

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
**«БЕЛГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**
(Н И У « Б е л Г У »)

ЮРИДИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

КАФЕДРА СУДЕБНОЙ ЭКСПЕРТИЗЫ И КРИМИНАЛИСТИКИ

**МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВИДА ЖИРА ПРИ ЭКСПЕРТНОМ
ИССЛЕДОВАНИИ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ**

Выпускная квалификационная работа
обучающейся по специальности 40.05.03 Судебная экспертиза
очной формы обучения, группы 01001309
Бойко Юлии Станиславовны

Научный руководитель:

Доцент кафедры
судебной экспертизы и криминалистики
Юридического института
НИУ «БелГУ», к.тех.н. Мамин С.Н.

Рецензент:

Главный эксперт
экспертно-криминалистического центра
УМВД России по Белгородской области,
Даценко Г.А.

БЕЛГОРОД 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
ГЛАВА I. ИССЛЕДОВАНИЕ ЖИРОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ, КАК ВИД СУДЕБНОЙ ПИЩЕВОЙ ЭКСПЕРТИЗЫ	7
1.1. Цели и задачи судебно-экспертных исследований жиров	7
1.2. Понятие, классификация и общая характеристика жиров	14
1.3. Фальсификация жиров и способы ее выявления	27
ГЛАВА II. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВИДА ЖИРА	34
2.1. Общая характеристика методов определения липидного состава жира и его количества в жиросодержащих пищевых продуктах	34
2.2. Хроматографические методы исследования жиров	39
2.2.1. Газовая хроматография.....	39
2.2. 2. Высокоэффективная жидкостная хроматография	42
2.2.3. Тонкослойная хроматография.....	45
ГЛАВА III. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАСЛА КАКАО В НЕКОТОРЫХ ОБРАЗЦАХ ШОКОЛАДНЫХ ИЗДЕЛИЙ	52
3.1. Описание исследуемых объектов	52
3.2. Качественное определение масла какао в исследуемых объектах методом тонкослойной хроматографии	54
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	62
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	65

ВВЕДЕНИЕ

Современный рынок пищевых продуктов предоставляет широкий ассортимент отечественных и импортных продовольственных товаров. При этом наиболее распространенной является масложировая продукция, которая реализуется не только в виде непосредственно масла и жира, но и входит в состав практически всех продуктов питания. В настоящее время на рынке России присутствует значительное количество фальсифицированной масложировой продукции. Недобросовестные изготовители намеренно вводят потребителя в заблуждение относительно свойств, биологической ценности и происхождения таких продуктов, нанося не только моральный и материальный ущерб, но и вред здоровью человека.

Проблема криминалистического исследования пищевых жиров является одной из основных в комплексе задач, решаемых экспертами лабораторий по исследованию пищевых продуктов.

Сложность получения доказательств и доказывания разнообразных фактов злоупотреблений, имеющих место в системе торговли и общественного питания, объясняется тем, что в распоряжении экспертов нет исчерпывающих сведений о химическом составе, индивидуальных особенностях и методах криминалистического исследования жиров животного и растительного происхождения.

Ограниченные возможности использования сведений из традиционной пищевой химии требуют изыскания новых путей и методов в изучении объектов экспертизы. В экспертной практике нужная информация может быть получена на основании применения только апробированных методов исследования,

использования специальной техники и методики подготовки объекта, которые позволяли бы выявлять характеризующие его типичные признаки.

На данный момент российским законодателем не регламентированы методики качественного определения вида жира экспресс-методами анализа. Существуют только количественные методы определения массовой доли жира в молоке и молочных продуктах, содержащиеся в ГОСТ 5867-90 "Молоко и молочные продукты. Методы определения жира"¹ и методы качественного определения растительного масла и маргариновой продукции, приведенные в ГОСТ 30623-98 "Масла растительные и маргариновая продукция. Метод обнаружения фальсификации"², что не всегда требуется при назначении экспертизы пищевых продуктов. Для некоторых исследований данного вида экспертиз необходимо лишь качественное определение вида жира.

При исследовании пищевых жиров, как правило, требуется решение вопросов, связанных с исследованием чистых жиров или масел, выявлением и установлением вида жира в малых количествах на разнообразных объектах исследования или вещественных доказательствах и продуктах питания. Как правило, при экспертном исследовании составных частей жира используется метод тонкослойной хроматографии, ввиду простоты, малого расхода анализируемых веществ, универсальности и высокой информативности. Однако это не исключает возможности использования газовой хроматографии (ГХ) и высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) в поиске признаков индивидуальности любых масложировых продуктов экспертными методами анализа.

Все вышесказанное определяет важность, актуальность, теоретическую и практическую значимость выбранной темы исследования.

¹ ГОСТ 5867-90 "Молоко и молочные продукты. Методы определения жира".– М.: Стандартинформ, Москва, 2009.–13 с.

² ГОСТ 30623-98 "Масла растительные и маргариновая продукция. Метод обнаружения фальсификации".– М.: Стандартинформ, Москва, 2010.–18 с.

Объекты исследования: 5 образцов шоколадных изделий, а именно: шоколад молочный «Аленка», шоколадный батончик «Спринт», шоколад молочный «Alpen Gold», шоколад горький «Российский», шоколад белый «Bucheron Baby».

Предметом исследования является установление тождества свойств шоколадных изделий с их наименованием и составом.

Целью работы является установление возможности использования метода тонкослойной хроматографии, как экспресс-метода качественного определения какао масла в кондитерских изделиях.

Для достижения цели дипломной работы поставлены следующие задачи:

- рассмотреть характеристику, классификацию, способы фальсификации масложировой продукции и методы ее выявления;
- изучить физико-химические методы определения вида жира;
- освоить методику определения вида жира методом тонкослойной хроматографии;
- исследовать образцы кондитерских изделий методом тонкослойной хроматографии с целью качественного определения масла какао.

Теоретическую основу работы составили труды отечественных и зарубежных ученых, таких как: Беленький Б.Г., Веселова Т.А., Веселов А.П., Касторных М.С., Кирхнер Ю., Лепилкина А.В., О'Брайен Р., Орел Н.М., Савицкий А.Н., Тетерева Л.И., Хефтман Э, Шталь Э., Щербаков В.Г.

Методологическая основа работы. С целью обеспечения полноты исследования и научной достоверности его результатов применялись методы научного познания: всеобщий диалектический метод, чувственно-рациональные методы, математические методы, специальные методы частных наук.

Правовую основу работы составили: Федеральный закон Российской Федерации от 24 июня 2008 г. N 90-ФЗ "Технический регламент на

масложировую продукцию"; Федеральный закон от 02.01.2000 N 29-ФЗ "О качестве и безопасности пищевых продуктов"; ГОСТ 31761-2012 "Майонезы и соусы майонезные. Общие технические условия"; ГОСТ 30623-98 "Масла растительные и маргариновая продукция. Метод обнаружения фальсификации"; ГОСТ Р 51471-99 "Жир молочный. Метод обнаружения растительных жиров газожидкостной хроматографией стерина"; ГОСТ Р 52253—2004 "Масло и паста масляная из коровьего молока. Общие технические условия"; ГОСТ 5867-90 "Молоко и молочные продукты. Методы определения жира".

Структура дипломной работы состоит из введения, трех глав, заключения, библиографического списка использованной литературы.

ГЛАВА I. ИССЛЕДОВАНИЕ ЖИРОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ, КАК ВИД СУДЕБНОЙ ПИЩЕВОЙ ЭКСПЕРТИЗЫ

1.1. Цели и задачи судебно-экспертных исследований жиров

С целью повышения результативности борьбы с преступлениями, совершаемые в заведениях торговли, общественного питания, а также на предприятиях-производителях продуктов питания, в конце 60-х годов XX века в системе МВД были созданы лаборатории по исследованию пищевых продуктов. Основной задачей которых являлась проверка соответствия качества пищевых продуктов требованиям государственных стандартов и других нормативных документов. Так появился новый вид экспертизы – экспертиза пищевых продуктов¹.

В последние годы потребность правоохранительных органов в назначении судебной экспертизы пищевых продуктов постоянно растет. Судебные экспертизы пищевых продуктов довольно распространены по гражданским делам и уголовным производствам и выполняют своеобразные функции контроля безопасности пищевых продуктов, их назначают с целью определения качественных показателей продовольственного сырья, готового продукта, то есть установления их соответствия или несоответствия нормативной документации и безопасности потребления.

Судебная экспертиза пищевых продуктов – это исследование потребительских свойств продуктов.

¹ Кофанов А.В., Кобилянський О.Л., Кузьмічов Я.В. та ін. Криміналістика: питання і відповіді/Навчальний посібник. – К.: Центр учбової літератури, 2011. – С.133.

В связи с резким увеличением импорта продуктов питания и напитков в последние годы очень распространена практика назначения несудебных экспертиз такого рода для подтверждения высокого качества продукции, ее соответствия лучшим отечественным аналогам. В проведении такой экспертизы может быть заинтересован как оптовик, желающий иметь представление о качестве закупаемой или продаваемой партии товара, так и потребитель, приобретший сомнительный продукт¹.

Общей целью этого класса судебных экспертиз является установление состава исследуемых мясных, молочных, овощных и других продуктов и напитков, их соответствие стандартам, техническим условиям, рецептуре, определение технологии и времени изготовления, способов фальсификации пищевых продуктов, концентрации в них химических вредных веществ (нитратов, пестицидов и т.д.).

Объектами экспертизы пищевой продукции являются:

- мясные изделия – мясо различных животных и птицы, мясные полуфабрикаты (пельмени, котлеты и пр.), мясные консервы, копчености и мясные деликатесы, колбасные изделия;
- употребляемые в пищу жиры – сливочное масло, растительные масла (подсолнечное, кукурузное, оливковое и пр.), маргарины и пищевые спреды, топленое масло из коровьего молока, перетопленные свиные жиры, майонезы и соусы на их основе;
- рыба и продукты из нее – свежая и замороженная рыба, вяленая рыба, рыбные консервы, сельдь, рыбные деликатесы, икра, морепродукты и изделия, их содержащие;

¹ Россинская Е.Р.. Экспертиза в судопроизводстве: учебник для бакалавров / под ред. Е.Р. Россинской. – Москва : Проспект, 2016. С.230.

- молочная продукция – молоко (коровье, козье, овечье), кисломолочные напитки (кефир, йогурт, простокваша, ряженка), национальные кисломолочные продукты (тан, айран, мацони и пр.), творог, сметана, сыры, сгущенное молоко и молочные консервы, а также мороженое;
- зерновые, мука и их производные – крупы, мука из различных видов зерна, мука разной степени помола, продукты хлебобулочной группы, макаронные изделия;
- прочие бакалейные товары – пряности, различные виды уксуса, соль, сода, дрожжи, разрыхлители для выпечки, чай, кофе;
- кондитерские изделия и полуфабрикаты – смеси для выпечки, сахара, крахмалы, шоколад, какао-продукты, джемы, варенья, мед, печенье, пирожные, торты и так далее;
- безалкогольные напитки – соки, газированные напитки, минеральные воды, квасы, морсы и прочее;
- алкоголь – спирты, водки, коньяки, вина, различные сорта пива, ликеры, настойки, наливки, алкогольные напитки кустарного производства;
- кулинарные изделия, готовые блюда, полуфабрикаты.¹

Задачи, которые ставятся перед экспертом, продиктованы целями исследования и обстоятельствами, которые привели к необходимости производства экспертизы пищевых продуктов. Перечень задач составляется индивидуально для каждого конкретного исследования и в обязательном порядке вносится в договор на производство экспертизы. Экспертиза пищевых продуктов может решать любые из перечисленных ниже задач:

- определение соответствия исследуемых пищевых продуктов санитарным нормам и требованиям, декларируемым действующим законодательством;

¹ <http://sudexpa.ru/expertises/ekspertiza-pishchevykh-produktov/>

- установление соответствия представленных на экспертизу образцов существующим стандартам производства данных групп продовольственных товаров;
- определения соответствия исследуемого продукта рецептуре производства;
 - выявление наличия всех надлежащих ингредиентов;
 - определение натуральности использованного сырья;
 - выявление ингредиентов искусственного происхождения;
 - выявление наличия в исследуемом продовольственном товаре вредных веществ и примесей. Установление объема их содержания в продукте;
 - определение влажности, жирности и калорийности продукта;
 - выявление соответствия данных показателей информации, заявленной на этикетке продукта;
- соответствие веса исследуемого продукта значению, указанному на упаковке;
- установление способа производства;
- определение факта технологических нарушений, допущенных в процессе изготовления исследуемого продукта.

Чаще всего вопросы носят диагностический характер и определяются объектами экспертиз пищевых продуктов и напитков, которые довольно разнообразны¹.

К наиболее часто рассматриваемым вопросам при назначении пищевой экспертизы масложировой продукции относятся следующие:

- Является ли данное вещество пищевым жиром или маслом и каким именно?

¹ Россинская Е.Р. Судебная экспертиза в гражданском, арбитражном, административном и уголовном процессе. Москва: НОРМА, 2006. – С. 441-442.

- Соответствует ли данный продукт (масло, маргарин) своему наименованию?
- Соответствует ли представленный на исследование жир или масло требованиям ГОСТ, ТУ, реквизитам этикеток, своему наименованию, сертификатам соответствия?
- Является ли продукт сливочным (коровьим) маслом?
- Имеются ли в масле посторонние примеси (мука, крахмал)?
- Имеются ли примеси растительных масел в данном твердом жире?
- Каково содержание влаги, жира в масле или маргарине?
- К какому виду жира относится представленный образец (растительный, животный, комбинированный)?

При назначении и производстве экспертизы пищевых продуктов следует учитывать специфику данного исследования и предпринимать необходимые меры по сохранности объектов.

В распоряжение эксперта необходимо предоставить: нормативно-техническую документацию об особенностях изготовления данного продукта; техническую документацию; рецептуры и нормы расхода сырья (если они отсутствуют в нормативных документах); приказы, дополняющие или изменяющие порядок контроля, технологию приготовления, рецептуру и нормы расхода сырья; документы, удостоверяющие качество товара в момент его передачи получателю.

Объекты направляются на исследование в тщательно упакованном виде, обеспечивающем их сохранность. Для упаковки жидких и пастообразных продуктов используют стеклянную тару, которую закрывают крышками или пробками из полимерных материалов. Сыпучие продукты упаковывают в полиэтиленовые пакеты. Продукты в мелкой расфасовке направляют на исследование в оригинальной упаковке. Скоропортящиеся продукты следует до

направления на экспертизу хранить в холодильнике. Экспертизу в этом случае следует производить незамедлительно, чтобы не превысить установленных сроков хранения.

В качестве образцов для сравнительного исследования в экспертизе пищевых продуктов используют контрольные образцы исследуемого продукта. Эти образцы готовятся специалистом или изготовителем по рецептуре нормативно-технической документации и с соблюдением технологии.

Процедура осуществления экспертизы пищевых продуктов предписана соответствующим документом – Постановлением Правительства РФ от 29.09.1997 N 1263 (ред. от 05.06.2013) "Об утверждении Положения о проведении экспертизы некачественных и опасных продовольственного сырья и пищевых продуктов, их использовании или уничтожении"¹. Особые требования к проведению исследования продиктованы тем фактом, что объекты анализа являются широко употребляемыми и классифицируются в качестве товаров первой необходимости.

Кроме того, специалисты, производящие экспертизу пищевых продуктов, согласуют свою деятельность с Федеральным законом России № 29–ФЗ от 2 января 2000 года², регламентирующим требования, предъявляемые к безопасности и качеству продовольственных товаров, где говорится, что в обороте могут находиться пищевые продукты соответствующие требованиям нормативных документов и прошедшие государственную регистрацию в порядке, установленном Федеральным закон № 29-ФЗ от 02.01.2000 "О качестве и безопасности пищевых продуктов "

Не могут находиться в обороте пищевые продукты, которые:

¹ Федеральный закон Российской Федерации от 24 июня 2008 г. N 90-ФЗ "Технический регламент на масложировую продукцию"– Собрание законодательства Российской Федерации, N 26, 2006, – 37 с.

² Федеральный закон от 02.01.2000 N 29-ФЗ "О качестве и безопасности пищевых продуктов"– "Парламентская газета" № 4-5, 2000, – 30с.

- не соответствуют требованиям нормативных документов;
- имеют явные признаки недоброкачества, не вызывающие сомнений у представителей органов, осуществляющих государственный надзор в области обеспечения качества и безопасности пищевых продуктов;
- не соответствуют представленной информации и в отношении которых имеются обоснованные подозрения об их фальсификации;
- не имеют установленных сроков годности (для пищевых продуктов, в отношении которых установление сроков годности является обязательным) или сроки годности которых истекли;
- не имеют маркировки, содержащей сведения, предусмотренные законом или нормативными документами, либо в отношении которых не имеется такой информации.

Такие пищевые продукты признаются некачественными и опасными и не подлежат реализации, утилизируются или уничтожаются.

Качество и безопасность пищевых продуктов обеспечиваются посредством: применения мер государственного регулирования в области обеспечения качества и безопасности пищевых продуктов; проведения гражданами, в том числе индивидуальными предпринимателями, и юридическими лицами, осуществляющими деятельность по изготовлению и обороту пищевых продуктов, организационных, агрохимических, ветеринарных, технологических, инженерно-технических, санитарно-противоэпидемических и фитосанитарных мероприятий по выполнению требований нормативных документов к пищевым продуктам, условиям их изготовления, хранения, перевозок и реализации; проведения производственного контроля за качеством и безопасностью пищевых продуктов, условиями их изготовления, хранения, перевозок и реализации, внедрением систем управления качеством пищевых продуктов; применения мер

по пресечению нарушений Федерального закона № 29-ФЗ от 02.01.2000 "О качестве и безопасности пищевых продуктов ", в том числе требований нормативных документов, а также мер гражданско-правовой, административной и уголовной ответственности к лицам, виновным в совершении указанных нарушений.

Индивидуальные предприниматели и юридические лица, осуществляющие деятельность по изготовлению и обороту пищевых продуктов, оказанию услуг в сфере розничной торговли пищевыми продуктами, обязаны предоставлять покупателям или потребителям, а также органам государственного надзора и контроля полную и достоверную информацию о качестве и безопасности пищевых продуктов, соблюдении требований нормативных документов при изготовлении и обороте пищевых продуктов и оказании таких услуг.

1.2. Понятие, классификация и общая характеристика жиров

Жиры являются одним из самых частых исследуемых объектов в экспертизе пищевых продуктов, так как являются одновременно непосредственным объектом и составной частью пищевых продуктов. В настоящее время изучено свыше 600 различных жиров: из них растительных – 420 видов, животных – 120 видов.

По химической природе жиры относят к группе липидов, которые подразделяются на три подгруппы: простые липиды, глицериды и воски, сложные липиды-фосфатиды (содержат фосфор и азот), липопротеиды (соединения белков с липидами) и циклические липиды (стерины и стреды).

Жиры – это сложные эфиры глицерина и высших карбоновых кислот. Общее название таких соединений – триглицериды. Соединения глицерина с одной (моноглицериды) или двумя (диглицериды) молекулами жирных кислот в натуральных жирах содержится в незначительном количестве, являясь продуктами частичного гидролиза триглицеридов или неполного их синтеза.

В химии принято употреблять тождественное глицеридам понятие "ацилглицерины", где приставка "ацил" обозначает остаток органической кислоты, а применительно к жирам – остаток жирной кислоты. По этой номенклатуре триглицеридам соответствуют триацилглицерины, диглицеридам- диацилглицерины, а моноглицеридам- моноацилглицерины.

Природные животные и растительные жиры состоят главным образом из триглицеридов, имеющие общую формулу (Рис.1.2.1) , где R, R' R''- углеводородные радикалы жирных кислот.

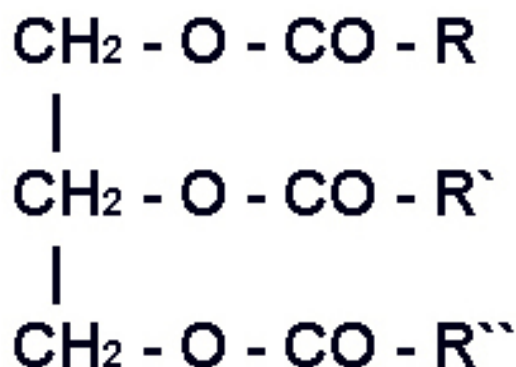


Рис.1.2.1. Химическое строение триглицеридов.

Таким образом, состав глицерина во всех природных жирах одинаков и на его долю приходится лишь 10%, то становится очевидным тот факт, что

наблюдаемые между жирами различия обусловлены исключительно составом и свойствами жирных кислот¹.

На данный момент нет универсальной и единой классификации жиров. В основах разных классификаций стоят различные признаки. В зависимости от природы жиров их подразделяют на растительные и животные жиры.

Жиры, добываемые из растительного сырья, называют растительными жирными маслами. Наибольшее количество масла, возможное для данного вида растения, обычно сосредоточено в семенах, в их активной ткани (в зародыше семени и его запасных тканях), в то время как иные органы растений достаточно бедны маслом. Высокая концентрация масел в растениях позволяет использовать их для промышленного получения растительных масел. Растения, обладающие способностью концентрировать в своих органах большое количество масла, получили название масличных.

У животных и рыб жир концентрируется в подкожных жировых тканях, окружающие внутренние органы (сердце, почки, кишечник и т.д.). Жиры наземных животных часто называют салом или жиром с указанием его происхождения (бараний жир, свиное сало). При этом различают сало нетопленое, представляющее жировую ткань, и сало топленое – жир, извлеченный из жировой ткани путем вытапливания². Жиры, получаемые из растительных и животных тканей, не являются однородными и химически чистыми веществами.

Растительные масла принято делить по степени высыхаемости на:

- невысыхающие (оливковое масло, персиковое масло, арахисовое масло, миндальное масло, касторовое масло);

¹ Касторных, М. С. Товароведение и экспертиза пищевых жиров, молока и молочных продуктов: Учебник / М. С. Касторных, В. А. Кузьмина, Ю. С. Пучкова. – 5-е изд. – М. : Издательско-торговая корпорация «Дашков и К°», 2012. – С. 6-7.

² Тютюнников Б.Н. Химия жиров/3-е издание, переработанное и дополненное. – М.: Колос, 1992. – С. 12-13.

- полувывсыхающие (подсолнечное масло, кукурузное масло, кунжутное масло, соевое масло, хлопковое масло);
- высыхающие (маковое масло, соевое масло, конопляное масло).

Природу жиров можно установить микроскопированием их неомыляемой части, где содержатся стерины, различающиеся по форме кристаллов у животных и растительных жиров.

Жиры не растворяются в воде, но в присутствии эмульгаторов образуют эмульсии. Триглицериды природных жиров имеют высокую молекулярную массу (840–950). Поэтому в нормальных условиях они не летучи, т.е. не испаряются при комнатной температуре и нагревании. Однако при повышенных температурах они разлагаются с образованием дыма. Температура дымообразования большинства жиров примерно равна 250–300 °С. Температура дымообразования у растительных жиров выше, чем у животных.

Жиры – плохие проводники теплоты, но обладают высокой теплотворной способностью при окислении. Энергетическая ценность жиров гораздо выше, чем у углеводов и белков. Это обусловлено тем, что по элементарному составу (соотношению углерода, водорода и кислорода) жиры являются менее окисленными соединениями и при окислении их в организме выделяется большее количество теплоты.

Физические свойства глицеридов зависят от состава жирных кислот и их места расположения в молекуле. В зависимости от этого жиры имеют разную консистенцию – жидкую, твердую и мазеобразную.

Температура плавления глицеридов зависит от места положения остатка жирных кислот. Температура застывания несколько ниже температуры плавления. Растительные масла имеют довольно низкую температуру плавления и застывания, чем животные жиры. Жиры хорошо растворяют газы. Кислород в

различных жирах растворяется одинаково – от 4 до 8 % и от этого зависит степень окисляемости жиров при хранении¹.

Химические свойства жиров обусловлены составом глицеридов и зависят, прежде всего от свойств, входящих в их состав жирных кислот. Жиры и масла обладают следующими химическими свойствами:

- подвергаются гидролизу, глубина гидролитического распада определяется содержанием свободных жирных кислот и характеризуется величиной кислотного числа жира (Рис.1.2.2). Жиры, содержащиеся в незрелых семенах растений, отличаются наличием большего количества свободных жирных кислот. По мере созревания семян кислотность жира в них снижается. В масле полностью созревших семян свободные жирные кислоты отсутствуют, но в процессе извлечения его из сырья и хранения они образуются вследствие гидролиза. При хранении масличных семян в условиях относительно высокой температуры и повышенной влажности процесс гидролиза в масле протекает особенно интенсивно. Масло даже свежей выработки из семян, хранившихся в неблагоприятных условиях, может иметь высокое кислотное число. Этот показатель сильно возрастает и при неудовлетворительных условиях хранения масла;

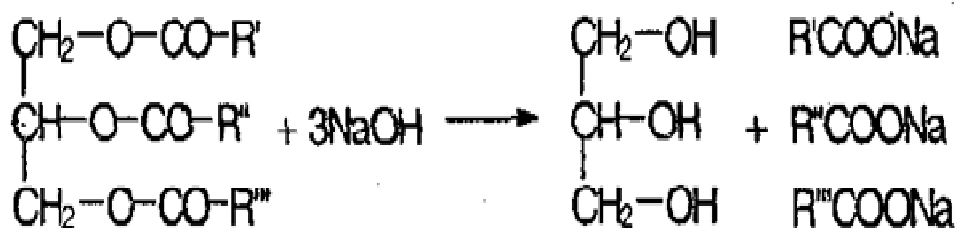


Рис.1.2.2 Схема гидролиза жира.

¹ О'Брайен Ричард. Жиры и масла. Производство, состав и свойства, применение/Пер. с англ. 2-го изд. Широкова В.Д., Бабейкиной Д.А., Селивановой Н.С., Магды Н.В. – Сб. : Профессия, 2007.– С.237.

- гидрогенизируются, т.е. происходит каталитическое присоединение водорода к сложным эфирам глицерина и ненасыщенных жирных кислот (Рис.1.2.3.). Гидрогенизация масел растительных жирных и жидких жиров морских животных и рыб производится для получения отвержденных жиров (саломасов), применяется в зависимости от физикохимических показателей для пищевых (производство маргарины, кулинарных жиров и т.д.) и технических целей (производство мыла, стеарина и изолирующих материалов)¹;

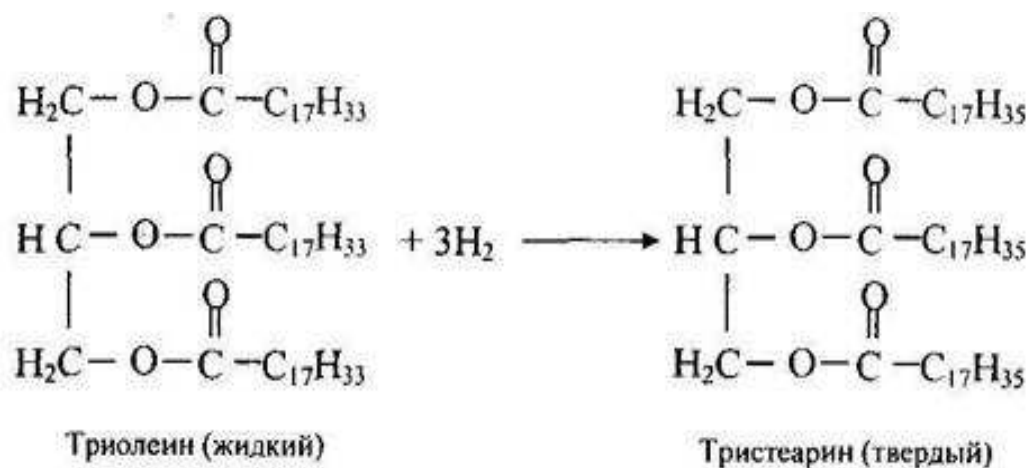


Рис.1.2.3. Схема гидрогенизации жиров.

- окисляются с выделением 39 кДж энергии на 1 г жира, что более чем в два раза превосходит тепловой эффект окисления углеводов или белков. Другая особенность окисления жиров состоит в том, что в результате окисления из 1 г жира образуется до 1, 4 г воды. Это существенный вклад в поддержание общего водного баланса организма. Отдельные виды обитающих в пустынях животных (например, верблюды) такой эндогенной водой полностью удовлетворяют свои потребности во влаге. Окислению могут подвергаться и остатки непредельных жирных кислот по месту их кратных связей. Этот

¹ Товбин И.М., Меламуд Н.Л., Сергеев А.Г. Гидрогенизация жиров/М.: Легкая и пищевая промышленность, 1981. – С.127.

процесс называется прогоранием жиров. В результате образуются кислоты с более короткими цепями типа масляной кислоты, обладающие неприятным запахом.

Для характеристики качества пищевых жиров и масел их оценивают по органолептическим и основным физико-химическим показателям, которые содержатся в государственных стандартах¹.

Органолептические показатели – это вкус, цвет, запах, прозрачность и консистенция жира. Вкус и запах специфичны для каждого вида жиров и обусловлены наличием вкусовых и ароматических соединений. К их числу относятся углеводороды, кетоны, альдегиды, спирты, сложные эфиры, летучие жирные кислоты и природные эфирные масла, которые входят в состав жиров в очень малых количествах. По характеру вкуса и запаха можно установить природу жира, наличие летучих веществ, в частности бензина в экстракционном масле. По этому показателю можно судить о степени свежести.

Цвет жиров обусловлен природой содержащихся в них пигментов. Масла, которые подверглись рафинации менее окрашены. Жиры животного происхождения имеют белый цвет (бараний, свиной) или желтоватый (говяжий). Под действие света жиры обесцвечиваются.

Прозрачность – это показатель отсутствия мути или взвешенных частиц, видимых невооруженным глазом в жидких или расплавленных жирах. Он характеризует степень очистки масла от белковых, слизистых веществ и фосфатидов, которые переходят в масло из масличных семян во время его выделения.

Консистенция – это показатель, характерных для отдельных видов жиров. Большинство растительных масел имеют жидкую консистенцию (подсолнечное,

¹ Чечета О.В. и др. / Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. Т.8. Вып.4 – С.646.

оливковое), а некоторые (кукурузное, соевое, какао и др.) твердую. У животных жиров, как правило, твердая консистенция¹.

К физико-химическим показателям жиров относят следующие:

- температура вспышки;
- кислотное число;
- пероксидное число;
- число омыления;
- йодное число.

Примерно треть производимых жиров идет на технические цели, остальное – в пищу. Основное "применение" животных жиров и растительных масел – это использование их в качестве продуктов питания. Жиры в большом количестве используют также в мыловарении, медицине, парфюмерии. Из-за недостатка более дорогих животных жиров для мыловарения большое значение имеет процесс гидрогенизации растительных жидких жиров. Такие жиры используются при изготовлении маргарина.

Растительные масла используют главным образом для потребления в пищу – либо непосредственно, либо в составе различных продуктов, в числе которых консервы, майонез, шоколад и другие кондитерские изделия. Некоторые масла используют не только для добавок в тесто (пекарные масла), чтобы улучшить качество мучных изделий, но и для смазывания форм. Например, к таким маслам относятся горчичное и рапсовое. При изготовлении консервов широко применяют рафинированные подсолнечное и хлопковое масла, а также оливковое, горчичное, арахисовое, кунжутное и их смеси. После гидрирования полученные твердые масла используют в производстве маргарина и кулинарного жира. Нежировая часть масличных семян, являющаяся отходом в

¹ Касторных, М. С. Товароведение и экспертиза пищевых жиров, молока и молочных продуктов: Учебник / М. С. Касторных, В. А. Кузьмина, Ю. С. Пучкова. – 5-е изд. - М. : Издательско-торговая корпорация «Дашков и К°», 2012. – С. 40-41.

производстве растительных масел, также представляет большую ценность. После обезжиривания семян при получении столового масла, из нежировой части готовят халву и другие кондитерские изделия. Обезжиренные соевые семена являются ценной пищевой добавкой при выпечке хлеба. Многие семена после обезжиривания используются как концентрированный корм для скота.

Широко распространено использование растительных масел в технической отрасли. На первом месте по объему потребления растительных масел на технические цели стоит производство моющих средств, на втором – производство окисленных масел, предназначенных для выработки лаков, красок и олиф. Моющие средства, изготовленные на основе технических растительных масел, широко используют не только для бытового назначения, но и для ряда технических процессов, мойки технического оборудования.

Отдельные виды растительных масел используют в качестве смазочных средств. Растительное масло применяют для производства линолеума, клеенок и непромокаемых тканей, в текстильном производстве, в металлообрабатывающей промышленности, в литейном производстве¹.

Технический жир (ворвань) получают из отходов пищевого сырья, из подкожного сала морских животных. Его применяют для производства мыла, моющих и косметических средств, свободных жирных кислот, глицерина, смазочных материалов.

В медицине применяют рыбий жир как источник витамина А (ретинола), 1 г печеночного жира тресковых рыб содержит до 50000 международных единиц (МЕ) этого витамина (1000 МЕ = 0,3 мг), т.е. 1,5% по массе. Растительные масла и продукты их переработки используют в производстве фармацевтических препаратов. Касторовое, кртоновое и молочайное масла применяют в качестве слабительных средств, оливковое и некоторые другие –

¹ Щербаков В. Г. Биохимия и товароведение масличного сырья : [Учеб. для вузов по спец. "Технология жиров"] - 4-е изд., перераб. и доп. - М. : Агропромиздат, 1991. – С. 15-16.

для приготовления растворов витаминов и препаратов для инъекций. Масло какао, оливковое, миндальное, касторовое – для изготовления различных косметических средств. Абрикосовое и персиковое масла применяют для ингаляций, оливковое, облепиховое, льняное, миндальное – для изготовления мазей и кремов, масло шиповника – для лечения трещин на коже, язв, пролежней, дерматозов, касторовое и миндальное масло – как слабительное, облепиховое масло – для лечения ожогов, пролежней, язвы желудка, ран и язв¹.

Используют также и гидрофобные свойства жиров, т.е. их способность не смачиваться водой. Именно благодаря гидрофобности может плавать на воде швейная игла, смазанная тонким слоем жира, не намокают перья водоплавающих птиц (они периодически смазывают их жиром). «Как с гуся» вода скатывается и с жирного стекла или с масла².

Масложировая продукция – масла растительные и продукция, изготавливаемая на основе растительных или растительных и животных масел и жиров (включая жиры рыб и морских млекопитающих), с добавлением или без добавления воды, пищевых добавок и других ингредиентов.

К масложировой продукции относят пищевую масложировую продукцию и непищевую масложировую продукцию. В свою очередь масложировая продукция состоит из:

- масла растительные;
- маргарины;
- спреды растительно-сливочные и растительно-жировые;
- смеси топленые растительно-сливочные и растительно-жировые;
- жиры специального назначения, в том числе жиры кулинарные,

кондитерские, хлебопекарные и заменители молочного жира;

¹ Кочнева С.А. Лучшие методики оздоровления организма./ ОЛМА Медиа Групп, 2010.– С.123.

² Арутюнян Н.С., Корнена Е.П., Мартовщук Е.В. и др. Лабораторный практикум по химии жиров/ СПб.: ГИОРД, 2004 – С.169.

- эквиваленты масла какао;
- улучшители масла какао SOS-типа;
- заменители масла какао POP-типа;
- заменители масла какао нетемперируемые нелауринового типа;
- заменители масла какао нетемперируемые лауринового типа;
- соусы на основе растительных масел;
- майонезы;
- соусы майонезные;
- кремы на растительных маслах;

В непищевую масложировую продукцию входят:

- глицерин натуральный;
- мыло хозяйственное¹.

Масложировая продукция, выпускаемая в обращение на территории Российской Федерации, при использовании по назначению в течение срока годности пищевой масложировой продукции и срока хранения непищевой масложировой продукции не должна причинять вреда жизни или здоровью человека.

Требования к масложировой продукции включают:

- требования безопасности к масложировой продукции;
- требования к упаковке масложировой продукции;
- требования к маркировке масложировой продукции.

Масложировая отрасль занимает ведущее место в агропромышленном комплексе России, что связано как с разнообразием и уникальностью состава маслосодержащего сырья различных регионов мира, так и с быстрой его возобновляемостью, важной ролью жиров в питании человека, масштабностью

¹ Федеральный закон Российской Федерации от 24 июня 2008 г. N 90-ФЗ "Технический регламент на масложировую продукцию"— Собрание законодательства Российской Федерации, N 26, 2006, — С. 14-17.

использования масложировых продуктов в пищевых, кормовых и технических целях, в том числе и стратегических. Поэтому состояние масложировой отрасли определяет развитие не только отечественного агропромышленного комплекса, но и целого ряда отраслей промышленности.

Все большее распространение получает технология получения масла из нетрадиционного для масложировой отрасли сырья: арбуза, тыквы, винограда, амаранта, обладающего наряду с пищевыми достоинствами биологически активными и фармакологическими свойствами. Возрождается производство "забытых" пищевых масел – льняного и конопляного.

Необходимо отметить, что масличные культуры содержат сложный комплекс фитохимических соединений, качественный и количественный состав которых позволяет их рассматривать в качестве сырьевого источника для производства биологически активных добавок широкого профиля терапевтического воздействия.

К наиболее перспективным и технологически подготовленным для получения биологически активных добавок следует отнести такие культуры, как: соя, подсолнечник, лен, кедр, сафлор, люпин, амарант, облепиху; семена косточковых – виноградные, томатные, персика, абрикоса. Установлено, что именно с присутствием в сое фитохимических веществ, и в частности изофлавонов, связан положительный антиканцерогенный эффект при употреблении в пищу соевых бобов. До недавнего времени пищевые волокна считались балластными веществами рациона. Сейчас употребление соевых бобов рекомендовано при лечении многих "болезней цивилизации", связанных с приемом рафинированной пищи. Их недостаток в питании привел и к уменьшению сопротивляемости организма воздействию окружающей среды.

Наличие биологически активных веществ в различных маслах, отличающихся по своему составу, привело к развитию нового направления – создание смесей растительных масел со сбалансированным жирнокислотным и

триглицеридным составами, оптимальным содержанием жирорастворимых витаминов и введением в них таких кислот, как линоленовая и эйкозапентаеновая. Использование этих масел способствует профилактике и лечению таких заболеваний, как ожирение, атеросклероз, тромбообразование, генетические повреждения, нарушения остроты зрения и т.д.

В последние десятилетия в масложировой отрасли сформировалось и интенсивно развивается новое научно-техническое направление – технология производства растительных белков: вначале на основе белков сои, затем зернобобовых и, наконец, на основе амаранта, безал-колоидного люпина и безгашишной конопли¹.

Разработаны технологии получения белков на основе биотехнологической обработки растительного сырья без предварительного фракционирования на микро- и макронутриенты, что позволило создать новые виды пищевых и кормовых продуктов и добавок с максимальным использованием фитохимического потенциала растительного сырья. Созданы такие белковые растительные продукты, как соевая мука, соевое молоко, соевый творог, различные заменители мясных продуктов и т.д.².

1.3. Фальсификация жиров и способы ее выявления

В зависимости от подделки той или иной характеристики продовольственных товаров выделяется несколько видов фальсификации:

¹ Потипаева Н.Н. и др. Пищевые добавки и белковые препараты для мясной промышленности. Учебное пособие. – Кемерово: Кемеровский технологический институт пищевой промышленности, 2008. – С.112.

² <http://www.milkbranch.ru/publ/view/688.html>

- ассортиментная (видовая);
- качественная;
- количественная;
- стоимостная;
- информационная¹.

Ассортиментная (видовая) фальсификация осуществляется путем полной или частичной замены товара его заменителем с сохранением сходства одного или нескольких признаков. Из пищевых жиров наиболее часто ассортиментной фальсификации подвергаются оливковое и кукурузное масла как наиболее дорогие виды и пользующиеся популярностью у потребителей благодаря повышенной биологической эффективности. Эти масла заменяются целиком или частично более дешевыми рафинированными маслами: соевым, рапсовым, подсолнечным. Определить ассортиментную фальсификацию можно органолептическим методом по вкусу и запаху, а оливковое масло дополнительно по цвету и температуре застывания. Однако при частичной небольшой замене оливкового масла указанные методы недостаточно достоверны. Наибольшую достоверность дает определение жирнокислотного состава оливкового и кукурузного масел, но это требует дорогостоящих лабораторных испытаний с использованием метода газовой хроматографии для разделения и идентификации жирных кислот.

Ассортиментная фальсификация животных жиров и маргариновой продукции — явление крайне редкое, так как нет явно выраженных потребительских предпочтений к определенным их видам. Брендов — широко известных и престижных товарных марок также нет. Разница в ценах между отдельными видами маргарина и животных жиров невелика. Единственное

¹ Витол И.С., Коваленок А.В., Нечаев А.П. Безопасность продовольственного сырья и продуктов питания. Учебник/ДеЛи принт, 2013.— С.54.

исключение составляет подмена безмолочным маргарином молочного или сливочного с соответствующей искаженной информацией.

Фальсификация ассортиментных характеристик майонеза встречается чаще и осуществляется путем подмены наименований этого продукта. Чаще всего под видом майонезов "Провансаль" и "Оливковый" реализуются низкокалорийные майонезы малоизвестных или подпольных производителей. Автору известен случай, когда индивидуальный предприниматель изготавливал майонез "Оливковый" с указанием крупного, пользующегося предпочтениями у потребителя производителя, у себя на кухне, в антисанитарных условиях. Кроме того, подделываются майонезы импортного производства. Следует отметить, что за рубежом майонезы с пониженным содержанием жира называют салатными приправами. В России такой термин отсутствует, а по ГОСТ 31761-2012¹ такой продукт регламентируется как майонезный соус с массовой долей жира менее 40 %. Поэтому в нашей стране эти майонезы не считаются фальсификатом, а при их экспорте (что маловероятно) они могут быть отнесены к фальсифицированной продукции.

Качественная фальсификация - подделка товаров с помощью пищевых или непищевых добавок для улучшения органолептических свойств, при сохранении или утрате других потребительских свойств либо замена товара высшей градации качества низшей. Разновидностью качественной фальсификации является частичная или полная замена натурального продукта пищевыми или непищевыми отходами, которые образуются после извлечения из него наиболее ценных компонентов. Средствами качественной фальсификации являются добавки и товары того же наименования, что и товар, указанный на маркировке, в сопроводительных документах, но низшего качества.

¹ ГОСТ 31761-2012 "Майонезы и соусы майонезные. Общие технические условия".– М.: Стандартинформ, Москва, 2013.– С.6.

Отличить такую фальсификацию можно, зная идентификационные отличия одного вида изделий от других, одного сорта от другого. Следует отметить, что использование пищевых добавок, предусмотренных рецептурой, нельзя относить к фальсификации. Качественной фальсификацией считается применение разрешенных и запрещенных добавок, не предусмотренных рецептурой. Часто для увеличения массы шоколадной глазури кондитерских изделий используется повышенное содержание сахара, воды. Поскольку в шоколадной глазури, представляющей собой жировую среду, вода нерастворима, то в нее предварительно вводят различные поверхностно-активные вещества – лецитин, фосфатидные и другие концентраты, что позволяет увеличить содержание воды в глазури с 1% до 6 – 9%. При такой, фальсификации шоколадная глазурь имеет показатели искусственного шоколада.

Качественная фальсификация всех подгрупп пищевых жиров производится путем использования некачественного сырья (с прогоревшим жиром, для семян масличных — с повреждением, сельхозвредителями, испорченных и т. п.), нарушения технологического режима производства и изменения рецептуры путем замены высокоценных дорогих компонентов (оливкового масла, сливочного масла, молока, яичного порошка и т. п.) на менее ценные, но дешевые продукты (крахмал — для майонеза, рапсовое, соевое масла, воду и т. п.). В результате этого возникает либо пересортица жиров, либо реализация нестандартной продукции.

Информационная фальсификация – обман потребителя с помощью неточной или искаженной информации о товаре. Этот вид фальсификации осуществляется путем искажения информации в товарно-сопроводительных документах, на маркировке и рекламе. Одной из разновидностей информационной фальсификации товара является фальсификация с помощью упаковки, чаще всего производственной. Упаковка – составная часть товара,

определяющая его внешний вид и обеспечивающая защиту товара от потерь, от загрязнения. Привлекательная по внешнему оформлению упаковка придает также неповторимый имидж товару, служит для идентификации товара потребителем, в результате чего создаются потребительские предпочтения. Например, оригинальные по оформлению коробки шоколадных конфет "Беловежские зубы" СП ОАО – они легко узнаваемы и служат для потребителя основным отличительным признаком¹. К информационной фальсификации относится также подделка сертификата качества, таможенных документов, штрихового кода, даты выработки.

Объектом фальсификации данного вида является именно привлекательная по внешнему виду упаковка, имитирующая продукт высокого качества, хотя содержимое упаковки чаще всего оказывается фальсифицированным. Фальсификации подвергаются не только маркировка и упаковка, но и товарно-сопроводительные документы, причем наиболее часто подделываются накладные, сертификаты и удостоверения о качестве. Встречаются случаи, когда подделываются товарные и фирменные знаки предприятий-изготовителей, имеющих заслуженно высокую репутацию благодаря отличному качеству продукции. Как самостоятельный вид встречается редко. Например, шоколадный маргарин, не содержащий шоколада и его основных компонентов какао-масло и какао тертое, вводит в обман потребителя и по сути дела является фальсификатом. Другим примером информационной фальсификации является неполная информация о составе продукта. Обычно производитель умалчивает о наличии консервантов в маргарине и майонезе, а также антиокислителей — в отдельных наименованиях пищевых жиров, так как у потребителей к ним отрицательное отношение. Косвенным признаком наличия указанных пищевых добавок являются удлинённые сроки хранения или годности готовой продукции.

¹ https://vuzlit.ru/250241/falsifikatsiya_masla_slivochnogo

Стоимостная фальсификация – обман потребителя путем реализации низкокачественных товаров по ценам высококачественных или товаров меньших размерных характеристик по цене больших. Это самый распространенный вид фальсификации, так как совмещается со всеми другими видами фальсификации. Более того, именно стоимостная фальсификация является главной целью обмана потребителей, так как позволяет получить незаконную прибыль путем незаконного повышения цен.

В связи с появлением на рынке новых, нетрадиционных видов растительных масел (пшеничного, тыквенного, морковного, масел из кедровых и грецких орехов и др.) важной проблемой становится подтверждение их подлинности. С этой целью разработан фотолюминесцентный метод идентификации растительных масел в УФ- и видимой областях спектра. На основе коэффициентов экстинкции в видимой области спектра рассчитывают содержание каротиноидов и хлорофиллов, присутствие которых в том или ином виде масла является весьма специфичным признаком. Кроме того, идентификацию можно проводить по методу «отпечатков пальцев» на основе полученных спектров люминесценции.

Обнаружение фальсификации растительных масел и маргариновой продукции в России и странах СНГ осуществляется на основе межгосударственного стандарта ГОСТ 30623—98 "Масла растительные и маргариновая продукция. Метод обнаружения фальсификации"¹. Метод основан на определении жирно-кислотного состава исследуемой продукции газохроматографическим анализом и сравнении его с известным жирнокислотным составом конкретных видов продукции. В этом стандарте приведено деление растительных масел и маргарина на группы в зависимости от особенностей жирнокислотного состава.

¹ ГОСТ 30623-98 "Масла растительные и маргариновая продукция. Метод обнаружения фальсификации". – М.: Стандартинформ, Москва, 2010. – С.8.

Количественная фальсификация пищевых жиров возникает при отклонении от массы или объема фасовки.

В качестве арбитражного метода контроля наличия растительных жиров в жировой фазе молочных продуктов в международной практике используется метод, установленный в ГОСТ Р 51471–99 "Жир молочный. Метод обнаружения растительных жиров газожидкостной хроматографией стерин¹", гармонизированный с международным стандартом. Метод основан на идентификации зоостерин¹, присутствие которых в жире указывает на его принадлежность к животным жирам, и фитостерин¹, присутствующих только в жирах растительного происхождения.

На основе метода газовой хроматографии специалистами ВНИИМСа разработана и включена в ГОСТ Р 52253—2004 "Масло и паста масляная из коровьего молока. Общие технические условия"² методика установления фальсификации жировой фазы масла и масляных паст растительными жирами по соотношению массовых долей некоторых эфиров жирных кислот и их сумм, характерных только для молочного жира.

Рассмотренные методы, основанные на определении констант жира, относятся к химическим методам, позволяющим оценить особенности химического и, в частности, жирнокислотного состава жировой фазы продукта.

Изменение химического состава любого объекта влечет за собой изменение его физических свойств, таких как температура плавления и застывания, оптическая плотность, вязкость, показатель преломления и др. Поэтому физические свойства жиров также используются в методах по установлению фальсификации жировой фазы молочных продуктов. Как

¹ ГОСТ Р 51471-99 "Жир молочный. Метод обнаружения растительных жиров газожидкостной хроматографией стерин".– М.: ГОССТАНДАРТ РОССИИ, Москва,1999.– С.3.

² ГОСТ Р 52253—2004 "Масло и паста масляная из коровьего молока. Общие технические условия".– М.: ИПК Издательство стандартов, Москва, 2004.– С.12.

правило, физические методы не так специфичны, как химические, но они более просты и экспрессны и потому всегда привлекают к себе внимание специалистов.

В качестве примера можно отметить методику определения наличия жиров немолочного происхождения в различных молочных продуктах, разработанную ВНИМИ, которая основана на определении величины оптической плотности жира в фильтрате жировой фракции и образца продукта методом фотоколориметрирования. Определены диапазоны значений оптической плотности их жировой фазы. Выход за пределы этих диапазонов указывает на присутствие в жировой фазе постороннего жира.

Еще один физический метод, который можно использовать для ориентировочного установления фальсификации молочного жира, основан на определении природы вещества по цвету флуоресцирующего излучения. Он базируется на фундаментальном свойстве люминесценции в ультрафиолетовых лучах многих органических веществ. Молочный жир в ультрафиолетовых лучах флуоресцирует различными оттенками желтого цвета, а растительные жиры – фиолетово-голубым¹.

¹ Лепилкина О.В., Тетерева Л.И. Методы установления фальсификации жировой фазы продуктов. Сыроделие и маслоделие, 2011, №5. – С 5-6.

ГЛАВА II. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВИДА ЖИРА

2.1. Общая характеристика методов определения липидного состава жира и его количества в жиросодержащих пищевых продуктах

При исследовании пищевых продуктов применяются современные инструментальные методы, которые обеспечивают получение наиболее полной информации по поставленным вопросам и часто сокращают время проведения экспертизы. В первую очередь это методы хроматографии, фотоколориметрия, спектрометрия, потенциометрия, рефрактометрия. Кроме того применяются арбитражные методы исследования, предусмотренные стандартами для установления качества предоставляемых на исследования продуктов или факта их фальсификации¹.

Существуют специфические качественные реакции подлинности, которые предусмотрены частными статьями на соответствующие жирные масла. Эти реакции проводят на радикалы жирных кислот и на сопутствующие вещества (естественные примеси, которые попадают в жир в ходе выделения из растительных и животных объектов):

- на радикалы жирных кислот в миндальном, персиковом и оливковом масле проводят элаидиновую пробу (проба на олеиновую кислоту): под действием азотистой кислоты цис-форма олеиновой кислоты (жидкое масло) переходит в транс-форму (масло кристаллизуется через 2-8 часов).
- на естественные примеси

¹ Николаева М. А. Товароведение потребительских товаров. – М.: Норма. – 2003. – С. 132.

Качественные химические реакции на выявление жиров:

- в миндальном и персиковом маслах: реакция с концентрированной кислотой серной и дымящей кислотой азотной – миндальное масло дает желтую окраску, персиковое, абрикосовое, сливовое – красную;
- в рыбьем жире: реакция с концентрированной кислотой серной в хлороформе – наблюдают скоро проходящие окраски: желтая – сине-фиолетовая – бурая;
- в масле подсолнечном (к медицинскому применению допускается нерафинированное масло высшего и первого сорта) и льняном масле: реакция с концентрированной кислотой азотной и резорцином в бензоле – наблюдают скоро проходящее сине-фиолетовое окрашивание.

Доброкачественность жиров характеризуется сохранностью их составных компонентов и отсутствием примесей и подмесей. Присутствие продуктов гидролиза (избытка кислот) и окисления (продуктов разложения жира) можно установить по изменению органолептических и числовых показателей.

При окислении жиров меняется цвет (идет обесцвечивание липохромов), появляется резкий запахи раздражающий вкус, благодаря присутствию перекисей, альдегидов, кетонов. Примеси продуктов окисления меняют интервал температуры плавления и застывания, увеличивают растворимость в спирте, повышают плотность и показатель преломления (физические константы); увеличивают кислотное число, число омыления, перекисное число (возрастает количество низкомолекулярных продуктов окисления) и уменьшают йодное число.

Проводят специальную пробу Крейса на присутствие перекисей, альдегидов, кетонов (проба на прогоркание масла). Масло взбалтывают с равными объемами концентрированной кислоты хлористоводородной и эфирного раствора флороглюцина – не должно быть розового окрашивания. В основе определения лежит образование парахиноидной структуры.

Проводят пробу на способ получения жира – определяют наличие сопутствующих жирам веществ, растворимых в органических растворителях – экстрагентах и жирах. Эти вещества попадают в жирные масла при горячем прессовании и экстракции. Проба с концентрированной кислотой серной и хлороформом: масло, полученное холодным прессованием, окрасится в красно-бурый цвет за счет окисления, дегидратации, полимеризации; если масло получено горячим прессованием или экстракцией, то – в черно-бурый цвет.

Для невысыхающих жирных масел для парентерального применения (масло персиковое, миндальное) частными статьями предусмотрено определение белков, воды, цианидов, синильной кислоты и мыла, которые попадают в ходе получения и некачественной очистки масла.

Отсутствие примесей белков и воды в персиковом и миндальном маслах определяют растворением в бензине. Определение основано на разной растворимости жирного масла и примесей. Отсутствие цианидов и синильной кислоты определяют реакциями образования берлинской лазури – не должно быть синего окрашивания жидкости или бумаги.

Определение мыла в жирных маслах основано на установлении щелочной реакции солей жирных кислот. Определяют индикатором фенолфталеином – не должно быть розового окрашивания. Если жирное масло предназначено для приготовления инъекционных растворов (миндальное, персиковое масло), то определение мыла проводят после сжигания навески масла. Остаток после сжигания растворяют в воде и прибавляют индикатор – мыла в масле не должно быть более 0,001 %. Если жирное масло не предназначено для приготовления инъекционных растворов, то определение мыла проводят после кипячения навески масла с водой в присутствии индикатора – мыла в масле не должно быть более 0,01 %.

Посторонние примеси (подмеси – фальсификаторы) определяют косвенно по изменению числовых или органолептических показателей или прямым определением. Наличие подмесей меняет физические константы: повышаются плотность и показатель преломления, характерные для данного масла. Воск, вазелин (парафин), смолы (ВМС) снижают показатели числа омыления, йодного, кислотного и перекисного чисел. Прямое определение вазелинового масла, парафина, восков и смол в составе жирного масла проводят омылением раствором щелочи. В результате реакции омыления образуются соли и глицерин¹, которые легко растворимы в воде; подмеси - высокомолекулярные углеводороды, воски и смолы – в этих условиях не омыляются и при разведении водой вызывают помутнение раствора.

В настоящее время определение жира в молоке и молочных продуктах осуществляется в соответствии с существующей нормативной документацией, а в частности ГОСТ 5867–90 "Молоко и молочные продукты. Методы определения жира".

Кислотный метод основан на выделении жира из молока, молочного напитка, молочных и молокосодержащих продуктов, кисломолочных продуктов, сыра и сырных продуктов, масла и масляной пасты, сливочно-растительного спреда и сливочно-растительной топленой смеси, мороженого под действием концентрированной серной кислоты и изоамилового спирта с последующим центрифугированием и измерении объема выделившегося жира в градуированной части жиromeра.

Оптический (турбидиметрический) метод основан на фотометрическом

¹ Володина Г.Б. Практикум по биологической химии: Учеб пособие. Тамбов: Изд-во Тамб. Гос.техн. ун-та, 2005.– С.43.

измерении степени ослабления лучистого потока светорассеяния слоем жировых шариков молока, молочного напитка¹.

Экстракционный метод применяется при возникновении разногласий в оценке качества продукта. Сущность метода заключается в обработке сыра соляной кислотой, добавлении спирта и последующей экстракции жира из кислотно-спиртовой смеси диэтиловым и петролевым эфирами, выпаривании растворителей и взвешивании остатка (принцип Шмидта-Рацлава).²

Все указанные методики трудоемки и требуют большого количества времени для проведения и анализа исследования.

Среди методик по установлению вида жира достижения в области хроматографии позволили к настоящему времени получить довольно обширную информацию о строении и свойствах разнообразных представителей класса липидов³ (растительных и животных жиров).

В криминалистической практике эксперты чаще всего для определения и идентификации жира используют газовую хроматографию (ГХ), высокоэффективную жидкостную хроматографию (ВЖХ) и тонкослойную хроматографию (ТСХ).

Целью хроматографии может быть качественный и количественный анализ смеси, препаративное выделение веществ, а также определение физико-химических характеристик. Возможность анализа малых количеств вещества и малых его концентраций обуславливает применение методов хроматографии в криминалистике⁴.

¹ ГОСТ 5867-90 "Молоко и молочные продукты. Методы определения жира".– М.: Стандартинформ, Москва, 2009.– С.5-9.

² ГОСТ 5867-90 "Молоко и молочные продукты. Методы определения жира".– М.: Стандартинформ, Москва, 2009.–13 с.

³ Хефتمان Э. Хроматография. Практическое приложение метода. В 2-х ч. Ч. 1. Пер. с англ./Под ред. Э. Хефмана.- М.: Мир, 1986. – С. 130.

⁴ Вяхирев Д.А., Шушунова А.Ф. Руководство по газовой хроматографии: Учеб. пособие для хим. и хим.-технолог. спец. вузов . – 2-е изд., перераб. и доп.- М.: Высш.шк., 1987. – С.13.

2.2. Хроматографические методы определения вида жира

2.2.1. Газовая хроматография

Газовая хроматография является ключевым методом при определении натуральности продуктов, проведении качественного и (или) количественного анализа их состава, при исследовании безопасности пищевых добавок.

Газовая хроматография (ГХ) – метод разделения летучих, термостабильных соединений. Этим требованиям отвечает около 5% известных органических соединений, но именно эти соединения оставляют 70–80 % соединений, которые использует человек в сфере производства и быта. Подвижной фазой служит инертный газ (газ–носитель), протекающий через неподвижную фазу, имеющую большую поверхность. В качестве подвижной фазы можно использовать водород, гелий, азот, аргон и углекислый газ. Наиболее часто используют азот, как более доступный и дешевый. Газ–носитель обеспечивает перенос разделяемых компонентов по хроматографической колонке и не взаимодействует ни с разделяемыми веществами, ни с неподвижной фазой¹ (Рис.2.1.)

На рисунке представлены хроматограммы метиловых эфиров частично гидрогенизированного соевого масла (Рис.2.2.)

Достоинствами газовой хроматографии являются:

- Универсальность: разделение и анализ самых различных смесей – от низкокипящих газов до смесей жидких и твердых веществ с температурой

¹ Шаповалова Е.Н., Пирогов А.В. Хроматографические методы анализа: методическое пособие для специального курса, Москва, 2007. – С.11.

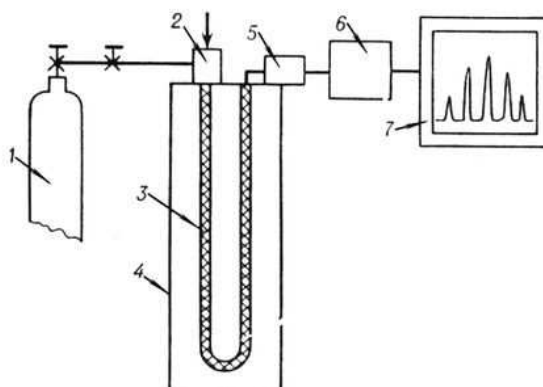


Рис.2.1. Принципиальная схема газового хроматографа:

1 – газовый баллон; 2 – ввод пробы в хроматографическую колонку 3; 4 – термостат; 5 – детектор; 6 – преобразователь сигналов; 7 – регистратор.

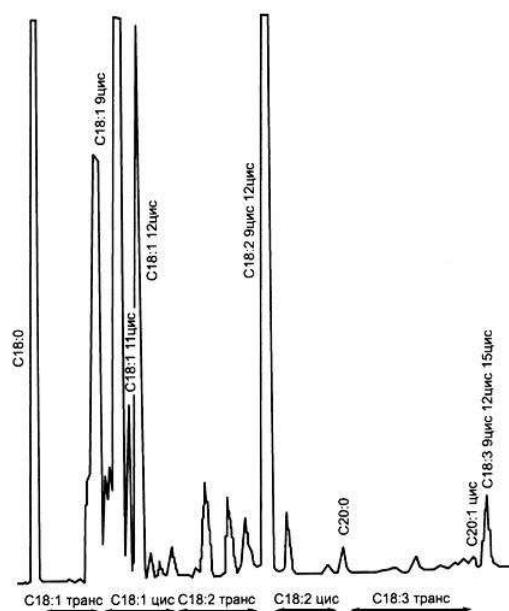


Рис.2.2. Хроматограмма метиловых эфиров частично гидрогенизированного соевого масла.

кипения до 500 °С и выше – характеризует универсальность метода. В нефтехимической и газовой промышленности 90–100 % всех анализов можно выполнять методом газовой хроматографии.

- Высокая чувствительность: высокая чувствительность метода обусловлена тем, что применяемые детектирующие системы позволяют надежно определять концентрации 10^{-8} – 10^{-9} мг/мл. Используя методы концентрирования и селективные детекторы, можно определять микропримеси с концентрациями до 10^{-10} %¹.

- Легкость аппаратного оформления: газовые хроматографы относительно дешевы, достаточно надежны, имеется возможность полной автоматизации процесса анализа.

- Малый размер пробы: газовая хроматография по существу метод микроанализа, поскольку для анализа достаточно пробы в десятые доли мг.

- Высокая точность анализа: погрешность измерений ± 5 % относительных легко достигается практически на любой газохроматографической аппаратуре. В специальных условиях достигается погрешность ± 0.001 – 0.002 %.

Следует отметить и существующие ограничения метода газовой хроматографии.

Ограничения метода газовой хроматографии:

- невозможность разделения и анализа смесей нелетучих соединений;
- осложнения при разделении и анализе термически нестабильных соединений;

¹ Беленький Б.Г. Тонкослойная хроматография./ К 100-летию М.С.Цвета/ Ред.Чмутов К.В., Сакодынский К.И., Ленинград, 1972. – С.134.

- невозможность разделения и анализа соединений, способных к диссоциации в анализируемых растворах (разделение ионов)¹.

2.2.2. Высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ)

Альтернативное название – жидкостная хроматография высокого давления, – наиболее перспективный аналитический вариант классической колоночной хроматографии в современном приборном исполнении. ВЭЖХ позволяет проводить одновременное разделение сложных проб на составляющие их компоненты, детектирование большинства компонентов, измерение концентрации одного или нескольких соединений (в зависимости от конкретных аналитических задач и наличия стандартных образцов). Метод ВЭЖХ широко применяется для целей количественного химического анализа в экологии, санитарно-гигиенических и ветеринарных исследованиях, при контроле качества и сертификации пищевой и сельскохозяйственной продукции, в медицине, фармацевтике, нефтехимии, криминалистике и пр.

Метод основан на разрушении сложноэфирных связей триглицеридов пробы посредством щелочного гидролиза с высвобождением жирных кислот и, после хроматографического разделения в изократическом режиме, последующем их детектировании при помощи низкотемпературного детектора светорассеяния.

ВЭЖХ реализуется с использованием блочно-модульной хроматографической системы – жидкостного хроматографа, в котором жидкая

¹ Винарский В.А. Хроматография: Курс лекций: В 2 ч. Ч. 1. Газовая хроматография/ В.А. Винарский. – Мн.: БГУ, 2002. – С. 14-15.

подвижная фаза (элюент) определенного состава (из 2–3 компонентов) с помощью насосного блока под высоким давлением (обычно 50–200 атмосфер) с заданной постоянной скоростью (100–1000 мкл/мин) непрерывно подается через хроматографическую колонку – стальную трубку длиной 50–250 мм, внутреннего диаметра 2–5 мм, плотно и равномерно заполненную однородными частицами сорбента диаметром 3–10 мкм. В качестве сорбента могут использоваться адсорбенты с развитой поверхностью или неподвижные жидкие фазы, привитые к поверхности твердого носителя (химически модифицированные сорбенты) (Рис.2.3.).

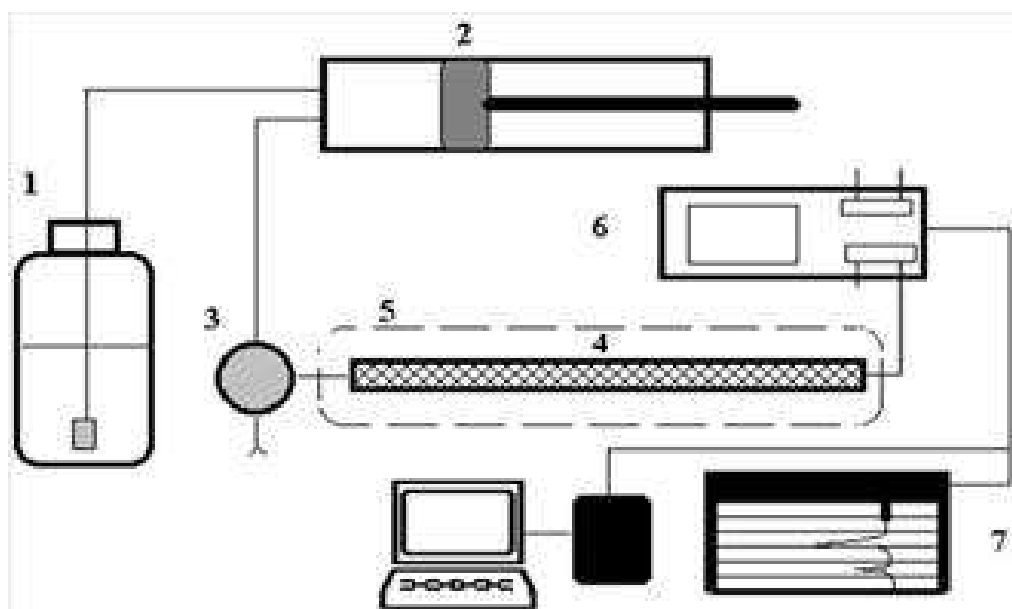


Рис.2.3. Блок-схема высокоэффективного жидкостного хроматографа:
1 – емкости для растворителей; 2 – насос; 3 – инжектор; 4 – колонки; 5 – термостат; 6 – детекторы; 7 – регистрирующая система.

После соответствующей пробоподготовки определяемые компоненты вводятся в составе анализируемой пробы объемом 10–100 мкл в хроматографическую колонку с помощью специального дозирующего устройства. В процессе движения вдоль слоя сорбента в потоке подвижной

фазы компоненты пробы многократно сорбируются неподвижной фазой, затем вновь десорбируются. Из-за неодинакового сродства к сорбенту разные соединения передвигаются по колонке с различной скоростью и достигают детектора, подключенного к выходу хроматографической колонки, последовательно, в разное время. Детектирование чаще всего осуществляется путем регистрации поглощения в УФ- или видимой области спектра или измерения флуоресценции (либо собственной флуоресценции анализируемого вещества, либо флуоресценции соответствующих производных, если само определяемое соединение не флуоресцирует). С использованием компьютерной системы сбора и обработки данных производится идентификация компонентов анализируемой смеси по времени удерживания и их количественное определение по величине аналитического сигнала (высота или площадь пика на хроматограмме (Рис.2.4.))¹.

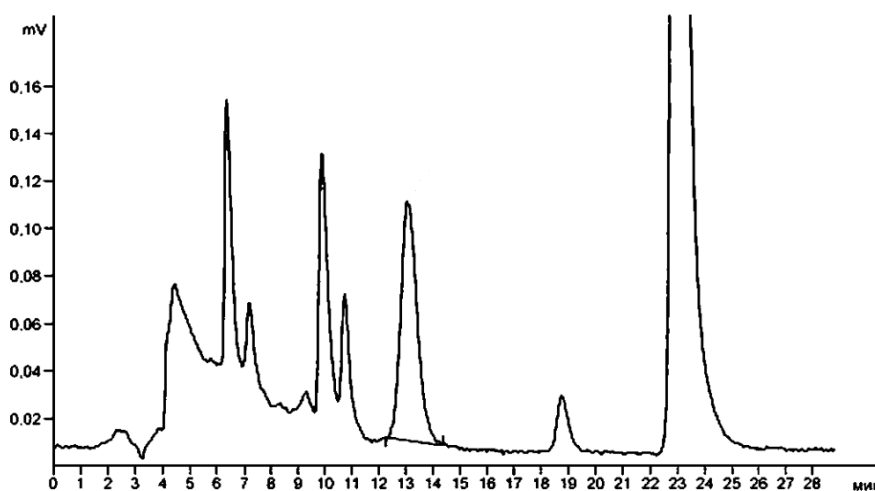


Рис.2.4. Хроматограмма нерафинированного растительного масла.

Достоинства ВЭЖХ:

- быстрота проведения анализа (10–30 мин.);
- четкость разделения компонентов; – высокая чувствительность

метода, зависящая от применяемого детектора 9

¹ <http://www.lumex.ru/methods/vezhh.php>

- высокая степень автоматизации разделения и обработки полученной информации.

Недостатки ВЭЖХ:

- исследование только газообразных веществ и веществ, не разлагающихся при их испарении;
- дорогостоящее и сложное в использовании оборудование;
- высококвалифицированный персонал.

2.2.3. Тонкослойная хроматография (ТСХ)

Является одним из наиболее простых и эффективных методов разделения микроколичеств сложных многокомпонентных смесей неорганических и органических веществ¹. В методе ТСХ неподвижная твердая фаза тонким слоем наносится на стеклянную, металлическую или пластмассовую пластинку. В 2–3 см от края пластинки на стартовую линию вносят пробу анализируемой жидкости и край пластинки погружают в растворитель, который действует как подвижная фаза жидкостной адсорбционной хроматографии. Под действием капиллярных сил растворитель движется вдоль слоя сорбента и с разной скоростью переносит компоненты смеси, что приводит к их разделению² (Рис.2.5.). Диффузия в тонком слое происходит в продольном и поперечном направлениях, поэтому процесс следует рассматривать как двумерный.

¹ Шеллард Э. Количественная хроматография на бумаге и в тонком слое. Пер. с англ./М.П. Волынец, Г.В. Ермакова.- М.: Мир, 1971.– С.5.

² Орел Н.М. Биохимия липидов: практикум для студентов биол. Фак. Спец. 1-31 01 01 «Биология», специализации 1-31 01 01 -05 «Биохимия» / сост. Н.М. Орел.– Минск: БГУ, 2007. – С. 6.

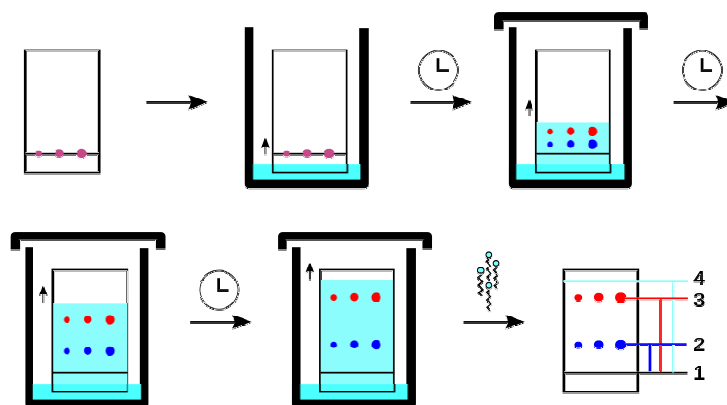


Рис.2.5. Процесс получения хроматограммы методом ТСХ.

Наиболее общий подход к качественному анализу основан на значениях R_f . Хроматографическая подвижность является чувствительной характеристикой вещества, однако она существенно зависит от условий определения. При соблюдении стандартных условий получают воспроизводимые значения R_f , которые можно использовать в аналитических целях при сравнении с табличными, если они получены в тех же условиях опыта¹.

Самым надежным является методом свидетелей, когда на стартовую линию рядом с пробой наносятся индивидуальные вещества, соответствующие предполагаемым компонентам смеси. Влияние различных факторов на все вещества будут одинаковым, поэтому совпадение R_f компонента пробы и одного из свидетелей дает основание для отождествления веществ с учетом возможных наложений. Несовпадение R_f интерпретируется более однозначно: оно указывает на отсутствие в пробе соответствующего компонента. На практике стандартное

¹ Веселова Т.А., Веселов А.П., Дерюгина А.В. Тонкослойная хроматография липидов. Учебно-методическое пособие – Н. Новгород: ННГУ, 2015.– С.11.

вещество (свидетель) в том же растворителе наносится на стартовую линию вместе с анализируемой пробой и хроматографируется в тех же условиях¹.

Способы количественного определения липидов подразделяются на две большие группы: прямое (непосредственно на пластинке) и косвенное определение. Прямое определение проводится с помощью методов денситометрии, радиометрии и др. Первый основан на интенсивности окраски соединения на хроматограмме. Вещества, несущие радиоактивную метку, количественно определяются на пластинке с помощью специальных счетчиков или радиоавтографическим методом. Наложение рентгеновской пленки на проявленную пластинку обеспечивает разрешение, сравнимое с таковым на исходной хроматограмме. Количественный анализ осуществляется денситометрированием пятен на проявленной пленке. Косвенное определение – элюирование пятен вещества с последующим анализом элюата, проводится с помощью спектрофотометрии и радиометрии. При этом вещество элюируют с пластины соответствующим растворителем. После элюции можно проводить прямое определение, или обработать вещество подходящим реактивом, затем измерить поглощение в ультрафиолетовом или видимом свете. Однако этот метод имеет два существенных недостатка:

- вымывание загрязнений из сорбента, которые иногда мешают цветной реакции;
- неполное вымывание вещества, обусловленное главным образом остаточной адсорбцией некоторых веществ на слое сорбента.

Таким образом, при количественном определении элюированного с пластинки вещества необходимо при каждом анализе элюировать параллельно и неокрашенный участок хроматограммы, соответствующий размерам пятна (этот так называемый холостой опыт позволяет исключить влияние возможных

¹ Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2 ч. Ч. 2. Физико-химические методы анализа: Учеб. для химико-технолог. спец. вузов. – М.: Высш. шк., 1989. – С. 345.

загрязнений сорбента на результаты определения). Необходимо отметить, что от применяемого способа количественного определения липидов зависит выбор метода их идентификации. Так, при прямом определении (непосредственно на пластинке) удобнее использовать метод опрыскивания деструктивными реагентами с последующим нагреванием.

Отечественный ученый и практик Савицкий А.Н. разработал и апробировал методику по исследованию жиров и масел методом ТСХ, приведенную ниже.

На стандартную пластину "Silufol" калиброванным капилляром наносят 1 мкл хлороформенного раствора или экстракта масла (жира). Пластины погружают сразу же после нанесения пятен исследуемых образцов в хроматографическую камеру с системой растворителей: гексан–диэтиловый эфир–хлороформ–четырёххлористой углерод–уксусная кислота в соотношении 44:6:1:1:0,5. После продвижения растворителя до нужной отметки (9 см.) пластину вынимают, высушивают в течение 10-15 минут до исчезновения запаха растворителя и погружают вторично в ту же систему. По окончании хроматографирования пластину вынимают, высушивают и равномерно проявляют.

Для развития окраски липидных компонентов хроматограмму нагревают 1-2 минуты при температуре 100 °С в сушильном шкафу. При этом появляются яркие синие пятна различных классов липидов¹ (Рис.2.6.).

¹ Савицкий А.Н., Кузнецов Д.И., Бельцова Т.Ф., Семенова Л.И.. Криминалистическое исследование пищевых жиров. М., изд. ВНИИ МВД СССР, 1980. – С.36.

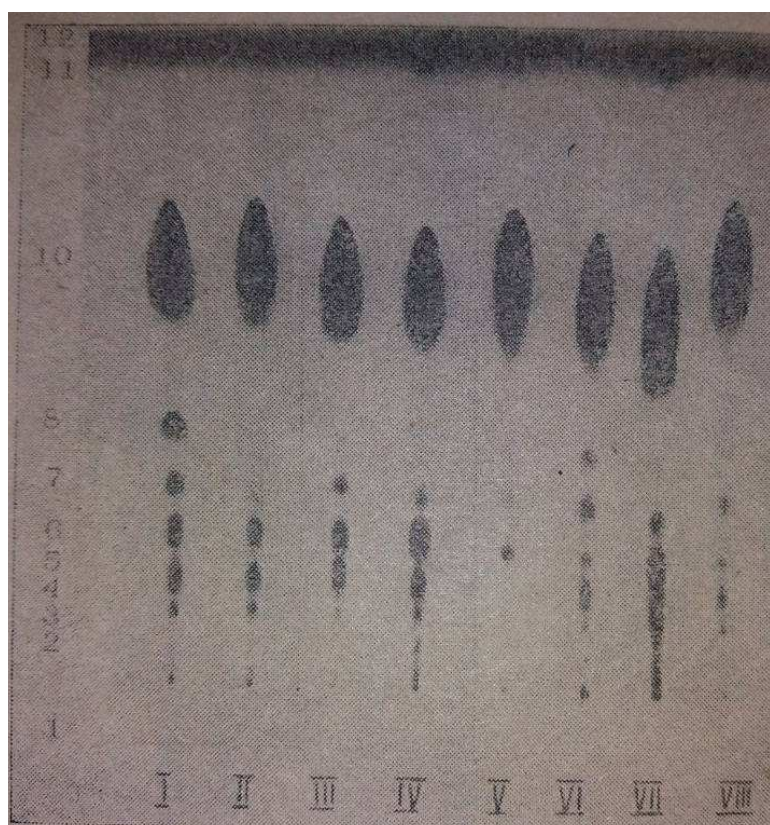


Рис.2.6. Типичная схема хроматограммы липидного состава растительных масел: I – подсолнечное масло, II – оливковое масло, III – хлопковое масло, IV – соевое масло, V – горчичное масло, VI – кукурузное масло, VII – льняное масло, VIII – маргарин; 1– моноглицериды, фосфолипиды; 2,3,4 – диглицериды, 5 – стеролы, 6 – неидентифицированные вещества; 7 – алифатические спирты; 8 – свободные жирные кислоты; 9 – низкомолекулярные триглицериды; 10 – высокомолекулярные триглицериды; 11 – эфиры стеролов; 12 – углеводороды, воски, каротины.

Достоинства тонкослойной хроматографии:

- экспрессность – приготовление пробы для качественной ТСХ может уложиться в 1 минуту, для количественной – 5 – 10 минут (в отдельных сложных случаях может потребоваться до получаса);
- универсальность – ТСХ предоставляет возможность разделения многих образцов и многомерного элюирования при различных условиях;

- простота техники ТСХ – для освоения техники проведения анализа достаточно проведения 5 - 6 анализов (менее 1 рабочего дня) под руководством специалиста;
- количество вещества, необходимое для проведения анализа в зависимости от чувствительности обнаружения и конкретных задач анализа составляет в большинстве случаев 1 - 500 мкг;
- наглядность и информативность – обработка хроматограммы различными реактивами не только позволяет установить расположение пятен (при анализе неокрашенных соединений), но может дать ценную информацию о химической природе обнаруживаемых веществ по специфической окраске пятен до и после применения того или иного реактива. В арсенале ТСХ имеется сотни различных реактивов на многие классы органических веществ. При использовании определенной техники работы одну и ту же хроматограмму можно обрабатывать последовательно несколькими реактивами на разные функциональные группы, что позволяет надежно дифференцировать даже близкие по структуре вещества одного класса;
- простота оборудования – минимальный комплект оборудования для ТСХ состоит из пластинки (в продаже имеются готовые пластинки для ТСХ), ножниц, набора стеклянных капилляров (могут быть с легкостью изготовлены самостоятельно), микропипеток, стеклянной камеры с крышкой, мягкого карандаша (исключительно графитовый – “простой карандаш”, в старых руководствах рекомендуют "мягкий" свинцовый карандаш), линейки (с миллиметровыми делениями), пинцета, фильтровальной бумаги, источника УФ – света и нескольких пульверизаторов для опрыскивания хроматограммы растворами реактивов.

Недостатки тонкослойной хроматографии:

- ограниченная разрешающая способность – в ТСХ используются достаточно короткие пластинки, обеспечивающие путь элюции в 5 – 15 см, что при ограниченной разделяющей способности может оказаться недостаточным для надежного разделения веществ;
- зависимость от трудноконтролируемых внешних условий – поскольку для разделения используется "открытая" система, результаты зависят от окружающей среды (например, относительная влажность влияет на состояние гидрофильных слоев, что приводит к необходимости контроля влажности среды¹.

Таким образом, на основании вышеизложенной информации можно сделать вывод, что тонкослойная хроматография как экспресс метод качественного анализа вида жиров в масложировой продукции наиболее эффективен, так как не всегда требуется проводить количественный анализ. Также преимуществами ТСХ являются простота и легкость хроматографического процесса, высокая степень точности анализа, уменьшение аппаратуры в габаритах, сокращение времени разделения и обработки хроматограмм².

¹ Ляхов С.А. Основные начала тонкослойной хроматографии: Учебное пособие к курсу "физико-химические методы исследования лекарственных препаратов" для студентов фарм. отделения, Одесса, 2012. – С.4-5.

² Шталь Э. Хроматография в тонких слоях. М: Мир, 1965. – С. 5.

ГЛАВА III. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАСЛА КАКАО В НЕКОТОРЫХ ОБРАЗЦАХ ШОКОЛАДНЫХ ИЗДЕЛИЙ

3.1. Описание исследуемых объектов

В качестве образцов исследования нами были выбраны шоколадные изделия следующих торговых марок: "Аленка"; "Sprint"; "Alpen Gold"; "Baby"; "Российский", приведенные в таблице.

Таблица 3.1.

Характеристика исследуемых кондитерских изделий

Образец №1. Наименование: Шоколад молочный "Аленка" Торговая марка: "Аленка" Изготовитель: «Красный Октябрь» Состав: сахар, сухое цельное молоко, масло какао, какао тёртое, эмульгатор лецитин соевый.	
--	---

Образец №2

Наименование: Шоколадный батончик "Спринт"

Торговая марка: Sprint

Изготовитель: ООО "КДВ Нижний Тагил"

Состав: кондитерская глазурь (сахар-песок, заменитель масла какао нетемперируемый лауринового типа (рафинированное дезодорированное гидрогенизированное фракционированное пальмоядровое масло, какао-порошок, сыворотка молочная сухая, масло пальмовое рафинированное отбеленное дезодорированное, жир кондитерский (рафинированные дезодорированные растительные масла в натуральном и модифицированном виде (пальмовое и его фракции, подсолнечное).



Образец №3 Наименование: Шоколад "Alpen Gold" молочный Торговая марка: Alpen Gold Изготовитель: ООО "Крафт Фудс Рус" Состав: сахар, какао тертое, масло какао, сухое цельное молоко, сухая молочная сыворотка, молочный жир.	
Образец №4 Наименование: Шоколад горький Россия щедрая душа "Российский" какао 70% Торговая марка: Россия Изготовитель: ООО "Нестле Россия" Состав: какао тертое, сахар, какао-масло, какао-порошок, спирт, стабилизатор (молочный жир).	

Образец №5 Наименование: Шоколад белый "Bucheron Baby" с кусочками малины Торговая марка: Bucheron Изготовитель: ООО "Манчестер Энтерпрайз" Состав: сахар, масло какао, молоко сухое цельное, малина сушеная кусочки (сахар, малина, картофельный крахмал, малиновый сок).	
---	---

3.2. Качественное определение масла какао в исследуемых объектах методом тонкослойной хроматографии

Метод заключается в разделении на тонком слое сорбента смеси веществ в потоке растворителя, основанном на различной скорости перемещения компонентов смеси.

Цель: определить наличие масла какао в исследуемых образцах кондитерских изделий.

Материалы и оборудование:

- хроматографические пластины "Silufol";
- хроматографическая камера;
- ацетон;

- хлороформ;
- эфир диэтиловый;
- спирт этиловый;
- кислота уксусная;
- фосфорномолибденовая кислота;
- гексан химически чистый (ХЧ) для хроматографии;
- углерод четыреххлористый;
- пипетки;
- электрическая плитка;
- капилляр;
- шкаф сушильный;
- ступка;
- бумага фильтровальная;
- пульверизатор для жидкостей;
- весы технические с погрешностью взвешивания не более 100 мг;
- вазелин.

Ход работы: исследуемый образец шоколада помещают в ступку и измельчают, на технических весах взвешивают 0,5 г. и помещают в отдельную стеклянную посуду. Далее к взвешенному исследуемому шоколаду приливают 5 мл. хлороформа и размешивают до полного растворения. Данный раствор при помощи калиброванного капилляра в количестве 1 мкл наносят на линию старта хроматографической пластины на нагретой электрической плите, при температуре 50 °С. Для образцов сравнения необходимо взвесить 0,5 г. масла какао и прилить 5 мл. хлороформа и размешать до полного растворения. Раствор образца для сравнения необходимо в количестве 1 мкл при помощи откалиброванного капилляра нанести на линию старта хроматографической пластины на нагретой электрической плите, при температуре 50 °С. Диаметр

нанесенного пятна не должен превышать 0,3 см. Калиброванный капилляр после каждого нанесенного раствора необходимо промывать ацетоном не менее трех раз.

При проведении данного исследования использовались хроматографические пластины марки "Sorbfil". Для активации данной пластины ее необходимо поместить в сушильный шкаф при температуре 110 °C на 10 минут, до нанесения на нее растворов. Линия старта на пластине расчерчивается на расстоянии 2 см от нижней грани. Два нижних боковых угла подрезаются на расстоянии 1 см с концов.

В хроматографическую камеру необходимо добавить следующую систему растворителей: гексан – диэтиловый эфир – хлороформ – четыреххлористый углерод – уксусная кислота в соотношении 11:0,5:0,25:0,25:0,125. Далее крышку хроматографической камеры по краям необходимо смазать вазелином для предотвращения улетучивания паров растворителя. Для получения более точной хроматограммы рекомендуется насыщать камеру парами элюента минимум 1 час. Немаловажным фактом является то, что использованные в работе растворители (хлороформ, гексан) относятся ко II и III классам токсичности, предлагаемого Европейской ГФ¹.

В насыщенную камеру помещают хроматографическую пластинку с нанесенными на нее пятнами исследуемых образцов так, чтобы пятна не погружались в элюент и накрывают крышкой. Под действием капиллярных сил растворитель движется вдоль исследуемых веществ и не доходя до конца пластины 0,5 см пластина аккуратно вынимается из камеры при помощи пинцета. Далее необходимо высушить пластину под тягой до исчезновения запаха растворителя и поместить вторично в хроматографическую камеру с тем же элюентом. По окончании хроматографирования пластину вынимают,

¹ European Pharmacopoeia, 2th ed., – Strastbourg: Council of Europe, 1997, p. 49.

высушивают в сушильном шкафу при температуре 110 °С и равномерно проявляют. Для проявления необходим свежеприготовленный 10%-ный спиртовой раствор фосфорномолибденовой кислоты, который рекомендуется в литературе в качестве проявителя веществ различной природы¹. Распылять проявитель следует равномерно и не очень обильно. При проявлении необходимо использовать пульверизатор с мелкой дисперсией для предотвращения потеков фосфорномолибденовой кислоты на хроматографической пластинке. Для развития окраски липидных компонентов хроматограмму нагревают 1-2 минуты в сушильном шкафу при температуре 110 °С, при этом появляются яркие синие пятна различных классов липидов.

По окончании опыта необходимо зафиксировать полученные результаты путем масштабной фотосъемки по правилам судебной фотографии.

На рис.3.1. представлена хроматограмма заведомо известных масла какао($R_f=67\text{мм}$), подсолнечного($R_f=61\text{мм}$) и сливочного($R_f=66\text{мм}$) масел, выполненная в соответствии с вышеизложенной методикой. Как видно из представленной хроматограммы для липидного состава масла какао характерно содержание трех пятен диглицеридов, низко- и высокомолекулярных триглицеридов, что является важным идентифицирующим показателем.

На рис.3.2. представлена хроматограмма липидного состава исследуемых образцов № 1, №2 и №4. Исходя из данной хроматограммы можно сделать вывод, что образцы № 1($R_f=67\text{мм}$) и № 4($R_f=68\text{мм}$) имеют такое же липидное строение масел, как и масло какао, что говорит о присутствии в данных образцах масла какао, что не противоречит заявленному наименованию кондитерского изделия и составу, указанному на упаковке. Строение липидного состава образца № 2($R_f=44\text{мм}$)— свидетельствует о том, что в составе данного образца отсутствуют какие-либо масла, что противоречит заявленному наименованию кондитерского изделия, указанному на упаковке.

¹ Кирхнер Ю. Тонкослойная хроматография Том 1– М.: Мир, 1981.– С.616.

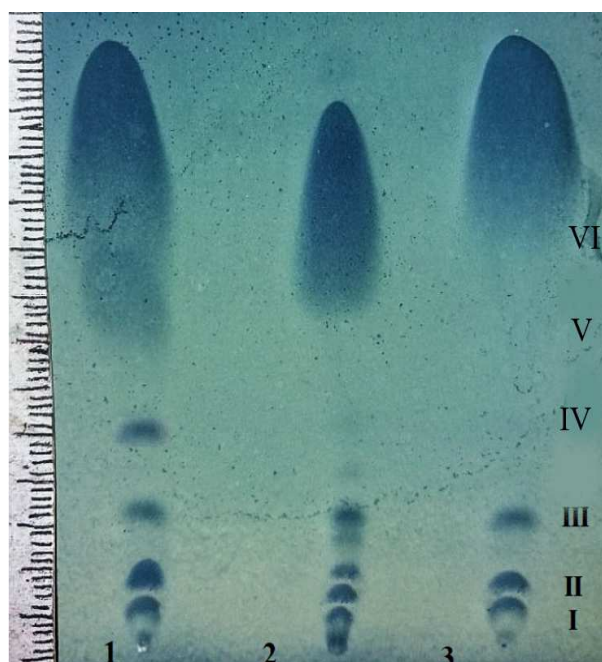


Рис. 3.1. Хроматограмма липидного состава масел: 1 – сливочное масло; 2 – подсолнечное масло; 3 – масло какао, I- III – диглицериды; IV–стеролы; V– низкомолекулярные триглицериды; VI– высокомолекулярные триглицериды.

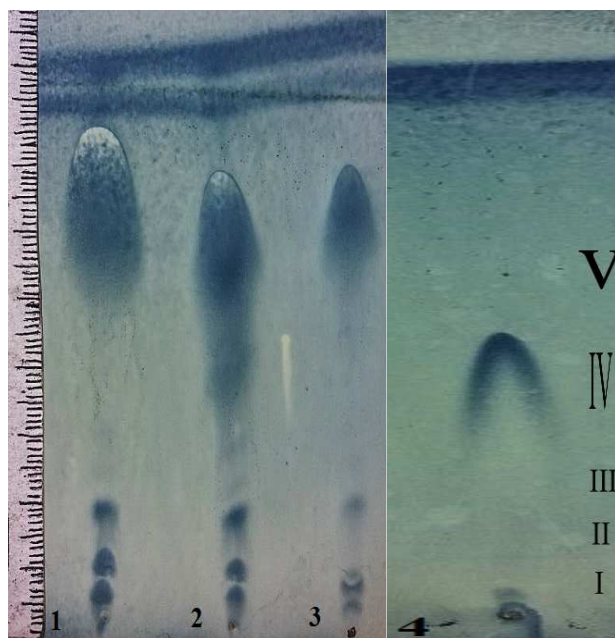


Рис.3.2. Хроматограмма липидного состава исследуемых образцов №1,2,4: 1 – масло какао; 2 – "Аленка"; 3 – "Российский"; 4 – "Спринт", I- III – диглицериды; IV– низкомолекулярные триглицериды; V– высокомолекулярные триглицериды.

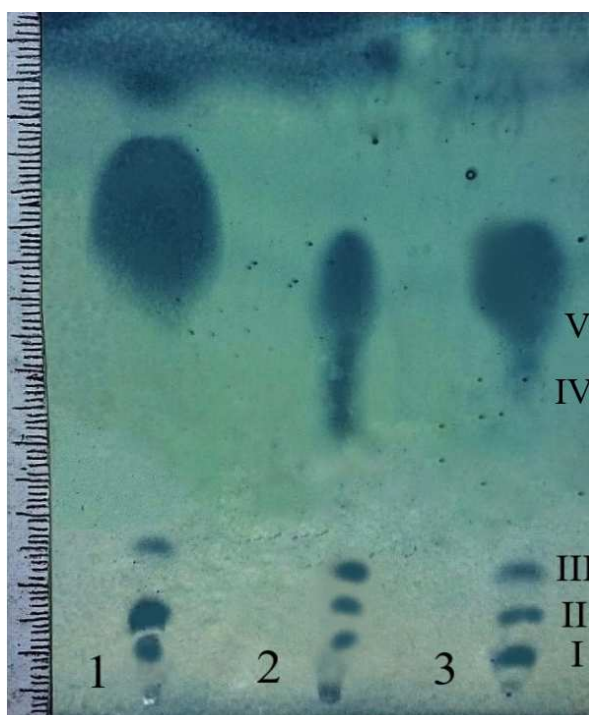


Рис.3.3. Хроматограмма липидного состава исследуемых образцов № 3,5:
 1 – масло какао; 2 – "Alpen Gold"; 3 – "Bucheron Baby",
 I- III – диглицериды; IV– низкомолекулярные триглицериды;
 V– высокомолекулярные триглицериды.

На рис.3.3. представлена хроматограмма липидного состава исследуемых образцов № 3 и №5. Исходя из данной хроматограммы можно сделать вывод, что образцы № 3 ($R_f=66\text{мм}$) и № 5 ($R_f=66\text{мм}$) имеют такое же липидное строение масел, как и масло какао, что говорит о присутствии в данных образцах масла какао, что не противоречит заявленному наименованию кондитерского изделия и составу, указанному на упаковке.

Таким образом, установлена возможность использования метода тонкослойной хроматографии, как экспресс-метода качественного определения какао масла в кондитерских изделиях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Судебные экспертизы пищевых продуктов назначаются в рамках административного и уголовного судопроизводства с целью определения качественных показателей продовольственного сырья, готового продукта и установления их соответствия или несоответствия нормативной документации и безопасности потребления.

Жиры – это один из самых часто исследуемых объектов в экспертизе пищевых продуктов, так как они являются одновременно непосредственным объектом и составной частью пищевых продуктов. Жиры применяют при производстве продуктов питания, технических отраслях промышленности, а также медицине, фармакологии, парфюмерии. На современном рынке пищевых продуктов существует множество способов фальсификации масложировой продукции, от полной или частичной замены жира соответствующего вида на его дешевый аналог, до отклонения от массы или объема расфасовки, что требует разработки новых методик определения фальсифицированной продукции.

Определение вида жира может осуществляться как в соответствии с методиками ГОСТ, так и экспертными методами анализа. В криминалистической практике эксперты чаще всего для определения и идентификации жира используют газовую хроматографию (ГХ), высокоэффективную жидкостную хроматографию (ВЖХ) и тонкослойную хроматографию (ТСХ). Метод тонкослойной хроматографии, как экспресс-метод качественного анализа вида жиров в масложировой продукции наиболее эффективен, так как не всегда требуется проводить количественный анализ. Также преимуществами тонкослойной хроматографии являются простота и легкость хроматографического процесса, высокая степень точности анализа,

уменьшение аппаратуры в габаритах, сокращение времени разделения и обработки хроматограмм.

Нами проведено исследование липидного состава заведомо известных масла какао, подсолнечного и сливочного масел методом тонкослойной хроматографии в соответствии с методикой, разработанной в ЭКЦ МВД РФ для определения липидного состава пищевых жиров. Было установлено, что на хроматограмме масла какао имеются четко выделенные характерные пятна диглицеридов, низко- и высокомолекулярных триглицеридов, являющиеся важным идентифицирующим показателем.

Исследования некоторых образцов шоколадных изделий методом тонкослойной хроматографии, показало возможность использования данного экспресс-метода с целью выявления наличия масла какао в кондитерских изделиях при производстве экспертизы пищевых продуктов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1) Нормативные источники:

1. Федеральный закон Российской Федерации от 24 июня 2008 г. N 90-ФЗ "Технический регламент на масложировую продукцию"– Собрание законодательства Российской Федерации, N 26, 2006, – 37 с.
2. Федеральный закон от 02.01.2000 N 29-ФЗ "О качестве и безопасности пищевых продуктов"– "Парламентская газета" № 4-5, 2000, – 30 с.
3. ГОСТ 31761-2012 "Майонезы и соусы майонезные. Общие технические условия".– М.: Стандартинформ, Москва, 2013.–15 с.
4. ГОСТ 30623-98 "Масла растительные и маргариновая продукция. Метод обнаружения фальсификации".– М.: Стандартинформ, Москва, 2010.–18 с.
5. ГОСТ Р 51471-99 "Жир молочный. Метод обнаружения растительных жиров газожидкостной хроматографией стерина".– М.: ГОССТАНДАРТ РОССИИ, Москва, 1999.– 8 с.
6. ГОСТ Р 52253—2004 "Масло и паста масляная из коровьего молока. Общие технические условия".– М.: ИПК Издательство стандартов, Москва, 2004.– 24 с.
7. ГОСТ 5867-90 "Молоко и молочные продукты. Методы определения жира".– М.: Стандартинформ, Москва, 2009.–13 с.

2) Научная, учебная и учебно-методическая литература:

8. Арутюнян Н.С., Корнена Е.П., Мартовщук Е.В. и др. Лабораторный практикум по химии жиров/ СПб.: ГИОРД, 2004. – 264 с.

9. Беленький Б.Г. Тонкослойная хроматография./ К 100-летию М.С.Цвета/ Ред.Чмутов К.В., Сакодынский К.И., Ленинград, 1972. – 296 с.
10. Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2 ч. Ч. 2. Физико-химические методы анализа: Учеб. для химико-технолог. спец. вузов.-М.: Высш. шк., 1989. – 383 с.
11. Веселова Т.А., Веселов А.П., Дерюгина А.В. Тонкослойная хроматография липидов. Учебно-методическое пособие – Н. Новгород: ННГУ, 2015.– 23 с.
12. Винарский В.А. Хроматография: Курс лекций: В 2 ч. Ч. 1. Газовая хроматография/ В.А. Винарский. -Мн.: БГУ, 2002. – 192 с.
13. Витол И.С., Коваленок А.В., Нечаев А.П. Безопасность продовольственного сырья и продуктов питания. Учебник/ДеЛи принт, 2013.– 87 с.
14. Володина Г.Б. Практикум по биологической химии: Учеб пособие. Тамбов: Изд-во Тамб. Гос.техн. ун-та, 2005.– 80 с.
15. Вяхирев Д.А., Шушунова А.Ф. Руководство по газовой хроматографии: Учеб. пособие для хим. и хим.-технолог. спец. вузов .- 2-е изд., перераб. и доп.- М.: Высш.шк., 1987. – 335 с.
16. Касторных, М. С. Товароведение и экспертиза пищевых жиров, молока и молочных продуктов: Учебник / Касторных М. С., Кузьмина В. А., Пучкова Ю. С.. - 5-е изд. - М. : Издательско-торговая корпорация «Дашков и К°», 2012. – 328 с.
17. Кирхнер Ю. Тонкослойная хроматография Том 1- М.: Мир, 1981. – 616 с.
18. Кочнева С.А. Лучшие методики оздоровления организма./ ОЛМА Медиа Групп, 2010.– 608 с.
19. Лепилкина О.В., Тетерева Л.И. Методы установления фальсификации жировой фазы продуктов. Сыроделие и маслоделие, 2011, №5. – С. 5-6.

20. Ляхов С.А. Основные начала тонкослойной хроматографии: Учебное пособие к курсу "физико-химические методы исследования лекарственных препаратов" для студентов фарм. отделения, Одесса, 2012. – 41 с.

21. Николаева М. А. Товароведение потребительских товаров. – М.: Норма. – 2003. – 283 с.

22. О'Брайен Ричард. Жиры и масла. Производство, состав и свойства, применение/Пер. с англ. 2-го изд. Широкова В.Д., Бабейкиной Д.А., Селивановой Н.С., Магды Н.В. – Сб. : Профессия, 2007.– 752 с.

23. Орел Н.М. Биохимия липидов: практикум для студентов биол. Фак. Спец. 1-31 01 01 «Биология», специализации 1-31 01 01 -05 «Биохимия» / сост. Н.М. Орел.– Минск: БГУ, 2007. – 35 с.

24. Орлов Ю. К. Производство экспертизы в уголовном процессе. – М.: ВЮЗИ. – 1984. – 80 с.

25. Потипаева Н.Н.и др. Пищевые добавки и белковые препараты для мясной промышленности. Учебное пособие. - Кемерово: Кемеровский технологический институт пищевой промышленности, 2008.– 168 с.

26. Россинская Е.Р. Судебная экспертиза в гражданском, арбитражном, административном и уголовном процессе. Москва: НОРМА, 2006. – 656 с.

27. Россинская Е.Р.. Экспертиза в судопроизводстве: учебник для бакалавров / под ред. Е.Р. Россинской. - Москва : Проспект, 2016. – 336 с.

28. Савицкий А.Н., Кузнецов Д.И., Бельцова Т.Ф., Семенова Л.И.. Криминалистическое исследование пищевых жиров. М., изд. ВНИИ МВД СССР, 1980.– 90 с.

29. Сорокотягина, Д.В. Судебная экспертиза. Учебное пособие. /– М.: Феникс, 2010. – 336 с.

30. Товбин И.М., Меламуд Н.Л., Сергеев А.Г. Гидрогенизация жиров/М.: Легкая и пищевая промышленность, 1981. – 148 с.

31. Тютюнников Б.Н. Химия жиров/3-е издание, переработанное и дополненное. – М.: Колос, 1992. – 448 с.
32. Хефтман Э. Хроматография. Практическое приложение метода. В 2-х ч. Ч. 1. Пер. С англ./Под ред. Э. Хефтмана.- М.: Мир, 1986. – 422 с.
33. Чечета О.В. и др. / Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. Т.8. Вып.4– С.646.
34. Шаповалова Е.Н., Пирогов А.В. Хроматографические методы анализа: методическое пособие для специального курса, Москва, 2007. – 204 с.
35. Шеллард Э. Количественная хроматография на бумаге и в тонком слое. Пер. с англ./М.П. Волинец, Г.В. Ермакова.- М.: Мир, 1971.– 192 с.
36. Шталь Э.Хроматография в тонких слоях. М: Мир, 1965. – 508 с.
37. Щербаков В. Г. Биохимия и товароведение масличного сырья : [Учеб. для вузов по спец. "Технология жиров"] - 4-е изд., перераб. и доп. - М. : Агропромиздат, 1991. – 302 с.

4) Источники на иностранном языке:

38. Кофанов А.В., Кобилянський О.Л., Кузьмічов Я.В. та ін. Криміналістика: питання і відповіді/Навчальний посібник. - К.: Центр учбової літератури, 2011.– 280 с.
39. European Pharmacopoeia, 2th ed., - Strastbourg: Council of Europe, 1997, р. 49

5) Интернет-источники:

40. <http://sudexpa.ru/expertises/ekspertiza-pishchevykh-produktov/>– (дата обращения 15 января 2018 г.)

41. <http://www.milkbranch.ru/publ/view/688.html>– (дата обращения 07 марта 2018 г.)
42. <http://www.fsvps.ru/fsvps/print/news/17481.html>– (дата обращения 11 ноября 2017 г.)
43. <http://www.lumex.ru/methods/vezhh.php>– (дата обращения 21 марта 2018 г.)
44. https://vuzlit.ru/250241/falsifikatsiya_masla_slivochnogo– (дата обращения 18 февраля 2018 г.)