

COLLECTION OF SCIENTIFIC PAPERS
SCIENTIA

26

FEBRUARY, 2021

ATHENS, HELLENIC REPUBLIC

**THE PROCESS AND DYNAMICS
OF THE SCIENTIFIC PATH**

I INTERNATIONAL SCIENTIFIC AND THEORETICAL CONFERENCE

VOLUME 1



EUROPEAN
SCIENTIFIC
PLATFORM



DOI 10.36074/scientia-26.02.2021 ISBN 978-1-63821-673-5 00001



26

February, 2021

Athens, Hellenic Republic

**THE PROCESS AND DYNAMICS
OF THE SCIENTIFIC PATH**

I International Scientific and Theoretical Conference

VOLUME 1

Athens, 2021

НАУКОВО-ДОСЛІДНА ГРУПА:

Іщенко В.М.

канд. хім. наук, доцент

Національний університет харчових технологій, Україна

Квітковська Н.П.

Національний університет харчових технологій, Україна

Кочубей-Литвиненко О.В.

канд. техн. наук, доцент

Національний університет харчових технологій, Україна

Іщенко М.В.

канд. хім. наук, доцент

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Україна

Сурина М.А.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Україна

ВИЗНАЧЕННЯ ФОРМ КАЛЬЦІУ У МОЛОЦІ ТА МОЛОЧНИХ ПРОДУКТАХ

Загальновідомо, що молоко – найдоступніше і найбільш ефективне джерело Кальцію для організму. Кальцій відноситься до так званих мінеральних речовин молока, які складають незначну його частину (8-9 г/л) і, крім Кальцію, представлені такими елементами як Калій, Магній, Натрій та аніонами: хлоридом, сульфатом, фосфатом та пітратом. Деякі із цих компонентів, такі як Cl^- , Na^+ , K^+ існують у молоці в йонній формі, а інші – в рівновазі між розчинною та колоїдною формами [1]. Мінеральний склад молока сильно різниться через декілька факторів, таких як період лактації, порода тварини, пори року, тип корму для тварин і забруднення ґрунту. Проте загальна концентрація Кальцію в коров'ячому молоці відносно постійна і становить близько 1 г/л. Основними формами Кальцію у молоці є фосфат, фосфоказеїнатний комплекс і пітрат [2]. Вважається, що близько однієї третини Кальцію знаходиться у молоці в йонному стані, більша його частина у вигляді складного комплексу кальцій казеїнату з колоїдним кальцій фосфатом, а невелика кількість зв'язана з α -лактоальбуміном [1].

Значний вплив на неорганічну складову молока має його термічна обробка: ці питання детально розглянуто в монографії [3], зокрема, вплив рН, йонної сили на зміну концентрації Ca^{2+} під час термічного оброблення молока. Відзначається, що в процесі нагрівання кальцій гідрогенфосфат, який знаходиться у вигляді істинного розчину, переходить у нерозчинний кальцій фосфат, який у вигляді колоїду осідає на казеїнових міцеллах. Частина його випадає на поверхні нагрівальних приладів, утворюючи разом із денатурованими білками сироватки, так званий, «молочний камінь», отже, кількість розчинного (йонного) Кальцію у молоці, яке зазнало термічного оброблення, зменшується в середньому від 11 до 50 % [2, с.127].

Таким чином визначення вмісту йонного і загального Кальцію у молоці є актуальним дослідженням для дискримінації різних зразків молока і, зокрема, для виявлення можливої підробки молока продуктом, виготовленим із сухого молока. Робити, присвячених використанню балансу йонного та загального Кальцію як маркерів на фальсифікацію пастеризованого молока його сухим аналогом нами не знайдено. Також потребує вивчення таких факторів як вплив аніонного складу, розбавлення та температури пастеризації на

визначення йонного Кальцію.

Для кількісного визначення Кальцію в молоці наразі використовують декілька методів, в основному це атомна абсорбційна спектроскопія полум'я (ПААС), індуктивно-зв'язана плазма - оптична емісійна спектроскопія (ІЗП-ОЕС) та індуктивно-зв'язана плазма з мас-спектрометричним детектуванням (ІЗП-МС) [4]. Йонний Кальцій може бути визначений з використанням йонселективного електроду. Сучасні роботи по визначенні Кальцію у молоці з використанням Кальцій-селективного електроду практично відсутні.

Для проведення досліджень були взяті зразки натурального, пастеризованого молока та пінного молока, виготовленого із сухих молочних продуктів (так зване відновлене молоко). Натуральне незбиране молоко було від надійних сільгоспвиробників молочної продукції Київщини. Пастеризоване молоко було відомих українських виробників та придбане у супермаркетах м. Києва. Зразки відновленого молока готували із сухого продукту українських виробників сухого молока розпилювального сушіння, розчиняючи порошок у відповідному об'ємі підготовленої пінної води за температури $(40\pm 2)^\circ\text{C}$, щоб одержати продукт жирністю 2,5 %.

Визначення вмісту загального Кальцію у зразках проводили методом атомно-абсорбційної спектроскопії на спектрометрі ААС 1N Carl Zeiss Jena (Німеччина) за стандартною методикою [5]. Пробопідготовку зразків молока для атомно-абсорбційної спектроскопії проводили методом сухого озонення.

Йонний Кальцій визначали на рН-метрі/іономіри рН-150МІ (Республіка Білорусь) за допомогою Кальцій-селективного електроду. Лабораторну пастеризацію молока проводили з використанням магнітної мішалки з нагрівом ARE VEP (Італія).

Визначення вмісту йонного Кальцію в молоці за допомогою йон-селективного електроду проводили за наступною методикою. У стакан вносили 5 мл молока та 1 мл буфера (1М розчин калій хлориду) для підтримання сталої йонної сили. Ретельно перемішували і вимірювали потенціал комірки.

Для побудови градувального графіка готували серію розчинів. В чотири стакани вносили по 20 мл розчинів CaCl_2 з концентраціями $1 \cdot 10^{-4}$, $1 \cdot 10^{-3}$, $1 \cdot 10^{-2}$ і $1 \cdot 10^{-1}$ моль/л. Після чого додавали 4 мл буфера для підтримання сталої йонної сили. Ретельно перемішували й вимірювали потенціал комірки.

Пробопідготовка для визначення загального Кальцію була наступною. В платинові тиглі вносили 5 мл молока. Тиглі ставили на електричну плитку і проводили обуглення при температурі 150°C до утворення чорної золи. Потім тиглі ставили в муфельну піч і прожарювали вміст при 500°C впродовж чотирьох годин. Отриману білу золу розчиняли в 1 мл концентрованої нітратної кислоти. Розчин кількісно переносили у мірну колбу ємністю 50 мл, додавали 0,5 мл вивільняючої добавки ($\text{La}(\text{III})$, 25 мг/мл) та доводили до мітки дистильованою водою. З отриманого розчину відбирали аликвоту об'ємом 5 мл, переносили в колбу ємністю 50 мл та доводили до мітки дистильованою водою. Ретельно перемішували та вимірювали концентрацію Кальцію методом ПААС за калібрувальним графіком. Інструментальні параметри визначення наведено у таблиці 1.

Таблиця 1

Інструментальні параметри визначення Кальцію методом ПААС	
Довжина хвилі, нм	422,7
Спектральна щільність, нм	0,2
Джерело випромінювання	Лампа з порожистим катодом
Струм лампи, мА	10
Полум'я	ацетилен-повітря

Для встановлення можливого впливу основних аніонних компонентів молока (пітрату і фосфату) на результати визначення йонного Кальцію, а також для встановлення

можливості використання методу добавок нами було проведено визначення йонного Кальцію у серії модельних зразків зі сталою загальною концентрацією Кальцію та змінною концентрацією шитрату та фосфату. Діапазон концентрації аніонів становив 0,8-20 ммоль/л для фосфату та 1-8 ммоль/л для шитрату. Такі концентрації відображають типовий вміст цих аніонів у молоці. Визначення концентрації йонного Кальцію у модельних сумішах проводили методом прямої потенціометрії. Проведені дослідження показали, що основні аніонні компоненти молока зменшують концентрацію йонного Кальцію.

Відомо, що плівкові йон селективні електроди мають обмежений час функціонування при аналізі колоїдних систем, або систем, здатних до утворення плівок на поверхні електроду. При аналізі молока кращим способом подовжити «час життя» електроду є аналіз розбавлених розчинів. З метою встановлення можливості аналізу розбавлених розчинів молока нами було досліджено варіювання вмісту йонного Кальцію при різному ступені розбавлення молока дистильованою водою. Вимірювання проводились на розчинах з різним співвідношенням молоко – дистилат, до яких було додано буфер для підтримання йонної сили. Результати дослідження наведено на рис. 1. Видно, що концентрація йонного Кальцію зростає зі збільшенням ступеня розбавлення молока. Зростання концентрації йонного Кальцію при додаванні води обумовлене підвищенням розчинності колоїдного СаНРО₄. Ймовірно, що подальше розбавлення молока не призведе до збільшення вмісту йонного Кальцію через те, що розчинність кальцій гідрогенфосфату має межу і вивільнення нових Ca²⁺-іонів зупиниться.

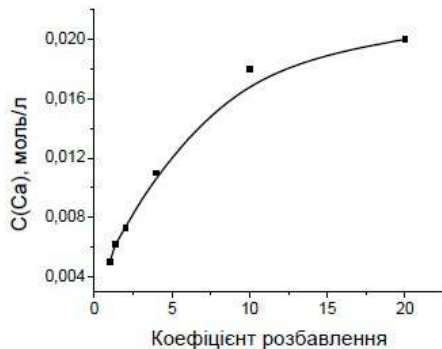


Рис. 1. Вивіряна концентрація Кальцію у молоці в залежності від коефіцієнту розбавлення після внесення поправки на розбавлення

Для встановлення основних змін, що спостерігаються при пастеризації нами було проведено лабораторну пастеризацію натурального незбираного молока за різних температур та часу нагріву за допомогою магнітної мішалки з нагрівом. Пастеризацію здійснювали при 75 °С на водяній бані, поступово піднімаючи температури та відбираючи аліквоти 5,0 мл через різні проміжки часу або температури. Після охолодження проб до кімнатної температури проводили визначення йонного Кальцію. З рис. 2 та 3 видно, що

температура та час термічної обробки зменшують вміст йонного Кальцію, що узгоджується з літературними даними.

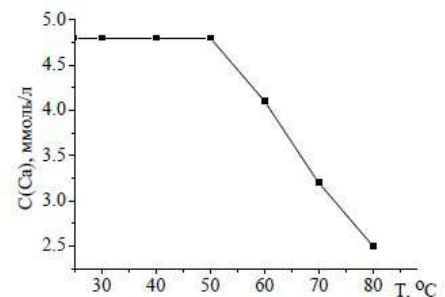


Рис. 2. Залежність концентрації йонного Кальцію від температури обробки молока

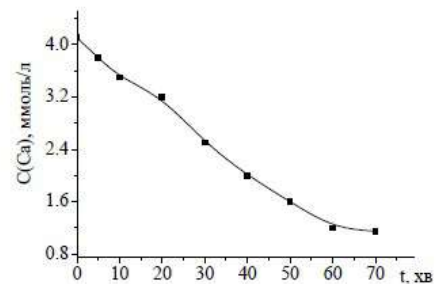


Рис. 3. Залежність концентрації йонного Кальцію від часу нагріву (T = 75°C)

Для перевірки можливості застосування маркера на вміст йонного Кальцію та відношення йонний/загальний Кальцій для виявлення добавок сухого молока у пастеризоване або вивільнене молочного продукту виготовленого із сухого молока (вивільнене молоко) нами було проаналізовано на вміст йонного та загального Кальцію 17 зразків. Даний масив зразків включав зразки натурального, пастеризованого та відновленого молока. Результати наведені на рисунках 4 і 5.

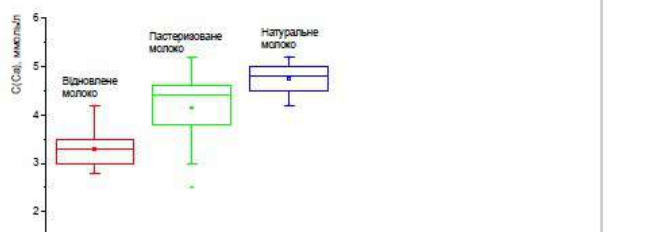


Рис. 4. Концентрація йонного Кальцію в різних зразках молока

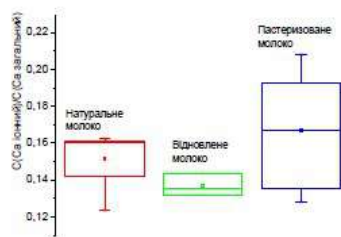


Рис. 5. Відношення концентрації йонного Кальцію до загального вмісту Кальцію в різних зразках молока та молочних продуктах

З рис. 4 видно, що вміст йонного Кальцію у зразках відновленого молока є помітно нижчим, ніж у пастеризованому та натуральному. Втім, рис. 5 показує гіршу дискримінацію зразків по відношенню йонний Кальцій/загальний Кальцій. На даному етапі нашої роботи можна зробити висновок, що вміст йонного Кальцію може бути потенційним маркером на додання сухого молока, проте необхідним є подальші дослідження.

Список використаних джерел:

1. Ganchev F. The mineral of milk. *Reproduction Nutrition Development*. 2005. Vol. 45. № 4. P. 473-483.
2. Горбатова К.К., Гузькова П.И. Хімія і фізика молока і молочних продуктів: учебник / за ред. К.К. Горбатовой. СПб.: ГИОРД, 2012. 336 с.
3. Deeth Hilton C., Lewis Michae J. High temperature processing of milk and milk products. UK, Chichester: John Wiley & Sons. 2017. 574 p.
4. Leo M.L., Nollet Toldrà F. *Handbook of dairy foods analysis*. USA: Taylor and Francis Group, LLC, 2010. 879 p.
6. ДСТУ ISO 8070/IDF 119:2008 «Молоко та молочні продукти. Визначення вмісту кальцію, натрію, калію та магнію спектрометричним методом атомної абсорбції».

SECTION 14. GENERAL MECHANICS AND MECHANICAL ENGINEERING

The article was removed from an Open Access due to the request of the author.