

## Современные аналитические возможности для решения задачи по определению свежего и восстановленного молока.

*А.Г. Талибова, МС-АНАЛИТИКА, Москва*

В настоящее время производители молока и молочных продуктов все чаще заменяют свежее натуральное молоко разбавленным сухим. При этом они не отражают данный факт на упаковке товара, чем вводят в заблуждение покупателя и нарушают действующее законодательство. По оценкам органов Роспотребнадзора, молочная продукция, представленная на рынке в РФ, во многих случаях не соответствует техническим регламентам.

К сожалению, на сегодняшний день практически невозможно стандартными методами, применяемыми в лабораториях контролирующих органов, гарантированно отличить восстановленное молоко от натурального питьевого, и, тем более, обнаружить в свежем молоке добавку сухого молока.

Согласно последним современным исследованиям, задачу по дифференциации свежего молока, 100% восстановленного молока и различных смесей натурального и сухого молока, возможно решить только с применением комплекса следующих методических подходов:

1. Теоретической основой применения данного метода служит тот факт, что при производстве сухого молока применяются повышенные температуры от 140 до 200С. Это всегда приводит к необратимым изменениям белковой части молока в процессах гликозилирования, дезамидирования, окисления и т.д. Модифицированные белки, пептиды и различные вещества, нехарактерные для свежего молока или присутствующие в нем в нетипичных концентрациях, могут быть использованы в качестве маркеров для выявления фактов добавления сухого молока в свежее даже в небольших концентрациях (менее 5% содержания сухого молока).

Наиболее значимыми маркерами в настоящее время считаются промежуточные вещества реакций образования меланоидов (коричневых пигментов) из лактозы при термообработке молока - фурузин, пиридозин и гидроксиметилфурфурол. Их содержание в свежем молоке незначительно и концентрация начинает увеличиваться при повышении температуры, достигая максимума при сушке молока. В качестве дополнительного индикатора используют аминокислоту триптофан, содержание которой, напротив, уменьшается при тепловой обработке молока, и определяют концентрацию меланоидов.

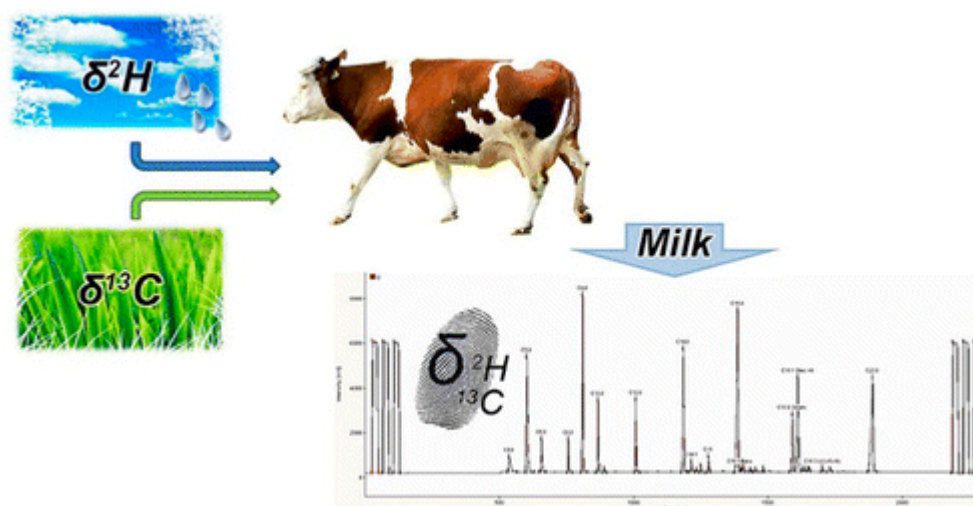
В ряде случаев, при исследованиях молока, прошедшего высокотемпературную обработку (стерилизованное, ультрапастеризованное), даже комплексное определение этих веществ не позволяет оценить наличие добавленного сухого молока в натуральном. Поэтому, для разработки методик, основанных только на количественной оценке содержащихся в молоке веществ необходимо вести дальнейший поиск соединений – маркеров, характерных только для сухого молока.

В качестве оборудования для определения триптофана, фурузина, пиридозина, гидроксиметилфурфуrolа и дальнейших исследований, направленных на поиск веществ-маркеров сухого молока, рекомендуется использовать высокоэффективную жидкостную хроматографию (ВЭЖХ). При разработке методики по обнаружению и идентификации новых маркеров на первом этапе необходимо проанализировать модельные смеси восстановленного молока с применением концентратов, полученных при различных температурных условиях, а, также, модельных смесей из свежего и сухого молока в различных соотношениях. Для этого наиболее эффективно использовать хромато-масс-спектрометр высокого разрешения, который позволит с высокой точностью определять пептидные и прочие маркеры в низкой концентрации.

2. Данные по распределению стабильных изотопов углерода, азота, водорода, кислорода и серы широко применяются в Европе, США, Австралии для задач, связанных с фальсификацией продуктов питания и сырья и выявлению их подлинного региона происхождения.

Известно, что, изотопный состав углерода молока (сухой остаток) наиболее отражает диету животного. Это означает, если зимой корова получает корм в стойле, а летом на выпасе, то изотопный состав углерода «летнего» и «зимнего» молока будет отличаться. Если молоко, произведенное зимой, имеет изотопный состав углерода, характерный для «летнего» молока, то вероятно, оно восстановлено из сухого.

Кроме определения изотопного состава общего углерода, определяют изотопный состав углерода, азота и серы различных фракций молока – лактоза, липидная и белковая часть. Например, для казеина молока из Австралии характерные значения изотопного состава серы находятся в диапазоне от +7 до +15 промилле, а для Европейского молока от +3 до +8 промилле. К сожалению, для регионов России таких данных нет, но можно предположить, что они будут отражать местные географические и кормовые особенности, и будут отличаться от показателей других стран.



Изотопный состав водорода и кислорода водной части молока, казеина, а также основных жирных кислот в молоке (олеиновая, миристиновая, пальмитиновая), практически не зависит от рациона животного и отражает влияние потребляемой животным воды и особенностей климата региона (равнина, горная местность, прибрежная и пр.). Кроме того, наблюдается четкая корреляция между изотопным составом водорода и кислорода казеина и водной части молока.

При производстве восстановленного молока используется геологическая вода, характерная для региона, где расположен завод-производитель данной молочной продукции. Ее изотопный состав в большинстве случаев существенно отличается от изотопного состава воды, которую употребляло животное на ферме, расположенной, как правило, в другом месте. Последнее исследование в данной области, проводимое МГУПП, г. Москва, также показало существенные отличия в изотопном составе кислорода водной части молока и потребляемой животным водой - более 4 промилле для стойлового содержания и более 6 промилле для свободного выпаса.

Данные об изотопном составе позволяют не только дифференцировать натуральное и восстановленное молоко, но и способны дать информацию о географическом регионе производства свежего или сухого молока (российское, импортное) и качестве молока (органическое, обыкновенное, от коров свободного выпаса или стойлового содержания).

3. Определение общего белка молока (по общему азоту) позволяет выявить молоко, восстановленное из сухих смесей низкого качества (фуражное сухое молоко, молоко с нарушением температурного режима сушки и т.д.).

Практическая разработка методики должна включать создание общероссийской базы данных изотопного состава водорода и кислорода региональных крупных источников воды (для животноводческих областей), исследование модельных молочных смесей с различным содержанием сухого молока, определение изотопного состава углерода, азота, водорода, кислорода, серы и микроэлементного состава типичных кормов для скота, используемых на территории РФ.

#### *Литература:*

1. *Federica Camin<sup>1</sup>, Matteo Perini<sup>1</sup>, etc. Influence of dietary composition on the carbon, nitrogen, oxygen and hydrogen stable isotope ratios of milky.*
2. *А.Г. Талибова, А.Ю. Колеснов, Исследование стабильных изотопов для оценки качества и безопасности пищевых продуктов. Часть 1: научные основы методологии. Хранение и переработка сельхозсырья, № 9, (2010)*
3. *А.Г. Талибова, А.Ю. Колеснов "Исследование стабильных изотопов для оценки качества и безопасности пищевых продуктов. Часть 2. Углерод". Журнал "Хранение и переработка сельхозсырья", № 11, 2010.- с. 43-50*
4. *А.Г. Талибова, А.Ю. Колеснов "Выявление происхождения сырья методом масс-спектрометрии". Журнал "Мясные технологии", № 3, 2010.- с. 52-56*
5. *А.Ю. Колеснов, И.А. Филатова, Д.Г. Задорожня, О.А. Малошицкая. Идентификация молока и молочного продукта из восстановленного сухого молока. Метод изотопной масс-спектрометрии.*
6. *Singh Tanoj, Puvanenthiran Amirtha. Fingerprinting geographic origin of Victorian milk powders using multi-stable isotope ratio analysis.*
7. *Emad Ehtesham, Alan R. Hayman, Kiri A. McComb. Correlation of geographical location with stable isotope values of hydrogen and carbon of fatty acids from New Zealand milk and bulk milk powder.*
8. *Joachim Molkentin. Authentication of Organic Milk Using  $\delta^{13}C$  and the  $\alpha$ -Linolenic Acid Content of Milk Fat Joachim Molkentin.*
9. *Lesley A. Chesson, Luciano O. Valenzuela, etc. Hydrogen and Oxygen Stable Isotope Ratios of Milk in the United States.*
10. *Matteo Scampicchio, Tanja Mimmo, Calogero Capici. Identification of milk origin and process-induced changes in milk by stable isotope ratio mass spectrometry.*
11. *Cosima Damiana Calvano, Antonio Monopoli, Pasqua Loizzo. Proteomic approach based on MALDI-TOF MS to detect powdered milk in fresh cow's milk.*
12. *Jasmin Meltretter, Alexander Schmidt, Andreas Humeny. Analysis of the peptide profile of milk and its changes during thermal treatment and storage.*
13. *Resmini, P., Pellegrino, L., Masotti, F., Tirelli, A. Detection of reconstituted milk powder in raw and in pasteurized milk by HPLC of furosine.*
14. *Rehman, Z.U., Saeed, A., Zafar, S.I. Hydroxymethylfurfural as an indicator for the detection of dried powder in liquid milk.*
15. *Lin, G.P., Rau, Y.H., Chen, Y.F., Chou, C.C., Fu, W.G. Measurements of  $dD$  and  $d18O$  stable isotope ratios in milk.*