

## IDENTIFICATION OF DIFFERENT VARIETIES OF MILK USING INSTRUMENTAL AND CHEMOMETRIC METHODS

V. Ischenko, O. Kochubei-Lytvynenko, N. Sukhodolska

*National University of Food Technologies*

M. Ischenko

*Taras Shevchenko National University of Kyiv*

---

**Key words:**

*Milk*

*Instrumental analysis*

*Principal component analysis*

---

**Article history:**

Received 12.01.2016

Received in revised form  
12.02.2016

Accepted 22.02.2016

---

**Corresponding author:**

V. Ischenko

**E-mail:**

ischenko\_vn@ukr.net

---

**ABSTRACT**

The article presents the results of instrumental analysis of 23 samples of milk, including whole milk, whole milk diluted with water in the amount of 5-20 %, market milk with different fat content and milk reconstituted from whole milk powder. The following criteria of milk quality were determined for the given samples: the content of fat, protein, lactose, dry nonfat milk residue, water, solidness and congealing point, refractive index and pH value (active acidity). Principal component analysis was used for the evaluation of experimental data. It has been defined that this method allows to identify the samples of natural milk, reconstituted milk and milk diluted with water. The most important factors, which allow ranging milk, are: the content of dry nonfat milk residue, protein, lactose, as well as solidness and congealing point.

---

## ІДЕНТИФІКАЦІЯ РІЗНИХ ВИДІВ МОЛОКА З ВИКОРИСТАННЯМ ІНСТРУМЕНТАЛЬНИХ І ХЕМОМЕТРИЧНИХ МЕТОДІВ

В.М. Іщенко, О.В. Кочубей-Литвиненко, Н.П. Суходольська

*Національний університет харчових технологій*

М.В. Іщенко

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка*

*У статті проведено інструментальний аналіз 23 зразків різних видів молока: незбираного молока натурального й розведеного водою у кількості від 5 до 20 % мас., питних видів молока різної жирності та відновленого молока. Визначено такі показники складу молока, як вміст жиру, білка, лактози, сухого знежиреного молочного залишку, води, щільність, температуру замерзання, показник заломлення та водневий показник (активну кислотність). Для обробки одержаного масиву даних використано метод головних компонент. Застосування методу головних компонент дало змогу розділити зразки незбираного, відновленого та фальсифікованого водою молока. Найбільш важливими показниками, які впливають на віднесення молока до певної*

групи, є вміст сухого знежиреного молочного залишку, білка, лактози, а також густина й температура замерзання.

**Ключові слова:** молоко, інструментальний аналіз, метод головних компонент.

**Постановка проблеми.** Проблема якості та безпеки харчових продуктів стає наразі однією з основних проблем для всього людства. В умовах конкурентного середовища різні виробники намагаються отримати максимум грошей за свій товар у будь-який спосіб як шляхом поліпшення якості продукту, так і виготовленням та продажем недоброякісних і часто фальсифікованих товарів.

Молоко та молочні продукти відносяться до найбільш цінних харчових продуктів у всі періоди життя людини. Особливо важливе значення вони мають в харчуванні дітей і людей похилого віку, а також в харчуванні хворих. Ці продукти відрізняються від усіх інших харчових продуктів тим, що в їх складі представлені всі необхідні для організму харчові та біологічно активні речовини в збалансованому стані [1], тому особливе занепокоєння суспільства викликає інформація про можливу фальсифікацію молочної продукції. Сьогодні виділяють дві групи фальсифікату молочної продукції — фальсифікати складу (фальсифікація сировини) і фальсифікати якості [2]. Визначення автентичності та виявлення фальсифікації молока і молочних продуктів, тобто їх ідентифікація, є важливим питанням для виробників, товаровзнавців, науковців і споживачів, які мають бути впевнені, що продукти, які вони придбали, безпечні. У загальному випадку термін «ідентифікація» визначається як ототожнення, порівняння однієї характеристики з іншою. При ідентифікації харчових продуктів встановлюють відповідність продукту його заявленому найменуванню (виду, класу, сорту, географічному положенню тощо) [3].

В останні роки основними методами аналізу молочних продуктів стали хроматографічний аналіз, різні спектроскопічні методи, а також сенсорні системи, такі як «електронний ніс» і «електронний язик». Переважна більшість цих методів передбачає використання сучасного аналітичного обладнання, підготовлених спеціалістів і є досить дорогими. Крім того, особливістю цих методів є те, що досліднику досить часто доводиться мати справу з обробкою масиву багатовимірних експериментальних даних, одержаних у результаті аналізу. При обробці таких даних неминучим стає застосування саме хемометричних методів.

В огляді [4] наводиться характеристика аналітичних методів аналізу, які в поєднанні з хемометричними методами можуть надійно встановити автентичність і визначити фальсифікацію молочної продукції. Слід зазначити, що переважну більшість цих аналітичних методів складають спектроскопічні.

**Метою дослідження** є оцінка можливості поєднання фізико-хімічних методів аналізу молока з хемометричними методами з подальшим їх застосуванням для ідентифікації молочної продукції.

**Матеріали і методи.** Для дослідження відібрані більше 20 зразків молока, які умовно були розділені на три групи.

*1 група зразків* — питні види молока вітчизняного виробництва, придбані в супермаркетах м. Києва. Як правило, адреси потужностей знаходились у Київській області. Між собою вони відрізнялись за такими критеріями: склад — жирність (від 0 до 3,2 %) і вміст лактози (звичайне і з низьким вмістом лактози); спосіб пастеризації (пастеризоване, ультрапастеризоване, УВТ-оброблене); призначення — загального вживання й рекомендоване для дитячого харчування та молоко, заявлене як органічне. Слід зазначити, що відібрані на аналіз зразки питного молока з однаковою жирністю та способом теплового оброблення відрізнялись упаковкою (поліетиленові пакети чи пакети «Тетра-Пак», «Пюр-Пак») та вартістю. Наприклад, ціна органічного молока перевищувала ціну звичайного пастеризованого молока в 2,5 раза.

*2 група зразків* — натуральне молоко і молоко фальсифіковане водою. Незбиране молоко було придбано в індивідуальних сільгосптоваровиробників Київщини. На його основі готували модельні зразки фальсифікованого продукту із додаванням 5, 10, 15 і 20 % мас. води.

*3 група зразків* — відновлене молоко. Зразки готували із сухого незбираного молока жирністю 25 % розпилювального сушіння, розчиняючи його у відповідному об'ємі підготовленої питної води за температури  $(40 \pm 2)$  °С. 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 прошарків марлі, охолоджували до  $(6 \pm 2)$  °С і витримували 3—4 години для повнішого розчинення частинок сухого молока. Відновлене молоко пастеризували за температури  $(88 \pm 2)$  °С без витримки й охолоджували до  $(6 \pm 2)$  °С.

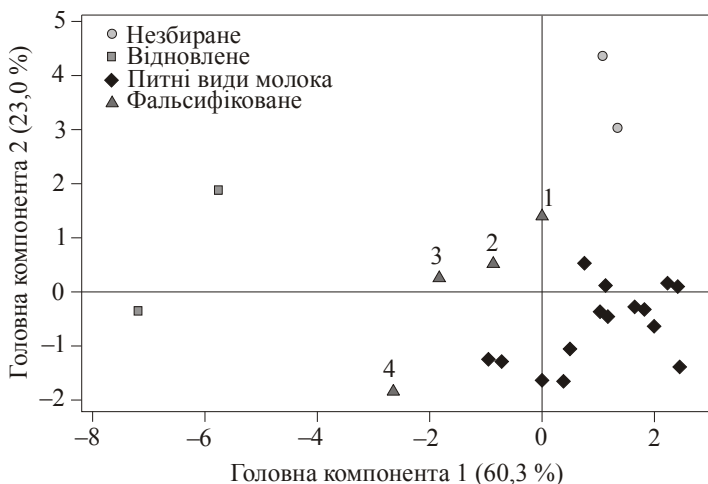
Такі основні показники якості складу молока, як вміст жиру, білка, лактози, сухого знежиреного молочного залишку (далі — СЗМЗ), води, густину й температуру замерзання визначали на ультразвуковому аналізаторі молока «Екомілк-Бонд» (Болгарія), вміст сухих речовин визначався на портативному рефрактометрі та паралельно на рефрактометрі РПЛ-3. Показник заломлення визначали за запропонованою методикою [5]. Для цього  $5 \text{ см}^3$  7,25 % розчину  $\text{CuSO}_4$  змішували з  $20 \text{ см}^3$  молока, витримували впродовж 5 хв та центрифугували впродовж 5 хв з частотою обертів 4000 об/хв. Показник заломлення одержаного розчину вимірювали на рефрактометрі РПЛ-3. Активну кислотність (водневий показник) визначали на йонімірі універсальному И-160 М.

Для опису та візуалізації одержаного масиву даних нами було використано метод головних компонент (МГК). МГК є одним із методів розпізнавання образів і широко використовується для аналізу, класифікації та зменшення розмірності числових масивів даних [6]. 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. Нові змінні називають головними компонентами (ГК). Ці нові змінні враховують максимальну відмінність між зразками в початковому масиві даних, крім того, між новими змінними відсутня кореляція. Головні компоненти використовують для класифікації об'єктів. Часто перші дві або три головні компоненти охоплюють

більшу частину інформації, що міститься в початковому масиві даних. Побудувавши графіки рахунків, які містять координати зразків у просторі головних компонент можна знайти зв'язки між зразками, оскільки 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 щодо навантажень 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 при обробці великих масивів даних, які часто отримують у результаті хімічного аналізу, в тому числі і молочних продуктів [7].

У процесі дослідження моделювання методом головних компонент (МГК) проводили у програмному середовищі продукту Minitab 16. Перед проведенням моделювання масив даних був підданий автомасштабному перетворенню для усунення масштабного фактора різних змінних.

**Результати і обговорення.** Аналіз результатів обробки даних дозволив встановити, що перші три головні компоненти загалом описують близько 92 % відмінностей між зразками (ГК1 — 60,3 %, ГК2 — 23,0 %, ГК3 — 8,2 %). На рис. 1 наведено графік рахунків першої та другої компонент. Видно, що зразки молока компонується у групи. Відмічено, що зразки відновленого молока й незбираного молока утворювали окремі групи. Цікаво, що повторне моделювання після виключення з масиву даних зразків незбираного та відновленого молока дозволило виділити зразки молока, фальсифікованого розбавленням, в окрему групу (рис. 2).



**Рис. 1.** Графік рахунків для зразків молока, цифри відповідають модельним зразкам фальсифікованого молока із додаванням води 5 % (1), 10 % (2), 15 % (3), 20 % (4)

Навантаження перших трьох компонент наведено у табл. 1, із даних якої видно, що на першу головну компоненту найбільше впливають такі показ-

ники, як СЗМЗ, білок, лактоза, густина, температура замерзання. На другу головну компоненту впливають рН, вміст сухих речовин і показник заломлення. Порівняння графіків рахунків і значень навантажень вказує на те, що для виділення зразків відновленого та фальсифікованого молока в окремі групи найбільш важливими показниками є температура замерзання та вміст води. Також для даних зразків характерний менший вміст СЗМЗ, білка, лактози та менші значення густини.

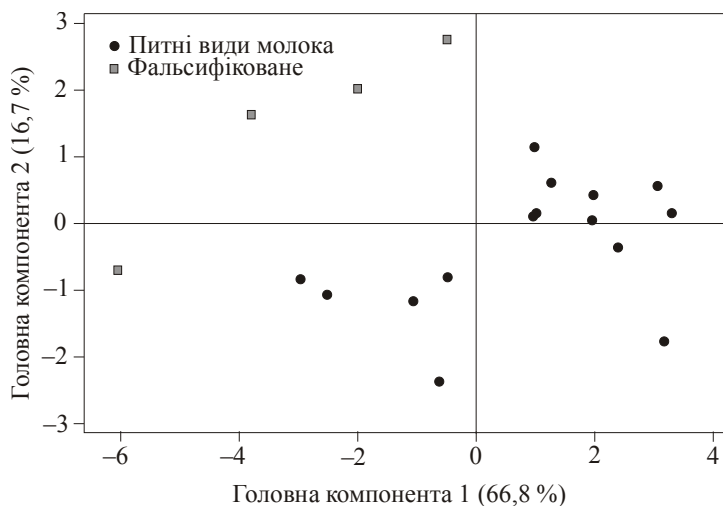


Рис. 2. Графік рахунків після виключення з масиву даних зразків незбираного і відновленого молока

Слід відмітити, що в основну групу потрапили зразки різних цінкових категорій, що вказує на те, що обрані параметри майже незалежать від вартості продукції. Проте дані показники можуть бути корисними для виявлення відновленого або молока, фальсифікованого водою.

Таблиця. Навантаження перших трьох головних компонент (ГК)

Змінна	ГК1	ГК2
рН	0,106	-0,484
Сухі речовини	0,082	0,542
Показник заломлення	0,051	0,559
СЗМЗ	0,407	-0,014
Білок	0,399	-0,059
Жир	0,105	0,378
Лактоза	0,405	0,021
Густина	0,391	-0,111
Температура замерзання	-0,406	0,016
Вода	-0,401	-0,022

### Висновки

Застосування методу головних компонент дозволяє розділити зразки незбираного, відновленого та фальсифікованого водою молока. Найбільш

важливими показниками, які впливають на віднесення молока до певної групи, є вміст сухого знежиреного молочного залишку, білка, лактози, а також густина й температура замерзання.

### Література

1. Горбатова К.К. Биохимия молока и молочных продуктов / К.К. Горбатова. — 3-е изд., перераб. и доп. — Санкт-Петербург: ГИОРД, 2003. — 320 с.
2. Мазаев А.Н. 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—92.
3. Мильман Б.Л. Введение в химическую идентификацию / Б.Л. Мильман. — Санкт-Петербург: ВВМ, 2008. — 180 с.
4. Kamal M., Karoui R. Analytical methods coupled with chemometric tools for determining the authenticity and detecting the adulteration of dairy products: A review // Trends in Food Science & Technology. — 2015. — Vol. 46. — P. 27—48.
5. Rerende P.S., do Carmo G.P., Esteves E.C. Optimization and validation of a method for the determination of the refractive index of milk serum based on the reaction between milk and copper(II) sulfate to detect milk dilutions // Talanta. — 2015. — Vol. 138. — P. 196—202.
6. Эсбенсен К. Анализ многомерных данных. Избранные главы / Пер. с англ. С.В. Кучерявского; Под ред. О.Е. Родионовой. — Черноголовка: Изд-во ИПХФ РАН, 2005. — 160 с.
7. Potorti A.G., Bella G.D., Turco V.L., Rando R., Dugo G. Non-toxic and potentially toxic elements in Italian donkey milk by ICP-MS and multivariate analysis // Journal of Food Composition and Analysis. — 2013. — Vol. 31. — P. 161—172.

## ИДЕНТИФИКАЦИЯ ВИДОВ МОЛОКА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫХ И ХЕМОМЕТРИЧЕСКИХ МЕТОДОВ

**В.Н. Ищенко, О.В. Кочубей-Литвиненко, Н.П. Суходольская**

*Национальный университет пищевых технологий*

**Н.В. Ищенко**

*Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко*

*В статье проведен инструментальный анализ 23 образцов различных видов молока: цельного молока натурального и разбавленного водой в количестве от 5 до 20 % масс., питьевого вида молока различной жирности и восстановленного молока. Определены такие показатели состава молока, как содержание жира, белка, лактозы, сухого обезжиренного молочного остатка, воды, плотность, температура замерзания, показатель преломления и водородный показатель (активная кислотность). Для обработки полученного массива данных был использован метод главных компонент, что позволило разделить образцы цельного, восстановленного и фальсифицированного водой молока. Наиболее важными показателями для идентификации видов молока являются: содержание сухого обезжиренного молочного остатка, белка, лактозы, а также плотность и температура замерзания.*

**Ключевые слова:** *молоко, инструментальный анализ, метод главных компонент.*