

УДК 664

## КЛАСИФІКАЦІЯ РІЗНИХ ВИДІВ ПИТНОГО МОЛОКА ТА МОЛОКА-СИРОВИНИ З ВИКОРИСТАННЯМ УЛЬТРАЗВУКОВОГО АНАЛІЗУ ТА ХЕМОМЕТРИЧНИХ ІНСТРУМЕНТІВ

**Н. П. СУХОДОЛЬСЬКА**, аспірант,

**В. М. ІЩЕНКО**, кандидат хімічних наук,

**О. В. КОЧУБЕЙ-ЛИТВИНЕНКО**, кандидат технічних наук,

Національний університет харчових технологій

**М. В. ІЩЕНКО**, кандидат хімічних наук,

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

**Т. К. ПАНЧУК**, кандидат хімічних наук,

Національний університет біоресурсів і природокористування України

*E-mail:* panchuk\_tamara@ukr.net

Проведено ультразвуковий аналіз 30 зразків різних видів молока: натурального незбираного; розведеного водою у кількості від 5 до 20 % мас.; питних видів пастеризованого, ультрапастеризованого, безлактозного; відновленого. Визначено такі показники: вміст жиру, білка, лактози, сухого знежиреного молочного залишку, води; густина; температура замерзання. Охарактеризовано оцінку можливості поєднання ультразвукового методу аналізу молока з хемометричними методами з подальшим їх застосуванням для класифікації молочних продуктів.

*Ключові слова:* молоко, жир, білок, лактоза, густина, ультразвуковий метод, хемометричний метод

**Актуальність.** В умовах конкурентно-го середовища різні виробники намагаються отримати максимум прибутку від свого товару в будь-який спосіб – як шляхом поліпшення якості продукту, так і, на жаль, виготовленням та продажем недоброякісних і досить часто фальсифікованих товарів. Молоко та молочні продукти відносяться до цінних харчових продуктів і займають у продовольчій корзині українців близько 60 %. Разом із тим молоко є продуктом, який досить часто фальсифікується. Крім того, на продовольчому ринку України молоко може досить суттєво відрізнятись за ціною, оскільки

органічне молоко, вітамінізоване, ультрапастеризоване, для дитячого харчування тощо мають різну вартість. Проте не завжди висока ціна продукту виправдана його якістю і напис на упаковці ще не гарантує відповідний вміст. Тому, пошук методів аналізу, які можуть надійно встановити автентичність і визначити фальсифікацію молочної продукції, є надзвичайно актуальним.

Якість та безпечність молока та молочних продуктів українських виробників регламентується цілою низкою державних стандартів. Якщо продукт не відповідає стандарту, він може бути віднесений

до продуктів зниженої якості або, навіть, сфальсифікованих продуктів. Остаточну ж відповідь на питання, чим був сфальсифікований продукт, можна дати тільки після додаткових досліджень.

Виділяють кілька видів фальсифікації молочної продукції – асортиментну (видову), якісну, кількісну та інформаційну [1, 2].

Асортиментна фальсифікація може бути реалізована такими способами: підміною одного виду молока іншим, наприклад, більш дорогого козиного молока на коров'яче; підміною незбираного молока на нормалізоване або й знежирене; підміною молока його відновленим аналогом, тобто одержаним із сухих молочних сумішей, а іноді й молочно-рослинних; підміною молочного жиру жиром рослинного походження.

До якісної фальсифікації молока відносяться: розведення водою; змішування з сироваткою; додавання консервантів (таких як формальдегід, бензойна кислота, перексид гідрогену); додавання багатих азотом речовин для компенсації рівня білка; розкислення молока з підвищеною кислотністю (додавання соди, амоніаку, вапна, крейди тощо); додавання крохмалю для збільшення ваги. В останні роки з'явилась інформація, що деякі приватні виробники України з метою запобігання скисанню молока додають у нього поверхнево-активні речовини, що унеможливує одержання кисломолочних продуктів та сирів.

Кількісна фальсифікація молока – це обман споживача за рахунок недоливання, а інформаційна – за допомогою недостовірної інформації про товар [3].

Контроль якості та безпечності молочної продукції на молокозаводах України згідно державних стандартів проводиться з використанням фізичних (вимірювання густини, жиру, вмісту вологи та сухого залишку, термостійкості), хімічних (визначення вмісту азоту, пероксидази, титрованої кислотності) та фізико-хіміч-

них методів (визначення вмісту білка, фосфору, лактози тощо). Цілу низку показників якості молока наразі визначають з використанням ультразвукового аналізатора, який широко використовується на молокозаводах та в пунктах прийому молока. Однак ці показники дозволяють визначити склад молока, але не вид фальсифікації.

В останні роки основними методами аналізу молока на виявлення фальсифікації стали високоефективна рідинна хроматографія (ВЕРХ), спектроскопія ближнього та середнього ІЧ-діапазону, мас-спектрометрія, настільний ЯМР [4, 5]. Особливістю цих методів є те, що досліднику досить часто доводиться мати справу з обробкою масиву багатовимірних експериментальних даних, одержаних у результаті аналізу. Під час обробки таких даних неминучим стає застосування саме хемометричних методів. Крім того, склад молока може бути пов'язаний з іншими чинниками – впливом навколишнього середовища, кліматом, порою року, індивідуальними відмінностями між тваринами та стадіями лактації [6]. Ці фактори можуть здійснювати істотний вплив на автентичність молока і таким чином ускладнювати його ідентифікацію. Врахувати ці фактори можна також з допомогою хемометричних інструментів.

**Мета дослідження** – оцінка можливості поєднання ультразвукового методу аналізу молока з хемометричними методами з подальшим їх застосуванням для класифікації молочної продукції.

**Матеріали і методи дослідження.** Для дослідження було відібрано 30 зразків молока, які умовно розділили на три групи.

Перша група зразків – питні види молока вітчизняного виробництва, придбані в супермаркетах Києва. Як правило, адреси потужностей знаходились в Київській області. Між собою вони відрізнялись за

вмістом лактози (звичайне і безлактозне) та способом пастеризації (пастеризоване і ультрапастеризоване).

Друга група зразків – натуральне незбиране молоко і розбавлене водою. Незбиране молоко було придбано у приватних виробників Київщини. На його основі готували модельні зразки фальсифікованого продукту із додаванням 5, 10, 15 і 20 % мас. води.

Третя група зразків – відновлене молоко. Зразки готували із сухого незбираного молока жирністю 25 % розпилювального сушіння (було взято продукти майже всіх українських виробників сухого молока), розчиняючи порошок у відповідному об'ємі підготовленої питної води за температури  $(40 \pm 2)$  °C. Кількість води розраховували, маючи на меті отримати продукт жирністю 2,6 і 3,2 %. Потім відновлену суміш очищали від нерозчинених грудочок сухого продукту фільтруванням крізь 8-10 шарів марлі, охолоджували до  $(6 \pm 2)$  °C і витримували 3-4 год для повнішого розчинення частинок сухого молока. Відновлене молоко пастеризували за температури  $(88 \pm 2)$  °C без витримки і охолоджували до  $(6 \pm 2)$  °C. Паралельно зразки розчиненого у воді сухого молока, піддавали гомогенізації на диспергаторі «BANDELINSONOPULSHD 2070». Після цього зразки пастеризували, але не фільтрували. Одержаний за даною методикою продукт наближався до виробленого на молокозаводах.

Такі основні показники якості складу молока як вміст жиру, білка, лактози, сухого знежиреного молочного залишку (СЗМЗ), густину та температуру замерзання визначали на ультразвуковому аналізаторі молока «Екомілк-Бонд» (Болгарія).

**Результати досліджень та їх обговорення.** Одним із способів обробки великого масиву даних є метод головних компонент (МГК). Це хемометричний спосіб класифікації даних, в основі якого лежить

«навчання без вчителя». Даний метод широко застосовують для розвідувального аналізу даних, зокрема для виявлення груп серед набору зразків, а також для зменшення розмірності масиву даних шляхом перетворення початкових змінних у меншу кількість нових, які є лінійною комбінацією початкових без втрати інформативності [7]. Такі нові змінні називають головними компонентами. Ці нові змінні враховують максимальну відмінність між зразками в початковому масиві даних. Крім того, між новими змінними відсутня кореляція. Хемометричні методи, зокрема, МГК у поєднанні з фізико-хімічними методами аналізу знайшли застосування для виявлення підробок харчових продуктів, зокрема, молока і молочних виробів. В огляді [8] наводиться характеристика аналітичних методів аналізу, які в поєднанні з хемометричними методами, можуть надійно встановити автентичність та визначити фальсифікацію молочної продукції.

Обробку даних методом головних компонент проводили у програмному продукті Minitab 16. Встановлено, що перші три компоненти описують 99,3 % відмінностей між зразками. Було проведено пошук комбінацій головних компонент, які дають найкраще розділення зразків на групи. Порівняльний аналіз виявив, що найкраще розділення дають друга і третя головні компоненти. На рисунку наведено графік рахунків (координат зразків у просторі головних компонент) для другої та третьої головних компонент. Видно, що зразки утворюють окремі групи. Група 1 – натуральне незбиране (НН) молоко, зразки цієї групи є найменш однорідними. Групу 2 складають зразки пастеризованого (П), ультрапастеризованого (УП) та безлактозного молока (БЛ). Групу 3 утворюють зразки відновленого молока, а групу 4 – фальсифікованого додаванням води. Аналіз МГК-моделювання показує, що найбільш важли-

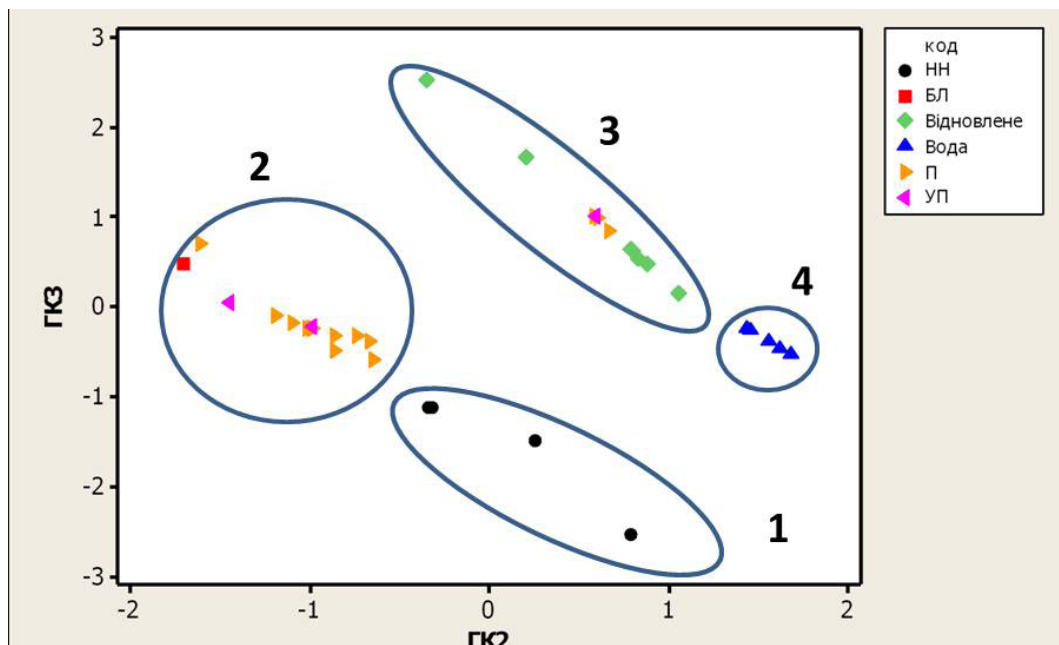


Рис. Графік рахунків другої і третьої головної компоненти

вими факторами для класифікації зразків є вміст жиру та густина.

Слід відзначити, що до групи відновленого молока потрапило декілька зразків пастеризованого та ультрапастеризованого молока. Це може свідчити як про те, що аналіз із використанням ультразвукового аналізатора молока у поєднанні з хемометричними методами не дає можливість повністю розрізнити різні типи молока, так і про те, що ці зразки молока є фальсифікатами. З огляду на отримані результати, в перспективі подальших досліджень передбачено поєднання аналізатора «Екомілк-Бонд» з іншими фізи-

ко-хімічними методами та використанням хемометричних процедур з метою розроблення простого і дешевого способу виявлення фальсифікатів.

**Висновки і перспективи подальших досліджень.** Застосування методу головних компонент дозволяє розділити досліджувані зразки молока на чотири групи.

Найбільш важливими показниками, які впливають на віднесення продукту до певної групи, є вміст жиру та густина.

Для пошуків маркерів надійної класифікації молока необхідно долучити інші аналітичні методи із наступною хемометричною обробкою одержаних даних.

#### Література

1. О фальсификации молока и молочных продуктов / А. Н. Мазаев, И. А. Шель, М. А. Попова, В. М. Уварова, Л. С. Прохасько // Молодой ученый. – 2014. – № 12. – С. 90-93.
2. Коваленко Д. Н. Фальсификация молока и молочных продуктов / Д. Н. Коваленко // Переработка молока. – 2011. – № 3. – С. 8-11.
3. Дмитриченко М. И. Товароведение и экспертиза пищевых жиров, молока и молочных продуктов: Учебник / М. И. Дмитриченко, Т. В. Пилипенко. – СПб.: Питер, 2004. – 352 с.
4. Handbook of Dairy Foods Analysis. / Edited by Leo M.L., Nollet Fidel Toldrá. – U.S.: CRC Press, 2010. – 920 p.

5. Analytical Approaches to Verify Food Integrity: Needs and Challenges / R. Stadler, Tran L.-A., Cavin C., Zbinden P., Konings E.J.M. // J. of AOAC International. - 2016. - 99, № 5, - P. 1135-1144.
6. Кочубей-Литвиненко О.В. Технологія отримання та первинного оброблення молока : Підручник / О. В. Кочубей-Литвиненко, Н. М. Ющенко. – К.: НУХТ. – 2013. – 211 с.
7. Эсбенсен К. Анализ многомерных данных. Избранные главы. / К. Эсбенсен. – Черноголовка: Изд-во ИПХФ РАН, 2005. – 160 с.
8. Kamal M. Analytical methods coupled with chemometric tools for determining the authenticity and detecting the adulteration of dairy products: A review / Kamal M., Karoui R. // Trends in Food Science & Technology. – 2015. – 46. – P.27-48.

## References

1. Mazaev, A.N., Shel, Y. A., Popova, M.A., Uvarova, V.M., Prokhasko, L.S. (2014). About adulteration of milk products. Young scientist, 12, 90-93.
2. Kovalenko, D.N. (2011). Adulteration of milk and dairies. Milk processing, 3, 8-11.
3. Dmytrychenko, M.Y., Pylypenko, T.V. (2004). Production and expertise of natural fats, milk and dairy products. SPB: Pyter, 352ю (in Russia).
4. Leo, M.L., Nollet, F.T. ed. (2010). Handbook of Dairy Foods Analysis. U.S.: CRC Press, 920.
5. Stadler, R., Cavin, C., Zbinden, P., Konings, E.J.M. (2016). Analytical Approaches to Verify Food Integrity: Needs and Challenges. Journal of AOAC International, 99 (5), 1135-1144.
6. Kochubei-Lytvynenko, O.V., Yushchenko, N.M. (2013). Technology of primary milk processing. Kiev: NUHT, 211 (in Ukraine).
7. Esbensen, K. (2005). Multivariate data analysis. Tchernogolovka: IPHF RAN, 160. (in Russia).
8. Kamal, M., Karoui, R. (2015). Analytical methods coupled with chemometric tools for determining the authenticity and detecting the adulteration of dairy products: A review. Trends in Food Science & Technology, 46, 27-48.

## SUMMARY

*N. Suxodolskaya, V. Ischenko, O. Kochubei-Lytvynenko, M. Ischenko, T. Panchuk. Classification of different kinds of drinking milk and raw milk with the use of ultrasound analysis and chemometric tools // Biological Resources and Nature Management. – 2017. – 9, №1–2. – P.19–23.*

*Ultrasound analysis for more than 30 samples of different kinds of milk has been made: natural whole milk and diluted with water in the amount from 5 to 20 % of mass, drinking kinds of pasteurized, ultra-pasteurized and lactose-free milk and also reconstituted milk. Such indexes of milk content as fat, protein, lactose, non-fat milk solids, water, density and the temperature of freezing have been determined. According to the gained results, combination of ultrasound method of milk analysis with other instrumental methods and the use of chemometric procedures to develop simple and cheap way to determine the adulteration are envisaged in further research.*

**Keywords:** milk, fat, protein, lactose, density, ultrasonic method, chemometric method

## АННОТАЦІЯ

*Н. П. Суходольська, В. Н. Ищенко, О. В. Кочубей-Литвиненко, Н. В. Ищенко, Т. К. Панчук. Классификация различных видов питьевого молока и молока-сырья с использованием ультразвукового анализа и хемометрических инструментов // Биоресурсы и природопользование. – 2017. – 9, №1–2. – С.19–23.*

*Проведен ультразвукової аналізи більше 30 образців різних видів молока: натурального цельного; розведеного водою в кількості від 5 до 20 % мас.; питєвих видів пастеризованого, ультрапастеризованого і безлактозного; відновленого. Опреділені такі показники: вміст жиру, білка, лактози, сухого обезжиреного молочного остатка, води; щільність; температура замерзання. Охарактеризована можливість застосування ультразвукового методу аналізу молока з хемометричними методами з наступним їх використанням для класифікації молочних продуктів.*

**Ключевые слова:** молоко, жир, білок, лактоза, щільність, ультразвуковий метод, хемометричний метод