

ASSESSMENT OF DRY WHEY QUALITY AND STABILITY WHILE STORING BY INSTRUMENTAL AND CHEMOMETRIC METHODS

O. Kochubei-Lytvynenko, V. Ischenko, N. Sukhodolska, N. Yarosh
National University of Food Technologies

Key words:

dry milk whey, quality, chemometrics, main components method

Article history:

Received 20.10.2016
Received in revised form 29.10.2016
Accepted 15.11.2016

Corresponding author:

okolit@email.ua

ABSTRACT

The article presents physical-chemical, physical-mechanical and functional-technological qualities of various types of milk whey. Method of main components was used in order to analyze data. The use of main components method allowed division of dry milk whey samples into groups by the treatment of raw stuff. It was found out that most important indicator to attribute dry products from whey into groups are glass transition and storage temperature, difference between glass transition and storage temperatures, index of susceptibility to caking and/or sticking, contents of manganese. Comparison of calculations and charge indexes charts indicates that in order to allot into separate group of new dry milk whey type, obtained by means of electric spark treatment, the most influential factor was glass transition temperature, which also positively characterized it by stability while storing.

ОЦІНЮВАННЯ ЯКОСТІ І СТІЙКОСТІ ДО ЗБЕРІГАННЯ СУХОЇ МОЛОЧНОЇ СИРОВАТКИ ІНСТРУМЕНТАЛЬНИМИ ТА ХЕМОМЕТРИЧНИМИ МЕТОДАМИ

О.В. Кочубей-Литвиненко, канд. тех. наук

В.М. Іщенко, канд. хім. наук

Н.П. Суходольська,

Н.В. Ярош

Національний університет харчових технологій

У статті наведено фізико-хімічні, фізико-механічні та функціонально-технологічні властивості різних видів сухої молочної сироватки. Застосування методу головних компонент дало змогу розділити зразки сухої молочної сироватки на групи за способом оброблення сировини. Встановлено, що найвпливовішими показниками для віднесення сухих продуктів із сироватки у групи є температура склування, різниця між температурою склування та зберігання, індекс чутливості до налипання та/або злежування, вміст мангану.

Ключові слова: *суха молочна сироватка, якість, хемометрика, метод головних компонент.*

Постановка проблеми. Обсяги виробництва сухих концентратів із молочної сироватки залишаються незмінно високими протягом останнього десятиліття. Вони широко використовуються в різних галузях харчової промисловості, зокрема молочної, м'ясної, хлібопекарській, кондитерській; при виробництві морозива, майонезу, продуктів дитячого харчування, функціональних харчових продуктів, швидкорозчинних напоїв, харчоконцентратів, кормових добавок тощо і мають попит на світовому ринку [1]. Вважається, що економічний потенціал концентрованої сироватки за умови використання сучасних методів оброблення сировини, зокрема нанофільтрації та електродіалізу, покриває витрати на розроблення та виробництво [1—6], тому інтерес науковців і підприємств молочної промисловості до переробки молочної сироватки на сухі концентрати має стійку позитивну динаміку.

Перспективи використання сухої молочної сироватки на харчові цілі визначаються її складом, властивостями, здатністю до зберігання, тому при розробленні нових сухих продуктів важливим етапом наукових досліджень є вивчення їх функціонально-технологічних властивостей і стійкості до зберігання.

Під функціонально-технологічними властивостями сухих продуктів розуміють широкий комплекс фізико-механічних властивостей, що зумовлюють їх поведінку при переробленні, транспортуванні й зберіганні; властивостей, пов'язаних з поверхневими явищами (вологоутримувальна, піноутворювальна здатності), та властивостей, що визначають розчинність (індекс розчинності, швидкість розчинення) [7]. Результатом таких досліджень, як правило, є масив числових даних, які необхідно зберігати, порівнювати з відомими аналогами, піддавати обробленню, використовуючи методи статистики, інформатики й теорії аналізу даних. Для забезпечення якості проведених досліджень особливо актуальним є розширення обсягів експериментальних даних, підвищення точності та достовірності одержаної інформації. Очевидно, що при вирішенні цього завдання не обійтись без використання комп'ютерно орієнтованих методів.

Для оброблення багатомірного масиву аналітичних даних, отриманих в результаті аналізу показників якості продукту, перспективним є застосування хемометричних методів [8—9].

У хемометриці для відокремлення корисної інформації використовують метод зменшення розмірності масивів числових даних. Це відрізняє хемометричні методи від традиційних підходів, коли з масиву даних виділяють лише особливо значимі [10]. Зменшення розмірності числових результатів випробувань дозволяє представити корисну інформацію в більш компактному вигляді, зручному для візуалізації та інтерпретації.

Найбільш популярним методом розпізнавання образів, класифікації та зменшення розмірності числових масивів даних є метод головних компонент (МГК) [11]. Даний метод відносять до так званої групи методів «навчання без вчителя», оскільки апріорно дані в групі не об'єднують, а групи виявляють після проведення МГК-моделювання. Математично даний метод перетворює початкові змінні в меншу кількість нових, які є лінійною комбінацією початкових змінних. Ці нові змінні називають головними компонентами (ГК), вони враховують максимальну відмінність між зразками в початковому масиві даних, крім того, між новими

змінними відсутня кореляція. Головні компоненти використовують для класифікації об'єктів. Перші дві або три головні компоненти найчастіше містять значну частину інформації, що зосереджується в початковому масиві даних. Побудувавши графіки рахунків, які містять координати зразків у просторі головних компонент, можна знайти зв'язки між зразками, оскільки встановлено, що подібні зразки на таких графіках знаходяться поруч. Таким чином, графічне представлення зразків у координатах головних компонент може бути використано для визначення кластерів і груп серед зразків. Також практичну цінність має інформація про навантаження головних компонент. Навантаження можна розглядати як вклад початкових змінних у головні компоненти. Величина навантаження характеризує важливість початкової змінної для класифікації зразків. Метод головних компонент широко застосовується під час оброблення великих масивів даних, які часто отримують у результаті хімічного аналізу, в тому числі й молочних продуктів [12].

Мета дослідження: оцінити можливості поєднання фізико-хімічних методів аналізу різних видів сухої молочної сироватки (СМС) з хемометричними методами.

Матеріали і методи дослідження. Для дослідження було відібрано 15 зразків СМС, вироблених на вітчизняних підприємствах молочної промисловості (АТ «Пирятинський сирзавод», ПАТ «Золотоніський маслоробний комбінат», ВАТ «Тулчинський маслосирзавод», ПАТ «Дубно-молоко» та ін.) з використанням електродіалізу, нанофільтрації, електроіскрового оброблення молочної сироватки та за традиційною технологією із недемінералізованої сироватки.

У процесі дослідження використано стандартні та спеціальні методи оцінювання фізико-хімічних, фізико-механічних і функціонально-технологічних властивостей сухих молочних продуктів.

Вміст магнію та мангану у зразках сироватки визначали на атомно-абсорбційному спектрометрі *AASIN (Carl-Zeiss Jena, Німеччина)*, обладнаному пальником для полум'я ацетилен-повітря та лампами з порожнистим катодом на Магній і Манган. Реєстрацію атомного поглинання здійснювали за довжини хвилі резонансної лінії 285,2 нм (Mg) та 279,5 нм (Mn) у полум'ї ацетилен-повітря.

Показник активності води (Aw) вимірювали на приладі *HygroLab-2 (Rotronic, Швейцарія)* за температури $(20 \pm 2) ^\circ\text{C}$. Ступінь злежування визначали за методом *J. Pisecky* [13] з використанням металевих сит з вічками 500 мкм.

Для прогнозування стійкості сухих продуктів під час перероблення та зберігання визначали температуру силування (T_g), різницю між T_g і температурою зберігання продукту (T) (як величину, що обумовлює швидкість змін протягом зберігання) та індекс чутливості до налипання та/або злежування (SCSI) [14].

Температуру склування визначали в Інституті технічної теплофізики НАН України за допомогою диференціального скануючого мікροкалориметра ДСК-2М (Росія), оснащеного комп'ютерною програмою збору й оброблення інформації *ThermStar*. Зразки спочатку охолоджували до $-50 ^\circ\text{C}$ зі швидкістю 16 К/хв. За ДСК-кривими, отриманими під час нагрівання зразків зі швидкістю 16 К/хв від -50 до $+35 ^\circ\text{C}$, визначали температуру початку (T_g^s) і завершення (T_g^f) склопереходу, а потім температуру склування T_g , як середнє значення температурного інтервалу склопереходу.

Неферментативне потемніння СМС встановлювали за показником білизни, який вимірювали в умовних одиницях на приладі Блік-РЗ (Росія).

Для опису та візуалізації одержаного масиву даних використовували метод головних компонент. Моделювання проводили у програмному середовищі продукту OriginPro 9.1. Перед проведенням моделювання масив даних був підданий автомасштабному перетворенню для усунення масштабного фактора.

Результати досліджень. У ході досліджень був отриманий масив даних про фізико-хімічні, фізико-механічні і функціонально-технологічні властивості сухих молочних продуктів, виготовлених з використанням різних методів оброблення сировини (табл. 1).

Таблиця 1. Фізико-хімічні, фізико-механічні і функціонально-технологічні показники дослідних зразків сухої молочної сироватки

Початок табл. 1

Код зразка	Спосіб оброблення сировини	Ступінь демінералізації, %	Масова частка вологи, %	Масова частка лактози, %	Кислотність відношеного продукту (6,0 % сухих), °Т	Показник активності води, Aw, ум.од	Вміст Mg г/кг	Вміст Мп, мг/кг	Індекс розчинності, см ³ сирого осаду	Відносна швидкість розчинення, %
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
СМС_1	НФ	40	2,0	70	12	0,245	1,033	0,260	0,3	33
СМС_2	НФ	40	3,0	74	11	0,196	1,233	0,207	0,2	37
СМС_3	НФ		3,0	70	10	0,250	0,933	0,267	0,3	33
СМС_4	НФ, додавання АЗА (0,8 %)	40	3,1	68	12	0,186	0,93	0,207	0,2	35
СМС_5	НФ, додавання АЗА (1,0 %)	40	3,1	69	11	0,202	0,93	0,207	0,25	29
СМС_6	НФ і ЕЮ	40	2,0	74	10	0,127	2,5	1,29	0,1	44
СМС_7	ЕД	40	3,5	73	11	0,270	1,5	0,267	0,35	37
СМС_8	НФ	25	4,0	74	13	0,259	1,1	0,047	0,3	29
СМС_9	НФ	25	3,0	68	14	0,306	0,966	0,103	0,25	37
СМС_10	НФ	40	2,0	68	12	0,259	1,433	0,323	0,3	37
СМС_11	НФ	40	3,0	70	12	0,268	1,2	0,3	0,3	35
СМС_12	БД	0	5,0	62	18	0,383	0,6	0,1	0,6	13
СМС_13	БД	0	5,0	60	20	0,312	0,93	0,14	0,8	18
СМС_14	ЕД	80	3,0	76	10	0,245	1,5	0,06	0,2	39
СМС_15	НФ	34	2,2	83	10	0,270	0,94	0,09	0,2	30

Умовні позначення до табл. 1: НФ — нанофільтрація; ЕД — електродіаліз; ЕЮ — електроіскрове оброблення; АЗА — антизлежувальний агент (Е 551), БД — без демінералізації.

Код зразка	Білизна відн.од.	Об'ємна насипна густина, г/см ³	Насипна густина з ущільненням, г/см ³	Піноутворювальна здатність, %	Ступінь злежування, %	Температура склування, Tg, °C	T-Tg, °C	SCSI (індекс чутливості до налипання і злежування)
1	12	13	14	15	16	17	18	19
СМС_1	90,6	0,450	0,568	41,5	16,7	-3	23	7
СМС_2	90,6	0,424	0,533	46,2	8,31	-3	23	7
СМС_3	88,2	0,406	0,525	41,3	13,8	-3	23	7
СМС_4	92,9	0,447	0,556	47,7	10,4	+6,8	13,2	5
СМС_5	94	0,407	0,520	49	9,44	+6,8	13,2	5
СМС_6	98,7	0,385	0,533	90,4	1,62	+18,5	1,5	1
СМС_7	87,8	0,616	0,739	55,1	10,3	+6,5	13,5	5
СМС_8	83,5	0,544	0,715	40,1	12,8	0	20	6
СМС_9	83,5	0,502	0,627	43,5	10,6	0	20	6
СМС_10	87,1	0,544	0,705	86,9	11,5	-3	23	7
СМС_11	85,3	0,535	0,715	76,2	12,7	-3	23	7
СМС_12	72,8	0,570	0,739	21,7	19,8	8	12	6
СМС_13	70,0	0,548	0,716	15,7	24,6	9,4	10,6	5
СМС_14	-	0,616	0,739	49,1	10	6,5	13,5	4
СМС_15	-	0,416	0,525	38,2	14	-2	22	7

Умовні позначення до табл. 1: НФ — нанофільтрація; ЕД — електродіаліз; ЕЮ — електроіскрове оброблення; АЗА — антизлежувальний агент (Е 551), БД — без демінералізації.

У ході попереднього аналізу отриманих результатів встановлено позитивний вплив електроіскрового оброблення сировини на якісні показники та стійкість готового продукту до зберігання. Даний зразок вигідно відрізнявся від решти підвищеним вмістом магнію і мангану, зменшенням ступеня злежування, високими показниками білизни, кращою піноутворювальною здатністю. Слід відмітити, що для цього зразка була характерна незначна різниця між температурою склування та зберігання (1,5 °C). Це вказує на те, що за нормованих в Україні режимів зберігання (від 0 до 20 °C) суха сироватка знаходитиметься переважно в склоподібному стані, а отже, буде стійкою до зберігання.

На наступному етапі отриманий масив даних обробляли за методом головних компонент.

Аналіз результатів обробки даних дозволив встановити, що перші дві головні компоненти загалом описують близько 72 % відмінностей між зразками (ГК1 — 50,2 %, ГК2 — 22,2 %).

Згідно з графіком рахунків першої та другої компонент (рис. 1) відмічено, що зразки СМС розділено на 3 окремі групи. До першої були віднесені зразки, отримані з використанням мембранних методів і електродіалізу (СМС 1—5, 7—11,

14—15), до другої — недемінералізована сироватка (СМС 12, 13), до третьої — СМС, отримана із знесоленої нанофільтрацією сировини з подальшим її електроіскровим обробленням (СМС 6).

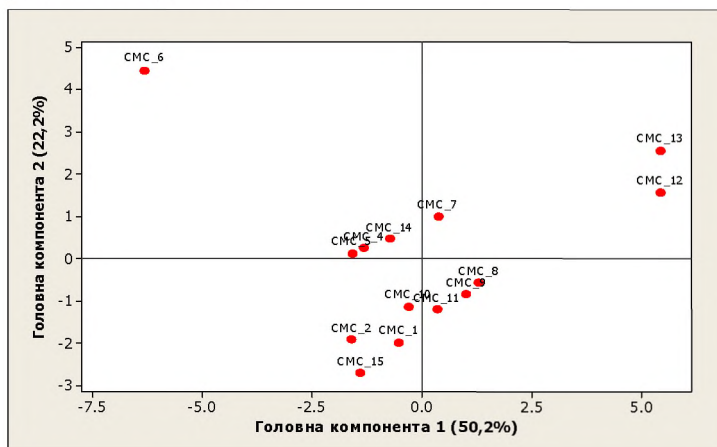


Рис. 1. Графіки рахунків для зразків сухої молочної сироватки, отриманої з використанням різних видів оброблення сировини

Навантаження перших двох компонент наведено у табл. 2, з якої видно, що на ГК1 найбільше впливає показник активності води, масова частка вологи, кислотність, індекс розчинності, ступінь злежування та білизна. На другу головну компоненту — температура склування, різниця між температурою склування та зберігання, SCSI, вміст мангану. Зіставлення графіків рахунків і значень навантажень вказує на те, що у виділенні в окрему групу нового виду СМС, отриманого внаслідок електроіскрового оброблення, найбільший вплив мала температура склування, яка до того ж позитивно характеризувала його за стійкістю до зберігання.

Таблиця 2. Навантаження перших двох головних компонент (ГК)

Показник	ГК1 (50,3%)	ГК2 (22,2%)
Ступінь демінералізації, %	-0,227	-0,114
Масова частка вологи, %	0,284	0,187
Масова частка лактози, %	-0,223	-0,199
Кислотність відновленого продукту, °Т	0,299	0,164
Показник активності води, A_w , ум. од.	0,309	-0,070
Індекс розчинності, cm^3 сирого осаду	0,306	0,150
Об'ємна насипна густина, g/cm^3	0,215	0,057
Насипна густина з ущільненням, g/cm^3	0,226	0,097
Піноутворювальна здатність, %	-0,243	0,043
Ступінь злежування, %	0,304	-0,047
Температура склування, T_g , °С	-0,049	0,489
$T-T_g$	0,049	-0,489
SCSI (індекс чутливості до злипання та злежування)	0,145	-0,446
Білизна, відн.од.	-0,329	-0,059
Вміст Mg, г/кг	-0,244	0,247
Вміст Mn, мг/кг	-0,226	0,305

Висновки. Оцінювання показників якості дослідних зразків сухої молочної сироватки, виробленої з використанням різних методів оброблення сировини, засвідчив перспективність застосування електроіскрового оброблення сировини перед сушінням.

Доведено доцільність застосування хемометричних методів для поділу зразків сухих концентратів із молочної сироватки і здійснення правильного вибору продукту для подальшого використання за показниками якості та стійкості до зберігання.

Застосування методу головних компонент дозволило розділити зразки сухої молочної сироватки в окремі групи за методом оброблення сировини. У виділенні в окрему групу нового виду СМС, отриманого внаслідок електроіскрового оброблення, найбільший вплив мала температура склування, яка до того ж позитивно характеризувала його за стійкістю до зберігання.

ЛІТЕРАТУРА

1. DeWit, J.N. Lecturer's Hand book on whey and whey products. — Brussel: European whey products association, 2001. — 91 p.
2. Królczyk, J.B. Use of Whey and Whey Preparations in the Food Industry — a Review / J.B. Królczyk, T. Dawidziuk, E. Janiszewska-Turak, B. Sołowiej // Polish Journal Food Nutrition Science. — 2016. — Vol. 66. — No. 3. — P. 157—165.
3. Chegini, G. Whey Powder: Process Technology and Physical Properties: A Review / G.Chegini, Taheri M. // Middle-East Journal of Scientific Research. —2013. — № 13 (10). — P. 1377—1387.
4. Храмов, А.Г. Феномен молочной сыворотки. — СПб.: Профессия, 2011. — 804 с.
5. Курычук, І. Two-stage whey treatment by nanofiltration and reverse osmosis / І. Курычук, V. Myronchuk, Yu. Zmiievskii, S. Holiachuk // Ukrainian food journal. — 2015. — Vol. 4. — P. 638—647.
6. Ралко, О.С. Перспективи розвитку експорту продукції молокопереробних підприємств України // Наукові праці НУХТ. — 2016. — Том 22, № 3. — С. 82—90.
7. Липатов, Н.Н. Сухое молоко / Н.Н. Липатов, В.Д. Харитонов. — М.: Легкая и пищевая промышленность, 1981. — 264 с.
8. Massart, D.L. Chemometrics: a textbook / D.L. Massart. — New York: Elsevier, 1988. — 257 p.
9. Brereton, R.G. Chemometrics: data, analysis for the laboratory and chemical plant. — Chichester: Wiley, 2003. — 489 p.
10. Родионова, О.Е., Померанцев, А.Л. Хемометрика в аналитической химии. — 2006. — 61 с. [Електронний ресурс]. — Режим доступу: http://www.chemometrics.ru/materials/articles/chemometrics_review.pdf.
11. Эббенсен, К. Анализ многомерных данных. Избранные главы / Пер. с англ. Кучерявского С. В.; под ред. Родионовой О. Е. — Черноголовка: Изд-во ИПХФ РАН, 2005. — 160 с.
12. Краснянчин, Я.Н. Хемометрические методы в контроле подлинности продуктов питания и пищевого сырья / Я.Н. Краснянчин, А.В. Пантелеймонов, Ю.В. Холин // Методы и объекты химического анализа — 2010. — Т.5, № 3. —С. 118—147.
13. Pisecky, J. Handbook of milk powder manufacture. — Copenhagen: Niro A/S, 1997. — 261 p.
14. Schuck, P. Water activity and glass transition in dairy ingredients / P.Schuck, E. Blanchard, A. Dolivet, S. Méjean, E. Onillon, R. Jeantet // Lait. — 2005. — Vol. 85. — P. 295—304.

ОЦЕНКА КАЧЕСТВА И УСТОЙЧИВОСТИ К ХРАНЕНИЮ СУХОЙ МОЛОЧНОЙ СЫВОРОТКИ ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫМИ И ХЕМОМЕТРИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

О.В. Кочубей-Литвиненко, В.Н. Ищенко, Н.П. Суходольская, Н.В. Ярош
Национальный университет пищевых технологий

В статье приведены физико-химические, физико-механические и функционально-технологические свойства различных видов молочной сыворотки. Применение метода главных компонент позволило разделить образцы молочной сыворотки на группы по способу обработки сырья. Установлено, что наиболее влиятельными показателями для выделения сухих продуктов из сыворотки в группе является температура стеклования, разница между температурой стеклования и хранения, индекс чувствительности к налипанию и/или слеживанию, содержание марганца.

Ключевые слова: сухая молочная сыворотка, качество, хемометрика, метод главных компонент.