

УДК: 54:637.131.8

ВПЛИВ ХІМІЧНИХ ДОМІШОК НА ОПТИЧНІ ТА САНІТАРНО-ГІГІЄНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МОЛОКА

Синяєва Н.П., к.х.н., ст. викладач, Сорочинська Т.С., студент

*Запорізький національний університет
Україна, 69600, м. Запоріжжя, вул. Жуковського, 66*

o-25@meta.ua

Досліджено зміну абсорбції цільного та фальсифікованого молока хімічними домішками: водою, натрій гідрокарбонатом у видимій та ультрафіолетовій області спектру. Уточнена форма кривої поглинання цільного та фальсифікованого молока в ультрафіолетовій області спектра. Фальсифікація молока підтверджена виміром показника заломлення та мікроскопічним методом. За допомогою експрес-тесту β -lactams + Tetracyclines в окремих пробах цільного молока виявлено β -Lactam.

Ключові слова: цільне молоко, фальсифіковане молоко, мікроскопічний та рефрактометричний метод, спектрофотометрія, видима та ультрафіолетова область спектру, експрес-тест β -lactams + Tetracyclines, абсорбція.

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ДОБАВОК НА ОПТИЧЕСКИЕ И САНИТАРНО-ГИГИЕНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОЛОКА

Сорочинская Т. С., Синяева Н. П.

Запорожский национальный университет, Украина, 69600, г. Запорожье, ул. Жуковського, 66

Исследовано изменение абсорбции цельного и фальсифицированного молока химическими добавками: водой, натрий гидрокарбонатом в видимой и ультрафиолетовой области спектра. Уточнена форма кривой поглощения цельного и фальсифицированного молока в ультрафиолетовой области спектра. Фальсификация молока подтверждена измерением показателя преломления и микроскопическим методом. С помощью экспресс-теста β -lactams + Tetracyclines в отдельных пробах цельного молока обнаружено β -Lactam.

Ключевые слова: цельное молоко, фальсифицированное молоко, микроскопический и рефрактометрический метод, спектрофотометрия, видимая и ультрафиолетовая область спектра, экспресс-тест β -lactams + Tetracyclines, абсорбция.

INFLUENCE OF CHEMICAL ADDITIVES TO OPTICAL AND HYGIENIC PROPERTIES OF MILK

Sorochinskaya T.S., Sinyaeva N.P.

Zaporizhzhya national university, Ukraine, 69600, Zaporizhzhya, Zhukovskogo Street 66.

INTRODUCTION

Control of the quality of alimentary products is a component of the problem of healthy nutrition, which assures not only subsistence, but sometimes even survival of the consumer of alimentary products.

In recent times there has been a considerable quantity of adulterated product, particularly milk products. [1].

Detection of admixtures in milk is an obligatory element of veterinary-sanitary expert examination, as they are inadmissible there [2].

In connection with this, topicality of the subject consists in the fact that milk adulteration, notably addition of chemical impurities, is a factor, which is hazardous for human health, and causes low technological effectiveness of the adulterated milk (impossibility to manufacture quality product).

Objective of this paper is research and analyse of the influence of chemical impurities on optical and sanitary and hygienic properties of milk.

MATERIALS AND METHODS OF RESEARCH

Object of the research is unskimmed milk, standardized milk and milk adulterated with water, sodium carbonate, antibiotics.

Among instrumental procedures of composition control of milk it is distinguished chemical, physical and biological

methods. The most suitable methods for this paper are physical methods, notably: refractometric, microscopical, spectrophotometric methods of analysis of milk and quick test BT Sensor β -lactams + Tetracyclines combo test for the detection of antibiotics content [3].

RESULTS AND THEIR DISCUSSION

With the help of refractometric analysis it was detected that the index of angle of refraction of milk and of whey discharged from it (by calcium chloride) is reduced under the adulteration with water.

By means of spectrophotometric analysis it was ascertained, that absorption of unskimmed milk under different length of waves (340-600 nm) is always bigger than the absorption of milk adulterated with water. But under the adulteration of milk with sodium carbonate the absorption of adulterated milk rises significantly and almost doesn't change in wavelength range of 340-600 nm.

It was established that the absorption in ultraviolet spectral ranges under the length of waves of 200 nm may be measured only under 25% adulteration of milk with water. The absorption of unskimmed milk and under 15% adulteration of milk may be measured starting from 210 nm.

By means of microscopic analysis the size and the form of lipid globules of unskimmed milk, milk adulterated by water and standardized milk was determined. It was detected that lipid globules of unskimmed milk are rounded. The milk, adulterated by water: 15% of water – 85% of milk, 25% of water – 75% of milk contains the lipid globules of smaller size and deformed.

Lipid globules weren't detected at all in the standardized milk of different trading marks: "Dobrynia", "Prostokvashyno", "Milk River". It indicates that it has different biological nature.

By means of quick test BT Sensor β -lactams + Tetracyclines combo test 5 samples of milk were analyzed. Antibiotics β -Lactam + Tetracyclin weren't detected in unskimmed and standardized milk. In one of four samples of farm milk β -Lactam was found out – only the lines T and C became apparent.

CONCLUSIONS

1. It was determined, that the most widespread methods of milk adulteration, used on consumer markets, are adulteration by water, by sodium carbonate and by antibiotics.
2. Turbidimetric method may be used as a rapid method for the detection of milk adulteration by chemical impurities.
3. It was determined by experiment, that under the adulteration of milk by water the absorption of water is reduced, but under the adulteration of milk by sodium carbonate – it rises.
4. Dependence of absorption of unskimmed and adulterated milk in the ultraviolet region was specified.
5. By means of microscopic method of analysis it was determined, that lipid globules of unskimmed milk are rounded, and those of milk adulterated by water – are deformed. In standardized milk lipid globules weren't found out at all.
6. By experiment it was determined, that each fifth sample of the farm milk may contain antibiotics.

Key words: whole milk, the adulterated milk, microscopic and refractometric method, spectrophotometry, visible and ultraviolet region of the spectrum, Express-test Beta-lactams + Tetracyclines, absorption.

ВСТУП

Контроль якості харчових продуктів – одна зі складових проблеми здорового харчування, що забезпечує не тільки проживання, але часом і виживання споживача харчових продуктів.

Значне розширення асортименту продуктів харчування на споживчому ринку не обходиться без прагнення випустити під виглядом відомих товарних марок явні підробки або продукцію свідомо заниженої якості. У зв'язку з цим особливої актуальності набуває ідентифікація харчових продуктів, яка включає ряд процедур по встановленню їх відповідності зразкам (стандартам).

Фальсифікація харчових продуктів встановлюється за параметрами та показниками необхідним і достатнім для підтвердження відповідності стандарту.

Останнім часом на ринку України присутня значна кількість фальсифікованої продукції,

зокрема молочної [1].

З фізико-хімічних позицій молоко являє собою складну полідисперсну систему, в якій дисперсійним середовищем є вода, а дисперсною фазою – речовини, що знаходяться в молекулярному, колоїдному і емульсійному стані. Молочний цукор і мінеральні солі утворюють молекулярні та іонні розчини. Білки знаходяться в розчиненому (альбумін і глобулін) і колоїдному (казеїн) стані, молочний жир – у вигляді емульсії.

Молоко вважається фальсифікованим, якщо до нього додані невластиві для нього речовини, або віднятий жир. Їх можна відрізнити за характером фальсифікації – наскільки велика кількість доданої невластивої речовини.

Всі види можливих фальсифікацій можна розбити на три групи:

1) Фальсифікації, метою яких є збільшення обсягу молока:

– оводнення – воно є найпоширенішою фальсифікацією. При ній знижуються всі складові частини та контрольні показники молока (густина, жирність, сухий знежирений залишок, суха речовина).

– знежирення – здійснюється найчастіше за допомогою зняття вершків з вечірнього молока, або за допомогою додавання знежиреного молока до молока з нормальною кількістю жиру. При цьому змінюються показники: густина підвищується, при 20% знежирення вона підвищується на 1 ареометричний градус, жирність зменшується пропорційно ступеню знежирення, суха речовина теж зменшується, сухий знежирений залишок залишається без зміни або підвищується незначно.

– комбінована або подвійна – одночасне оводнення і знежирення. Контрольні показники молока змінюються так: густина молока залишається без зміни, або трохи збільшується чи зменшується залежно від співвідношення між ступенем оводнення-знежирення, жирність молока різко зменшується і знаходиться в прямій залежності від ступеня оводнення і знежирення, суха речовина теж значно зменшується, сухий знежирений залишок зменшується пропорційно ступеню оводнення, але не залежить від ступеня знежирення.

2) Фальсифікації, при яких до молока додаються речовини, невластиві його складу. Метою цього є бажання прикрити іншу фальсифікацію, або призупинити прокисання молока. Розрізняють:

– оводнення і додавання крохмалю і борошна. Їх мета – підвищити густину молока.

– оводнення і додавання солі та цукру. Смак молока не змінюється, але рефракційне число тільки при 0,1% солі і цукру підвищується на 2,5, це зі свого боку дозволяє 15% оводнення, яке не можна встановити за допомогою рефрактометра. Інші контрольні показники – густина, жирність, сухий знежирений залишок, суха речовина знижуються.

– оводнення і додавання карбаміду підвищує густину і рефракцію, знижує титровану кислотність.

– оводнення і додавання сухого знежиреного молока підвищує густину і прикриває оводнення. Інші контрольні показники змінюються наступним чином: суха речовина і сухий знежирений залишок зменшуються, жирність зменшується пропорційно доданій воді. Самим достовірним показником при цій фальсифікації є жирність фальсифікованого молока, зіставлена з жирністю проби стойла. Доводиться за допомогою спектрофотометричного методу в ліцензованій лабораторії.

– додавання сироватки в молоко. Контрольні показники змінюються наступним чином: густина молока не змінюється значно, суха речовина і сухий знежирений залишок зменшуються, жирність зменшується пропорційно доданій сироватці.

Також в молоко підмішують крейду, мило, натрій гідрокарбонат, вапно, антибіотики, борну та саліцилову кислоти.

3) Змішування різних видів молока, які пропонуються за більш якісне молоко.

Виявлення в молоці домішок є обов'язковим елементом ветеринарно-санітарної експертизи, так як їх присутність не допустима. Молоко, яке надходить на підприємства молочної промисловості, має задовольняти вимогам ДСТУ-3662-97 «Молоко коров'яче незбиране. Вимоги при закупівлі». Воно повинно бути цільним і свіжим і відповідати вимогам «Санітарних і ветеринарних правил для молочних ферм, колгоспів і радгоспів по догляду за доїльними установками, апаратами і молочним посудом для визначення санітарної якості молока». Але на різних етапах просування молока до споживача в нього випадково або навмисно можуть вноситися сторонні речовини з метою консервації, зниження кислотності, надання молока потрібних властивостей і збільшення його маси. Тому отримання молока високої якості необхідно розглядати як завдання, що має велике народногосподарське і соціальне значення, оскільки від якості сировини залежить випуск високоякісних біологічно повноцінних і епідеміологічно безпечних молочних продуктів [2].

У зв'язку з цим, актуальність теми полягає в тому, що фальсифікація молока, а саме додавання хімічних домішок, є потенційно небезпечним фактором для здоров'я людини, і обумовлює низьку технологічність фальсифікованого молока (неможливість виготовлення якісної продукції).

Метою даної роботи є: дослідження та аналізування впливу хімічних домішок на оптичні та санітарно-гігієнічні властивості молока.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Об'єктом дослідження було обрано молоко цільне, стандартизоване та фальсифіковане водою, натрій гідрокарбонатом та антибіотиками.

З інструментальних методів контролю складу молока виділяють хімічні, фізичні та біологічні.

Біологічні методи використовують для визначення харчової та біологічної цінності продукції. Їх поділяють на фізіологічні та мікробіологічні. Фізіологічні застосовують для встановлення ступеня засвоєння і перетравлення поживних речовин, нешкідливості, біологічної цінності. Мікробіологічні методи застосовують для визначення ступеня обміненія продукції різними мікроорганізмами.

Хімічні методи застосовують для визначення складу й кількості речовин, які входять в продукцію. Вони поділяються на кількісні та якісні – це методи аналітичної, органічної, фізичної та біологічної хімії.

Фізичні методи застосовують для визначення фізичних властивостей продукції – оптичної густини, коефіцієнта рефракції, в'язкості, липкості.

Найбільш пріоритетними методами для даної роботи є фізичні, а саме: рефрактометричний, мікроскопічний, спектофотометричний методи аналізу молока та експрес-тест BT Sensor β -lactams + Tetracyclines combo test для визначення вмісту антибіотиків [3].

Рефрактометричний аналіз, за допомогою якого можна орієнтовно здійснювати контроль натуральності молока, заснований на вимірюванні показника заломлення молока. Показник заломлення оцінюється по зміні кута повного внутрішнього відбиття світла в оптичній призмі, що знаходиться в контакт з рідиною. На показник заломлення знежиреного молока впливає вода і складові частини знежиреного залишку молока (лактози, казеїну, сироваточних білків, солей). Тому за величиною показника заломлення молока і молочної

сироватки за допомогою спеціальних рефрактометрів можна контролювати вміст у молоці СЗМЗ, білків, лактози [4].

Мікроскопічний аналіз дозволяє встановити форму та розмір жирових кульок, які свідчать про якість молока. Жирові кульки діаметром менше 1 мкм переважають в молоці, отриманому від хворих корів, а діаметром 10-20 мкм – в молоці, неблагополучному в гігієнічному відношенні. У нормальному молоці жирові кульки круглої форми. Деформація їх вказує на пороки молока. Спостереження за формою та розміром жирових кульок проводилось на мікроскопі LEICA DM LB2 [5].

Спектрофотометричний аналіз дозволяє побачити можливість поглинати монохроматичне випромінювання цільним молоком, фальсифікованим водою та натрій гідрокарбонатом в діапазонах хвиль 340-650 нм. За ступенем ослаблення оптичного випромінювання відомого спектрального складу та енергетики судять про вміст поглинаючої речовини в пробі. Для кількісної оцінки використовується закон Бугера-Ламберта, що встановлює залежність між поглинаючою здатністю і товщиною контрольованого розчину, виду:

$$I=I_0 \cdot 10^{-kcl} \quad (1)$$

де: I – світловий потік, що пройшов через контрольоване середовище;

I_0 – первинний світловий потік, падаючий на поверхню контрольованого розчину;

k – молярний коефіцієнт поглинання;

c – концентрація розчиненого речовини;

l – товщина шару розчину [29].

При роботі з сильно поглинаючими середовищами, до яких належить і молоко, закон не виконується строго. Це пов'язано із зростаючим впливом багаторазового розсіювання випромінювання частинками. Аналіз розсіювання випромінювання в молоці ускладнюється ще й тим, що частки в ньому мають різні розміри. У багатокомпонентних середовищах на поглинання випромінювання речовиною може впливати наявність компонентів, які мають поглинання на близьких довжинах хвиль. Тому потрібно використовувати монохроматичне випромінювання високої чистоти або усувати сторонні компоненти.

Вимірювання спектру мутності в видимій області спектру проведено на спектрофотометрі Helios Omega [6].

Одним із швидких і надійних методів виявлення фальсифікації рослинними жирами являється спектрофотометричне дослідження розчину жирової фракції в УФ-області спектру. Основа методу – специфічне поглинання фосфоліпідних оболонок жирових кульок молока і його відсутність у випадку рослинного жиру. Вимірювання мутності проведено на спектрофотометрі СФ-103 при довжині хвилі 200-400 нм [7].

β -lactams + Tetracyclines combo test – комбінований тест, в основі якого закладений імуоферментний метод визначення бета-лактамної та тетрациклінової групи антибіотиків в сирому, змішаному коров'ячому молоці [8].

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

За допомогою рефрактометричного аналізу виявлено, що показник заломлення молока та виділеної з нього (кальцій хлоридом) сироватки при фальсифікації водою знижується (табл. 1).

Таблиця 1 – Показники заломлення молока

Показники	Цільне молоко	Цільне + 15% води	Цільне + 25% води	Фермерське молоко, проба 1	Фермерське молоко, проба 2	Фермерське молоко, проба 3	Фермерське молоко, проба 4
n_m	1,3480	1,3460	1,3451	1,3478	1,3488	1,3480	1,3478
n_c	1,3431	1,3425	1,3420	1,3424	1,3423	1,3415	1,3421

За допомогою спектрофотометричного аналізу встановлено, що абсорбція цільного молока при різних довжинах хвиль (340-600 нм) завжди більша, ніж фальсифікованого водою (рис. 1-2).

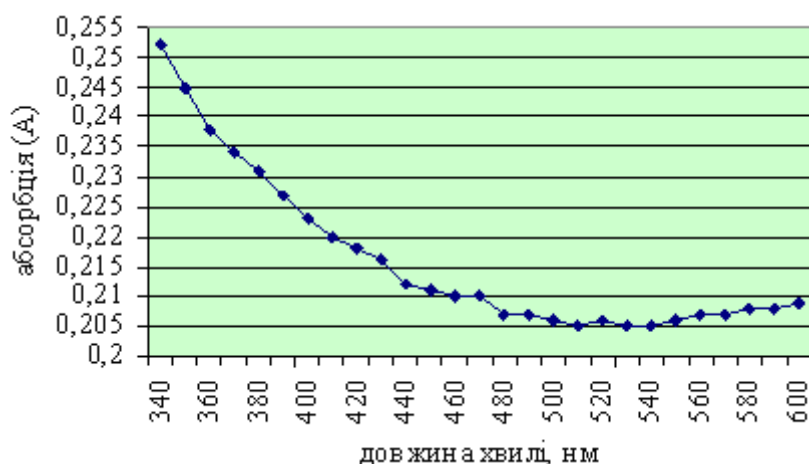


Рис. 1 – Графік залежності абсорбції (A) цільного молока від довжини хвилі (λ , нм)



Рис.2 – Графік залежності абсорбції (A) молока фальсифікованого водою (вода 25% – молоко 75%) від довжини хвилі (λ , нм)

А при фальсифікації молока натрій гідрокарбонатом, абсорбція фальсифікованого молока значно підвищується і практично не змінюється в діапазоні довжин хвиль 340-600 нм (рис. 3).

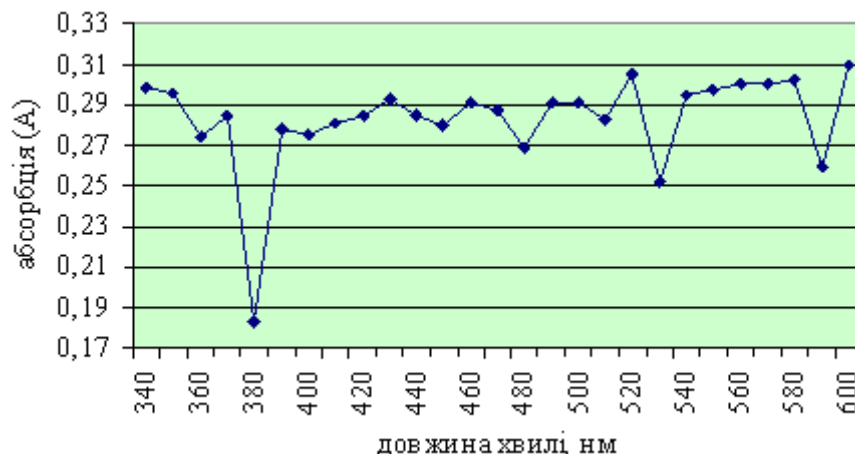


Рис. 3 – Графік залежності абсорбції (A) молока фальсифікованого натрій гідрокарбонатом (0,3 %) від довжини хвилі (λ, нм)

За допомогою спектрофотометричного аналізу в УФ-діапазоні спектру теоретично було представлено, що натуральне молоко повинно мати певний вид спектральної кривої (рис. 4), яка була уточнена нами експериментально (рис. 5).

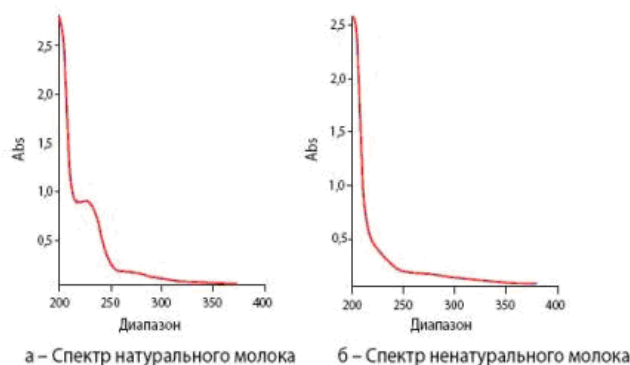


Рис. 4 – Використання методу спектрального аналізу при визначенні натуральності молока

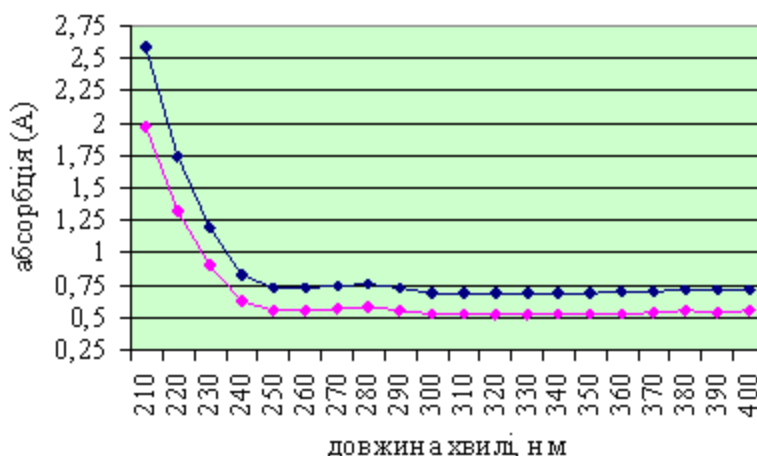


Рис. 5 – Графік залежності абсорбції (A) молока в УФ-діапазоні

—●— цільне молоко; —●— цільне молоко + 15% води

Встановлено, що в УФ-області спектру абсорбцію при довжині хвилі 200 нм можна тільки виміряти при 25%-вій фальсифікації молока водою. Абсорбцію цільного молока та при 15%-вій фальсифікації молока можна виміряти, починаючи з 210 нм.

За допомогою мікроскопічного аналізу встановлено розмір та форму жирових кульок цільного, фальсифікованого водою (рис. 6) та стандартизованого молока. Виявлено, що у цільному молоці жирові кульки круглої форми (рис. 6а). У молоці, фальсифікованому водою: вода 15% – молоко 85% (рис. 6б), вода 25% – молоко 75% (рис. 6в) жирові кульки менші за розміром та деформовані.

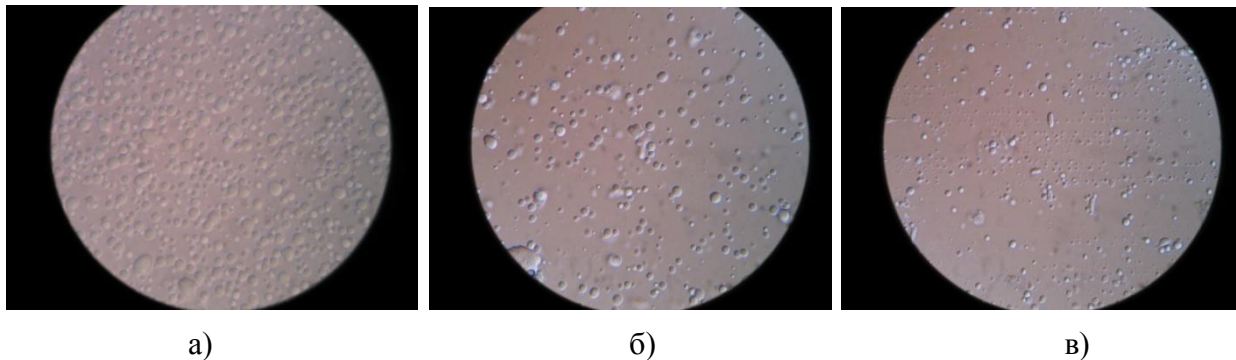


Рис. 6 – Жирові кульки цільного молока

У стандартизованому молоці різних торговельних марок: «Добриня» (рис. 7а), «Простоквашино» (рис. 7б), «Milk River» (рис. 7в) взагалі не виявлено жирових кульок, що вказує на іншу його біологічну природу.

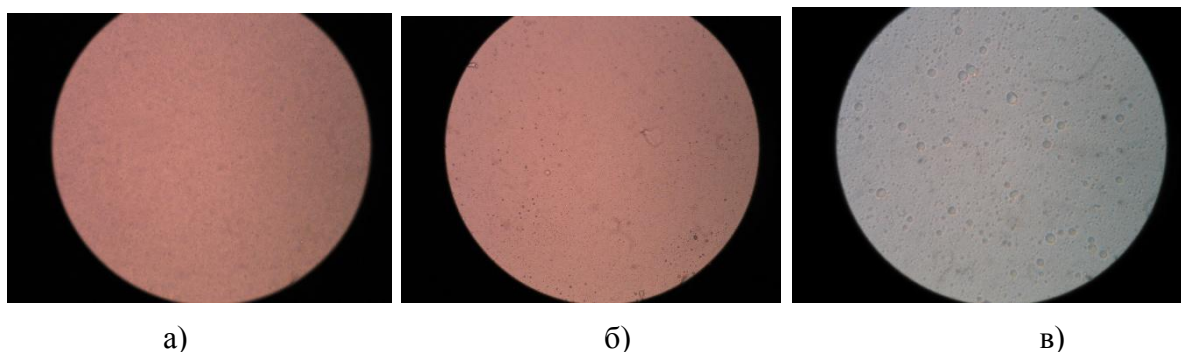


Рис. 7 – Жирові кульки стандартизованого молока

Експрес-тестом BT Sensor β -lactams + Tetracyclines combo test досліджено 5 проб молока (рис.8). У цільному та стандартизованому молоці антибіотиків β -Lactam + Tetracyclin не виявлено (рис. 8а). З чотирьох проб фермерського молока в одній пробі виявлено β -Lactam – проявились тільки лінії T і C (рис. 8б).

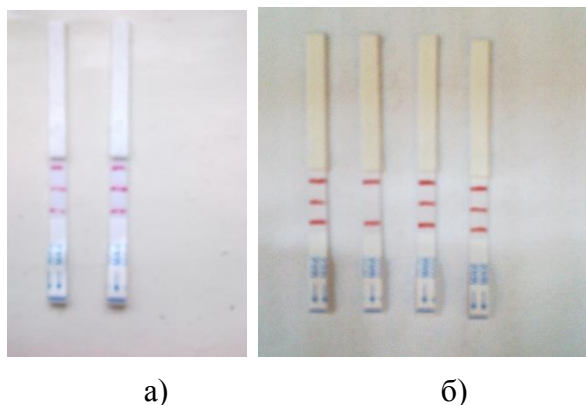


Рис. 8 – Тест-смужки на виявлення антибіотиків у молоці

Проблема фальсифікації харчових продуктів, зокрема молока, на даний момент часу є дуже актуальною, в зв'язку з цим розробка експрес-методів тестування фальсифікації молока є однією з головних задач, яка потребує негайного вирішення. Тому нашою подальшою роботою буде встановити, як змінюється вміст білка у цільному молоці та фальсифікованому водою, встановити розмір та форму жирових кульок при фальсифікації молока натрій гідрокарбонатом.

ВИСНОВКИ

1. Встановлено, що найпоширенішими методами фальсифікації молока, які використовують на споживних ринках, є фальсифікація водою, натрій гідрокарбонатом та антибіотиками.
2. Турбодиметричний метод може бути використаний як експрес-метод для виявлення фальсифікації молока хімічними домішками.
3. Експериментально встановлено, що при фальсифікації молока водою абсорбція молока знижується, а при фальсифікації молока натрій гідрокарбонатом – підвищується.
4. Уточнена залежність абсорбції цільного та фальсифікованого молока в ультрафіолетовій області.
5. За допомогою мікроскопічного методу аналізу виявлено, що цільне молоко має круглу форму жирових кульок, а молоко, фальсифіковане водою, – деформовану. У стандартизованому молоці взагалі не виявлено жирових кульок.
6. Експериментально встановлено, що в кожній п'ятій пробі фермерського молока можна виявити антибіотики.

ЛІТЕРАТУРА

1. Нечаев А.П. Пищевая химия: учебник для вузов / Нечаев А.П., Траубенгерг С.Е., Кочеткова А.А. – СПб.: ГИОРД, 2003. – 640 с.
2. Хоменко В.И. Гигиена получения и ветсанконтроль молока по государственному стандарту: Учебное пособие. / В.И. Хоменко. – К.: Центр учбової літератури, 1998. – 400 с.
3. Крусь Г.Н. Методы исследования молока и молочных продуктов. / Крусь Г.Н., Шалыгина А.И., Волокитина З.В. – М.: Колос, 2000. – 368 с.
4. Молоко. Методы определения белка: ГОСТ 25179-90. – [Действующий от 1991-01-01]. – М.: Стандартиформ, 1991. – 6 с.
5. *Сторож Л.А. Електронна мікроскопія нативних казеїнових міцел / Л.А. Сторож, А.В. Юкало // Біологія тварин. – 2011. – 13, № 1/2. – С. 436-440.*
6. Шмидт В. Оптическая спектроскопия для химиков и биологов / В. Шмидт. – М.: Техносфера, 2007. – 363 с.
7. Коваленко Д.Н. Фальсификация молока и молочных продуктов / Д.Н. Коваленко // Переработка молока. – 2012. – № 5. – С. 53-57.
8. Кравців Р.Й. Довідник лабораторних досліджень молока і молочних продуктів. Видання 2-ге, доповнене / Р.Й. Кравців, Ю.Р. Гачак. – Л.: Афіша, 2005. – 319 с.

REFERENCES

1. Nechaiev A.P. Food chemistry: textbook for institutes of higher education / Nechaiev A.P., Traubenherh S.E., Kochetkova A.A. – St. Petersburg .: ГИОРД, 2003. – 640 p.
2. Khomenko V.I. Hygiene of production and veterinary and sanitary control of milk according to

the State Standard: Educational supply. / V.I. Khomenko. – K.: Center of educational material, 1998. – 400 p.

3. Krus H.N. Methods of analysis of milk and milk products. / Krus H.N., Shalyhina A.I., Volokitina Z.V. – M.: Kolos, 2000. – 368 p.
4. Milk. Methods of detection of protein: State Standard 25179-90. – [Effective since 1991-01-01]. – M.: Standartinform, 1991. – 6 p.
5. *Storozh L.A. Electronic microscopy of native caseic micelles / L.A. Storozh, A.V. Yukalo // Animal biology. – 2011. – 13, № 1/2. – P. 436-440.*
6. Shmidt V. Optical spectroscopy for chemists and biologists / V. Shmidt. – M.: Tecknosfera, 2007. – 363 p.
7. Kovalenko D.N. Adulteration of milk and milk products / D.N. Kovalenko // Milk processing. – 2012. – № 5. – P. 53-57.
8. Kravtsiv R.I. Manual of laboratory analysis of milk and milk products. 2nd Edition, complemented / R.I. Kravtsiv, Yu.R. Hachak. – L.: Aficha, 2005. – 319 p.