

УДК 614.3; 535.243.25; 53.082.5

НОВЫЙ ПРОСТОЙ СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФАЛЬСИФИКАЦИИ СЛИВОЧНОГО МАСЛА ПАЛЬМОВЫМ С ПОМОЩЬЮ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

С. В. Кривохижа¹, М. Р. Купов^{1,2}, А. Н. Лобанов¹,
П. П. Свербилъ¹, Л. Л. Чайков^{1,2}

В настоящей работе предложен простой метод обнаружения фальсификата сливочного масла при замене части сливочного жира на растительный. Показано, что с помощью измерения спектра люминесценции сливочного масла, возбуждаемой ультрафиолетовым лазером с длиной волны 266 нм, можно определить наличие и оценить количество примеси пальмового масла в сливочном. Замена сливочного жира на пальмовое масло в “сливочном” масле приводит к изменению соотношения интенсивностей основных компонент спектра люминесценции масла. Оценка количества фальсификата может быть сделана с точностью 6–12%. Метод недорог, прост технически, и может применяться персоналом без специального образования.

Ключевые слова: фальсификация сливочного масла, пальмовое масло, люминесценция.

Введение. Фальсификация продуктов питания имеет давнюю и богатую историю. Первые известные законы (точнее, правила гильдий) о защите потребителей от фальсифицированных и некачественных продуктов относятся к 1312 году [1]. В последние годы появляется большое количество работ, посвящённых обнаружению фальсифицированных продуктов, в том числе и сливочного масла (см., напр., [2–5] и цитированную там литературу). Это связано с относительной простотой технологии фальсификации масла, и недобросовестные производители стремятся удешевить свою продукцию, частично заменяя сливочные жиры на растительные на разных этапах производства молочной

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

² МГТУ им. Н.Э. Баумана, 105005 Россия, Москва, ул. Бауманская 2-я, д. 5, стр. 1.

продукции от молока до сливочного масла. Имеется международный регламент Council Regulation (EC) No 1234/2007 от 22 октября 2007, определяющий сливочное масло как продукт с массовой долей молочного жира не менее 82% [6]. На рынке как в России, так и за рубежом появляется большое количество “сливочного масла”, представляющего собой спред, т. е. смесь сливочного жира и растительного, чаще всего пальмового.

Ранее мы уже предлагали относительно простой способ определения фальсификации сливочного масла добавлением пальмового жира методом динамического рассеяния света (ДРС) [7]. Этот метод значительно проще, дешевле и быстрее, чем принятый на сегодня хроматографический [8–10], метод спектроскопии комбинационного рассеяния [11] или инфракрасной фурье-спектроскопии [5, 12]. Но метод ДРС требует всё-таки приготовления образца в виде спиртовой эмульсии масла с использованием центрифуги.

Используются также и различные методы спектроскопии люминесценции разной сложности [13], часть из которых не требует специальной подготовки образца [14, 15].

Используемые в настоящее время люминоскопы типов “Орион” [15], “Филин” [16] и подобные не позволяют провести количественную оценку доли фальсификата. В этих приборах используется возбуждающее излучение ртутной лампы с длиной волны 365 нм [16], и спектр люминесценции как сливочного, так и пальмового масла состоит из ряда полос в диапазоне от 439 до 674 нм. В имеющихся люминоскопах обработка спектров не предусмотрена, и вывод о наличии фальсификата делается на основе визуального определения результирующего цвета люминесценции, что позволяет провести только качественный анализ.

Наиболее информативны измерения интенсивности люминесценции в зависимости от длины волны и возбуждения, и испускания, дающие “карту” интенсивности, как это сделано, например, для мясных продуктов в [17]. Но для быстрого определения степени фальсификации такой метод не слишком удобен, поскольку требует, во-первых, недешёвого спектрофлюориметра, а во-вторых, сложной обработки трёхмерной спектральной картины. Однако спектры испускания люминесценции масла и спреда при использовании некоторых длин волн возбуждения могут давать простые зависимости разных спектральных составляющих от концентрации растительного масла в спреде. Нам удалось найти такую длину волны возбуждения.

Цель настоящей работы – показать возможность определения количества растительной примеси (пальмового масла) по соотношению интенсивностей компонент спектра испускания спреда при возбуждении люминесценции на длине волны 266 нм. Сразу заметим, что мы здесь не пытаемся связать рассматриваемые ниже спектральные ком-

поненты люминесценции с конкретными составляющими молочного и растительного жиров, такими как холестерин, токоферолы и т. п. Мы только предлагаем простой метод обнаружения фальсификации масла и определения её степени.

Эксперимент. Для измерения спектров испускания люминесценции масла и спредов были приготовлены образцы с различной концентрацией добавки пальмового масла в сливочном масле – спреде в виде слоя толщиной 4 мм в чашке Петри диаметром 40 мм.

Для приготовления образцов использовались следующие компоненты:

1. Фермерское сливочное масло из ООО “Уголок фермера”, д. Пагубино, Волоколамского района Московской области. Жирность фермерского масла определялась стандартным методом по ГОСТу 5867-90 “Межгосударственный стандарт молоко и молочные продукты. Методы определения жира” [18]. Жирность этого масла была 84%.

2. Пальмовое рафинированное масло производства Малайзии, марки “СпивакЪ”, расфасованное “Мыловаренной компанией СпивакЪ”, г. Москва (PO1).

3. Пальмовое марки “Пальма”, расфасованное ООО “Ботаника”, г. Москва (PO2).

Измерения производились с образцами 100% чистого сливочного и 100% чистого пальмового масла и спредов – смесей сливочного масла с пальмовым в количестве 25, 50, и 70 весовых процентов.

Технология приготовления образцов спреда была следующая: каждый компонент взвешивался на аналитических весах, помещался в стеклянный чистый стакан, затем стакан с обоими компонентами разогревался в водяной бане до жидкого состояния обоих компонентов при температуре 45–50°. Компоненты смешивались чистой стальной лопаткой, после чего стакан со смесью ставился на 60 секунд в ультразвуковую ванну мощностью 35 Вт, где производилась окончательная обработка смеси. Полученный таким образом спред для спектральных измерений слоем толщиной 5 мм помещался в чашку Петри диаметром 24 мм. Между измерениями образцы для исследований хранились в холодильнике.

Спектры люминесценции регистрировались при комнатной температуре на установке, построенной по традиционной схеме [19], которая показана на рис. 1. В качестве источника возбуждения применялся импульсно-периодический лазер LCS-DTL-382QT с длиной волны 266 нм, частотой повторения импульсов 3 кГц и длительностью 7–8 нс. Излучение лазера (1) средней мощностью около 1 мВт вводилось в один из каналов (2) Y-образного световода, и после выхода из противоположного конца световода (3) без фокусировки освещало образец (4). Сигнал люминесценции от образца попадал обратно на конец (3) Y-световода и затем передавался по второму каналу (5) на вход минис-

пектрометра (6) LR-1 (ASEQ instruments) с линейкой фотодиодов. Расстояние от конца Y-световода до образца составляло 7 мм, при этом ось световода была повернута на небольшой угол (около 15 градусов) по отношению к нормали поверхности образца для уменьшения засветки спектрометра возбуждающим излучением, отраженным от образца. За время сканирования (5 сек) изменение сигнала люминесценции не превышало 10%.

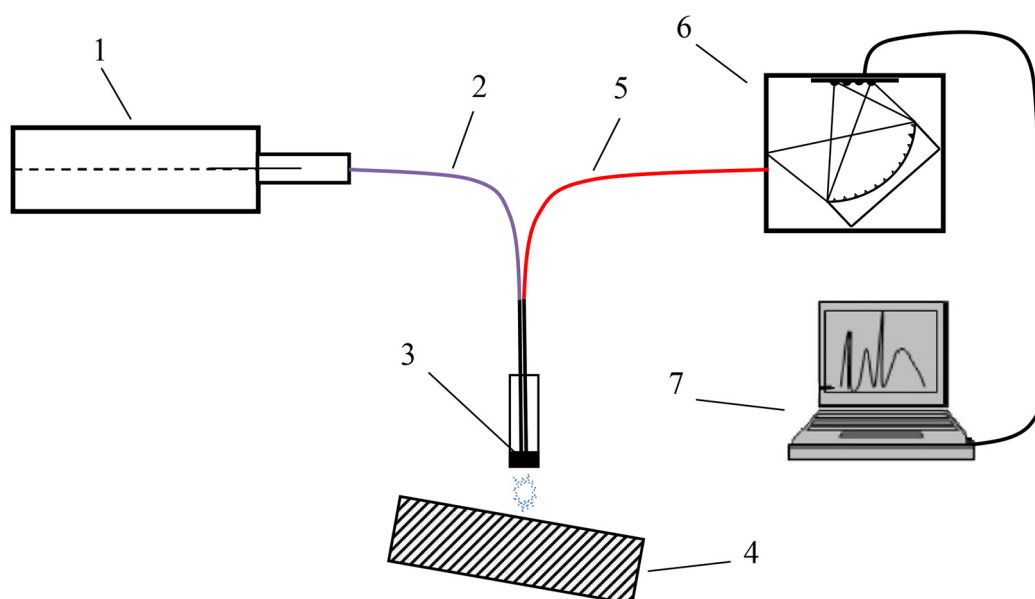


Рис. 1: Схема установки для регистрации спектров люминесценции: 1 – лазер, 2 – первый канал Y-световода, 3 – общий конец Y-световода, 4 – образец, 5 – второй канал Y-световода, 6 – мини-спектрометр, 7 – управляющий компьютер.

Результаты и их обсуждение. Полученные спектры люминесценции спредов сливочного масла с PO1 и PO2 приведены на рис. 2(a), (b), соответственно.

Они хорошо аппроксимировались двумя гауссианами (рис. 3(a), (b)), с центрами при $\lambda \approx 329$ и $\lambda \approx 385$ нм. Заметим, что подгонка полученных спектров с использованием разложения на три гауссиана описывает полученные контуры спектров ещё лучше, однако при таком описании изменение соотношений спектральных компонент менее наглядно, чем при разложении на два гауссиана.

Из приведенных на рис. 2, 3 спектров видно, что при добавлении и увеличении доли пальмового масла в чистое сливочное масло интенсивность более длинноволновой составляющей I_{385} в спектре люминесценции растет, и этот рост четко наблюдается даже просто визуально.

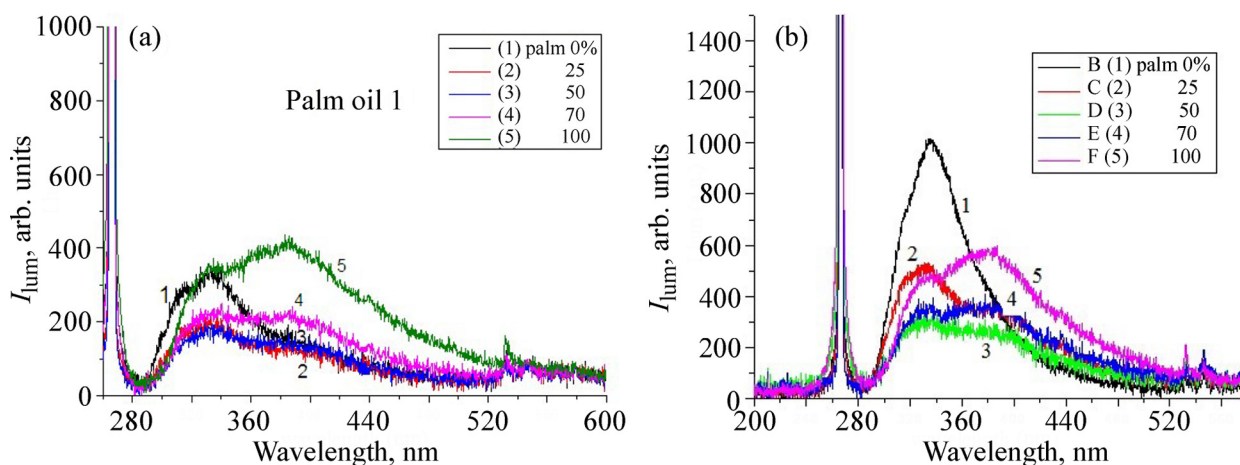


Рис. 2: Спектры люминесценции спредов сливочного масла с (a) PO1 и (b) PO2.

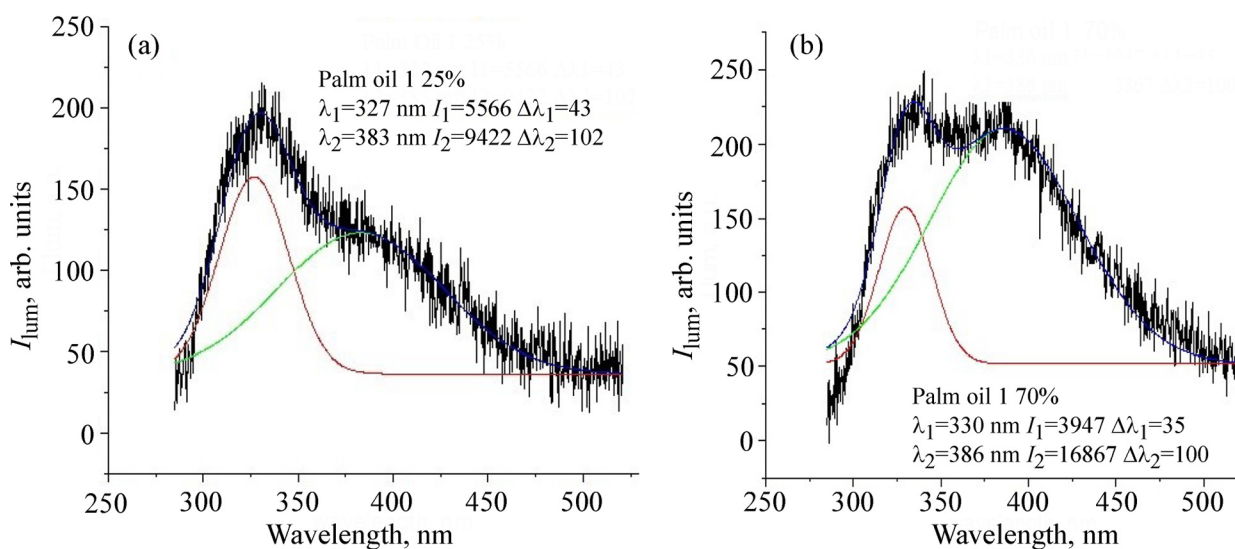


Рис. 3: Аппроксимация спектров люминесценции спреда сливочного и пальмового масла PO1 двумя гауссианами: (a) 25% PO1; (b) 70% PO1.

На рис. 4 представлены зависимости от величины добавки пальмового масла PO1 интенсивностей двух составляющих спектра люминесценции I_{385} и I_{329} , а на рис. 5 – отношение I_{385} к I_{329} для обоих пальмовых масел в зависимости от процента пальмового масла в спреде. Видно, что обе эти зависимости на рис. 5 практически совпадают в пределах ошибок.

Аппроксимация одновременно обеих зависимостей отношения I_{385}/I_{329} от процента РО квадратичным полиномом и экспонентой (рис. 5(a)) показала, что последняя даёт

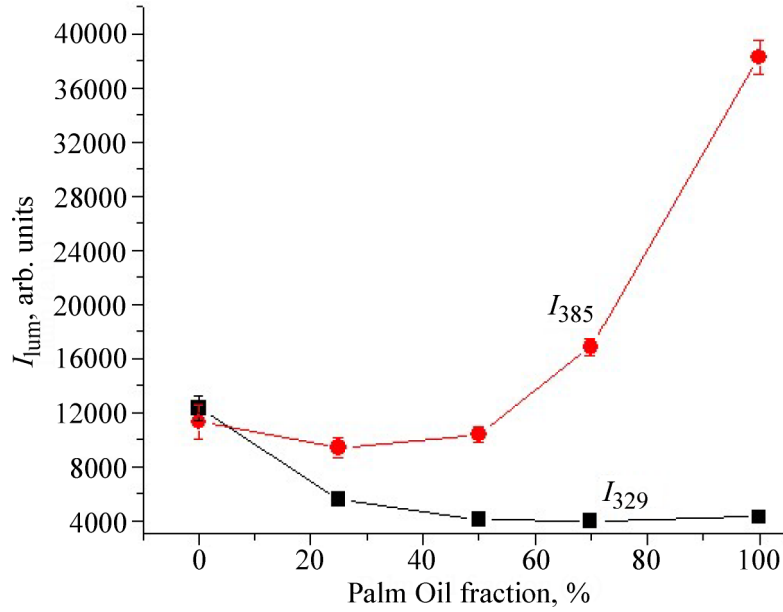


Рис. 4: Зависимости интенсивностей двух составляющих спектра люминесценции I_{385} и I_{329} от величины добавки пальмового масла PO1.

значительно лучшее приближение. Результаты такой аппроксимации в логарифмическом масштабе показаны на рис. 5(b).

Экспоненциальная подгонка (рис. 5(a)) даёт кривую

$$I_{385}/I_{329} = y_0 + A_1 \exp(x/t_1), \quad (1)$$

где x – доля пальмового масла в процентах, $y_0 = -0.90 \pm 1.21$, $A_1 = 1.74 \pm 0.17$, $t_1 = 57.76 \pm 3.87$.

Подгонка в логарифмическом масштабе (рис. 5(b)) даёт соотношение

$$\ln(I_{385}/I_{329}) = A + Bx, \quad (2)$$

где $A = -0.060 \pm 0.106$, $B = 0.0232 \pm 0.0016$, и, соответственно,

$$x = (\ln(I_{385}/I_{329}) - A)/B. \quad (3)$$

Зная ошибку в измерении отношения I_{385}/I_{329} , из рис. 5(b) и соотношения (2) легко оценить ошибку в определении процента примеси пальмового масла в спреде из измеренного отношения I_{385}/I_{329} :

$$\delta x = \langle \delta(I_{385}/I_{329}) / (I_{385}/I_{329}) \rangle / B, \quad (4)$$

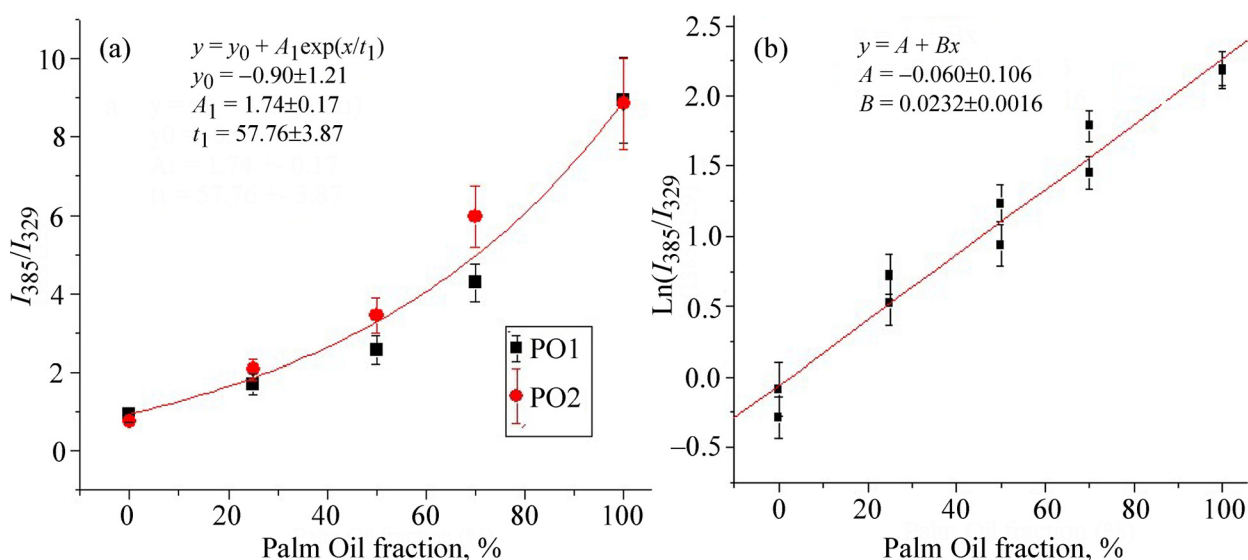


Рис. 5: Результаты аппроксимации одновременно обеих зависимостей отношения I_{385}/I_{329} для PO1 и PO2 от процентного содержания пальмового масла экспонентой в натуральном (a) и логарифмическом (b) масштабе.

и если средняя ошибка при измерении I_{385}/I_{329} составляет 14%, как это следует из статистики по обработке спектров, то $\delta x \approx 6\%$.

Таким образом, в настоящей работе показано, что с помощью измерения спектра люминесценции сливочного масла, возбуждаемой ультрафиолетовым лазером с длиной волны 266 нм, можно определить наличие и оценить количество примеси пальмового масла в сливочном, пользуясь соотношением (3). Оценка количества фальсификата может быть сделана с точностью 6–12%. При этом стоимость необходимой аппаратуры (лазер с длиной волны излучения 266 нм, мини-спектрометр и Y-образный световод) несравнимо меньше, чем для принятого хроматографического способа. Возможна, видимо, и оптическая схема без световода, но с жёсткой фиксацией положения образца.

Авторы выражают благодарность С. Е. Димитриевой за неоценимую помощь в определении жирности фермерского масла и полезные советы.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] H. Deelstra, D. Thorburn Burns, M. J. Walker, Eur Food Res Technol **239**, 725 (2014). DOI 10.1007/s00217-014-2274-0.

- [2] M. Abd El-Aziz, G. A. Mahran, A. A. Asker, et al., *Journal of Applied Sciences Research* **9**(1), 786 (2013).
- [3] Monisa Gouvêa Silva, Igor Lima de Paula, Rodrigo Stephani, et al., *J. Raman. Spectrosc.* **52**, 2444 (2021). DOI: 10.1002/jrs.6214.
- [4] M. A. Nurseitova, G. S. Konuspayeva, A. A. Zhakupbekova, et al., *Int. J. Dairy Sci.* **16**(1), 18 (2021). DOI: 10.3923/ijds.2021.18.28.
- [5] Lucian Cuibus, Ruben Maggio, Vlad Muresan, et al., *Bulletin UASVM Food Science and Technology* **72**(1), 70 (2015). DOI: 10.15835/buasvmcn-fst:11084.
- [6] Council Regulation (EC) No 1234/2007 of 22 October 2007 establishing a common organization of agricultural markets and on specific provisions for certain agricultural products (Single CMO Regulation) OJ L 299, 16.11.2007, consolidated version 2007R1234–EN–01.07.2013–014.002. Food Standards Agency (2010) Guidance on Legislation for Spreadable Fats and Other Yellow Fat Spreads, Revision 1, June 2010.
- [7] М. Н. Кириченко, К. В. Коваленко, С. В. Кривохижа и др., *Краткие сообщения по физике ФИАН* **48**(6), 34 (2021). DOI: 10.3103/S1068335621060038.
- [8] ГОСТ 31979-2012 “Молоко и молочные продукты. Метод обнаружения растительных жиров в жировой фазе газожидкостной хроматографией стериннов”. <https://docs.cntd.ru/document/1200102521>.
- [9] M. Esteki, J. Simal-Gandara, Z. Shahsavari, et al., *Food Control* **93**, 165 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2018.06.015>.
- [10] Javad Feizy, Moslem Jahani, *Journal of Food and Bioprocess Engineering* **3**(1), 47 (2020). <https://doi.org/10.22059/jfabe.2020.76393>.
- [11] 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>.
- [12] A. F Nurrulhidayah, Y. B. Che Man, A. Rohman, et al., *International Food Research Journal* **20**(3), 1383 (2013). <http://www.ifrj.upm.edu.my>.
- [13] Ewa Sikorska, Igor Khmelinskii, Marek Sikorski, *Fluorescence spectroscopy and imaging instruments for food quality evaluation*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814217-2.00019-6>.
- [14] Anna Dankowska, Maria Małecka, Wojciech Kowalewski, *International Journal of Food Science and Technology* **1**, 7 (2014). DOI:10.1111/ijfs.12594.
- [15] Люминоскоп “Орион”. Методические рекомендации по люминесцентному анализу пищевых продуктов. Новосибирск, 2015. biobloc.ru/f/metodika_orion.pdf.

- [16] <https://medrt.ru/catalog/apparatura-dlya-lyuminestsentnogo-analiza/lyuminoskop-filin>.
- [17] Huan Liu, Yoshito Saito, Dimas Firmanda Al Riza, et al., Food Chemistry **287**, 369 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.02.119>.
- [18] ГОСТ 5867-90 “Межгосударственный стандарт молоко и молочные продукты. Методы определения жира”. <https://docs.cntd.ru/document/1200021592>.
- [19] В. С. Горелик, В. В. Грязнов, Н. И. Юрасов, Неорганические материалы **46**(8), 965 (2010). DOI: 10.1134/S0020168510080121.

Поступила в редакцию 3 ноября 2022 г.

После доработки 5 ноября 2022 г.

Принята к публикации 8 ноября 2022 г.