

УДК 614.31:544.77:535.36:530.82.5

НОВЫЙ СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФАЛЬСИФИКАЦИИ СЛИВОЧНОГО МАСЛА ПАЛЬМОВЫМ ЖИРОМ МЕТОДОМ ДРС

М. Н. Кириченко, К. В. Коваленко, С. В. Кривохижа,
А. Н. Лобанов, Л. Л. Чайков

Впервые показано, что методом динамического рассеяния света (ДРС) можно установить факт фальсификации сливочного масла и определить долю содержащегося в нем пальмового жира. Для этой цели исследуются эмульсии спредов в спиртоводной смеси, в которых определяются размеры коллоидных образований (капель жира). С помощью метода ДРС установлено, что размер коллоидных образований однозначно связан с процентным содержанием пальмового жира в сливочном масле, что дает возможность определить степень замены молочного жира пальмовым маслом.

Ключевые слова: фальсификация сливочного масла, пальмовое масло, метод ДРС.

Введение. В последние годы растёт интерес к оптическим исследованиям нано- и микроэмульсий и взвесей наночастиц, к их структуре и изменению свойств при изменении внешних факторов. Такие исследования оказываются актуальны как для оптиков [1], так и для биологов и медиков [2, 3], экологов [4], нефтяников [5] и других. В настоящей работе описывается исследование микроэмульсий фальсифицированного сливочного масла для количественного определения содержания пальмового жира в нём методом динамического рассеяния света (ДРС) [6, 7] и предлагается методика определения доли пальмового жира.

Актуальность этого вопроса связана с потребностью в идентификации фальсификата сливочного масла на рынке пищевых продуктов.

Существуют различные методы, позволяющие определять присутствие и содержание пальмового жира в сливочном масле, в молоке и молочных продуктах [8]. Одним

¹ ФИАН, 119991 Россия, Москва, Ленинский пр-т, 53; e-mail: granat09@mail.ru.

из наиболее распространенных способов является метод газовой хроматографии [9, 10]. Стандартизованным методом является также идентификация жировой фазы молочных продуктов по определению стеринам газожидкостной хроматографией [11–13]. Факт фальсификация молочного жира можно также установить методами ИК-спектроскопии [8], по спектрам комбинационного рассеяния [14] или по спектру люминесценции образца в ультрафиолетовых лучах. Молочный жир в ультрафиолетовых лучах светится различными оттенками желтого цвета, а растительные жиры – фиолетово-голубыми [15].

Однако хотя вышеуказанные методы анализа молочных продуктов и дают достоверные данные о присутствии растительного жира в исследуемом образце, они требуют длительного времени исследования, использования сложного дорогого оборудования и не дают количественного состава образца.

В настоящей работе предлагается новый способ количественного определения содержания пальмового жира в смеси сливочного и пальмового масел (спреда). Способ основан на измерении методом ДРС размеров коллоидных образований (КО) или частиц диспергированного в спиртоводной смеси масла или спреда (возможно, частично переэтерифицированного в результате реакции с алкоголем [16]). Способ обеспечивает короткое время измерения, требует небольшого количества исследуемого вещества и дает возможность определить количество пальмового жира в масле с точностью до 10%.

Приготовление образцов эмульсии и измерения. Простое разведение спреда в спирте или воде не приводит к образованию эмульсии с измеряемыми размерами капель. Была разработана специальная методика приготовления образцов эмульсий с каплями жира легко измеряемых методом ДРС размеров и с их концентрацией, обеспечивающей режим однократного рассеяния, а также отсутствие пыли, искажающей результаты измерения размеров КО в эмульсии.

Для приготовления спреда использовались пальмовое масло марки “Крымская роза” ГОСТ52343-2005 и сливочное масло “Масло сливочное Вологодское из Вологды” 82.5% жирности, произведенное в АО “Учебно-опытный молочный завод” ВГМХА им. Верещагина, город Вологда, которое не содержит добавок пальмового масла. Спред приготавливался в химически чистой, обеспыленной посуде. Компоненты спреда тщательно перемешивались до однородной массы лопаткой из нержавеющей стали.

Использовались спреды следующих композиций: чистое сливочное масло и масло с добавлением 10, 20, 35, 50 и 65% пальмового масла. Спред разводился в 96% этиловом спирте при температуре $40 \pm 5^\circ\text{C}$, концентрация спреда в спирте составляла 5%. Смесь обрабатывалась ультразвуком в водяной ванне при мощности 30 ватт в течение 50–

60 секунд, затем перемешивалась вращающейся лопаткой со скоростью ~ 100 оборотов в минуту 30 секунд, после чего повторялась УЗ обработка. В результате образовывалась однородная, мутная эмульсия. Один миллилитр полученной эмульсии помещался в чистую, обеспыленную посуду и разводился в 10 раз этиловым спиртом 96% с добавлением 2.5% воды. Раствор перемешивался встряхиванием и центрифугировался при 3000 об/мин в течение 8 минут. Отбиралась фракция из верхней части центрифугированной суспензии в объеме 3 мл и помещалась в обеспыленную кювету для оптических измерений.

На установке ДРС [17] производилось накопление автокорреляционных функций интенсивности (АКФ) света, рассеянного в образце под углами $30\text{--}60^\circ$. Использовался He-Ne лазер, $\lambda = 633$ нм, мощность до 30 мВт. Регистрация каждой корреляционной функции занимала от 20 до 100 секунд. При измерениях в слабо рассеивающих образцах применялся режим циклов [18], позволяющий избавиться от помех, связанных с присутствием некоторого количества пыли и крупных агрегатов КО в образце. Полученные АКФ обрабатывались коммерческой программой DynaLS, разлагающей АКФ по экспонентам и строящей распределение интенсивности рассеяния по временам релаксации и по радиусам частиц [19], а также проводящей аппроксимацию АКФ методом моментов.

Как правило, для обычного однократного накопления амплитуда корреляционной функции составляла 0.25–0.45 (рис. 1). При прохождении пылинок через поле зрения во время накопления функции амплитуда АКФ резко увеличивается. Поэтому корреляционные функции с амплитудой больше 0.5 не учитывались при обработке результатов.

На рис. 1 представлен пример АКФ рассеянного света и результата ее обработки программой DynaLS для спреда, содержащего 80% сливочного масла и 20% пальмового жира. Функция копилась в режиме “Multiple Tau”, когда время задержки каждого следующих 8 каналов коррелятора в 2 раза больше, чем 8 предыдущих, т. е. на рис. 1 АКФ оказывается представлена в двойном логарифмическом масштабе. Амплитуда приведенной функции 0.4 укладывается в допустимый интервал. Тёмная синяя кривая представляет результат разложения АКФ по временам релаксации, а светлая жёлтая – аппроксимацию АКФ методом моментов (до второго момента) [6, 7]. Видно, что обе эти кривые хорошо описывают основной релаксационный процесс, связанный с диффузионной релаксацией флуктуаций концентрации КО жира в эмульсии.

На рис. 2 представлено распределение интенсивности рассеянного света по радиусам частиц (КО) в том же образце эмульсии спреда. Самый большой по высоте пик соответствует радиусам капель (КО) жира в эмульсии со средним значением 509 нм.

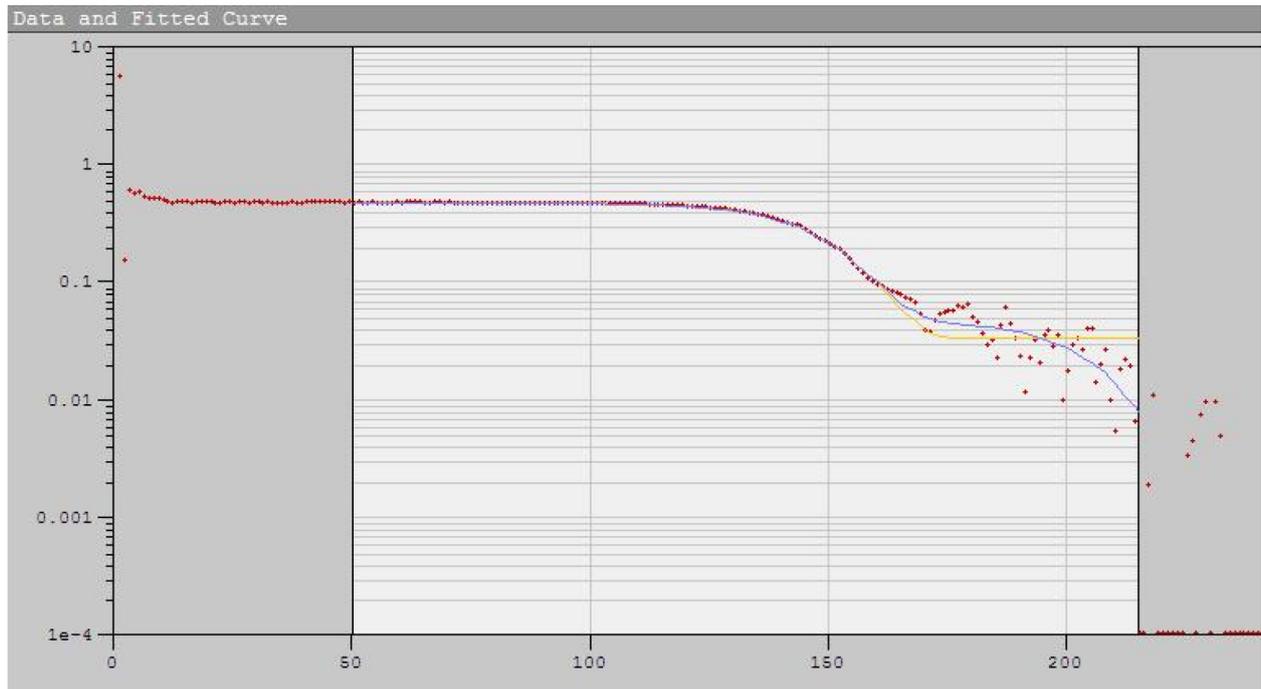


Рис. 1: АКФ света, рассеянного в эмульсии спреда из 80% сливочного масла и 20% пальмового масла, в двойном логарифмическом масштабе. Угол рассеяния 30° , время накопления 70 секунд. Амплитуда функции корреляции 0.4, количество каналов коррелятора, использованных для обработки 165 (от 50 до 215). Точки – экспериментальные значения функции, тёмная синяя кривая – результат разложения АКФ по временам релаксации, светлая жёлтая – аппроксимация АКФ методом моментов.

Отметим, что в распределении иногда появляется пик в области $10^5 - 10^6$ нм. Этот пик не следует принимать во внимание, так как таких больших частиц, диаметром 0.2–2 мм, в образце нет (их было бы видно невооружённым глазом), и появление пика связано не с броуновским движением частиц, а с эффектом входа и выхода больших частиц из объёма рассеяния [20, 21].

Обработка полученных результатов. Зависимость среднего по 3–5 измерениям радиуса КО r_p в эмульсиях, приготовленных вышеописанным способом, от доли пальмового жира в спредах, представлена на рис. 3. Величина r_p в каждом измерении определялась как среднее значение положения (Mean) основного пика распределения интенсивности рассеянного света по радиусам КО (рис. 2). Видно, что в эмульсии 100% сливочного масла $r_p \approx 425$ нм. По мере роста содержания пальмового жира радиус коллоидных образований растёт, и при 65% достигает 710 нм. При дальнейшем росте

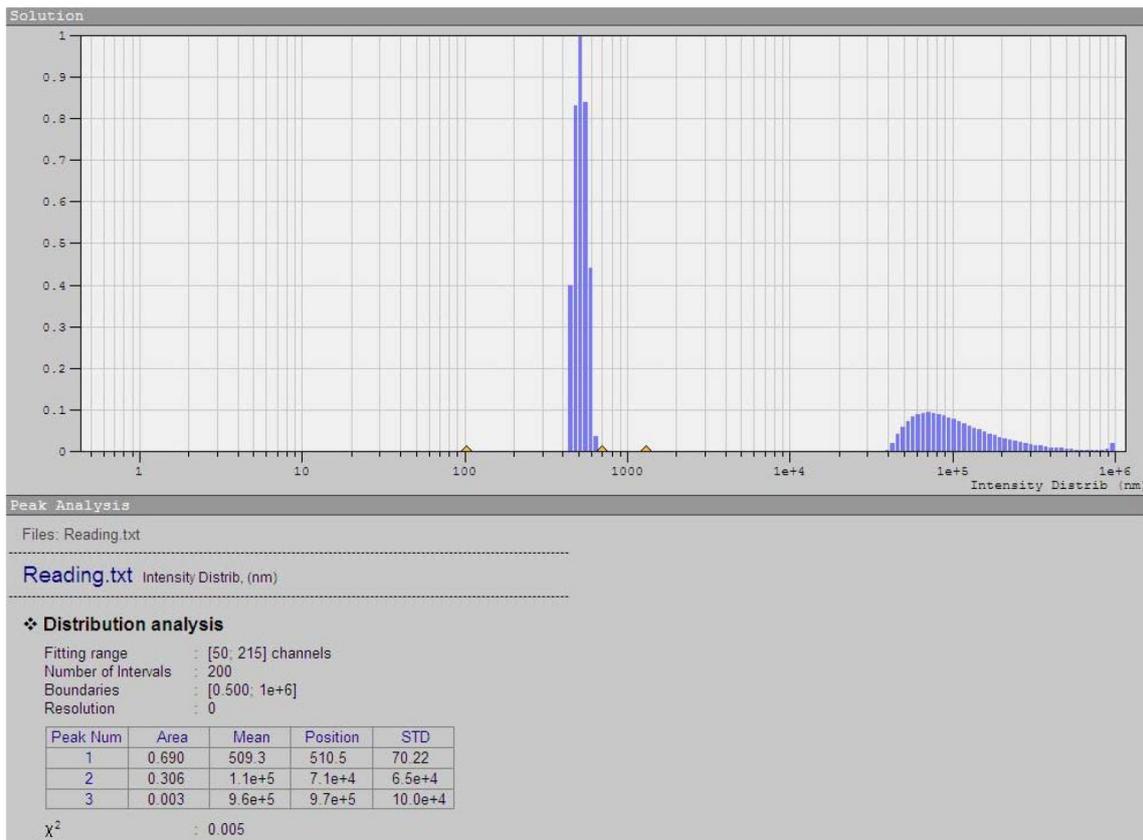


Рис. 2: Распределение интенсивности рассеянного света по радиусам КО (капель жира) в образце эмульсии спреда, состоящего из 80% сливочного масла и 20% пальмового масла. Результат обработки АКФ программой DynaLS.

содержания пальмового жира в спреде размер коллоидных образований резко уменьшается и становится почти таким же, как в эмульсии, приготовленной из спреда с 20% содержанием пальмового жира.

Аппроксимация полиномом второй степени зависимости радиуса КО от содержания пальмового жира в спреде в диапазоне 0–67% (весовых) дает выражение

$$r_p = 426.10 + 0.351C_{\text{пальм}}(\%) + 0.05435C_{\text{пальм}}^2 \quad (1)$$

Отсюда содержание пальмового жира в спреде определяется выражением

$$C_{\text{пальм}}(\%) = -3.229 + (10.426 + 18.4(r_p(\text{нм}) - 426.10))^{1/2}, \quad (2)$$

где $C_{\text{пальм}}(\%)$ – содержание пальмового жира в весовых процентах в спреде, r_p – средний по 3–5 измерениям радиус коллоидной частицы в эмульсии спреда в спиртоводной смеси в нанометрах.

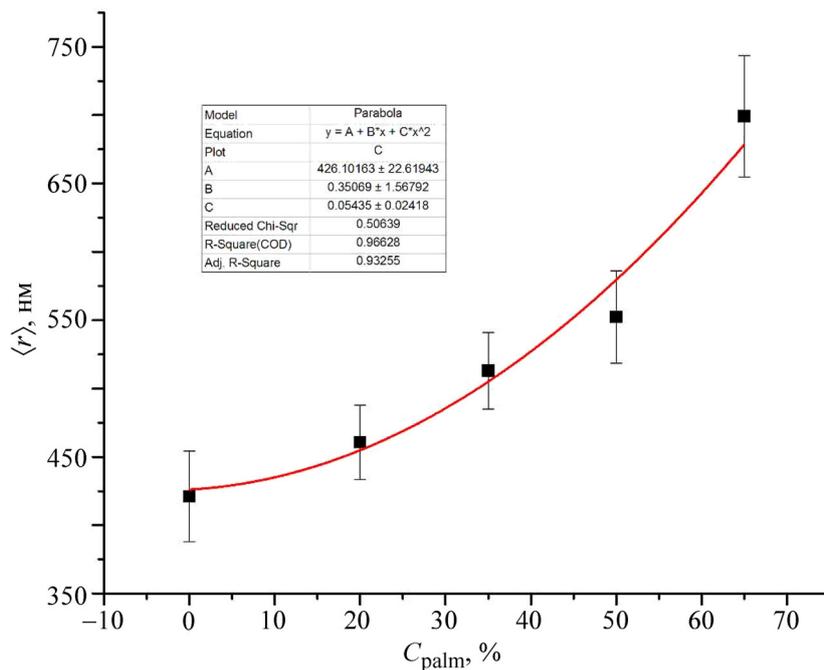


Рис. 3: Зависимость радиуса коллоидных образований спреда в эмульсии от содержания пальмового жира в спреде.

Однако при больших ($>68\%$) концентрациях пальмового масла в спреде происходит, как уже упоминалось, уменьшение радиуса КО. Это связано с тем, что чистый пальмовый жир практически не растворяется в спирте. При попытке растворить пальмовый жир в спирте КО не образуются, а весь пальмовый жир остается в осадке на дне кюветы. Никакие механические воздействия на смесь пальмового жира со спиртом не приводят к образованию эмульсии. Соответственно, спред с большим количеством пальмового масла не дает нужного количества и размера КО в эмульсии, а сливочного жира в нем недостаточно для образования эмульсии с размерами капель, соответствующими продолжению зависимости (1) в область $C_{\text{пальм}} (\%) > 70\%$.

С этим связано и зафиксированное в эксперименте уменьшение в 1.5 раза интенсивности рассеяния при увеличении концентрации пальмового жира в спреде с 20 до 67%, хотя r_p растёт в 1.7 раза. Грубые оценки интенсивности рассеяния в приближении Релея–Ганса–Дебая [22, 23] показывают, что чтобы это произошло, концентрация диспергированного жира в эмульсии должна была упасть примерно в 7 раз. Вместе с тем, добавление сливочного масла (жира) к такой смеси приводит к образованию КО, которое содержит и пальмовый жир, и сливочный.

Определить концентрацию пальмового жира непосредственно из формулы (2) по величине радиуса коллоидных частиц удается только при его содержании до 70%. Для определения более высокого процента содержания пальмового жира в спреде (или при заранее неизвестном его содержании) требуются дополнительные операции.

Для определения содержания пальмового жира в спреде неизвестного состава во всём диапазоне возможных концентраций следует использовать следующую процедуру. Измеряют величину r_p в двух образцах, приготовленных по описанной методике: первый из исследуемого спреда, второй – из смеси исследуемого спреда с добавлением чистого сливочного масла в соотношении 1:1. Если в образце эмульсии спреда с добавкой чистого сливочного масла (1:1) измеренная величина r_p уменьшится по сравнению с r_p образца исходного спреда в соответствии с кривой на рис. 3, то можно заключить, что изначальное содержание пальмового жира лежит в диапазоне 0–70%. Если же в образце с добавкой в исходный спред чистого сливочного масла величина r_p увеличится относительно r_p исходного спреда, то это означает, что в исследуемом спреде пальмового жира содержится более 70%, и для определения содержания пальмового жира нужно полученное из второго измерения r_p значение $C_{\text{пальм}}$ (%) (по рис. 3 и формуле (2)) умножить на 2.

Заключение. В работе показано, что размер КО спреда, диспергированного в спиртоводной смеси, однозначно определяется долей пальмового масла в спреде, и метод ДРС при использовании предложенной методики подготовки образцов позволяет не только определить присутствие пальмового жира в сливочном масле, но и с точностью 10% измерить его количество. Вся процедура измерения процентного содержания пальмового жира в спреде, включая изготовление образца, выполняется за 30 минут.

Заметим, что уже на первом этапе приготовления образцов возможна частичная переэтерификация как сливочного, так и растительного жиров в результате их реакции с этиловым спиртом [8]. Хотя обычно для такой реакции требуется более высокая температура, но применение ультразвука может её инициировать. Наличие такой реакции в ходе приготовления исследуемой эмульсии может несколько усложнить механизм появления зависимости радиуса КО от доли пальмового жира в спреде, но никак не скажется на конечном результате, поскольку нас здесь интересует не химия происходящих при диспергировании спреда процессов, а только размер образующихся КО, измеряемый экспериментально.

Предложенная методика позволяет просто и быстро обнаружить фальсификат сливочного масла и долю пальмового масла в нем.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] Lu Huang, Miao Sun, Sitian Gao, et al., *Applied Physics B* **126**, 162 (2020). <https://doi.org/10.1007/s00340-020-07515-3>.
- [2] M. P. L. Sentis, G. Brambilla, V. Fessard, G. Meunier, *Toxicology in Vitro* **69**, 104972 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.tiv.2020.104972>.
- [3] Xian Li, Xiulan Su, *Journal of Materials Chemistry B* **6**(29), 4714 (2018). DOI: 10.1039/C8TB01078A.
- [4] A. M. Vindedahl, J. H. Strehlau, W. A. Arnold, R. L. Penn, *Environmental Science: Nano* **3**(3), 494 (2016). DOI: 10.1039/C5EN00215J.
- [5] Ijung Kim, A. Taghavy, D. DiCarlo, Chun Huh, *Journal of Petroleum Science and Engineering* **133**, 376 (2015). DOI: 10.1016/j.petrol.2015.06.019.
- [6] *Спектроскопия оптического смешения и корреляция фотонов*. Под ред. Г. Каминса и Э. Пайка (М., Мир, 1978).
- [7] B. J. Berne, R. Pecora, *Dynamic light scattering* (Krieger, Malabar, Florida, 1990).
- [8] T. Truong, C. Lopez, B. Bhandari, S. Prakash (eds), *Dairy Fat Products and Functionality* (Springer, 2020); <https://link.springer.com/book/10.1007/978-3-030-41661-4>
- [9] J.-M. Kim, H.-J. Kim, J.-M. Park, *Journal of Food Science* **80**(9), C1945 (2015). <https://doi.org/10.1111/1750-3841.12979>.
- [10] Методические указания МУ 4.1./4.2.2484-09 “Методические указания по оценке подлинности и выявлению фальсификации молочной продукции” (утв. Главным государственным санитарным врачом РФ 11 февраля 2009 г.).
- [11] ГОСТ 31979-2012 “Молоко и молочные продукты. Метод обнаружения растительных жиров в жировой фазе газожидкостной хроматографией стеринаов”. http://www.znaytovar.ru/s/Sovremennye_izmeritelnye_meto.html.
- [12] Jin-Man Kim, Ha-Jung Kim, Jung-Min Park, *Journal of Food Science* **80**(9), C1945 (2015). DOI: 10.1111/1750-3841.12979.
- [13] M. Esteki, J. Simal-Gandara, Z. Shahsavari, et al., *Food Control* **93**, 165 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2018.06.015>.
- [14] Reyhan Selin Uysal, Ismail Hakki Boyaci, Huseyin Efe Genis, Ugur Tamer, *Food Chemistry* **141**, 4397 (2013). <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.06.061>.
- [15] M. P. Ntakatsane, X. M. Liu, P. Zhou, *J Dairy Sci.* **96**(4), 2130–6 (2013). <https://doi.org/10.3168/jds.2012-6417>.

- [16] О. В. Черваков, Т. Г. Филинская, В. О. Копитон, Вопросы химии и химической технологии, № 4, 72 (2009).
- [17] К. В. Коваленко, С. В. Кривохижа, А. В. Масалов, Л. Л. Чайков, Краткие сообщения по физике ФИАН **36**(4), 3 (2009). DOI: 10.3103/S1068335609040010.
- [18] Анализаторы размеров частиц серии Photocor. Руководство пользователя. ООО “Фотокор”. www.photocor.ru
- [19] Программа обработки данных фотонной корреляционной спектроскопии DYNALS. <http://www.softscientific.com/science/WhitePapers/dynals1/dynals100.htm>
- [20] М. Н. Кириченко, А. Т. Саноева, Л. Л. Чайков, Краткие сообщения по физике ФИАН **43**(8), 32 (2016). DOI: 10.3103/S1068335616080066
- [21] Н. Ф. Бункин, А. В. Шкирин, С. Н. Чириков, А. Л. Сендровиц, Краткие сообщения по физике ФИАН **43**(8), 26 (2016).
- [22] К. Борен, Д. Хафмен, *Поглощение и рассеяние света малыми частицами* (М., Мир, 1986), 660 стр.
- [23] Г. Ван де Хюлст, *Рассеяние света малыми частицами* (М., изд-во иностр. литер, 1961), 536 стр.

Поступила в редакцию 26 марта 2020 г.

После доработки 23 апреля 2020 г.

Принята к публикации 24 апреля 2020 г.