

THE RATIO OF TOTAL AND IONIC PHOSPHOROUS IN SAMPLES OF WHOLE MILK AND DRINKING MILK

E. Guk, V. Ischenko, O. Kochubei-Lytvynenko

National University of Food Technologies

M. Ischenko

Taras Shevchenko National University of Kyiv

Key words:

Milk

Total

Ionic phosphorus

Spectrophotometry

Article history:

Received 08.10.2019

Received in revised form

23.10.2019

Accepted 12.11.2019

Corresponding author:

V. Ischenko

E-mail:

ischenko_vn@ukr.net

ABSTRACT

In this article, the problems of food quality control, in particular, milk are analyzed. Currently, the main methods used to identify dairy products are chromatographic analysis, spectroscopic methods, differential scanning calorimetry (DSC), biosensor and enzyme immunoassay (ELISA), capillary electrophoresis. Most of these methods involve the use of modern analytical equipment, trained specialists and are quite expensive. Therefore, nowadays the world analytical practice of food products quality assessment is focused on the search for cheaper and rapid methods of screening analysis. One of the most perspective methods to identify dairy products consists of defying a mineral composition of the product, in particular, the content of various forms of macro- and microelements, establishing distribution of their coexisting forms to distinguish samples on this basis.

The contents of total and ionic phosphorus in whole milk and drinking milk samples, differ in pasteurization ways and purpose use, were determined. The total phosphorus content was determined by spectrophotometric method after dry ashing of milk samples. Using the same method, phosphorus was determined in the filtrates obtained after precipitation of casein according to the method developed by the authors. UV / V spectrophotometer Shimadzu UV 2100 PC (Shimadzu, Japan) was used in researches. The concentration of total phosphorus in natural whole milk was found to be more than three times higher than concentration of ionic phosphorus. For samples of pasteurized, ultra-pasteurized milk and milk for baby food, this ratio is less and within the value of 1.64-1.69. For pasteurized organic milk the ratio is in the order of about 2.39. Thus, the method of establishing the distribution of coexisting forms of total and ionic phosphorus in milk can be used as an additional method for the qualitative identification of dairy products' consumption against the background of similar objects of the food industry.

СПІВВІДНОШЕННЯ ЗАГАЛЬНОГО ТА ЙОННОГО ФОСФОРУ У РІЗНИХ ВИДАХ НЕЗБИРАНОГО І ПИТНОГО КОРОВ'ЯЧОГО МОЛОКА

Є. І. Гук, В. М. Іщенко, О. В. Кочубей-Литвиненко

Національний університет харчових технологій

М. В. Іщенко

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

У статті проаналізовано проблему контролю якості харчових продуктів, зокрема молока. Наразі основними методами аналізу молочних продуктів з метою їх ідентифікації є хроматографічний аналіз, спектроскопічні методи, диференціальна скануюча калориметрія (DSC), біосенсорний та імуноферментний (ELISA) аналіз, капілярний електрофорез. Більшість цих методів передбачає використання сучасного аналітичного обладнання, підготовлених спеціалістів і є досить дорогими, тому світова аналітична практика оцінки якості харчової продукції зосереджена на пошуку більш дешевих та експресних методів для скринінгового аналізу. Перспективним методом для ідентифікації молочної продукції є визначення мінерального складу продукту, зокрема вмісту різних форм макро- і мікроелементів, встановлення розподілу їх співіснуючих форм і дискримінація зразків на цій основі.

Визначено вміст загального та йонного Фосфору у зразках весняного незбираного молока та питних видах молока, які відрізнялись способом пастеризації й призначенням. Вміст загального Фосфору визначали після проведення сухого озолення зразків молока спектрофотометричним методом. Цим же методом визначали Фосфор у фільтратах, одержаних після осадження за розробленою методикою казеїну. Використовували УФ/Вид спектрофотометр Shimadzu UV2100 PC (Shimadzu, Японія). Встановлено, що у натуральному незбираному молоці концентрація загального Фосфору втричі перевищує концентрацію йонного Фосфору. У пастеризованому, ультрапастеризованому молоці та молоці для дитячого харчування це відношення менше і знаходиться в межах 1,64—1,69. Для пастеризованого органічного молока відношення становило 2,39. Встановлення розподілу співіснуючих форм загального та йонного Фосфору у молоці може бути використано як доповнення до інших аналітичних методів ідентифікації молочних продуктів.

Ключові слова: молоко, загальний, йонний Фосфор, спектрофотометрія.

Постановка проблеми. Контроль якості харчових продуктів — одна зі складових проблеми здорового харчування, що забезпечує не тільки проживання, але й виживання споживача харчових продуктів. Значне розширення асортименту харчових продуктів на споживчому ринку не обходиться без прагнення випускати під виглядом відомих торговельних марок явні підробки або продукцію свідомо заниженої якості. У зв'язку з цим особливої актуальності набуває ідентифікація харчових продуктів, яка включає ряд процедур зі встановлення їх відповідності стандартам.

Останнім часом на ринку України наявна значна кількість фальсифікованої продукції, зокрема молочної. Найчастіше фальсифікація молока здійснюється додаванням консервантів, розведення молока водою з подальшим додаванням речовин з високим вмістом Нітрогену для компенсації рівня вмісту білка, заміна молочного жиру жиром рослинного походження, підміна одного виду молока іншим, додаванням у деякі молочні продукти молочної сироватки тощо [1].

В останні роки основними методами аналізу молочних продуктів стали хроматографічний аналіз, різні спектроскопічні методи, диференціальна скануюча калориметрія (DSC), біосенсорний та імуноферментний (ELISA) аналіз, капілярний електрофорез [2]. Переважна більшість цих методів передбачає використання сучасного аналітичного обладнання, підготовлених спеціалістів і є досить дорогою. Тому наразі світова аналітична практика оцінки якості харчової продукції зосереджена на пошуку більш дешевих та експресних методів для скринінгового аналізу [3]. В цьому сенсі перспективним методом з метою ідентифікації молочної продукції може бути визначення мінерального складу продукту, зокрема вмісту різних форм макро- і мікроелементів, встановлення розподілу їх співіснуючих форм і дискримінація зразків на цій основі.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Мінеральні речовини складають незначну частину молока (8—9 г/л) і, в основному, представлені такими елементами, як Кальцій, Калій, Магній, Натрій і хлоридом, сульфатом, фосфатом та цитратом. Деякі з цих компонентів, такі як Cl^- , Na^+ , K^+ , існують у йонній формі, а інші — в рівновазі між розчинною та колоїдною формами [4]. Середній вміст (мг/100 г продукту) найбільш важливих макроелементів у натуральному молоці (Ca — 120, P — 95, K — 140, N — 50, Mg — 12, Cl — 100) пов'язаний переважно з такими чинниками, як вплив навколишнього середовища, клімат і пори року; індивідуальні відмінності між тваринами; корми, що використовуються та стадії лактації [5]. Значний вплив на неорганічну складову молока має його термічна обробка: ці питання детально розглянуто в монографії [6], зокрема вплив рН, йонної сили на зміну концентрації Ca^{2+} під час термічного оброблення молока. Відмічається, що в процесі нагрівання кальцій гідрогенфосфат, який знаходиться у вигляді істинного розчину, переходить у нерозчинний фосфат кальцію, який у вигляді колоїду осідає на казеїнових міцелах. Частина його випадає на поверхні нагрівальних приладів, утворюючи разом із денатурованими білками сироватки, так званий «молочний камінь». Показник рН теж зменшується при термічній обробці молока і це могло б призвести до часткового розчинення кальцій фосфату, але, як показують дослідження [7], утворення нерозчинного $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ за підвищення температури є домінуючим фактором. Тож кількість розчинного (йонного) Кальцію у молоці, яке зазнало термічного оброблення, зменшується в середньому від 11 до 50% [8, с. 127]. Відповідно, у пастеризованому чи ультрапастеризованому молоці повинно відбуватись і зменшення йонного Фосфору, який знаходиться у вигляді йонів HPO_4^{2-} (їх вміст переважає) та йонів H_2PO_4^- . Проте Фосфор у молоці (його називають органічним) входить також до складу казеїнових міцел і за термічного оброблення, як відмічають

у [8], може відщеплюватись, переходячи в йонний стан. Тобто істотного зменшення йонного Фосфору у молоці за термічного оброблення може і не відбуватись. На жаль, дослідження, присвячені використанню балансу йонного та загального Фосфору як маркерів на детектування різних сортів молока, не проводились.

Мета дослідження: оцінка можливості використання балансу йонного та загального Фосфору у молоці для характеристики продукту.

Викладення основних результатів дослідження. В дослідженнях були проаналізовані зразки весняного незбираного молока та питні види молока. Незбиране молоко було придбано в індивідуальних фермерів Київщини. Питні види молока вітчизняного виробництва придбані в супермаркетах м. Києва у березні 2019 року. Між собою вони відрізнялись за такими показниками: спосіб пастеризації (пастеризоване, ультрапастеризоване); призначення — загального живання, рекомендоване для дитячого харчування та молоко, заявлене як органічне. Визначення фосфору проводили спектрофотометричним методом за стандартною методикою [9]. Спектрофотометричне визначення Фосфору ґрунтується на вимірюванні оптичної густини розчину фосфомолібденової гетерополікислоти при довжині хвилі 820—830 нм після додавання такого відновника, як аскорбінова кислота. Загальний вміст Фосфору визначали після проведення сухого озолення молока за методикою, описаною у [9]. Визначення йонного Фосфору проводили після осадження казеїну за такою схемою: до 5 см³ проби молока додавали 10 см³ ацетатного буферного розчину з концентрацією 0,10 моль/л (рН = 4,60±0,05). Одержаний зразок витримували 30 хв і фільтрували крізь беззольний фільтр «синя стрічка» у мірну колбу на 50 см³ та доводили дистильованою водою до мітки. Кількісне визначення йонного Фосфору в одержаному фільтраті проводилось за вищевказаною методикою без проведення озолення.

У процесі дослідження використовували УФ/Вид спектрофотометр Shimadzu UV2100 PC (Shimadzu, Японія). Спектри поглинання відновленої фосфомолібденової гетерополікислоти залежно від концентрації фосфат-іонів представлені на рисунку. Параметри калібрувального графіка та характеристики визначення наведено у табл. 1.

Таблиця 1. Параметри калібрування

Математична модель	$A^{828} = a + b \cdot C(\text{мкг/мл})$
$a \pm \Delta a$	0,0017±0,0044
$b \pm \Delta b$	0,0170±0,0002
R	0,9999
Межа виявлення, мкг/мл (3s)	0,8
Межа кількісного визначення, мкг/мл (10s)	2,6

За вимірним значенням оптичної густини досліджуваних розчинів за калібрувальним графіком знаходили вміст Фосфору. Одержані дані та розраховані відношення концентрацій загального вмісту Фосфору до його йонного вмісту у різних зразках молока наведені в табл. 2.

Таблиця 2. Результати визначення загального, йонного Фосфору та їх відношення в різних зразках молока

Тип молока	Фосфор загальний (мг/100 мл)	Фосфор йонний (мг/100 мл)	$[P]_{\text{заг.}} / [P]_{\text{йон.}}$
Натуральне незбиране	76,9	24,1	3,19
Органічне пастеризоване	93,4	39,1	2,39
Ультрапастеризоване для дитячого харчування	79,9	48,8	1,64
Пастеризоване для загального вживання	75,5	46,1	1,64
Ультрапастеризоване для загального вживання	86,0	51,1	1,69

Як видно з наведених даних, найбільшим значенням відношення концентрацій характеризується натуральне незбиране молоко, менші значення відношення у молоці, яке пройшло термічне оброблення. Цікавим результатом є те, що, незважаючи на спосіб пастеризації (пастеризоване та ультрапастеризоване), у молоці для дитячого харчування це відношення є майже однаковим — в межах 1,64—1,69. Майже посередині між вищезазначеними відношеннями лежить значення для пастеризованого органічного молока (2,39).

Висновки

Як показали дослідження, використана спектрофотометрична методика визначення загального та йонного Фосфору у молоці придатна для поставлених цілей. Виміряні значення відношення концентрацій загального та йонного Фосфору в різних типах молока відрізняються між собою, що може бути використано як доповнення до інших аналітичних методів ідентифікації молочних продуктів. Проте для проведення надійної дискримінації зразків молока необхідно набрати значну базу даних за різними порами року та походженням продукту.

Література

1. Коваленко Д. Н. Фальсифікація молока и молочных продуктів. *Переработка молока*. 2011. № 3. С. 8—11.
2. Amrita Poonia, Alok Jha, Rjan Sharma, Harikesh Bahadur Singh, Ashwini Kumar Ra, Nitya Sharma. Detection of adulteration in milk: A review. *International Journal of Dairy Technology*. 2016. V. 69. P. 1—20.
3. Stadler R., Tran L.-A., Cavin C., Zbinden P., Konings E.J.M. Analytical Approaches to Verify Food Integrity: Needs and Challenges. *Journal of AOAC International*. 2016. Vol. 99. № 5. P. 1135—1144.
4. Gancheron F. The mineral of milk. *Reproduction Nutrition Development*. 2005. Vol. 45. № 4. P. 473—483.
5. Кочубей-Литвиненко О. В., Ющенко Н. М. Технологія отримання та первинного оброблення молока: підручник. Київ: НУХТ, 2013. 211 с.
6. Deeth Hilton C., Lewis Michae J. High temperature processing of milk and milk products. UK, Chichester: John Wiley & Sons. 2017. 574 p.
7. Pouliot Y., Boulet M., Paquin P. Observation on the heat induced salt balance changes in milk. I. Effect of heating time between 4 and 90 °C. *Journal of Dairy Research*. 1989. Vol. 56. P. 185—192.
8. Горбатова К. К., Гвнькова П. И. Химия и физика молока и молочных продуктів: учебник / за ред. К. К. Горбатовой. СПб.: ГИОРД, 2012. 336 с.
9. ДСТУ ISO 9874:2005 Молоко. Визначення вмісту загального фосфору методом спектрометричної молекулярної абсорбції (ISO 9874:1992, IDT).