



УДК 543.42

Использование хемометрических алгоритмов для контроля качества молока методом рН-метрического титрования

Ю. Б. Монахова, И. В. Кузнецова



Монахова Юлия Борисовна, доктор химических наук, профессор кафедры общей и неорганической химии Института химии, Саратовский национальный государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, yul-monahova@mail.ru

Кузнецова Ирина Владимировна, кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры общей и неорганической химии Института химии, Саратовский национальный государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, ivkuznetsova2013@mail.ru

Актуальной проблемой в анализе молочной продукции является рН-метрическое определение активной и общей титруемой кислотности пастеризованного молока разных производителей и их сравнение с таковыми для сырого коровьего молока. Кроме того, для различных экспертных целей представляет интерес экспрессное определение фирмы – производителя данной продукции. Уточнены условия рН-метрического титрования пастеризованного молока. Показано, что величины общей титруемой кислотности пастеризованного молока, выработанного разными производителями, различаются незначительно, поэтому для исследовательского анализа кривых рН-метрического титрования образцов молока применены методы ИСА и МГК. ИСА превосходит МГК в надежности разделения групп объектов. Методом ИСА решена классификационная задача по отнесению образцов молока к определенному производителю, близости к образцам сырого коровьего молока, а также обнаружению продуктов, произведенных либо из разного исходного сырья, либо по разным технологиям.

Ключевые слова: хемометрический анализ, активная кислотность, общая титруемая кислотность, сырое коровье молоко, пастеризованное молоко.

DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2019-19-4-387-395>

Введение

Использование хемометрических алгоритмов в аналитической практике значительно расширило возможности химического контроля объектов сложного состава. Среди наиболее успешных можно выделить методы главных и независимых компонент (МГК и ИСА), которые в настоящее время уже рутинно применяются для обработки спектрометрических сигналов разной природы (оптической плотности в абсорбционной, химических сдвигов в ЯМР- или волновых чисел в ИК-спектрометрии) [1–7]. Методы МГК и ИСА можно использовать для нахождения концентрации отдельных аналитов в сложных смесях, а также для оценки таких сложных ин-

тегральных характеристик качества образцов, как, например, предприятие-производитель, токсичность, принадлежность к определенному классу и т. д. Можно также решать задачи повышения селективности определения за счет использования соответствующих математических методов вместо усложнения пробоподготовки, процедуры измерений или приборного оформления. С этой точки зрения одним из интересных объектов исследования является питьевое молоко.

Большинство питьевого молока, выпускаемого разными предприятиями и реализуемого торговой сетью до 2013 года, выпускалось по ГОСТ Р 52090-2003, а после 2013 г. – по ГОСТ 31450-2013, совпадающими в части основных физико-химических показателей. Поэтому все молоко характеризуется одинаковыми значениями массовой доли белка, плотности, кислотности и др. В домашних условиях оно может быть использовано в том числе для приготовления йогуртов, сыров и творога, так как, например, промышленно выпускаемые йогурты иногда содержат добавки, не всегда полезные для здоровья. Аналогично некоторые потребители по разным причинам предпочитают домашние творог и сыры. Однако, несмотря на одинаковые показатели, не любое молоко件годно для этих целей. При этом объективных критериев пригодности нет, так как на упаковке не указано, из какого сырья изготовлено данное молоко. ГОСТы допускают использование молока коровьего, молока сухого, сливок сухих, масла сливочного несоленого и пахты сладко-сливочного масла.

Одним из важнейших показателей качества молока питьевого является общая титруемая кислотность, которая, согласно тем же ГОСТам, не должна превышать 20–21 °Т. Ее определяют [8, 9] титриметрическим или рН-метрическим методом. Известен также показатель активной кислотности, составляющий рН 6,6–6,7. Учитывая нижнее возможное значение общей титруемой кислотности, получаем допустимые вариации от 16 до 21 °Т. Таким образом, можно предположить, что различить и выбрать наиболее пригодное молоко можно либо по определенному



значению общей титруемой кислотности, либо по корреляции общей и активной кислотности, либо применением для обработки экспериментальных данных хемометрических алгоритмов.

Несмотря на несомненную перспективность, известны лишь отдельные упоминания об использовании хемометрики в электрохимических методах [10, 11], где объекты, как правило, – биологические жидкости и фармацевтические препараты. Применительно к молоку многомерный анализ был использован для определения содержания коровьего молока в козьем продукте и ослином молоке методами ИК-спектроскопии и хроматографии [12, 13]. Кластерный анализ и метод главных компонент использовались для проверки подлинности коровьего молока на основе большой выборки образцов [14]. Данные по хемометрическому анализу кривых рН-метрического титрования в литературе отсутствуют.

Поэтому целью данной работы явились рН-метрическое определение активной и общей титруемой кислотности молока питьевого, а также оценка возможности определения завода-производителя с использованием хемометрических методов главных и независимых компонент (МГК и ИСА) для выбора продукта, наиболее приближенного к сырому коровьему и пригодного для дальнейшей переработки в домашних условиях.

Материалы и методы

В качестве объектов исследования выбраны коммерчески доступные образцы молока, производимые и реализуемые в Саратовском регионе:

– молоко пастеризованное «Белая долина» ОАО «Молочный комбинат Энгельсский» г. Энгельс 2.5 м.д.ж. ГОСТ Р 52090-2003, срок хранения 5 суток;

– молоко пастеризованное «Анютино деревенское» ООО «Торговый Дом “Анютино”» Марковский р-н пос. Осиновский 2.5 м.д.ж. ГОСТ Р 52090-2003, срок хранения 5 суток;

– молоко пастеризованное «ГОСТ» ООО Молочный завод «Атикс-МТ» Татищевский район, с. Ягодная Поляна 2.5 м.д.ж. ГОСТ Р 52090-2003, срок хранения 5 суток;

– молоко пастеризованное ОАО «Саратовский молочный комбинат» г. Саратов 2.5 м.д.ж. ГОСТ Р 52090-2003, срок хранения 5 суток;

– молоко пастеризованное «Волжские просторы» ОАО «Маслодел» г. Маркс 2.5 м.д.ж. ГОСТ Р 52090-2003, срок хранения 5 суток;

– молоко пастеризованное «Российское» ООО «СПСК Возрождение» г. Пугачев ТУ-9222-150-00419785-04 2.5 м.д.ж., срок хранения 5 суток;

– молоко пастеризованное ООО «СПСК Возрождение» г. Пугачев 2.5 м.д.ж. ГОСТ Р 52090-2003, срок хранения 5 суток;

– молоко коровье сырое деревенское.

Измерения рН проводили на рН-метре рН 410 со стеклянным индикаторным электродом АКВИЛОН ЭСЛК-01.7 и хлоридсеребряным электродом сравнения при комнатной температуре $t = (20 \pm 5) ^\circ\text{C}$, что соответствует требованиям ГОСТ. Для калибровки использовали стандарт-титры для приготовления рабочих растворов эталонов рН 2-го и 3-го разрядов.

Отбор проб проводили в лаборатории из упакованного молока, приобретенного в торговой сети, при комнатной температуре $t = (20 \pm 5) ^\circ\text{C}$.

Для определения активной и общей титруемой кислотности молока в химический стакан помещали 20 мл молока, погружали стеклянный электрод и электрод сравнения и титровали при постоянном перемешивании 0,5 М раствором гидроксида натрия до резкого изменения рН с последующим незначительным изменением аналитического сигнала. По результатам титрования строили интегральную и дифференциальную кривые титрования. По первой точке титрования определяли активную кислотность, а по эквивалентному объему щелочи, найденному по дифференциальной кривой, – общую титруемую кислотность. Титриметрическая кривая имела сглаженный S-образный характер и четко выраженный экстремум на дифференциальной кривой. Значения общей титруемой кислотности, полученные в моль/л, пересчитывали в градусы Тернера.

Для хемометрических расчетов использовали Matlab 2015a (The Math Works, Natick, MA, USA), а также программные комплексы SAISIR (Statistics Applied to the Interpretation of Spectra in the InfraRed) и Mutual Information Least Dependent Component Analysis (MILCA) для MATLAB [15, 16]. Перед моделированием матрицы данных при необходимости центрировали и/или шкалировали.

Для построения моделей использовали данные интегральных и дифференциальных кривых титрования для всех параллельных измерений. Значения счетов представляли в двумерной системе координат, соответствующей выбранным главным или независимым компонентам (ГК или ICs).

Результаты и их обсуждение

Так как в своей работе мы использовали иное оборудование, нежели рекомендовано ГОСТ, для уточнения влияния матричного фона и методики рН-метрического титрования пастеризованного



молока нами было проведено сравнение значений ионной силы молока и стандартных буферных растворов. Значения ионной силы стандартных буферных растворов находились в диапазоне 0,03–0,10 М, который включает и значение ионной силы молока 0,079–0,089 М. Следовательно, ошибка определения pH в молоке не должна превышать таковую для водных растворов неорганических веществ.

Далее было проверено влияние матричного фона пастеризованного молока на поверхность стеклянного электрода. В качестве контролируемого показателя выбрано значение крутизны

электродной функции стеклянного электрода, полученное в стандартных буферных растворах для pH-метрии, приготовленных в разных средах и при разной подготовке электрода (табл. 1). Измерения в буферных растворах с добавлением KCl, обеспечивающим постоянную ионную силу ($I = 2$ М), кроме выявления матричного эффекта, также проводили с целью исключения влияния колебаний ионной силы стандартных буферных растворов на pH-метрические измерения. Концентрацию фонового электролита выбирали таким образом, чтобы колебания ионной силы стандартных буферных растворов не превышали 5% [17].

Таблица 1 / Table 1

Результаты определения значений крутизны электродной функции стеклянного электрода, S , мВ/ΔpH, $n = 5$, $P = 0.95$, $t = (20 \pm 5) ^\circ\text{C}$
The results of determining the electrode function steepness values of the glass electrode, S , mV/ΔpH, $n = 5$, $P = 0.95$, $t = (20 \pm 5) ^\circ\text{C}$

Водный раствор / Aqueous solution	$I(\text{KCl}) = 2$ М	После кондиционирования электрода в молоке в течение 30 мин / After 30 min conditioning the electrode in milk	После кондиционирования электрода в молоке в течение 30 мин при ионной силе $I(\text{KCl}) = 2$ М / After 30 min conditioning the electrode in milk at ionic strength $I(\text{KCl}) = 2$ М	Метод стандартных добавок / Method of standard addition
55.62 ± 0.65	55.75 ± 0.13	55.81 ± 0.07	55.82 ± 0.08	55.79 ± 0.15

При определении крутизны электродной функции методом добавок исходный объем молока оставался постоянным, а объемы добавок 1М раствора соляной кислоты и последующую добавку молока варьировали. Метод добавок, как известно, применяется в объектах сложного со-

става, так как матричный фон одинаково влияет и на определяемый показатель, и на добавку. Нами также было исследовано изменение значений крутизны электродной функции в водных стандартных буферных растворах в течение всего периода проведения исследований (табл. 2).

Таблица 2 / Table 2

Мониторинг значений крутизны электродной функции в водных стандартных буферных растворах, S , мВ/ΔpH, $n = 5$, $P = 0.95$, $t = (20 \pm 5) ^\circ\text{C}$
Monitoring the slope values of the electrode function in standard aqueous buffer solutions, S , mV/ΔpH, $n = 5$, $P = 0.95$, $t = (20 \pm 5) ^\circ\text{C}$

Через 1 месяц после начала эксперимента / 1 month after the start of the experiment	Через 2 месяца после начала эксперимента / 2 months after the start of the experiment	Через 2,5 месяца после начала эксперимента / 2,5 months after the start of the experiment	Через 3 месяца после начала эксперимента / 3 months after the start of the experiment
55.62 ± 0.65	55.76 ± 0.07	55.79 ± 0.08	55.72 ± 0.61

Сравнение дисперсий крутизны электродной функции по критерию Кохрена и нескольких средних по критерию Хартли показало, что дисперсии однородны, а различия между средними незначимы. Следовательно, матричный фон на относительно коротком временном интервале и небольшой выборке значений не влияет на измерение pH и в дальнейшем определении активной и общей титруемой кислотности ме-

тодом pH-метрического титрования проводили непосредственно в молоке без дополнительной пробоподготовки и регенерации электродов.

С целью дальнейшей оптимизации методики проводили подбор концентрации щелочи (0,01–0,5 М) и степени разбавления пастеризованного молока. Установлено, что титрование следует проводить при концентрации гидроксида натрия 0,5 М. В этом случае наблюдался наиболее



четкий максимум на дифференциальной кривой титрования. Анализировать можно как чистое, так и разбавленное пастеризованное молоко.

Далее нами были проанализированы 2 вида пастеризованного молока разных производителей и сырого коровьего деревенского молока (табл. 3). Как видно из полученных данных, значения активной кислотности удовлетворительно совпадают с данными литературы, а общей ти-

труемой кислотности пастеризованного молока практически равны и соответствуют требованиям ГОСТ. Значение общей титруемой кислотности коровьего сырого молока отличается. Также видно, что выбрать пастеризованное молоко для дальнейшей переработки в домашних условиях не представляется возможным, а деревенское сырое молоко не является свежесвыдоенным и сортовым.

Таблица 3 / Table 3

Значения активной и общей титруемой кислотности различных видов свежего молока, $n = 5, P = 0.95, t = (20 \pm 5) ^\circ\text{C}$
Values of active and total titratable acidity of various types of fresh milk, $n = 5, P = 0.95, t = (20 \pm 5) ^\circ\text{C}$

Молоко пастеризованное «Анютинское деревенское» / Pausterized milk «Anutino derevenskoe»		Молоко пастеризованное «СПСК Возрождение» / Pausterized milk «SPSK Vozrogdenie»		Молоко коровье сырое деревенское / Rural row cow milk	
Активная кислотность / Active acidity, pH	Титруемая кислотность / Titratable acidity, К, °Т	Активная кислотность / Active acidity, pH	Титруемая кислотность / Titratable acidity, К, °Т	Активная кислотность / Active acidity pH	Титруемая кислотность / Titratable acidity, К, °Т
6.66±0.06	20±1	6.63±0.05	19±1	6.52±0.03	24±1

Значения общей титруемой кислотности можно в том числе использовать для проверки заявленных сроков хранения переработанного продукта и их сравнения с таковыми для сырого молока. С этой целью три вида молока делили на 2 части каждый. Одну часть хранили в холодильнике, другую оставляли в лаборатории при комнатной температуре. Анализ всех проб проводили ежедневно. В табл. 4 приведены результаты определения активной и общей титруемой кислотности свежего и скисшего молока разных производителей. Видно, что значения кислотности свежего пастеризованного молока, произ-

веденного на разных предприятиях, одинаковы. Это строгий контролируемый показатель. Но все виды молока скисают по-разному. Значения общей титруемой кислотности всех видов в разные дни различаются между собой. Оба вида пастеризованного молока, оставленных в лаборатории, прокисают уже на второй день хранения, а коровье деревенское – на третий день. Пастеризованное молоко, оставленное в холодильнике, выдерживает заявленный срок хранения. Такое поведение при хранении косвенно может свидетельствовать либо об использовании разного исходного сырья, либо о разных технологиях переработки.

Таблица 4 / Table 4

Сравнение результатов определения общей титруемой кислотности молока пастеризованного разных производителей (срок хранения 5 суток) и коровьего сырого в зависимости от условий и сроков хранения, $n = 5, P = 0.95, t = (20 \pm 5) ^\circ\text{C}$

Comparison of total titratable acidity of pasteurized milk of various manufacturers (storage time 5 days) and raw cow depending on the storage conditions and period of storage, $n = 5, P = 0.95, t = (20 \pm 5) ^\circ\text{C}$

Сроки хранения, день / Storage time, day	«Анютинское деревенское» «Anutino derevenskoe»		«СПСК Возрождение» «SPSK Vozrogdenie»		Коровье сырое Row cow milk	
	При комнатной температуре / At room temperature	В холодильнике / In a refrigerator	При комнатной температуре / At room temperature	В холодильнике / In a refrigerator	При комнатной температуре / At room temperature	В холодильнике / In a refrigerator
	К, °Т	К, °Т	К, °Т	К, °Т	К, °Т	К, °Т
1-й / 1st	20 ± 3		18 ± 5		25 ± 3	
2-й / 2nd	53 ± 5	20 ± 3	53 ± 3	18 ± 3	25 ± 3	25 ± 3
3-й / 3rd	63 ± 3	20 ± 3	58 ± 3	18 ± 5	48 ± 3	23 ± 3
4-й / 4th	68 ± 2	20 ± 5	58 ± 3	20 ± 3	53 ± 3	23 ± 3
5-й / 5th	70 ± 3	20 ± 5	58 ± 3	20 ± 3	63 ± 5	25 ± 3



Таким образом, действительно, пастеризованное молоко разных производителей отличается друг от друга и от сырого деревенского молока, что является причиной их разного поведения при дальнейшем получении из них творога, йогурта и т. п. в домашних условиях. Но для достоверного выбора этих данных недостаточно. Более надежные результаты могут быть получены лишь при хемометрическом моделировании рН-метрических кривых.

Для хемометрического анализа использовали данные рН-метрического титрования 7 образцов пастеризованного молока разных производителей и сырого коровьего, для которых получены две группы экспериментальных данных. Первая группа представляла собой результаты определения общей титруемой кислотности молока (5 образцов одного производителя, 3 параллельных измерения; $n = 15$), вторая группа – это результаты определения общей титруемой кислотности сыворотки, полученной центрифугированием в течение 10 мин при частоте вращения барабана 9000 об./мин ($n = 5$ для одного образца). Таким образом, размер экспериментальной матрицы для одного образца соответствовал 20×16 (объем щелочи 0–1.5 мл с шагом 0.1 мл).

Для исследовательского анализа данных многомерных экспериментов рекомендуется проводить моделирование методом МГК для выявления

наличия «спрятанной» в экспериментальных данных информации о качественных характеристиках объекта (например, место производства продукта, фальсификация, подтверждение подлинности маркировки). Другой задачей исследовательского анализа является обнаружение выбросов с последующим удалением их из набора данных [18, 19].

При моделировании всей выборки данных на графике МГК счетов в координатах ГК1-ГК3 были обнаружены выбросы (все три параллельных измерения образца молока классов g и b), которые имеют экстремальные значения счетов по ГК1. По-видимому, эти молочные продукты произведены с нарушением технологии.

После удаления вышеописанных образцов график МГК счетов выглядит следующим образом (рис. 1). На графике МГК счетов видны две группы образцов ad , измеренные в разное время после закупки (слева образцы, измеренные в 5-й, 1-й и 4-й день, а в правой группе образцы 3-го и 2-го дня закупки). Также очевидны группы образцов других производителей (mk , dn , go , vp и bd). Кластер сырого коровьего молока (dn) отличается от образцов молока пастеризованного. Наиболее приближенным к кластеру сырого коровьего молока является пастеризованное молоко ГОСТ Р 52090-2003 с. Ягодная Поляна и пастеризованное молоко ООО «СПСК Возрождение» г. Пугачев ГОСТ Р 52090-2003.

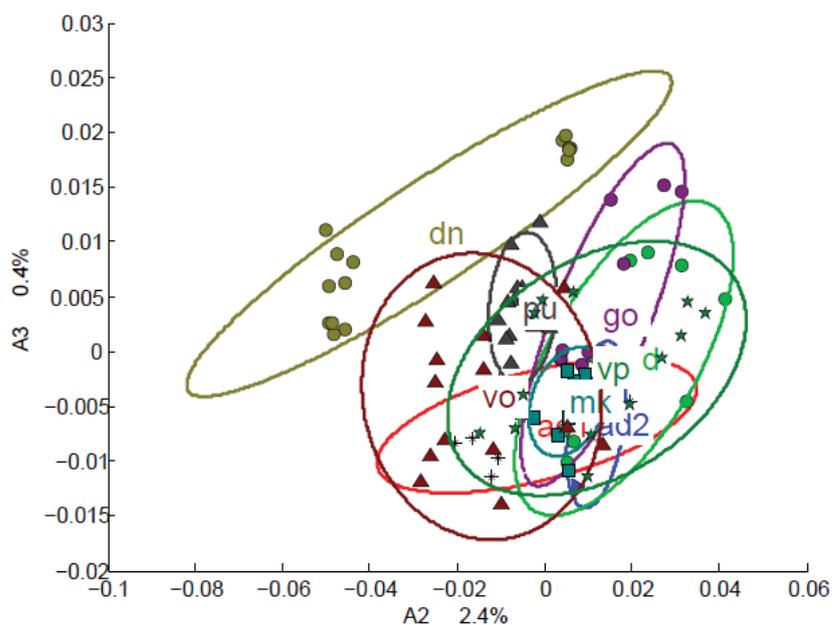


Рис. 1. График МГК счетов по данным общей титруемой кислотности молока и сыворотки. Эллипсы отражают границы кластеров для отдельных производителей с 95% вероятностью; A2 и A3 соответствуют МГ2 и МГ3

Fig. 1. PCA scores chart based on experimental data (total titratable acidity of milk and serum). Ellipses denote cluster borders for certain milk producers with 95% probability; A2 and A3 correspond to PC2 and PC3



Ранее была показана возможность нестандартного применения метода независимых компонент (ICA) в хемометрике, а именно для поиска закономерностей в многомерных наборах данных. Для апробации нового подхода использовались только спектрометрические данные (РФ, ИК и ЯМР) [20]. В представленной работе метод независимых компонент в варианте MILCA использован для моделирования рН-экспериментальных данных. При анализе всех кривых титрования метод также идентифицировал шесть выбросов образцов молока *g* и *b*, как и в случае МГК. При удалении этих выбросов остальные образцы могут быть качественно раз-

делены на классы, соответствующие разным производителям (рис. 2). Кластер, соответствующий пастеризованному молоку «Российское» ООО «СПСК Возрождение» ТУ-9222-150-00419785-04 (*pu* на графике счетов) имеет экстремальные значения по первой независимой компоненте, что свидетельствует о том, что технология производства «Технические условия» отличается от технологии, соответствующей ГОСТ Р 52090-2003. Все проанализированные заводские виды пастеризованного молока отличаются по качеству от сырого коровьего молока, что невозможно было достоверно выявить только по данным измерений общей титруемой кислотности.

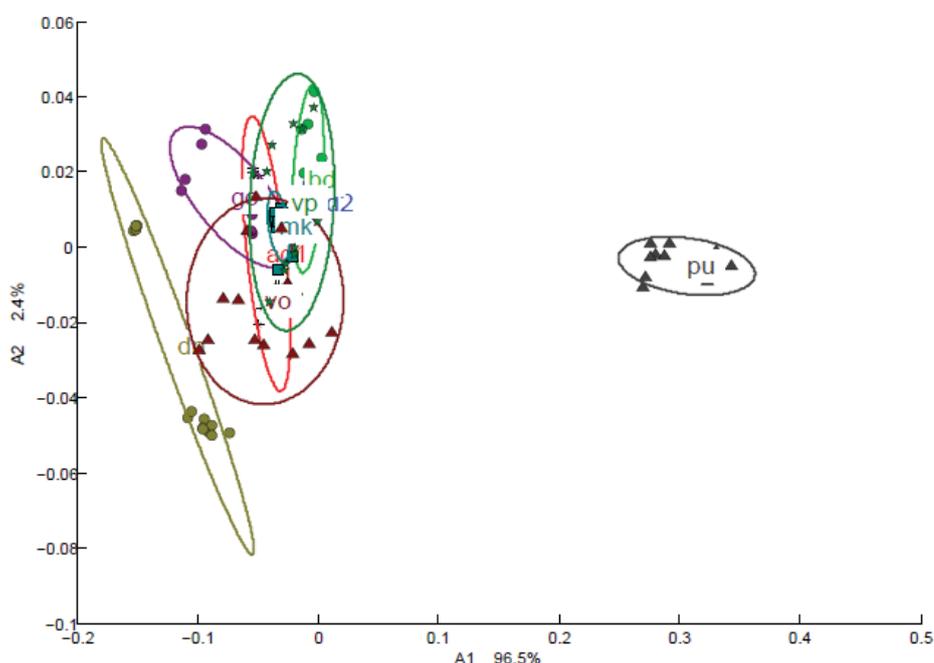


Рис. 2. График ICA счетов по данным титрования общей титруемой кислотности молока и сыворотки. Эллипсы отражают границы кластеров для отдельных производителей с 95% вероятностью; A1 и A2 соответствуют IC2 и IC3

Fig. 2. ICA score chart based on experimental data (total titratable acidity of milk and serum). Ellipses denote cluster borders for certain milk producers with 95% probability; A2 and A3 correspond to IC2 and IC3

Заключение

Оптимальным методом обработки данных рН-метрического титрования молока с целью различения завода-производителя и выбора наиболее близкого по качеству к сырому коровьему является метод независимых компонент в варианте MILCA. Данный хемометрический подход может быть положен в основу разработки методики оценки подлинности молочных продуктов питания.

Для многомерного моделирования были использованы данные определения общей тит-

руемой кислотности пастеризованного молока 7 производителей, полученные рН-метрическим титрованием без дополнительной пробоподготовки и регенерации электродов. С одной стороны, это обусловлено отсутствием влияния матричного фона на относительно коротком временном интервале. С другой стороны, найденные величины общей титруемой кислотности свежего пастеризованного молока, изготовленного разными производителями, практически не отличаются между собой и незначительно отличаются от сырого коровьего молока. Но



так как процесс скисания протекает по-разному, можно предположить либо использование разного исходного сырья, либо разные технологии изготовления. Наиболее приближенным к сырному коровьему молоку является пастеризованное молоко ГОСТ Р 52090-2003 с. Ягодная Поляна и пастеризованное молоко ООО «СПСК Возрождение» г. Пугачев ГОСТ Р 52090-2003. Данные виды молока можно рекомендовать для переработки в творог, йогурт и т. п. в домашних условиях.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 18-73-10009).

Список литературы

1. *Siqueira L. F., Lima K. M.* MIR-biospectroscopy coupled with chemometrics in cancer studies // *Analyst*. 2016. Vol. 141, № 16. P. 4833–4847.
2. *Monakhova Y. B., Holzgrabe U., Diehl B. W. K.* Current role and future perspectives of multivariate (chemometric) methods in NMR spectroscopic analysis of pharmaceutical products // *J. Pharm. Biomed. Anal.* 2018. Vol. 147. P. 580–589.
3. *Efenberger-Szmechtyk M., Nowak A., Kregiel D.* Implementation of chemometrics in quality evaluation of food and beverages // *Crit Rev Food Sci. Nutr.* 2018. Vol. 58, № 10. P. 1747–1766.
4. *Peets P., Leito I., Pelt J., Vahur S.* Identification and classification of textile fibres using ATR-FT-IR spectroscopy with chemometric methods // *Spectrochim. Acta A. Mol. Biomol. Spectrosc.* 2017. Vol. 173. P. 175–181.
5. *Elmi F., Movaghar A. F., Elmi M. M., Alinezhad H., Nikbakht N.* Application of FT-IR spectroscopy on breast cancer serum analysis // *Spectrochim. Acta A. Mol. Biomol. Spectrosc.* 2017. Vol. 187. P. 87–91.
6. *Ardila J. A., Funari C. S., Andrade A. M., Cavalheiro A. J., Carneiro R. L.* Cluster analysis of commercial samples of *Bauhinia* spp. using HPLC-UV/PDA and MCR-ALS/PCA without peak alignment procedure // *Phytochem. Anal.* 2015. Vol. 26, № 5. P. 367–373.
7. *Mejia A. F., Nebel M. B., Eloyan A., Caffo B., Lindquist M. A.* PCA leverage : outlier detection for high-dimensional functional magnetic resonance imaging data // *Biostatistics*. 2017. Vol. 18, № 3. P. 521–536.
8. ГОСТ 32892-2014. Молоко и молочная продукция. Метод измерения активной кислотности. М., 2015. 10 с.
9. ГОСТ Р 54669-2011. Молоко и продукты переработки молока. Методы определения кислотности. М., 2013. 11 с.
10. *Ni Y., Kokot S.* Does chemometrics enhance the performance of electroanalysis? // *Anal. Chim. Acta*. 2008. Vol. 626, № 2. P. 130–146.
11. *Yaroshenko I., Kirsanov D., Kartsova L., Sidorova A., Borisova I., Legin A.* Determination of urine ionic composition with potentiometric multisensor system // *Talanta*. 2015. Vol. 131. P. 556–561.
12. *Terouzi W., Omari S., Boutoal K., Oussama A.* Quantitative Detection of Cow Milk in Goat Milk by Chemometrics Analysis Based on Mid Infrared Spectroscopy *Journal of Research in Agriculture and Animal // Science*. 2016. Vol. 4, № 1. P. 1–7.
13. *Cossignani L., Blasi F., Blasi F., Bosi A., Damiani P.* Detection of cow milk in donkey milk by chemometric procedures on triacylglycerol stereospecific analysis results // *J. of Dairy Research*. 2011. Vol. 78, № 3. P. 335–342.
14. *Souza S. S., Cruz A. G., Walter E. H. M., Fari J. A. F., Celeghini R. M. S., Ferreira M. M. C., Granatod D., Sant'Ana A. de S.* Monitoring the authenticity of Brazilian UHT milk // *A Chemometric Approach Chemistry*. 2011. Vol. 124, № 2. P. 692–695.
15. *Cordella C. B. Y., Bertrand D.* SAISIR A new general chemometric toolbox // *Trends Anal. Chem.* 2014. Vol. 54, № 2. P. 75–82.
16. *Stögbauer H., Kraskov A., Astakhov S. A., Grassberger P.* Least-dependent-component analysis based on mutual information // *Phys. Rev. E. Stat. Nonlin. Soft Matter. Phys.* 2004. Vol. 70, № 6. P. 066123.
17. *Хартли Ф., Бергес К., Оллок Р.* Равновесия в растворах. М. : Мир, 1994. 360 с.
18. *Монахова Ю. Б., Кубалла Т., Лахенмайер Д. В.* Хемометрические методы в ЯМР-спектроскопическом анализе пищевых продуктов // *Журн. анал. химии*. 2013. Т. 68, № 9. С. 837–849.
19. *Monakhova Y. B., Kuballa T., Leitz J., Andlauer C., Lachenmeier D. W.* NMR spectroscopy as a screening tool to validate nutrition labeling of milk, lactose-free milk, and milk substitutes based on soy and grains // *Dairy Sci. Technol.* 2012. Vol. 92, № 2. P. 109–120.
20. *Монахова Ю. Б., Цикин А. М., Муштакова С. П.* Метод независимых компонент как альтернатива методу главных компонент и дискриминантным алгоритмам в обработке спектрометрических данных // *Журн. анал. химии*. 2015. Т. 70, № 9. С. 925–932.

Образец для цитирования:

Монахова Ю. Б., Кузнецова И. В. Использование хемометрических алгоритмов для контроля качества молока методом рН-метрического титрования // *Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология*. 2019. Т. 19, вып. 4. С. 387–395. DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2019-19-4-387-395>



Chemometric Algorithms for the Monitoring of Milk Quality by Potentiometric Titration

Y. B. Monakhova, I. V. Kuznetsova

Yulia B. Monakhova, <https://orcid.org/0000-0001-6176-239X>, Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia, yul-monakhova@mail.ru

Irina V. Kuznetsova, <https://orcid.org/0000-0002-4979-832X>, Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia, ivkuznetsova2013@mail.ru

The acute problem in the analysis of dairy products is the potentiometric determination of the active and total titrated acidity of pasteurized milk from different manufacturers and their comparison with those for raw cow milk. In addition, for various expert purposes, fast definition of the manufacturer of this product is necessary. The conditions of potentiometric titration of pasteurized milk are specified. It is shown that the total acidity of pasteurized milk produced by different manufacturers differs insignificantly. Therefore, for modelling potentiometric titration curves of milk samples ICA and PCA methods were applied. ICA surpasses PCA in terms of reliability of class separation. ICA method solved the classification problem of assigning milk samples to a specific manufacturer, similarity with raw cow milk samples, as well as detecting products made from different raw materials or using different technologies.

Keywords: chemometric modelling, active acidity, total acidity, raw cow milk, pasteurized milk.

Acknowledgements: This work was supported by the Russian Science Foundation (project No. 18-73-10009).

Reference

1. Siqueira L. F., Lima K. M. MIR-biospectroscopy coupled with chemometrics in cancer studies. *Analyst*, 2016, vol. 141, no. 16, pp. 4833–4847.
2. Monakhova Y. B., Holzgrabe U., Diehl B. W. K. Current role and future perspectives of multivariate (chemometric) methods in NMR spectroscopic analysis of pharmaceutical products. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 2018, vol. 147, pp. 580–589.
3. Efenberger-Szmechtyk M., Nowak A., Kregiel D. Implementation of chemometrics in quality evaluation of food and beverages. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, 2018, vol. 58, no. 10, pp. 1747–1766.
4. Peets P., Leito I., Pelt J., Vahur S. Identification and classification of textile fibres using ATR-FT-IR spectroscopy with chemometric methods. *Spectrochim. Acta A. Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2017, vol. 173, pp. 175–181.
5. Elmi F., Movaghar A. F., Elmi M. M., Alinezhad H., Nikbakhsh N. Application of FT-IR spectroscopy on breast cancer serum analysis. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2017, vol. 187, pp. 87–91.
6. Ardila J. A., Funari C. S., Andrade A. M., Cavalheiro A. J., Carneiro R. L. Cluster analysis of commercial samples of *Bauhinia* spp. using HPLC-UV/PDA and MCR-ALS/PCA without peak alignment procedure. *Phytochem. Anal.*, 2015, vol. 26, no. 5, pp. 367–373.
7. Mejia A. F., Nebel M. B., Eloyan A., Caffo B., Lindquist M. A. PCA leverage: outlier detection for high-dimensional functional magnetic resonance imaging data. *Biostatistics*, 2017, vol. 18, no. 3, pp. 521–536.
8. GOST 32892-2014. *Moloko i molochnaia produktsiia. Metod izmereniia aktivnoi kislotnosti* [State Standard 32892-2014 Milk and Dairy Products: Active Acidity Measurement Technique]. Moscow, 2015. 10 p. (in Russian).
9. GOST R 54669-2011. *Moloko i produkty pererabotki moloka. Metody opredeleniia kislotnosti* [Russian State Standard 54669-2011 Milk and Dairy Products. Acidity Measurement Techniques]. Moscow, 2013. 11 p. (in Russian).
10. Ni Y., Kokot S. Does chemometrics enhance the performance of electroanalysis? *Anal. Chim. Acta*, 2008, vol. 626, no. 2, pp. 130–146.
11. Yaroshenko I., Kirsanov D., Kartsova L., Sidorova A., Borisova I., Legin A. Determination of urine ionic composition with potentiometric multisensor system. *Talanta*, 2015, vol. 131, pp. 556–561.
12. Terouzi W., Omari S., Boutoia K., Oussama A. Quantitative Detection of Cow Milk in Goat Milk by Chemometrics Analysis Based on Mid Infrared Spectroscopy. *Journal of Research in Agriculture and Animal. Science*, 2016, vol. 4, no. 1, pp. 1–7.
13. Cossignani L., Blasi F., Blasi F., Bosi A., Damiani P. Detection of cow milk in donkey milk by chemometric procedures on triacylglycerol stereospecific analysis results. *J. of Dairy Research*, 2011, vol. 78, no. 3, pp. 335–342.
14. Souza S. S., Cruz A. G., Walter E. H. M., Fari J. A. F., Celeghini R. M. S., Ferreira M. M. C., Granatod D., Sant'Ana A. de S. Monitoring the authenticity of Brazilian UHT milk. *A Chemometric Approach Chemistry*, 2011, vol. 124, no. 2, pp. 692–695.
15. Cordella C. B. Y., Bertrand D. SAISIR A new general chemometric toolbox. *Trends Anal. Chem.*, 2014, vol. 54, no. 2, pp. 75–82.
16. Stögbauer H., Kraskov A., Astakhov S. A., Grassberger P. Least-dependent-component analysis based on mutual information. *Phys. Rev. E. Stat. Nonlin. Soft Matter. Phys.*, 2004, vol. 70, no. 6, pp. 066123.
17. Harlee F. R., Burgess C., Alcock R. M. *Solution Equilibria*. Hemel Hempstead. Horwood Ellis, Ltd. 1980. 362 p. (Russ. ed.: F. Khartli K. Berges R. Olkok Ravnovesiia v rastvorakh. Moscow, Mir Publ., 1994. 360 p.).



18. Monakhova Yu. B., Kuballa T., Lachenmeier D. V. Chemometric Methods in NMR Spectroscopic Analysis of Food Products. *Journal of Analytical Chemistry*, 2013, vol. 68, iss. 9, pp. 755–766. DOI: 10.1134/S1061934813090098
19. Monakhova Y. B., Kuballa T., Leitz J., Andlauer C., Lachenmeier D. W. NMR spectroscopy as a screening tool to validate nutrition labeling of milk, lactose-free milk, and milk substitutes based on soy and grains. *Dairy Sci. Technol.*, 2012, vol. 92, no. 2, pp. 109–120.
20. Monakhova Yu. B., Tsikin A. M., Mushtakova S. P. Independent Component Analysis as an Alternative to Principal Component Analysis and Discriminant Algorithms in the Processing of Spectroscopic Data. *Journal of Analytical Chemistry*, 2015, vol. 70, iss. 9, pp. 1055–1061. DOI: 10.1134/S1061934815090117

Cite this article as:

Monakhova Y. B., Kuznetsova I. V. Chemometric Algorithms for the Monitoring of Milk Quality by Potentiometric Titration. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2019, vol. 19, iss. 4, pp. 387–395 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2019-19-4-387-395>
