

<https://doi.org/10.67290/2026.dw.34>

УДК 637.3.07

Анастасия Игоревна Григорьева

Ольга Валентиновна Лепилкина, д-р техн. наук

ВНИИМС – филиал ФГБНУ «ФНЦ пищевых систем им. В.М. Горбатова» РАН, г. Углич

ИЗМЕРЕНИЕ БУФЕРНОЙ ЕМКОСТИ ВОДОРАСТВОРИМОЙ ФРАКЦИИ СЫРОВ С ЦЕЛЬЮ ОЦЕНКИ СТЕПЕНИ ЗРЕЛОСТИ

В статье рассмотрены теоретические и практические аспекты использования показателя буферной емкости водорастворимой фракции для оценки степени зрелости сыров. Установлены диапазоны значений этого показателя для зрелых полутвердых сыров (1,6–4,5 ммоль/дм³) и твердых сыров с различной выдержкой: 6,6–10,8 ммоль/дм³ – для молодых; 8,2–15,4 ммоль/дм³ – для зрелых; 10,8–20,6 ммоль/дм³ – для выдержанных. Отмечено, что титриметрический метод измерения буферной емкости с потенциометрической индикацией точки конца титрования является простым в исполнении, менее трудоемким и позволяет получать результаты с меньшими затратами времени и реактивов, что делает его предпочтительным для использования в производственных лабораториях.

Ключевые слова: сыры, созревание, водорастворимая фракция, буферная емкость, степень зрелости, потенциометрическое титрование

UDC 637.3.07

Anastasia Igorevna Grigor'eva

Olga Valentinovna Lepilkina, Dr. Sci. (Engineering)

VNIIMS – Branch of Gorbатов Research Center for Food Systems, Uglich

MEASUREMENT OF BUFFER CAPACITY OF THE WATER SOLUBLE FRACTION OF CHEESES FOR ASSESSING MATURITY

The article considers theoretical and practical aspects of using the buffer capacity of the water soluble fraction as an indicator for assessing cheese maturity. Ranges of values of this indicator have been established for mature semi hard cheeses (1.6–4.5 mmol/dm³) and hard cheeses with different aging periods: 6.6–10.8 mmol/dm³ for young cheeses; 8.2–15.4 mmol/dm³ for mature cheeses; and 10.8–20.6 mmol/dm³ for well aged cheeses. It is noted that the titrimetric method for measuring buffer capacity with potentiometric indication of the endpoint of titration is simple to perform, less labor intensive, and allows obtaining results with less time and reagent consumption, making it preferable for use in production laboratories.

Keywords: cheeses, ripening, water soluble fraction, buffer capacity, degree of maturity, potentiometric titration

Созревание сыра – это процесс сложных биохимических изменений сырной массы, во время которого формируются органолептические свойства продукта: вкус, аромат и консистенция, индивидуальные для каждого вида сыра. Регулирование этого процесса является необходимым условием получения ожидаемого по органолептическим показателям продукта. Поэтому издавна технологи-сыроделы ищут способы «измерить» и проконтролировать процесс созревания путем определения степени зрелости сыра на разных этапах. Почему это важно для производителя? Помимо влияния на вкус, аромат и консистенцию [1] зрелость сыра определяет его поведение при переработке.

Так, например, при производстве плавленых сыров процесс плавления и консистенция готового продукта во многом зависит от соотношения зрелых и незрелых сыров в составе смеси для плавления. Смесь с большим количеством незрелого сыра труднее плавится, а получаемые сыры имеют плотную, упругую консистенцию. Излишнее количество перезрелых сыров позволяет быстро и легко провести плавку, но готовый продукт будет иметь слишком мягкую, текучую консистенцию [2, 3].

При порционировании сыров степень зрелости также будет влиять на результат. Молодые полутвердые и твердые сыры являются оптимальным продуктом для автоматизированных линий нарезки и порционной фасовки. Они позволяют получать ровные срезы и ломтики. В отличие от них перезрелые сыры непригодны для нарезания: полутвердые – из-за мажущейся и липкой консистенции, а твердые – из-за ломкой и хрупкой структуры.

Известны различные методы контроля степени зрелости сыров – органолептические, физико-химические и инструментальные [4, 5]. Из них наиболее распространенными и общепринятыми на сегодняшний день являются органолептический метод и метод определения доли водорастворимого белка в общем белке по Кьельдалю.

Еще один метод, который пока не имеет широкого распространения, но, на наш взгляд, обладает рядом преимуществ для применения в производственных и научных лабораториях, – это метод, основанный на измерении буферной емкости водорастворимой фракции сыра (далее – буферная емкость) с использованием потенциометрического титрования [6].

Буферная емкость сыра – это способность сыра сопротивляться изменению уровня pH при добавлении кислоты или щелочи. Простыми словами, это «внутренний щит» продукта, который не дает ему быстро скиснуть или стать слишком щелочным. Эта характеристика критически важна для сыроделия, т.к. от стабильности pH зависят многие биохимические и физико-химические процессы, протекающие при его изготовлении [7].

Сыр обладает буферной емкостью благодаря наличию в нем различных химических соединений, которые могут связывать ионы водорода (H^+) или гидроксид-ионы (OH^-). Основные буферными системами сыра являются:

- белки, пептиды и аминокислоты. Они могут вести себя и как кислота, и как основание в зависимости от среды;
- фосфаты и цитраты – минеральные соли, естественно присутствующие в молоке;

– органические кислоты, являющиеся как естественной составляющей молока (лимонная, щавелевая), так и образующиеся в результате молочнокислого брожения (молочная, уксусная, янтарная и др.) и липолиза (масляная, капроновая, каприловая, каприновая).

Основной вклад в буферную емкость вносит белковый буфер: растворимые в воде белки, пептиды и аминокислоты, образующиеся в результате протеолиза. По мере созревания сыра их количество увеличивается. Соответственно увеличивается и количество функциональных групп, способных связывать ионы водорода или гидроксиды, что отражается на буферной емкости.

Буферную емкость измеряют путем титрования водорастворимой фракции сыра щелочью (NaOH молярной концентрацией 0,1 моль/дм³), определяя количество щелочи, пошедшей на титрование до момента, когда рН титруемого раствора сдвинется на 1 единицу. Чем больше щелочи израсходовано на титрование, тем больше буферная емкость раствора.

Для молодых сыров значения буферной ёмкости будут относительно низкими, т.к. в них белки еще не успели расщепиться и содержание водорастворимых азотистых соединений слишком мало, а коллоидный фосфат кальция, являющийся основным буферным компонентом, в начале созревания структурно связан с казеином и не переходит в водную вытяжку [8]. По мере созревания происходит повышение кислотности, что приводит к растворению ассоциированного с белковой матрицей фосфата кальция и переход его в растворимую ионную форму. Это повышает буферную емкость водорастворимой фракции сыра.

В процессе созревания сыра белковая фракция под действием ферментов последовательно расщепляется до полипептидов, пептидов, олигопептидов и аминокислот. Параллельно происходит завершение процессов сбраживания молочного сахара и активный метаболизм микробиоты, что приводит к повышению концентрации солей и органических кислот. Совокупность этих факторов обуславливает значительное возрастание буферной емкости водорастворимой фракции, которая в зрелых сырах достигает существенно более высоких значений по сравнению с молодыми. [9].

Для измерения буферной емкости необходимо наличие потенциометрического анализатора, позволяющего осуществлять непрерывный контроль за изменением рН раствора в процессе титрования (пример – на рисунке 1).

Буферную ёмкость водорастворимой фракции сыра вычисляют в единицах ммоль/дм³ и рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{C(\text{NaOH}) \cdot (V_{\text{pH}10} - V_{\text{pH}9})}{\Delta\text{pH} \cdot V} \times 1000$$

где: X – буферная емкость, ммоль/дм³;
 C (NaOH) – концентрация гидроксида натрия, моль/дм³ (C (NaOH)=0,1 моль/дм³);
 V – объем фильтрата, см³ (V = 30 см³);
 V_{pH9} – объем раствора гидроксида натрия, пошедший на титрование до рН=9,0, см³;
 V_{pH10} – объем раствора гидроксида натрия, пошедший на титрование до рН=10,0, см³;
 ΔрН – разность рН по модулю (ΔрН = 1);
 1000 – коэффициент пересчета в ммоль/дм³.



Рисунок 1. Автоматический потенциометрический анализатор АТП-02 (Россия)

Методика измерений буферной емкости водорастворимой фракции сыра титриметрическим методом с потенциометрической индикацией точки конца титрования, разработанная во ВНИИМС, метрологически аттестована (Свидетельство об аттестации № 103-217/RA.RU.311787/2023) и внесена в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений (№ ФР.1.31.2023.47248).

Для практического применения данной методики были установлены контрольные диапазоны значений буферной емкости водорастворимой фракции твердых и полутвердых сыров кондиционной зрелости.

Как известно, твердые сыры по ГОСТ 71817-2024 «Сыры твердые и сверхтвердые» в зависимости от продолжительности созревания делятся на молодые (срок созревания от 90 до 180 суток), зрелые (срок созревания от 180 до 270 суток) и выдержанные (срок созревания более 270 суток). Поэтому контрольные значения буферной емкости устанавливали для каждой группы отдельно. Предварительно был проведен двухвыборочный z-тест для оценки значимости различий по этому показателю между указанными группами сыров. Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1

Оценка статистически значимых различий между группами твердых и полутвердых сыров методом двухвыборочного z-теста

Сравниваемые группы твердых сыров	z	z критическое двустороннее	Вывод
молодые – зрелые	-3,80	1,96	Различия значимы
зрелые – выдержанные	-3,54	1,96	Различия значимы
молодые – выдержанные	-7,64	1,96	Различия значимы

Как следует из таблицы 1, во всех трех случаях α наблюдаемое по модулю больше α критического. Следовательно, между сравниваемыми группами существуют значимые различия в буферной емкости водорастворимой фракции. Это позволило установить для каждой группы контрольные диапазоны значений буферной емкости, соответствующие состоянию кондиционной зрелости твердых сыров:

– 6,6–10,8 ммоль/дм³ – для молодых твердых сыров, созревающих в течение 90–180 суток;

– 8,2–15,4 ммоль/дм³ – для зрелых твердых сыров, созревающих в течение 180–270 суток;

– 10,8–20,6 ммоль/дм³ – для выдержанных твердых сыров, созревающих более 270 суток.

Несмотря на наложение значений указанных диапазонов между группами сыров, полученные данные являются допустимыми, т.к. рассчитанные отклонения между наложениями меньше, чем стандартное отклонение от средних значений.

По полутвердым сырам (Голландский, Российский) не выявлено статистически значимых различий в значениях буферной емкости, поэтому они составили единую группу, для которой определен диапазон значений буферной емкости 1,6–4,5 ммоль/дм³.

Выводы

Титриметрический метод определения буферной емкости водорастворимой фракции сыров с потенциометрической индикацией точки конца титрования является простым в исполнении и позволяет получать результаты с меньшими затратами времени и реактивов.

Метод рекомендуется для использования в производственных лабораториях сыродельных предприятий для оценки степени зрелости сыров.

Установленные диапазоны буферной емкости водорастворимой фракции твердых и полутвердых сыров следует считать ориентиром при оценке готовности сыров к реализации в качестве дополнительного критерия к результатам органолептической оценки.

Список использованной литературы:

1. **Luo, H.** Tuning and modeling cheese flavor / H. Luo, S. Akkermans, D. Verheyen, J. Wang, M. Polanska, J.F.M. Van Impe // *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*. – 2025. – Vol. 24. – Iss. 1. – e13420. – <https://doi.org/10.1111/1541-4337.13420>.
2. **Piska, I.** Influence of cheese ripening and rate of cooling of the processed cheese mixture on rheological properties of processed cheese / I. Piska, J. Stetina // *Journal of Food Engineering*. 2004. Vol. 61. № 4. P. 551–555. [https://doi.org/10.1016/S0260-8774\(03\)00217-6](https://doi.org/10.1016/S0260-8774(03)00217-6)
3. **Modi, Z.** Impact of maturity level and geometric cuts of natural cheese on processed cheese product functionality / Z. Modi, P. Salunke // *International Dairy Journal*. 2024. Vol. 156. 105981. <https://doi.org/10.1016/j.idairyj.2024.105981>
4. **Лепилкина, О.В.** Методы контроля степени зрелости сыров / О.В. Лепилкина, В.А. Мордвинова, И.Н. Делицкая, Л.И. Тетерева // *Сыроделие и маслоделие*. 2016. № 6. С. 39–40. <https://www.elibrary.ru/xiibib>

5. **Лепилкина, О.В.** Методические аспекты определения зрелости сыров / О.В. Лепилкина, Л.И. Тетерева, И.Н. Делицкая, В.А. Мордвинова // Молочнохозяйственный вестник. 2019. №. 3 (35). С. 109–119. <https://www.elibrary.ru/uxqrwf>
6. **Григорьева, А.И.** Буферная емкость водорастворимой фракции сыров как один из показателей зрелости / А.И. Григорьева // Пищевые системы. – 2021. – Т. 4. – № 3S. – С. 52–56. – <https://doi.org/10.21323/2618-9771-2021-4-3S-52-56>
7. **Salaün, F.** Buffering capacity of dairy products / F. Salaün, B. Mietton, F. Gaucheron // International Dairy Journal. 2005. Vol. 15. №. 2. P. 95–109. <https://doi.org/10.1016/j.idairyj.2004.06.007>
8. **Hassan, A.** Changes in the Proportions of Soluble and Insoluble Calcium During the Ripening of Cheddar Cheese / A. Hassan, M.E. Johnson, J.A. Lucey // Journal of Dairy Science. 2004. Vol. 87. № 4. P. 854–862. [https://doi.org/10.3168/jds.S0022-0302\(04\)73229-4](https://doi.org/10.3168/jds.S0022-0302(04)73229-4).
9. **Горбатова, К.К.** Химия и физика молока и молочных продуктов / К.К. Горбатова, П.И. Гунькова // СПб.: ГИОРД. 2012. 336 с. <https://www.elibrary.ru/sdtqoj>