

С. С. Ветохин, доцент; И. В. Ненартович, аспирант

ФАЛЬСИФИКАЦИЯ МОЛОЧНЫХ ПРОДУКТОВ

The methods of milk and milk food adulteration are analyzed. It is shown the water and vegetable oil adds are among the main falsifying milk components. The methods of these adds detection are also discussed. A few of modern devices for this aim are briefly described.

Введение. Безопасность продуктов питания – одна из наиболее важных проблем обеспечения качества в пищевой промышленности. Обновление ассортимента товаров, внедрение новых технологий сопровождается расширением перечня присутствующих в продуктах химических соединений, одна часть которых применяется в качестве пищевых добавок и предусмотрена рецептурой, а другая – изменяет свойства продукта несанкционированно. Очевидно, именно последние наряду с различными токсичными веществами несут наибольшую опасность.

Появлению несанкционированных примесей содействует конкурентная борьба производителей, недобросовестная группа которых стремится скрытно изменить свойства продукта, чтобы малозатратным способом приблизить товар низкого качества к высокосортному по формальным показателям. Такие приемы относятся к фальсификациям. Наиболее распространены методы изменения влажности, содержания жиров, белков, сахара, уровня кислотности [1]. Поэтому в настоящее время помимо измерения обычных показателей качества и безопасности появилась необходимость подтверждения подлинности пищевых продуктов с целью защиты переработчиков сырья и потребителей готовой продукции [2].

В настоящей работе мы ограничились рассмотрением видов фальсификации молока, которое является одним из основных продуктов питания населения Беларуси, а вырабатываемые на его основе продукты составляют значительную часть рациона, особенно детского и диетического питания, потребители которого наиболее уязвимы.

Виды фальсификации молока и методы ее обнаружения. Приемы фальсификации молока условно можно разделить на две группы: разбавление менее ценным продуктом и добавление имитирующих свойства качественного молока более дешевых веществ. Для определения характера и степени фальсификации необходимо исследовать одновременно стойловую и опытную пробы молока на содержание сухого вещества (СМО), белка (СОМО), жира, плотности и кислотности.

Практика молокоперерабатывающих предприятий показывает, что чаще всего разбавление производится поставщиком молока путем добавки:

- воды;
 - обезжиренного молока или подсытых сливок;
 - воды и обезжиренного молока (двойная фальсификация);
- Кроме того, в молоко могут быть добавлены различные посторонние примеси:
- сода для снижения кислотности;
 - перекись водорода для предохранения молока от сквашивания;
 - аммиак для уничтожения в молоке афлатоксинов;
 - ингибирующие вещества для снижения общей бактериальной обсемененности;
 - крахмал для увеличения плотности и показателя содержания сухих веществ;
 - мел, мыло, известь, гипс, борная или салициловая кислоты для предотвращения скисания. В действительности, эти примеси сохранности молока не способствуют, а некоторые из них могут вести к отравлениям;
 - сахар для маскировки кислого вкуса;
 - муку и крахмал добавляют также для повышения густоты, чаще всего в сметану.

Наиболее простой и распространенный способ фальсификации молока – разбавление его водой для увеличения объема. При этом снижаются кислотность, плотность, содержание жира, белков, сухого остатка, СОМО. Разбавленное молоко плохо свертывается сычужным ферментом, образуется дряблый сгусток, снижается выход продукции. Такое молоко, как правило, быстро портится. Известно высказывание по этому поводу Шмидт-Мильгейма, писавшего, что если возможно было бы собрать все количество воды, употребляемой для разбавления молока, то образовался бы маленький океан, но океан настолько значительный, что флоты всего мира могли бы совершать по этому океану увеселительные прогулки.

Имеются следующие способы выявления этой фальсификации:

- определение посторонней воды криоскопическим методом (по точке замерзания молока);
- по пониженному проценту содержания сухого обезжиренного вещества (ниже 8%);
- по времени образования хлопьев в спиртомолочной смеси. При этом смесь с содержанием молока и этилового спирта в соотношении 1 : 2 некоторое время взбалтывают и быстро выливают на блюдце. Если молоко не

разбавлено, то через 5–7 с в жидкости появятся хлопья. Если же хлопья появятся позже, то молоко разбавлено. Чем больше время хлопьеобразования, тем больше воды добавлено к молоку;

– по образованию синего кольца у стенок посуды. Этот метод не дает количественного результата, но хорошо знаком всем со времен разлива молока в прозрачные стеклянные бутылки;

– по плотности с помощью ареометра [3, 4].

Определение посторонней воды в молоке посредством измерения точки замерзания молока – оптимальный метод, поскольку температура замерзания наряду с осмотическим давлением относится к показателям, на которые естественные колебания в составных частях молока оказывают очень слабое влияние. Следует отметить, что температура замерзания молока, равная $-0,520^{\circ}\text{C}$, является достаточно «жесткой», поэтому точность измерений должна быть высокой.

Для определения содержания посторонней воды в молоке применяют приборы таких известных фирм, как «Advanced milk cryoscope», «Fiske Cryoscope» (США), «Cryo-star» (ФРГ), «Cryo-Task» (Италия). В России выпускают криоскопы типа МТ-5 и КМТ-1. Погрешность измерения температуры у всех этих устройств не более нескольких тысячных долей градуса. Внедрение этих относительно простых устройств окупается, по данным зарубежной печати, весьма быстро даже на небольших молочных предприятиях, включая фермерские хозяйства [4, 5].

Как правило, точка замерзания может быть определена с достаточной точностью и осмометрами, которые чаще применяют для проведения биохимического анализа.

Применение ареометров дает возможность обнаружения только сильных разбавлений из-за невысокой чувствительности метода и возможности маскировки разбавления добавкой растительных жиров. При этом надо учитывать, что при разбавлениях в пределах нескольких процентов плотность молока может изменяться непропорционально величине добавки.

Большая группа методов фальсификации молока связана с изменением или коррекцией содержания молочного жира. Самая распространенная и «невинная» подделка заключается в продаже снятого молока как цельного. Снятое молоко имеет синеватый оттенок, капля его оставляет на ногте почти незаметный водянистый след. Такое молоко почти безвкусно. В настоящее время практически все молоко вместо 2,5% жирности имеет 2,2–2,3%. Идет также подсытывание жира в мороженом, сливках и многих других молочных продуктах, что снижает их пищевую ценность.

Одним из наиболее простых и распространенных методов измерения жирности молока (<http://www.vnimi.org>) является бутирометрия (от греч. *Butyron* – масло и *metron* – метр). Чаще всего бутирометр представляет собой стеклянный цилиндрический сосуд со шкалой, по которой определяют количество жира в молоке: цена деления шкалы 0,1% (по массе). В сосуд вливают 11 см³ исследуемого молока, 10 см³ серной кислоты и 1 см³ амилового спирта, закрывают пробкой и взбалтывают; при этом составные части молока, кроме жира, растворяются. Для лучшего отделения жира бутирометр помещают в центрифугу, а после центрифугирования фиксируют количество жира в молоке.

Недобросовестные производители, восстанавливая сухое молоко, допускают серьезные нарушения. Например, сухое обезжиренное молоко «зажирняют» не молочным жиром, а дезодорированными растительными маслами, в том числе гидрированными. Отличить на вкус такое молоко от натурального практически невозможно.

Наиболее достоверный метод обнаружения подделки – хроматографический. Его точность существенно повышается при использовании масспектроскопического анализатора. В этом случае можно получить информацию об изомерном составе ненасыщенных жирных кислот, что позволяет не только безошибочно судить о факте добавки немолочного жира, но и с высокой точностью определить его количество и тип [1]. Газовая хроматография дает удовлетворительные результаты только при использовании капиллярных колонок.

Рассмотрим простейший пример с определением цис- и транс-изомеров олеиновой кислоты в сливочном масле. Существенные различия в масс-спектрах цис- и транс-изомеров олеиновой кислоты позволяют безошибочно идентифицировать их при помощи масс-спектров, а также обойтись без уникальных и дорогостоящих стандартов при анализе с помощью газо-жидкостной хроматографии. Так, если содержание транс-изомера олеиновой кислоты превышает 11% суммы жирных кислот, это однозначно свидетельствует о добавке гидрированного растительного жира [1]. Отметим, что в настоящее время считается установленным влияние транс-изомеров ненасыщенных жирных кислот на развитие атеросклероза и рака груди, поэтому в рамках Евросоюза уже приняты серьезные меры по ограничению их содержания в продуктах питания.

Имеются данные (например, статья на сайте российской фирмы «Аквилон» <http://www.prochrom.ru/ru/?idp=hgr&id=9>) о применении высокоэффективной жидкостной хроматографии для определения афлатоксинов в молоке. Стандарты качества также предполагают при-

менение этих методов для контроля ряда компонентов (например, ISO 14892:2002 направлен на определение витамина D). Вероятно, при комплексном подходе может стать оправданным применение дорогостоящих хроматографов в рутинных процедурах анализа молочного сырья.

Результаты, сходные с хроматографическими, может дать электрофорез. С его помощью, например, решается задача определения фракций белка на бумаге и в пористом акриламидном геле в комбинированной системе буферных растворов под действием электрического поля [6]. Этим методом возможно весьма точное определение содержания соевых белков.

Имеются сведения о появлении альтернативных методов определения жирности молока и распознавания типа жира, например по оптическому поглощению в ультрафиолетовой области [7]. Спектральный диапазон, в котором метод эффективен, составляет 200–220 нм. Точность измерений с использованием такой методики равна 3–5%. Кроме того, появляется возможность испытаний и сухого молока. Однако метод требует примерно двухчасовой пробоподготовки, которая включает разведение образца в этаноле, вымораживание при –20°C, и вряд ли будет востребован молочной промышленностью для поточных измерений.

Для снижения кислотности молока в него могут быть добавлены сода или аммиак. Такое молоко имеет мыльный привкус, быстро портится, практически непригодно для переработки и может стать опасным при непосредственном употреблении в пищу. Это связано с тем, что нарастание кислотности вызывается молочной кислотой, препятствующей развитию гнилостных бактерий. Добавление к молоку с повышенной кислотностью нейтрализующих веществ устраняет этот сдерживающий фактор. Поэтому гнилостные бактерии беспрепятственно размножаются, а в молоке накапливаются ядовитые продукты [8, 9]. Наличие соды в молоке чаще всего определяют качественно по изменению окраски раствора индикатора бромтимолового синего [10]. Для анализа достаточно 5 мл молока, к которому приливают до 1 мл индикатора и оставляют на 5–10 мин. Появление зеленой окраски различных оттенков (от светло-зеленой до темно-зеленой) свидетельствует о присутствии соды в молоке. Желтая окраска кольцевого слоя указывает на отсутствие примеси. Чувствительность метода составляет 0,05% добавленного карбоната или бикарбоната натрия, что достаточно для практических целей. Желательно одновременно проводить испытания и контрольной пробы, чтобы не допустить ошибки определения бледных и близких цветов. К сожалению, метод при высокой чувствительности остается лишь качественным.

Примесь соды в молоке и молочных продуктах определяют также путем добавления к 3–5 мл исследуемого молока или молочного продукта такого же количества 0,2%-ного спиртового раствора розоловой кислоты. При наличии соды содержащее в пробирке окрашивается в розово-красный цвет, а при отсутствии – в оранжевый [3, 10].

При отсутствии розоловой кислоты берут 3–5 капель раствора фенолрота (0,1 мл фенолрота, 20 мл 96%-ного этилового спирта и 80 мл дистиллированной воды) или 5 капель 0,04%-ного спиртового раствора бромтимолового синего. Без примеси соды молоко с фенолротом окрашивается в оранжевый или красно-оранжевый цвет, а продукт, содержащий соду, принимает ярко-красный, алый или пунцовый цвет. Реактив фенолрот по сравнению с розоловой кислотой более экономичен и стоек при хранении.

Количественное определение соды можно также провести путем озоления пробы и измерения щелочности золы путем титрования. Озоление ведется при температуре в области 500°C в муфельной печи до получения золы белого цвета. Обработка золы кислотами или перекисью водорода при этом исключается, поскольку при дальнейшем анализе растворяют остаток в соляной кислоте с последующим кипячением в течение одной минуты. После охлаждения раствора до комнатной температуры в него добавляют 2–3 капли раствора фенолфталеина и 3–5 капель нейтрализованного насыщенного раствора хлористого кальция. Затем титруют 0,1 н. раствором гидроокиси натрия до получения розового окрашивания.

Обработка результатов. Количество соды в пересчете на карбонат натрия (X) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \{(V_1 - V_2 K) 0,0106 100\} / m - 0,025,$$

где V_1 – объем добавленного 0,1 н. раствора соляной кислоты, мл; V_2 – объем 0,1 н. раствора гидроокиси натрия, израсходованный на титрование, мл; K – коэффициент поправки на титр 0,1 н. раствора гидроокиси натрия; 0,0106 – коэффициент пересчета на карбонат натрия; m – масса навески молока, г; 0,025 – естественное содержание соды в 100 г коровьего молока.

За окончательный результат принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, допустимое расхождение между которыми не должно превышать 0,01% [11].

В настоящее время на отечественном рынке появились универсальные приборы, позволяющие с хорошей точностью определять содержание основных компонентов молока и его температуру замерзания. К таким приборам относятся тестер параметров состава молока ЛАКТАН 1-4-200 и анализатор молока АКМ-98. Эти приборы позволяют вести поточные комплексные измерения в условиях и крупных молокозаводов, и фермерских хозяйств.

Физические характеристики фальсифицированного молока

Тип фальсификации	Плотность, г/см ³	Жир, %	Протеины, %	СОМ	СОМО
Цельное молоко	1,0310	3,50	3,40	12,70	9,20
Молоко с водой	1,0279	3,15	3,06	11,43	8,28
Молоко и снятое молоко	1,0315	3,16	3,42	12,36	9,20
Молоко и обрат	1,0313	3,19	3,37	12,35	9,16
Молоко и сыворотка	1,0307	3,20	3,16	12,15	8,95
Молоко, вода и снятое молоко	1,0310	2,84	3,18	11,09	8,25
Молоко, вода и обрат	1,0303	2,84	3,03	11,08	8,24
Молоко, вода и сыворотка	1,0276	2,85	2,82	10,88	8,03
Молоко, сыворотка и снятое молоко	1,0318	2,85	3,49	12,01	9,16
Молоко, снятое молоко и обрат	1,0291	2,86	3,28	11,81	8,95
Молоко, обрат и сыворотка	1,0289	2,89	3,13	11,80	8,91

Перекись водорода обнаруживают в молоке реакцией с добавляемым йодистым калием, ведущей к образованию йода, который, в свою очередь, обнаруживается по окрашиванию в синий цвет раствора крахмала. Время реакции составляет примерно 10 мин. Чувствительность метода достигает 0,001% перекиси водорода [12].

Аммиак даже в небольших количествах обнаруживается по характерному запаху. Современный объективный метод основан на изменении цвета выделенной молочной сыворотки при ее взаимодействии с реактивом Несслера. Чувствительность метода составляет 6–9 мг аммиака на 100 г образца [13].

Применение крахмала и муки в качестве фальсифицирующих добавок, увеличивающих плотность ранее разбавленного молока, обнаруживается достаточно легко по реакции с йодом, приводящей к синей окраске пробы. Метод весьма чувствителен и не дает ложных реакций в чистом молоке.

Следует упомянуть и практикуемые иногда добавки соли и сахара, которые также повышают плотность разбавленного молока и корректируют его вкус. Эти добавки способны обмануть рефрактометрический контроль и замаскировать до 15% добавленной в молоко воды. Однако прямые методы определения содержания жира на эту коррекцию, очевидно, не отреагируют [14].

В приведенной ниже таблице сведены данные [14] по влиянию различных добавок на физические характеристики цельного и снятого молока

Заключение. Таким образом, в настоящее время производители молока применяют более десятка различных фальсифицирующих натуральный продукт добавок. Многие из них опасны для потребителя и отрицательно сказываются на качестве вторичных молочных продуктов. Выявление фальсификантов в большинстве случаев производится с помощью стандартных методов

химико-аналитического контроля. Но в определенных случаях необходимо использовать сложную аппаратуру, например жидкостный хроматограф и масспектрометр. Очевидна также необходимость усовершенствования и разработки новых экспрессных и одновременно объективных методов и аппаратуры для выявления фальсификаций. Все еще не находят широкого применения методы, основанные на явлении электрофореза, которые в определенных случаях успешно конкурируют с более дорогими хроматографическими. Только в исследовательских целях применяются спектрометры ядерного магнитного резонанса, обеспечивающие высокую чувствительность и избирательность определения жировых компонентов. Сложный состав молока затрудняет и использование оптических методов.

Ниже приводится перечень действующих стандартов по определению основных примесей в молоке, кроме указанных в списке литературы:

ГОСТ 25101–82. Молоко. Метод определения точки замерзания.

ГОСТ 28283–89. Молоко. Метод органолептической оценки запаха и вкуса.

ГОСТ 24065–80. Молоко. Метод определения соды.

ГОСТ 25179–90. Молоко. Методы определения белка.

ГОСТ 30562–97. ИСО 5764–87. Молоко. Определение точки замерзания. Термисторный криоскопический метод.

ГОСТ 23454–79. Молоко. Методы определения ингибирующих веществ.

ГОСТ 3626–73. Молоко. Методы определения влаги и сухого вещества.

ГОСТ 5867–90. Молоко. Методы определения жира.

ГОСТ 3625–84. Молоко. Методы определения плотности.

ГОСТ 3624–92. Молоко. Титриметрические методы определения кислотности.

Литература

1. Коваленко, Д. Н. Анализ качества пищевых продуктов и ингредиентов. Применение ГЖХ и ВЭЖХ с масс-спектральным окончанием / Д. Н. Коваленко // Молочная промышленность. – 2006. – № 5. – С. 25–28.
2. Жагора, Н. А. Контроль компонентного состава и безопасности пищевой продукции с применением хроматографических методов / Н. А. Жагора [и др.] // Стандартизация и сертификация. Новости. – 2006. – № 4. – С. 28–32.
3. Парамонова, Т. Н. Экспресс-методы оценки качества продовольственных товаров / Т. Н. Парамонова. – М.: Экономика, 1988. – 111 с.
4. Илюхин, В. В. Измерение криоскопической температуры молока-сырья / В. В. Илюхин, И. М. Тамбовцев, С. В. Шишкин // Молочная промышленность. – 2005. – № 12. – С. 40–41.
5. Кирсанов, В. И. Измерение температуры замерзания молока-сырья / В. И. Кирсанов // Молочная промышленность. – 2004. – № 9. – С. 20–21.
6. Крусъ, Г. Н. Методы исследования молока и молочных продуктов / Г. Н. Крусъ, А. М. Шалыгина, З. Р. Волокитина. – М.: Колос, 2000. – 368 с.
7. Milk Fat Content Measurement by a Simple UV Spectrophotometric Method Forcato / D. O. [et al.] // J. Dairy Sci. 2005. – V. 88. – P. 478–481.
8. Электронный ресурс. [http://www.burinfo.ru/dist/psob/Milk/Milk lab1.pdf](http://www.burinfo.ru/dist/psob/Milk/Milk%20lab1.pdf).
9. Николаева, М. А. Идентификация и фальсификация пищевых продуктов / М. А. Николаева, Д. С. Лычников, А. Н. Неверов. – М.: Экономика, 1996. – 108 с.
10. ГОСТ 24065–80. Методы определения соды.
11. Правила ветеринарно-санитарной экспертизы молока и молочных продуктов на рынках: утв. Главным управлением ветеринарии Министерства сельского хозяйства СССР, согласованы с Главным санитарно-эпидемиологическим управлением Министерства здравоохранения СССР 1 июля 1976 г.
12. ГОСТ 24067–80. Методы определения перекиси водорода.
13. ГОСТ 24066–80. Методы определения аммиака.
14. Электронный ресурс <http://www.lactoscan.com/articles/milkfals.html>