolochnyh napoi'v zbagachenyh roslynnoju syrovynuju* / I. Ju. Gojko // *Harchova nauka i tehnologija*. — 2014. — № 2. — S. 52—55.
9. Gorbatoва K. K. Himija i fizika moloka / K. K. Gorbatoва. — SPb. : GIORД, 2004. — 288 s.
10. *Romodanova V. A. Izmenenie redoks-potentsiala moloka v processe ego obrabotki* / V. A. Romodanova, Ju. A. Shurchkova, A. E. Nedbajlo // *Molochna prom-st'*. — 2009. — № 4. — S. 22—23.
11. *Rudavs'ka G. B. Mikrobiologija : pidruchnyk*. — [2-ge vyd., pererobl. ta dopov.] / G. B. Rudavs'ka, L. I. Demkevych. — K. : Kyi'v. nac. torg.-ekon. un-t, 2005. — 407 s.