

ПРОБЛЕМИ ДОСЛІДЖЕННЯ РЕЧОВИХ ДОКАЗІВ

УДК 543.544.85:665.35

Ф.О. Чмиленко, доктор хімічних наук, професор,
завідувач кафедри аналітичної хімії Дніпропетровського
національного університету імені Олеся Гончара

Н.П. Мінаєва, пошукач кафедри аналітичної хімії
Дніпропетровського національного університету
імені Олеся Гончара

Л.П. Сидорова, кандидат хімічних наук, доцент
кафедри аналітичної хімії Дніпропетровського
національного університету імені Олеся Гончара

Ю.В. Бохан, кандидат хімічних наук, доцент,
завідувач кафедри хімії Кіровоградського державного
педагогічного університету імені В. Винниченка

Я.В. Нужна, головний експерт Науково-дослідного
експертно-криміналістичного центру при
УМВС України в Кіровоградській області

ЕКСПЕРТИЗА НЕМОЛОЧНИХ ЖИРІВ В МАСЛОЖИРОВІЙ ПРОДУКЦІЇ

Запропоновано методики аналізу, які дозволяють ідентифікувати масложирову продукцію за вмістом рослинних жирів, проаналізовано зразки масложирової продукції на вміст немолочних жирів.

Ключові слова: масложирова продукція, фальсифікація, число Рейхерта-Мейссля, титриметрія, спектрофотометрія, хроматографія.

Предложены методики анализа, позволяющие идентифицировать масложировую продукцию по содержанию растительных жиров, проанализированы образцы масложировой продукции на содержание немолочных жиров.

The paper suggests new methods of examination of fat-and-oil products based on the analysis of the vegetable fats content. It presents the results of the examination of nondairy fat content in some samples of fat-and-oil products.

На сьогодні особливо актуальними для масло-молочної промисловості України є питання підвищення якості продукції, вдосконалення методів її контролю та стандартизації. Адже нині, наприклад, доволі складно купити якісну масложирову продукцію в мережі громадського харчування через велику кількість її фальсифікату на ринку України.

У практичній діяльності перед експертами часто постає проблема визначення відповідності молочної продукції чинним стандартам. Проведення такого дослідження сприятиме наданню відповіді на такі запитання.

Чим є зразок, наданий на дослідження?

Чи можна визначити вид і сорт вершкового масла?

Чи відповідає надана на дослідження молочна продукція вимогам відповідних галузевих стандартів України та ДСТУ?

Чи є наданий на дослідження молочний продукт фальсифікованим?

Як свідчить аналіз, серед молочних продуктів найчастіше фальсифікують вершкове масло. Згідно з вимогами чинних стандартів вершкове масло виготовляють тільки з коров'ячого молока або продуктів його переробки. Воно призначене для безпосереднього вживання в їжу і для кулінарних цілей [3; 4; 5; 6; 7; 8; 9]. Масло не має містити жодних спеціальних добавок. Основний компонент цього продукту має становити не менше ніж 61,5 % молочного жиру. Стандартами заборонено позначення «масло» вживати у назві спредів і жирових сумішей. Водночас, за оцінками різних експертів, 60—80 % продукції, яку продають під виглядом масла, є жировими сумішами.

Прагнення України вступити до Європейського Союзу та вступ до Всесвітньої організації торгівлі потребують розроблення національних стандартів, гармонізованих з європейськими та міжнародними нормами і правилами, зокрема введення єдиних загальнозживаних вимог до харчових продуктів. Використання єдиних критеріїв і методів оцінювання якості продукції, її безпечності та ідентифікації надасть споживачеві гарантії якості.

Метою роботи є експертиза фальсифікованої за рахунок використання жирів рослинного походження молочної продукції шляхом визначення вмісту немолочних жирів.

Загалом фальсифікацію масложирової продукції можна умовно поділити на дві групи: «груба» — коли вміст немолочних добавок перевищує 10 % і «тонка» — коли немолочні добавки становлять менше ніж 10 %.

Для встановлення «грубої» фальсифікації використовують титриметричні та фотометричні методи аналізу. Титриметричний метод визначення кількості немолочного жиру в маслі з комбінованою жировою фазою базується на визначенні числа Рейхерта-Мейссля та його залежності від вмісту немолочного жиру.

Число Рейхерта-Мейссля — фізико-хімічний показник, що свідчить про наявність у жирі низькомолекулярних жирних кислот (масляної, капронової, каприлової). Молочний жир, на відміну від інших жирів, містить велику кількість цих кислот, що зумовлює високе значення числа Рейхерта-Мейссля молочного жиру. Згідно з літературними джерелами цей показник може коливатися у межах від 20 до 31 одиниць, що залежить від багатьох чинників, головним з яких є кліматичний. Немолочні жири містять низькомолекулярні жирні кислоти у невеликих кількостях, яким відповідають низькі значення чисел Рейхерта-Мейссля.

В Україні за результатами проведених досліджень у всіх кліматичних зонах упродовж трьох років встановлено, що числа Рейхерта-Мейссля молочного жиру коливаються у межах 25,4—30,7 (середнє значення — 28,3). Водночас для рослинних жирів, що використовують у маслоробстві, цей показник становить 0,8—7,1 (середнє значення — 2,1).

Отже, математичні методи опрацювання даних дають змогу визначити вміст немолочних жирів у маслах з комбінованою жирною фазою.

Титриметрична методика визначення немолочного жиру. Зразок масла в хімічній склянці витримують у термостаті за температури 55—60 °С до повного розплавлення та розшарування на жир і плазму. Жир фільтрують за такої самої температури через сухий складчастий фільтр. У плоскодонній колбі з тугоплавкого скла ємністю 300—500 см³ наважку жиру 5±0,1 г разом з 2 см³ 50-процентого водного розчину гідроксиду калію (KOH) та 20 г (16 мл) гліцерину нагрівають 10—15 хв (доки суміш не стане прозорою). Суміш охолоджують до 80—90 °С, додають 90 см³ кип'яченої дистильованої води та 50 см³ розчину сірчаної кислоти і проводять «відгонку» 110 см³. Після цього фільтрують, відтитровують 100 см³ фільтрату 0,1 М-розчином гідроксиду натрію (NaOH) з додаванням 3-х крапель розчину фенолфталеїну і розраховують значення числа Рейхерта-Мейссля жирної суміші. Для кожного зразка проводять не менше 2-х паралельних випробувань і за одержаним середнім значенням розраховують вміст немолочного жиру в маслі за формулою (1):

$$HЖ = \frac{PM_{мж} - PM_{сум}}{PM_{мж} - PM_{нж}} \times 100, \quad (1)$$

де: $PM_{мж}$, $PM_{нж}$, $PM_{сум}$ — числа Рейхерта-Мейссля молочного, немолочного жирів і досліджуваного зразка відповідно [1].

Одержані результати наведено у табл. 1.

Таблиця 1

Результати титриметричного визначення немолочних жирів (НЖ) в масложировій продукції

№ з/п	Продукт	Число $PM_{сум}$ у мл 0,1 М NaOH	НЖ, %	$X^* \pm \Delta X^*$, %	S_r^*
1	Спред 1	21,1	27,4	28,07±0,34	0,022
		20,8	28,6		
		20,9	28,2		
2	Спред 2	19,7	32,5	32,50±0,38	0,025
		19,9	31,8		
		19,6	33,2		
3	Масло вершкове 1	28,0	1,14	1,27±0,12	0,173
		27,9	1,53		
		28,0	1,14		

№ з/п	Продукт	Число $PM_{сум}$ у мл 0,1 М NaOH	НЖ, %	$X^* \pm \Delta X^*$, %	Sr^*
4	Масло вершкове 2	27,8	1,90	1,52±0,21	0,253
		28,0	1,14		
		27,3	1,14		

* X — відсоток вмісту немолочного жиру; ΔX — похибка; Sr — показник стандартного відхилення обробки результатів.

Фотометрична методика визначення немолочного жиру. Згідно з методикою наважку аналізованого продукту зважують, шляхом термостатування за температури 58—60 °С протягом 8—12 хв виділяють жирову фракцію, фільтрують за температури 58—60 °С, фотокolorиметрують при довжині хвилі 430—450 нм у кюветі з робочою довжиною поглинаючого шару 5 мм, визначають оптичну густину досліджуваного зразка та кількісний вміст немолочного жиру за формулою (2):

$$НЖ = \frac{D_{мж} - D_{сум}}{D_{мж} - D_{нж}} \times 100 \quad (2)$$

де: $D_{мж}$ — оптична густина молочного жиру;
 $D_{сум}$ — оптична густина суміші;
 $D_{нж}$ — оптична густина немолочного жиру.

Згідно з літературними джерелами середні показники оптичної густини молочного жиру (при довжині хвилі 440±10 нм) становлять 0,83 одиниці, а немолочного жиру — 0,64 [2].

Результати фотометричного визначення немолочних жирів наведено у табл. 2.

Таблиця 2

**Результати фотометричного визначення
немолочних жирів (НЖ) в масложировій продукції**

№ з/п	Продукт	$D_{сум}$	НЖ, %	$X \pm \Delta X$, %	Sr
1	Спред 1	0,77	29,4	29,13±0,35	0,025
		0,76	28,9		
		0,75	29,1		
2	Спред 2	0,76	32,5	32,83±0,41	0,027
		0,78	32,8		
		0,77	33,2		
3	Масло вершкове 1	0,81	1,14	0,94±0,12	0,127
		0,82	0,55		
		0,81	1,14		
4	Масло вершкове 2	0,81	1,05	1,07±0,21	0,196
		0,80	1,12		
		0,81	1,05		

Для встановлення «тонкої» фальсифікації масложирової продукції використовують хроматографічні методи [3; 4; 5; 6; 7; 8; 9; 10; 11; 12; 13; 14; 15; 16; 17]. Газорідинна хроматографічна методика (ГРХ) контролю якості молочної продукції, застосована під час дослідження, містить стадію концентрування жиру, екстракцію водно-молочно-спиртової емульсії гексаново-ефірною сумішшю для подальшого визначення стеринової фракції.

Хроматографічний метод ідентифікації рослинних жирів у масложировій продукції. Визначення фальсифікації масложирової продукції за складом стеринової фракції (а саме за вмістом рослинних стеринів) є найдостовірнішим методом, який дозволяє виявити добавки масел рослинного походження — від 2 % і більше. На хроматограмі при цьому фіксують піки фітостеринів — ці компоненти підтверджують факт фальсифікації.

Визначення стеринової фракції проводили на хроматографі Shimadzu 14В методом газової хроматографії з полум'яноіонізаційним детектуванням (далі — ГХ/ПІД) на капілярній колонці з рідкою нерухою фазою ZB-5, довжиною 30 м, внутрішнім діаметром 0,25 мм, товщиною покриття нерухої фази 0,25 мкм. Температури інжектора і детектора становили 300 °С. Термостат колонки:

- початкова температура — 200 °С;
- витримка за початкової температури — 2 хв;
- програмування температури аналізу — 7 °С/хв;
- кінцева температура — 295 °С.

Тиск газу-носія на вході в інжектор — 0,1 МПа, розподіл потоку на вході в колонку — 1/20 (скидання в атмосферу — 19/20 частин потоку на виході з інжектора), газ-носії — азот.

Для ідентифікації піків на хроматограмі використовували стандарти корпорації SUPELCO: холестерин кат. № 47127, бета-ситостерин кат. № S 1270, стигмастерин кат. № 47132, кампастерин кат. № В 736, брасикастерин кат. № В 493.

У межах пробопідготовки проводили лужний гідроліз проби масложирової продукції з подальшим екстрагуванням домішок неполярним розчинником, виділяли стеринову фракцію з неомильних речовин за допомогою методу тонкошарової хроматографії (ТШХ). Для лужного гідролізу використовували етанольний розчин гідроксиду калію з концентрацією 1 моль/дм³. До наважки зразка масою 5 г додавали 50 см³ цього розчину, кип'ятили зі зворотним холодильником 1 год, охолоджували, додавали 100 см³ дистильованої води й екстрагували гексаном у ділильній воронці неомильні речовини (тричі по 50 см³). Об'єднаний гексановий шар промивали 10-процентним водним розчином етанолу (чотири рази по 25 см³). Гексановий екстракт упарювали досуха на роторному випарнику. Сухий залишок розчиняли в етилацетаті та очищали за допомогою тонкошарової хроматографії. Розділені стерини визначали за допомогою методу капілярної ГХ/ПІД в ізотермічному режимі. Для очищення зразка методом ТШХ на пластинках Сорбфіл (ПТСХ-АФ-В-УФ) використано рухома фаза з оптимальним співвідношенням гексан : етилацетат (від 65:35 до 60:40 % об), а також хлороформ : етилацетат (95:5 % об).

Слід пам'ятати, що кількість нанесеного зразка на ТШХ-пластинку не має перевищувати 0,1 мг неомильної речовини (що еквівалентно 1 г зразка масложирової продукції), а нанесення зразків у вигляді окремих точок сприяє поліпшенню

результатів поділу. Крім того, досягти кращого поділу піків зазначених стеринів дозволяє застосування капілярних колонок.

Вміст холестерину у вершковому маслі може коливатися від 190 мг до 250 мг на 100 г продукту.

Результати хроматографічного дослідження наведено на рис.

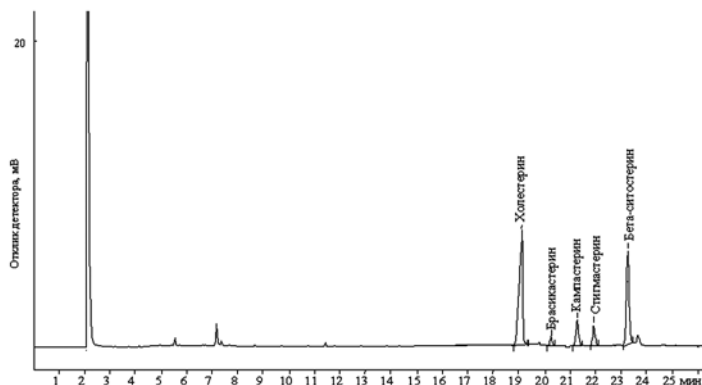


Рис. Хроматограма стеринової фракції фальсифікованого вершкового масла. Піки: 1 — холестерин, 2 — брасикастерин, 3 — кампастерин, 4 — стигмастерин, 5 — бета-ситостерин, I, мВ — відгук детектора

Згідно з хроматограмою вміст холестерину становить $180,3 \pm 5,4$ мг/100 г, брасикастерину $0,5 \pm 0,1$ мг/100 г, кампастерину $7,4 \pm 0,4$ мг/100 г, стигмастерину $3,2 \pm 0,2$ мг/100 г, бета-ситостерину $25,3 \pm 1,3$ мг/100 г. Наявні на хроматограмі піки фітостеринів підтверджують факт фальсифікації. Межею виявлення бета-ситостерину за методикою є 0,5 мг/100 г продукту, а отже, додавання масел рослинного походження у кількості 0,2 % і більше буде фіксуватися на хроматограмі.

Таким чином, запропоновані методики аналізу дають змогу ідентифікувати рослинні жири в масложировій продукції. Під час дослідження за допомогою методів титриметрії, спектрофотометрії та хроматографії встановлено наявність рослинних жирів у спредах у межах 28,1—32,0 % (що відповідає нормативним документам) та у вершковому маслі в межах 0,9—1,5 %.

Наведені методики виявлення фальсифікації масложирової продукції стануть у пригоді експертам під час вирішення завдань з визначення автентичності та фальсифікації такого виду продукції.

Список використаної літератури

1. Пат. 67470 Україна, МПК G 01 N 33/04. Спосіб кількісного визначення вмісту немолочних жирів в маслах з комбінованою жировою фазою / Єрьсько Г.О., Гуляев-Зайцев С.С., Тищенко Л.М. ; заявл. 06.10.2003 ; опубл. 18.04.2007.

2. Пат. 2279071 Россия, МПК G 01 N 33/03. Способ определения наличия жиров немолочного происхождения в молочном жире / Е.А. Юрова, Е.Ю. Денисович ; заявл. 28.11.2003 ; опубл. 27.06.2006.

3. Жири та олії тваринні і рослинні. Аналізування методом газової хроматографії метилових ефірів жирних кислот : ДСТУ ISO 5508:2001. — [Чинний від 2003-01-01]. — К. : Держспоживстандарт України, 2001. — 14 с.

4. *Масла растительные и маргариновая продукция. Метод обнаружения фальсификации* : ГОСТ 30623-98. — [Чинний від 2001-07-01]. — К. : Держспоживстандарт України, 2001. — 22 с.
5. *Жири тваринні і рослинні та олії. Метод визначення вмісту неомильних речовин з використанням екстрагування гексаном* : ДСТУ ISO 18609:2004. — [Чинний від 2006-01-01]. — К. : Держспоживстандарт України, 2005. — 12 с.
6. *Жир молочний. Виявлення рослинного жиру методом газорідної хроматографії стеринів (Контрольний метод)* : ДСТУ ISO 3594:2001. — [Чинний від 2003-01-01]. — К. : Держспоживстандарт України, 2002. — 11 с.
7. *Жири та олії тваринні і рослинні. Визначення складу стеринової фракції. Газо-хроматографічний метод* : ДСТУ ISO 6799:2002. — [Чинний від 2003-04-01]. — К. : Держспоживстандарт України, 2002. — 12 с.
8. *Визначення вмісту неомильних речовин із застосуванням екстракції діетиловим ефіром* : ДСТУ ISO 3596:2004. — [Чинний від 2006-01-01]. — К. : Держспоживстандарт України, 2005. — 11 с.
9. *Жир молочний. Метод обнаружения растительных жиров газожидкостной хроматографией стеринов* : ГОСТ Р 51471-99. — [Чинний від 2001-01-01]. — К. : Держстандарт Росії, 2000. — 5 с.
10. *Рудаков О.Б. Качественная идентификация молочного жира по хроматографическим данным* / Рудаков О.Б., Полянский К.К., Алексюк М.П. // Журнал аналитической химии. — 2002. — № 12. — С. 1267—1275.
11. *Кириллова Л.Г. Метод определения фальсификации сливочного масла* / Кириллова Л.Г., Алексюк М.П., Батищева Л.В. // Переработка молока. — 2005. — № 1. — С. 14—16.
12. *Рудаков О.Б. Развитие метода интерпретации хроматограмм животных жиров* / О.Б. Рудаков, К.К. Полянский // Хранение и переработка сельхозсырья. — 2001. — № 10. — С. 40—42.
13. *Боев А.И. Способ идентификации сливочного масла методом газовой хроматографии* / Боев А.И., Никитина С.Ю., Полянский К.К. // Сыроделие и маслоделие. — 2001. — № 2. — С. 42—43.
14. *Пат. 94223 Україна, МПК G 01 N 33/34. Спосіб визначення немолочного жиру в молочній продукції з низьким вмістом жиру* / [Чмиленко Ф.О., Сидорова Л.П., Мінаєва Н.П., Сандомирський О.В.]. — № 2007а 12821 ; заявл. 14.12.2007 ; опубл. 26.04.2011.
15. *Встановлення фальсифікації молока жирами рослинного походження* / [Чмиленко Ф.О., Мінаєва Н.П., Сандомирський А.В., Сидорова Л.П.] // Харчова промисловість. — 2008. — № 7. — С. 20—23.
16. *Установление фальсификации молочной продукции методами газовой хроматографии* / [Чмиленко Ф.А., Минаева Н.П., Сандомирский А.В., Сидорова Л.П.] // Методы и объекты химического анализа. — 2009. — № 1. — С. 60—66.
17. *Ідентифікація молочної продукції з низьким вмістом жиру хроматографічними методами* / [Чмиленко Ф.О., Сидорова Л.П., Мінаєва Н.П., Сандомирський А.В.] // Вісник Дніпропетровського університету. Серія: Хімія. — 2008. — С. 30—36.