

<https://doi.org/10.47370/2072-0920-2022-18-4-60-77>

УДК 665.327.3:[665.334.94 + 665.347.8]:543.544

© 2022

Поступила 07.11.2022

Received 07.11.2022



Принята в печать 23.12.2022

Accepted 23.12.2022

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов / The authors declare no conflict of interests

ОРИГИНАЛЬНАЯ СТАТЬЯ / ORIGINAL ARTICLE

ВЫЯВЛЕНИЕ ФАЛЬСИФИКАЦИИ ОЛИВКОВОГО МАСЛА ПУТЕМ РАЗБАВЛЕНИЯ РАПСОВЫМ И ПОДСОЛНЕЧНЫМ МАСЛАМИ ПО ТРИАЦИЛГЛИЦЕРИДНОМУ ПРОФИЛЮ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Дмитрий Д. Жданов, Елена А. Бутина*, Ирина А. Дубровская,
Светлана А. Ильинова, Аслан Ю. Шаззо

ФГБОУ ВО «Кубанский государственный технологический университет»;
ул. Московская, д. 2, корпус Г, г. Краснодар, 350072, Российская Федерация

Благодарность

Исследования выполнены в рамках госзадания Минобрнауки РФ,
проект № FZEZ-2020-0004

Аннотация. Оливковое масло является ценным пищевым продуктом, источником мононенасыщенных жирных кислот, антиоксидантов, в том числе полифенольной природы, а также терпенов и фитостеринов. Высокая стоимость, наряду с востребованностью, обусловленной особыми диетическими свойствами, а также отличными органолептическими качествами, делает оливковые масла привлекательным объектом для фальсификации, наиболее часто осуществляемой путем разбавления оливкового масла более дешевыми подсолнечным и рапсовым маслами. Учитывая, что традиционные показатели идентификации растительных масел не позволяют выявить такую фальсификацию, актуальным является поиск новых объективных показателей и методов идентификации оливковых масел. Целью исследований является обоснование использования триацилглицеридного профиля для идентификации и выявления фальсификации оливковых масел. Задачи исследования включали выбор и адаптацию эффективного и доступного метода определения триацилглицеридного профиля; выявление достоверных маркеров идентификации и фальсификации оливковых масел, осуществляемых путем их разбавления подсолнечным или рапсовым маслами; установление зависимостей, позволяющих определить количество подсолнечного или рапсового масла в смеси с оливковым. В качестве основного метода исследования использовали газовую хроматографию с пламенно-ионизационным детектором. На основании проведенных исследований адаптирован метод газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектором для анализа триацилглицеридного профиля оливковых, подсолнечных и рапсовых масел, а также их смесей. Установлены маркеры, позволяющие однозначно выявить фальсификацию

оливкового масла, путем его разбавления подсолнечным или рапсовым маслом. Предложены калибровочные графики и зависимости, позволяющие установить количество подсолнечного или рапсового масла в смеси с оливковым.

Ключевые слова: идентификация, фальсификация, оливковые масла, триацилглицеридный профиль, газовая хроматография, смесь масел, рапсовое масло, подсолнечное масло, маркеры

Для цитирования: Выявление фальсификации оливкового масла путем разбавления рапсовым и подсолнечным маслами по триацилглицеридному профилю с использованием метода газовой хроматографии / Жданов Д.Д. [и др.] // Новые технологии. 2022. Т. 18, № 4. С. 60-77. <https://doi.org/10.47370/2072-0920-2022-18-4-60-77>

DETECTING OLIVE OIL COUNTERFEITING BY DILUTION WITH RAPSE AND SUNFLOWER OILS ACCORDING TO THE TRIACYL GLYCERIDE PROFILE USING THE METHOD OF GAS CHROMATOGRAPHY

Dmitry D. Zhdanov, Elena A. Butina*, Irina A. Dubrovskaya,
Svetlana A. Ilyinova, Aslan Y. Shazzo

FSBEI HE «Kuban State Technological University»;
2 Moskovskaya str., building G, Krasnodar, 350072, the Russian Federation

Acknowledgments

The research was carried out within the framework of the state task of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation, project No. FZEZ-2020-0004

Abstract. Olive oil is a valuable food product, a source of monounsaturated fatty acids, antioxidants, including polyphenolic nature, as well as terpenes and phytosterols. The high cost, along with the demand for special dietary properties, makes olive oils an attractive target for counterfeiting, most often done by diluting olive oil with cheaper sunflower and rapeseed oils. Considering that traditional indicators of identification of vegetable oils do not allow to detect such falsification; it is relevant to search for new objective indicators and methods for identifying olive oils. The purpose of the research is to justify the use of triacylglyceride profile for identification and detection of falsification of olive oils. The objectives of the research include the selection and adaptation of an effective and affordable method for determining the triacylglyceride profile; identification of reliable markers of identification and falsification of olive oils, carried out by diluting them with sunflower or rapeseed oils; establishing dependencies that allow determining the amount of sunflower or rapeseed oil mixed with olive oil. Gas chromatography with a flame ionization detector has been used as the main research method. Based on the studies carried out, the method of gas chromatography with a flame initiation detector has been adapted for the analysis of the triacylglyceride profile of olive, sunflower and rapeseed oils, as well as their mixtures. Markers have been established that make it possible to unambiguously identify the falsification of olive oil by diluting it with sunflower or rapeseed oil. Calibration graphs and dependencies are proposed that allow you to set the amount of sunflower or rapeseed oil in a mixture with olive oil.

Keywords: identification, counterfeiting, olive oils, triacylglyceride profile, gas chromatography

For citation: Detecting olive oil counterfeiting by dilution with rapese and sunflower oils according to the triacyl glyceride profile using the method of gas chromatography / Zhdanov D.D. [et al.] // New technologies. 2022. V. 18, No. 4. P. 60-77. <https://doi.org/10.47370/2072-0920-2022-18-4-60-77>

Введение. Оливковое масло – ценный пищевой продукт, являющийся важным компонентом средиземноморской диеты. Физиологически активные свойства оливкового масла обусловлены преобладанием в его составе моновенасыщенной олеиновой кислоты, относящейся к семейству омега-9 жирных кислот, а также присутствием минорных компонентов, включающих фенолы, тритерпены, токоферолы и фитостерины [1]. По литературным данным регулярное употребление оливкового масла способствует нормализации липидного профиля, оказывает гипохолестеринемическое действие, способствует снижению инсулинорезистентности, активизирует системы антиоксидантной защиты организма и нормализует уровни значений воспалительных биомаркеров [2; 3].

Основные производители оливкового масла сосредоточены в Испании, Италии, Греции, Турции, Марокко и Сирии, что обусловлено благоприятными для производства олив географическими и климатическими факторами [4]. Таким образом, на рынке РФ присутствует только импортируемое оливковое масло, что определяет его достаточно высокую стоимость по сравнению с традиционными маслами отечественного производства – подсолнечным и рапсовым. Высокая стоимость, наряду с востребованностью, обусловленной особыми диетическими свойствами, делает оливковые масла привлекательным объектом для фальсификации.

Наиболее распространенным видом фальсификации оливковых масел является их разбавление подсолнечным или рапсовым маслами, что обосновывает актуальность проведения идентификации подлинности и выявления признаков такой фальсификации оливковых масел, присутствующих на потребительском рынке РФ.

Основными объективными показателями идентификации вида растительных масел являются: относительная плотность, показатель преломления,

вязкое число, число омыления, температура плавления, содержание неомыляемых веществ и жирнокислотный состав [5; 6]. В соответствии с ГОСТ 30623-2018 «Масла растительные и продукты со смешанным составом жировой фазы. Метод обнаружения фальсификации» жирнокислотный состав является основным регламентируемым показателем, позволяющим осуществить видовую идентификацию и обнаружить признаки ассортиментной фальсификации растительных масел. Вместе с тем, следует отметить, что вышеперечисленные показатели, включающие жирнокислотный состав, часто не позволяют выявить фальсификацию, осуществляемую путем смешения отдельных видов растительных масел, так как нормируемые диапазоны их значений перекрываются. Данное положение в полной мере справедливо для смесей оливковых и рафинированных дезодорированных подсолнечных или рапсовых масел.

Таким образом, актуальным является поиск новых объективных показателей и методов идентификации, позволяющих выявлять фальсификацию оливковых масел.

Нетрадиционным методом идентификации оливковых масел является метод ИК-Фурье спектроскопии [7; 8]. Разбавление оливковых масел рафинированными дезодорированными растительными маслами предлагается осуществлять по присутствию в их ИК-спектрах полосы поглощения при волновом числе 914 см^{-1} , которая относится к внеплоскостному деформационному колебанию =CH- группы, характерному для транс-изомеров жирных кислот, образующихся в процессе высокотемпературной рафинации. Несмотря на простоту и доступность данного метода, его использование не позволяет выявить фальсификацию оливковых масел путем их разбавления нерафинированными или рафинированными при щадящих режимах растительными маслами. Кроме того, применение

метода может привести к ложноположительным результатам при идентификации смесей нерафинированных и рафинированных оливковых масел.

К достаточно новым методам идентификации растительного сырья относится метод полимеразной цепной реакции (ПЦР), позволяющий обнаружить чужеродные ДНК в составе идентифицируемого объекта [9]. Данный метод также может быть использован при идентификации вида растительных масел. Однако, учитывая, что для разбавления оливковых масел обычно используются рафинированные дезодорированные масла, обнаружение характерных для них ДНК требует высокой чувствительности метода и использования высокоточного аналитического оборудования, что является недоступным для большинства лабораторий. Кроме того, применение данного метода не позволяет судить о степени разбавления оливкового масла, а также может приводить к ложноположительным выводам при случайной контаминации оливкового масла материалами, содержащими ДНК посторонних масличных культур, например, пылью подсолнечника.

В отличие от наиболее типичного для растительных масел идентификационного показателя «жирнокислотный состав», для которого, однако, характерна достаточно высокая вариабельность значений, профиль триацилглицеридов является более специфичным показателем и может использоваться для идентификации масел по сырьевому признаку [13–15]. Согласно отдельным исследованиям, данный показатель был достаточно успешно использован для выявления фальсификации оливковых масел путем их разбавления другими маслами [13].

Следует отметить, что в перечне основных и дополнительных показателей, используемых для идентификации и оценки качества растительных масел, регламентируемом ГОСТ 18848-2019 «Масла растительные. Органолептические и

физико-химические показатели. Термины и определения», показатель «триацилглицеридный профиль» отсутствует. Данный показатель также отсутствует среди показателей, указанных в соответствующем стандарте Кодекса Алиментариус, устанавливающим требования к оливковым маслам [14].

При мониторинге зарубежной научной литературы установлено, что основным и наиболее распространенным методом определения триацилглицеридного (ТАГ) профиля является метод высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) [10; 12; 15–17]. К недостаткам метода относится его недостаточная чувствительность к «мешающим» факторам, затрудняющим интерпретацию получаемых данных, а также ограниченное применение ВЭЖХ хроматографов в лабораториях контролирующих органов по сравнению с газовыми.

Имеются работы по установлению ТАГ профиля масел по составу жирных кислот с применением компьютерного моделирования [18], однако такой метод анализа является косвенным и уступает прямому измерению по достоверности.

В РФ действует ГОСТ ISO/TS 17383 «Жиры и масла. Определение содержания триацилглицеролов методом капиллярной газовой хроматографии», в котором описан метод исследования триацилглицеролового состава жиров и масел методом газовой хроматографии.

Учитывая, что метод газовой хроматографии является более простым и доступным по сравнению с ВЭЖХ, данный метод был взят за основу при исследовании перспектив его использования при выявлении фальсификации оливковых масел путем их разбавления подсолнечным и рапсовым маслами.

Объекты и методы исследований.

В качестве основных объектов исследования использовали образцы оливковых масел, произведенных в основных странах-экспортерах: Испании, Греции и Италии, наиболее широко представленных

на потребительском рынке РФ: Extra virgin olive oil – купаж из сортов Арбекина, Пикуаль, Корникабра, Охібланка, производитель Hazienda La Rambla (Испания) – образец O1; Olive oil – масло для жарки, включающее рафинированное оливковое масло (85%) и оливковое масло экстра вирджин (15%), производитель Hazienda La Rambla (Испания) – образец O2; Extra virgin olive oil, производитель Premiere of teste (Испания) – образец O3; Extra virgin olive oil, производитель Saint George (Греция) – образец O4; Extra virgin olive oil, производитель Global Village (Испания) – образец O5 и Extra virgin olive oil, производит Monini (Италия) – образец O6. В качестве образцов подсолнечного и рапсового масел были взяты производственные смеси масел, крупных отечественных производителей, расположенных на территории Краснодарского края и Ростовской области. Образцы П1 и П2 – производственные смеси

рафинированных дезодорированных подсолнечных масел; образцы Р1 и Р2 – производственные смеси рафинированных дезодорированных рапсовых масел.

При проведении анализа использовали газовый хроматограф «Кристалл 5000.2», оснащенный пламенно-ионизационным детектором (ПВД), системой прямого ввода в колонку, капиллярной колонкой с полярной неподвижной фазой длиной 25 м и диаметром 0,25 мм (СР-ТАР ТG). В качестве газа-носителя использовали водород.

Условия газохроматографического анализа:

- температурная программа нагрева колонки: начальная температура колонки 70°C, далее нагрев со скоростью 40°C/мин. до 280°C, далее нагрев со скоростью 4°C/мин. до 352°C, выдержка 30 минут;
- скорость потока газа-носителя 1,5 мл/мин.;
- температура испарителя 360°C;

Таблица 1

Триацилглицеридные профили образцов оливковых масел

Table 1

Triacylglyceride profiles of olive oil samples

Наименование триглицерида*	Содержание триглицеридов в образцах оливковых масел, %					
	O1	O2	O3	O4	O5	O6
POP	4,3	4,0	5,3	4,8	3,1	4,4
PPL	1,3	1,0	2,2	1,5	0,8	1,3
POS	1,3	1,1	1,4	2,0	1,9	1,0
POO+PLS**	27,8	28,1	27,8	29,0	26,6	28,6
PLO	6,4	5,6	8,8	6,6	4,3	7,9
PLL	–	–	1,6	1,0	–	–
SOO	4,7	5,1	4,9	5,2	7,5	4,6
OOO+SOL**	45,0	48,0	37,4	40,1	50,1	42,6
OOL+SLL**	8,7	7,0	9,8	8,8	5,6	8,8
LLO+OOLn	0,2	–	0,7	0,9	–	0,8
Примечания: *Условные обозначения кислот: P – пальмитиновая; S – стеариновая; O – олеиновая; L – линолевая; Ln – линоленовая; ** Доля второго компонента в сдвоенном пике не превышает 10%						

- температура детектора 375°C;
- объем вводимой пробы 1,0 мкл.

В качестве стандартного образца использовали раствор триолеина ASTM D6584 Triolein solution (99,9%), приобретенный у фирмы Sigma-Aldrich, концентрацией 0,25 мг/мл. Идентификацию пиков триацилглицеридов проводили по временам удерживания относительно стандартного образца триолеина.

Пробоподготовка анализируемых образцов включала приготовление растворов в изеооктане концентрацией 0,25 мг/мл.

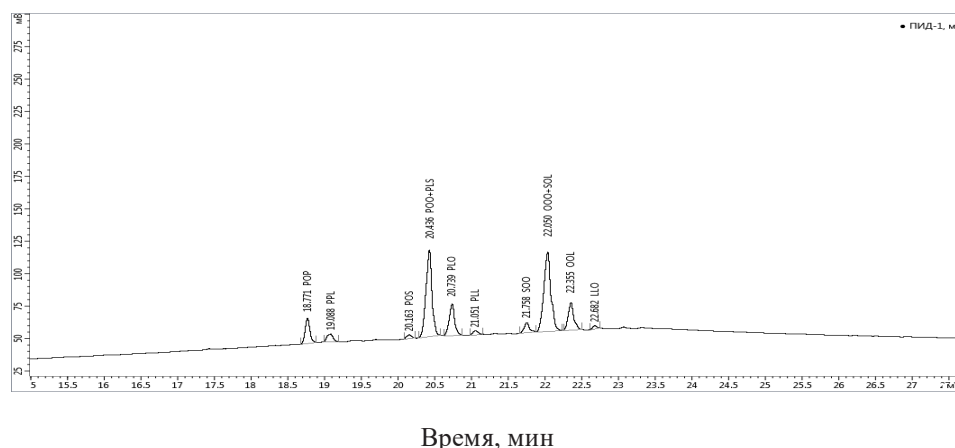
Экспериментальные исследования выполнялись с использованием оборудования ЦКП «Исследовательский центр

пищевых и химических технологий» КубГТУ (СКР_3111), развитие которого поддерживается Министерством науки и высшего образования РФ (соглашение № 075-15-2021-679).

Результаты исследований и их обсуждение. В целях выявления значимых маркеров, позволяющих идентифицировать аутентичные оливковые масла, а также смеси оливковых масел с подсолнечными и рапсовыми маслами, изучали триацилглицеридные профили выбранных для исследования образцов. Полученные данные представлены в табл. 1, 2.

Для примера на рисунках 1–3 представлены хроматограммы типичных

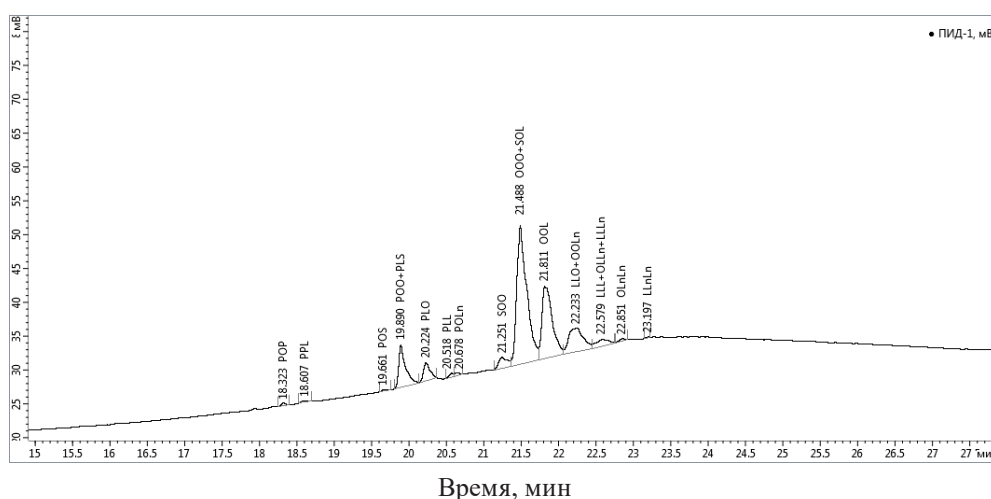
мВ



Время, мин
Рис. 1. Хроматограмма оливкового масла

Fig. 1. Olive oil chromatogram

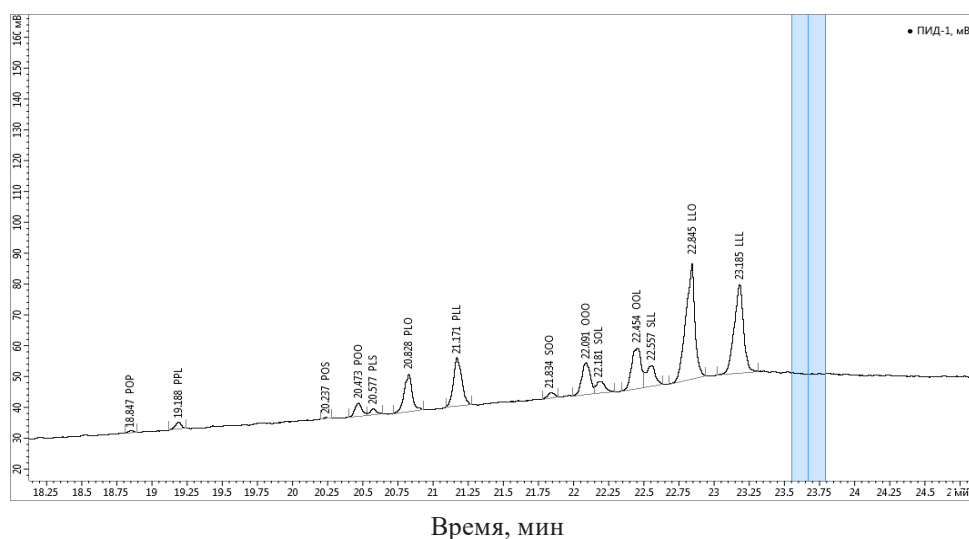
мВ



Время, мин
Рис. 2. Хроматограмма рапсового масла

Fig. 2. Rapeseed oil chromatogram

мВ



Время, мин
Рис. 3. Хроматограмма подсолнечного масла

Fig. 3. Sunflower oil chromatogram

Таблица 2

Триацлглицеридные профили образцов подсолнечных и рапсовых масел

Table 2

Triacylglyceride profiles of sunflower and rapeseed oil samples

Наименование триглицерида	Содержание триглицеридов, % в образцах растительных масел			
	P1	P2	П1	П2
POP	0,6	0,4	0,5	0,5
PPL	0,3	0,2	1,1	1,7
POS	0,4	0,2	0,3	0,3
POO+PLS**п, **р	10,5	7,8	5,0	4,3
PLO	5,5	5,0	8,3	8,1
PLL+POLn**п, *р	1,4	2,0	9,2	12,1
PLLn	0,2	0,1	—	—
SOO	2,8	2,6	1,7	1,3
OOO+SOL**п, **р	45,1	39,9	13,6	10,5
OOL+SLL**п, **р	22,6	24,6	18,5	13,9
LLO+OOLn**п, *р	7,1	13,1	26,9	25,6
LLL+OLLn+LLLn**п, *р	1,9	3,1	14,6	19,4
OLnLn	1,0	0,6	—	—
LLnLn	0,6	0,4	—	—
Примечания: *п Для подсолнечных масел компоненты в сдвоенных пиках присутствуют в равных количествах; **п Для подсолнечных масел доля первого компонента превышает 90%; *р Для рапсовых масел компоненты в сдвоенных пиках присутствуют в равных количествах; **р Для рапсовых масел доля первого компонента превышает 90%				

Таблица 3

Типичные триацилглицеридные профили исследуемых масел

Table 3

Typical triacylglyceride profiles of the studied oils

Наименование триацилглицерида	Содержание триглицеридов, %, в маслах		
	оливковое	рапсовое	подсолнечное
POP	4,6	0,5	0,5
PPL	1,3	0,3	1,4
POS	1,5	0,3	0,3
POO+PLS	28,0	9,2	4,7
PLO	6,6	5,3	8,2
PLL	от 0 до 1,3	1,7	10,7
PLLn	—	0,2	—
SOO	5,3	2,7	1,5
OOO+SOL	43,9	42,5	12,1
OOL+SLL	8,0	23,6	16,2
LLO+OOLn	0,8	10,1	26,3
LLL+OLLn+LLLn	—	2,5	17,0
OLnLn	—	0,8	—
LLnLn	—	0,5	—

образцов оливковых, подсолнечных и рапсовых масел.

Как видно из данных, представленных в табл. 1, оливковые масла характеризуются достаточно стабильным триацилглицеридным профилем. Преобладающими (суммарно более 70%) триацилглицеридами (ТАГ) являются POO и OOO. Вариативность их содержания не превышает 15%. В сопоставимых количествах, составляющих от 4,6 до 8%, присутствуют POP, PLO и OOL. К минорным ТАГ, доля каждого из которых составляет менее 1,5%, относятся PPL, POS, PLS, PLL, SOL, SLL, LLO и OOLn.

Полученные результаты в целом согласуются с литературными данными, в том числе с данными, представленными в обзоре [12], посвященном анализу результатов исследования триацилглицеридных профилей различных растительных масел, полученных разными методами. Интересно отметить, что данные по OOL

и SLL в обзоре приводятся только для метода ВЭЖХ, тогда как для метода ГХ данные по этим ТАГ отсутствуют. Кроме того, полученные нами результаты в большей степени соответствуют данным, приведенным в обзоре для метода ВЭЖХ, который считается более точным. Это позволяет сделать вывод о том, что адаптированный и реализованный нами метод ГХ обеспечивает получение воспроизводимых и достоверных данных.

Анализируя данные таблицы 2, следует отметить, что в подсолнечных маслах преобладающими (суммарно около 70%) ТАГ являются (в порядке убывания) LLO, LLL, PLL и PLO. Доля других ТАГ, которые в сдвоенных пиках присутствуют в примерно равных количествах, составляет от 2,5 до 9,0%. К минорным ТАГ, присутствующих в количествах менее 1,5%, относятся PPL, POP, POS и SOO.

В рапсовых маслах преобладающими (более 60%) ТАГ являются OOO и OOL.

Далее по убыванию содержания следуют POO, PLO, LLO, OOLn и SOO. Минорными (менее 2,0%) ТАГ являются POP, PLL, POS, PLL, POLn, PLLn, LLL, OLLn, LLLn.

В таблице 3 представлены усредненные методами математической статистики результаты оценки триацилглицеридных профилей оливковых, подсолнечных и рапсовых масел.

Из данных табл. 3 видно, что в качестве маркеров, позволяющих выявить присутствие в составе оливкового масла рапсового масла, могут использоваться значения содержания OOL+SLL; LLO+OOLn; LLL+OLLn+LLLn, а также присутствие OLnLn и LLnLn. В качестве маркеров присутствия подсолнечного масла можно использовать значения содержания PLL, OOL+SLL, LLO+OOLn и LLL+OLLn+LLLn.

На первом этапе для изучения изменения триацилглицеридного профиля оливкового масла в зависимости от степени его разбавления подсолнечным или

рапсовым маслами, а также для определения порога чувствительности метода готовили модельные смеси оливкового масла с рапсовым и подсолнечным маслами, варьируя содержание последних в смеси от 5 до 50%.

После соответствующей пробоподготовки модельные образцы подвергали газохроматографическому анализу.

Концентрации ТАГ вычисляли как отношение площадей отдельных пиков к сумме площадей всех пиков ТАГ по формуле

$$C_{\text{ТАГ}i} = A_{\text{ТАГ}i} / \Sigma A_{\text{ТАГ}} \times 100,$$

где $C_{\text{ТАГ}i}$ – доля триацилглицерола или группы триацилглицеридов, %;
 $A_{\text{ТАГ}i}$ – площадь пика i -го триацилглицерида;
 $\Sigma A_{\text{ТАГ}}$ – сумма площадей всех триацилглицеридов.

Результаты анализа представлены в таблице 4.

Таблица 4

Триацилглицеридные профили модельных образцов

Table 4

Triacylglyceride profiles of model samples

Наименование триглицеридов	Содержание триглицеридов, % в модельных образцах								
	Оливковое масло	Содержание рапсового масла, %				Содержание подсолнечного масла, %			
		5	10	30	50	5	10	30	50
POP	4,3	3,8	3,7	3,2	2,4	3,7	3,4	3,2	2,3
PPL	1,4	1,5	1,3	1,3	1,0	1,4	1,3	1,3	1,0
POS	1,5	1,4	1,3	1,1	1,0	1,3	1,3	1,1	1,0
POO+PLS	28	26,5	25,7	23,1	19,3	27,3	25,8	23,1	18,9
PLO	6,6	6,4	6,4	5,8	5,3	6,5	6,3	5,8	5,1
PLL	0,4	0,5	0,5	0,7	0,7	0,5	0,6	0,7	0,9
SOO	5,3	5,5	5,3	5,0	4,2	5,3	5,3	5,0	6,1
OOO+SOL	43,9	43,2	43,9	44,6	46,7	43,5	43,5	44,6	42,4
OOL+SLL	8,1	9,3	9,9	11,4	14,0	8,9	9,3	9,5	10,8
LLO+OOLn	0,4	1,0	1,2	1,6	2,8	1,0	1,5	2,6	4,6
LLL+OLLn+LLLn	0	0,3	0,5	0,8	1,7	0,6	1,2	2,5	5,0
OLnLn		–	–		0,2				

Из представленных данных видно, как влияет добавление различных количеств подсолнечного и рапсового масел на триацилглицеридный профиль смеси.

Значение концентраций одного из основных ТАГ оливкового масла POO+PLS плавно снижается с 28 до 18,9%. Содержание OOO+SOL в модельных образцах практически не меняется, это связано с их достаточно высокой начальной концентрацией, а также изменением соотношения пиков таким образом, что его доля остается практически неизменной.

Можно заметить значительное снижение содержания POP, что является характерным как для модельных образцов с рапсовым, так и для модельных образцов с подсолнечным маслами, так как и в том и другом масле данный ТАГ практически отсутствует.

Изменение содержания в смеси PPL, POS, PLO и SOO либо отсутствует, либо незначительно, что может быть связано с тем, что данные ТАГ содержатся в аналогичных количествах в оливковом, в рапсовом и в подсолнечном маслах.

В целом, данные таблицы 4 дают наглядное представление об эффективных

маркерах, позволяющих выявить присутствие в оливковых маслах подсолнечного или рапсового масел. Видно, что ранее выделенный маркер для рапсового масла – содержание LLnLn – не может быть использован для идентификации смесей, так как содержание этого ТАГ в рапсовом масле достаточно мало и обнаруживается только при его высоких (около 50%) содержаниях в смеси.

Содержание OOL+SLL может являться эффективным маркером разбавления оливковых масел как рапсовыми, так и подсолнечными маслами. Изменение содержания OOL+SLL в зависимости от степени разбавления оливкового масла подсолнечным или рапсовым маслами представлено на рисунке 4.

Следует отметить, что при добавлении рапсового увеличение содержания OOL+SLL происходит в основном за счет OOL, тогда как при добавлении подсолнечного масла прирост содержания OOL+SLL происходит в том числе за счет SLL. При этом на хроматограмме модельных образцов смесей оливкового и подсолнечного масел у пика OOL появляется характерный «горб», обусловленный

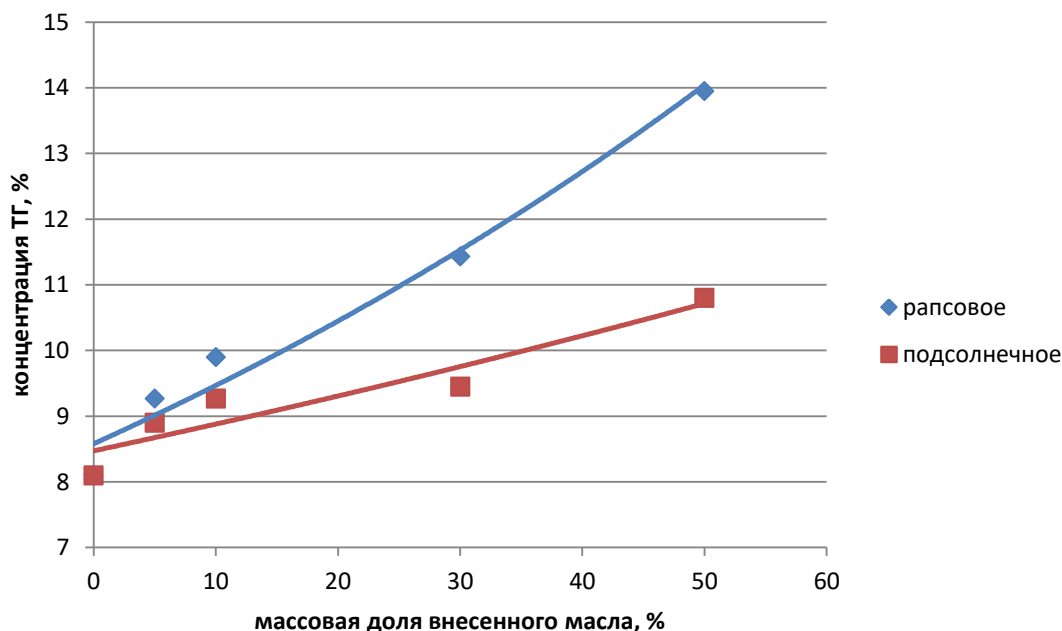
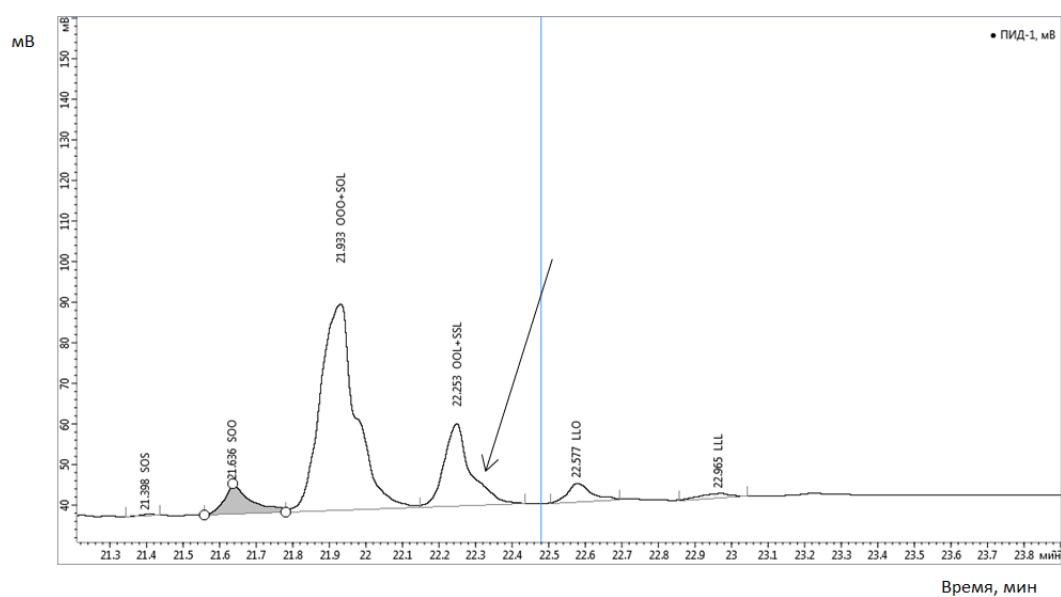
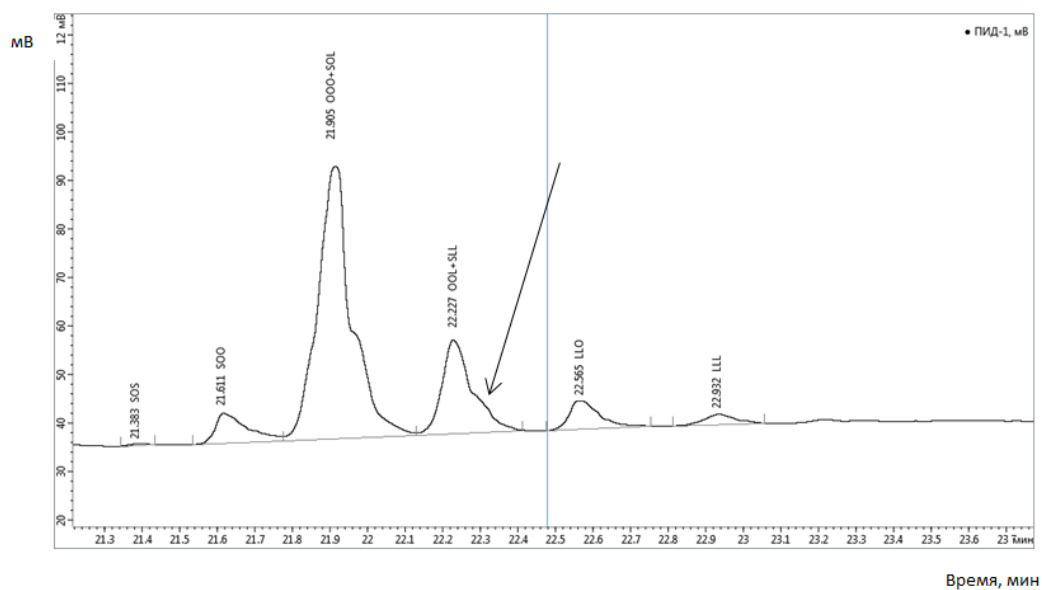


Рис. 4. Изменение содержания OOL+SLL в зависимости от состава модельных образцов

Fig. 4. Changes in the content of OOL+SLL depending on the composition of model samples



(a)



(б)

Рис. 5. Хроматограмма смеси оливкового и подсолнечного масел:
(а) – содержание подсолнечного масла 5%; (б) – содержание подсолнечного масла 10 %.
Стрелкой обозначен «горб» SSL

Fig. 5. Chromatogram of a mixture of olive and sunflower oils:
(а) – sunflower oil content 5%; (б) – sunflower oil content 10%.
The arrow indicates the «hump» of SSL

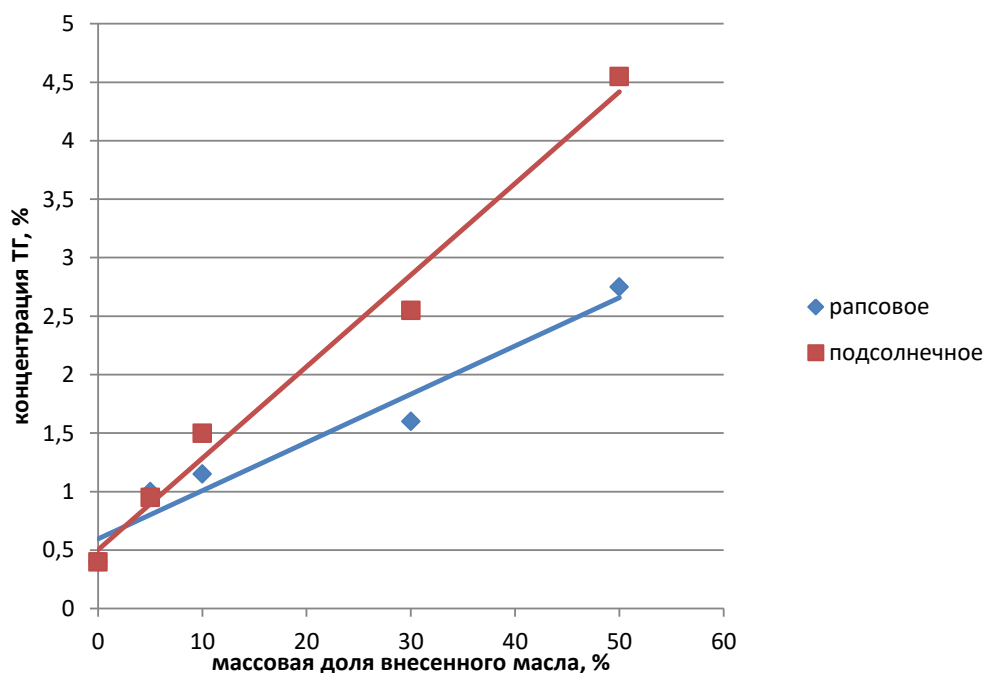


Рис. 6. Изменение содержания LLO+OOLn в зависимости от состава модельных образцов

Fig. 6. Change in LLO+OOLn content depending on the composition of model samples

появлением SLL, интенсивность которого возрастает при увеличении доли подсолнечного масла в смеси (рис. 5).

На представленных рисунках виден рост интенсивности «горба» SLL при увеличении концентрации подсолнечного масла (рис. 4–5).

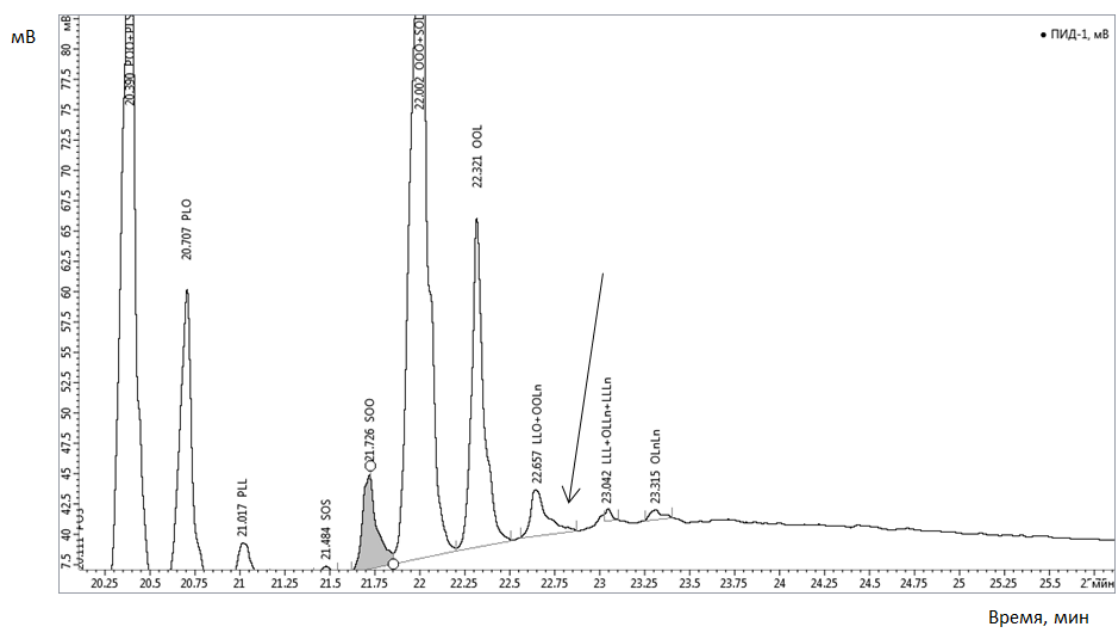
Аналогично OOL+SLL при добавлении, как рапсового, так и подсолнечного масла отчетливо видно возрастание содержания в модельных образцах LLO+OOLn (рис. 6).

В зависимости от вида добавляемого масла на хроматограммах модельных образцов наблюдаются характерные особенности появления пика, соответствующего LLO+OOLn. Так, увеличение доли LLO+OOLn в модельных образцах при добавлении подсолнечного масла происходит только за счет LLO, который в оливковом масле находится в количестве менее 1%, а в подсолнечном масле его содержание составляет почти 28%. При добавлении рапсового масла увеличение доли LLO+OOLn происходит, в том числе, и за счет появления OOLn, который в

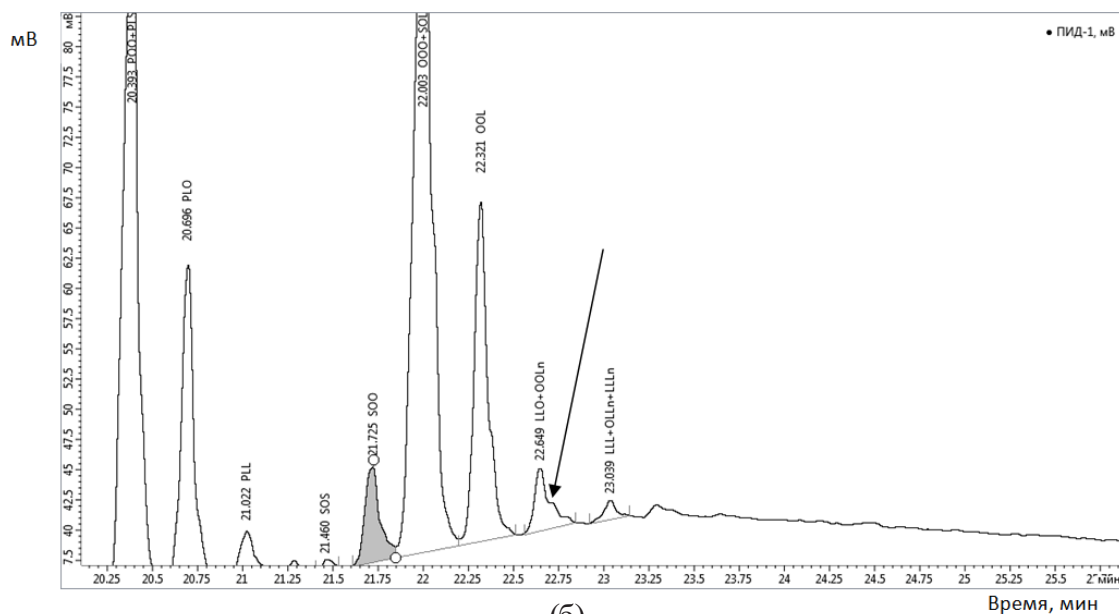
оливковом масле отсутствует. При этом при разбавлении оливкового масла рапсовым на хроматограмме смеси у пика LLO появляется характерный «горб» OOLn (рис. 7).

На рисунке 7 также видна зависимость увеличения интенсивности сигнала соответствующему пику OOLn от содержания рапсового масла.

Следует отметить тот факт, что при разбавлении оливкового масла подсолнечным происходит более резкий рост значений содержания LLO+OOLn. Это связано с тем, что содержание LLO в подсолнечном масле более чем в два раза выше, чем в рапсовом (26% и 10% соответственно), даже с учетом присутствия в последнем OOLn. По аналогичным причинам происходит более резкий рост содержания LLL+OLLn+LLLn в модельных образцах с подсолнечным маслом. Количество LLL в подсолнечном масле составляет 17%, и этот ТАГ вносит более существенный вклад в долю LLL, разбавляемого оливкового масла, чем при введении рапсового,



(а)



(б)

Рис. 7. Хроматограмма смеси оливкового и рапсового масел:
(а) – содержание рапсового масла 5%; (б) – содержание рапсового масла 10 %.
Стрелкой обозначен «горб» OOLn

Fig. 7. Chromatogram of a mixture of olive and rapeseed oils:
(а) – content of rapeseed oil 5%; (b) – rapeseed oil content 10%.
The arrow indicates the "hump" OOLn

суммарная концентрация всей группы ТАГ LLL+OLLn+LLLn в котором составляет всего около 2,5%. Однако и эти незначительные количества оказывают

значимое влияние на триацилглицеридный профиль модельных образцов, так как в оливковых маслах эта группа ТАГ отсутствует полностью.

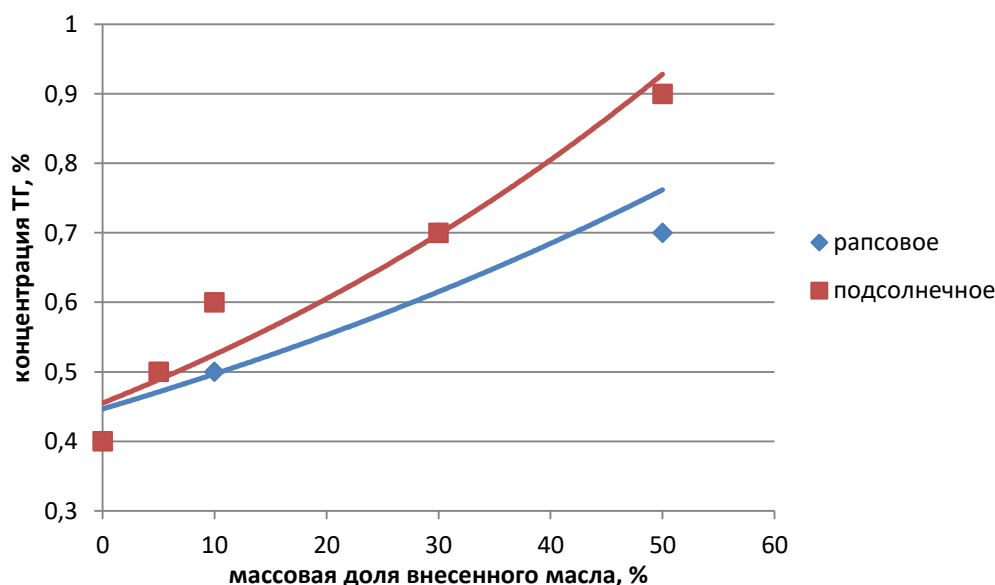


Рис. 8. Изменение содержания PLL в зависимости от состава модельных образцов

Fig. 8. Change in PLL content depending on the composition of model samples

Как и было указано ранее, содержание PLL может использоваться в качестве маркера только при выявлении присутствия в оливковых маслах подсолнечных масел. Это объясняется тем, что подсолнечное масло характеризуется достаточно высоким содержанием PLL (в среднем 10,7%), тогда как в рапсовом этот показатель составляет около 1,7%, что сравнимо с содержанием PLL в отдельных видах оливковых масел.

Изменение содержания PLL в модельных образцах представлено на рисунке 8.

При анализе полученных данных рассмотрена возможность расчета количества привнесенного стороннего масла, при установлении факта разбавления оливкового масла. Для этого используется зависимость концентрации одного или нескольких ТАГ,

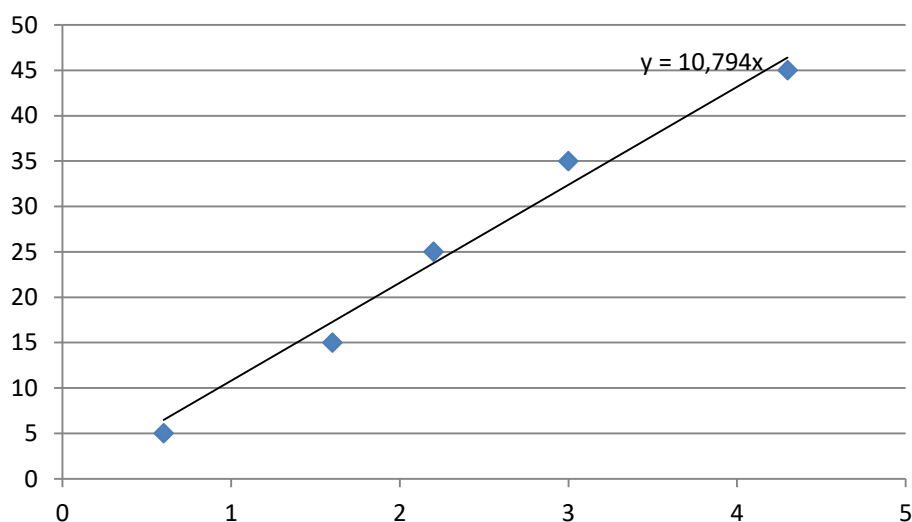


Рис. 9. Зависимость содержания LLL от концентрации подсолнечного масла в модельных образцах

Fig. 9. Dependence of LLL content on sunflower oil concentration in model samples

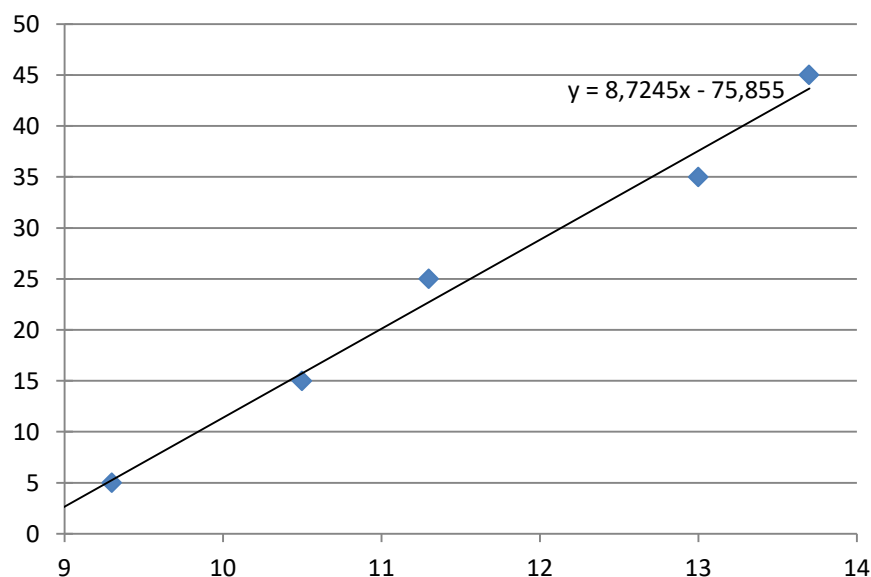


Рис. 10. Зависимость содержания OOL от концентрации рапсового масла в модельных образцах

Fig. 3. Dependence of OOL content on the concentration of rapeseed oil in model samples

выделенных в качестве маркеров, от содержания того или иного масла в усредненных модельных образцах с концентрацией оливкового масла 95, 85, 75, 65 и 55%.

Для примера на рисунке 9 представлена зависимость содержания LLL от концентрации подсолнечного масла, а на рисунке 10 – зависимость содержания OOL от концентрации рапсового масла.

Используя представленные зависимости, можно не только выявить присутствие подсолнечного или рапсового масла в оливковых маслах, но и определить их количество. Так, например, если доля LLL в оливковом масле составляет 3,6%, то это будет соответствовать 38,9% массовой доли подсолнечного масла в смеси.

К достоинствам предлагаемого метода идентификации подлинности оливковых масел и выявления их фальсификации путем разбавления более дешевыми подсолнечными или рапсовыми маслами можно отнести:

- экспрессность: на одну пробу в двух параллельных измерениях затрачивается не более двух часов;

- минимальные манипуляции при подготовке образца к анализу (взвешивание, разбавление);

- доступность используемых реактивов (изооктан).

Ограничениями широкого использования метода является нестандартное техническое оформление газового хроматографа: необходимо дооснащение для обеспечения прямого ввода в колонку, а также высокая стоимость используемой специальной капиллярной колонки.

Выводы. В результате проведенного исследования предложен метод анализа, основанный на использовании газовой хроматографии, позволяющий определять подлинность оливкового масла и выявлять его фальсификацию, осуществляемую путем разбавления подсолнечным или рапсовым маслами.

Предложены маркеры, указывающие на присутствие в оливковом масле подсолнечного или рапсового масел (содержание OOL+SLL более 10%, LLO+OOLn более 2%; LLL+OLLn+LLLn более 0,5% и PLL более 1,8%).

Дополнительными специфическими маркерами, указывающими на разбавление оливкового масла подсолнечным,

является присутствие в триацилглицеридном профиле PLL более 1,8%, а также наличие «горба» у пика OOL+SLL.

Дополнительными специфическими маркерами, указывающими на разбавление оливкового масла рапсовым, являются незначительное увеличение

содержания PLL, наличие «горба» у пика LLO+OOLn и «горбов» у пика LLL+OLLn+LLLn.

Получены калибровочные зависимости, позволяющие рассчитать количество подсолнечного или рапсового масла в смеси с оливковым.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Covas M.I., de la Torre R., Fitó M. Virgin olive oil: a key food for cardiovascular risk protection. *British Journal of Nutrition*. 2015; 113(S2): 19–28.
2. Hohmann C.D. [et al.] Effects of high phenolic olive oil on cardiovascular risk factors: A systematic review and meta-analysis. *Phytomedicine*. 2015; 22(6): 631–640.
3. Martínez-González M.A., Dominguez L.J., Delgado Rodriguez M. Olive oil consumption and risk of CHD and/or stroke: A metaanalysis of case–control, cohort and intervention studies. *British Journal of Nutrition*. 2014; 112(2): 248–259.
4. Fraihat S. [et al.] Physicochemical characterization of olive oil from Aljouf area of Saudi Arabia. *Int. J. Chemtech. Res.* 2017; 10: 1004–1010.
5. CODEX-STAN 210 (Amended 2003, 2005, 2011, 2013, 2015) «Codex Standard for Named Vegetable Oils». Codex Alimentarius Commission FAO/WHO.
6. О'Брайен Р. Жиры и масла. Производство, состав и свойства, применение / пер. с англ. 2-е изд. СПб.: Профессия. 2007. 752 с.
7. Poiana M.A. [et al.] Application of FT-IR spectroscopy to assess the olive oil adulteration. *Journal of Agroalimentary Processes and Technologies*. 2012; 18(4): 277–282.
8. Alexa E. [et al.] The use of FT-IR spectroscopy in the identification of vegetable oils adulteration. *J. Food Agric. Environ.* 2009; 7(2): 20–24.
9. Москвина Н.А., Голубцова Ю.В., Кригер О.В. Применение метода полимеразной цепной реакции для видовой идентификации продуктов переработки растительного сырья // *Техника и технология пищевых производств*. 2014; № 2. С. 126–129.
10. Salivaras E., McCurdy A.R. Detection of olive oil adulteration with canola oil from triacylglycerol analysis by reversed-phase high-performance liquid chromatography. *Journal of the American Oil Chemists Society*. 1992; 69(9): 935–938.
11. Krist S. [et al.] Detection of adulteration of poppy seed oil with sunflower oil based on volatiles and triacylglycerol composition. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2006; 54(17): 6385–6389.
12. Andrikopoulos N.K. Triglyceride species compositions of common edible vegetable oils and methods used for their identification and quantification. *Food Reviews International*. 2002; 18(1): 71–102.
13. Christopoulou E. [et al.] Effectiveness of determinations of fatty acids and triglycerides for the detection of adulteration of olive oils with vegetable oils. *Food chemistry*. 2004; 84(3): 463–474.
14. Codex Alimentarius Commission [et al.] Codex alimentarius: Standard for olive oils and olive pomace oils. 2003.
15. Bland J.M., Conkerton E.J., Abraham G. Triacylglyceride composition of cottonseed oil by HPLC and GC. *Journal of the American Oil Chemists Society*. 1991; 68(11): 840–843.
16. Zeitoun M.A. [et al.] Analyses of vegetable oil triglyceride molecular species by reversed phase high performance liquid chromatography. *Journal of liquid chromatography*. 1991; 14(14): 2685–2698.
17. Aparicio R., Aparicio-Ruiz R. Authentication of vegetable oils by chromatographic techniques. *Journal of Chromatography A*. 2000; 881(1/2): 93–104.

18. Mendes O.L. [et al.] Computer prediction of triacylglycerol composition of vegetable oils by HRGC. *Chromatographia*. 1995; 40(9): 557–562.

REFERENCES:

1. Covas M.I., de la Torre R., Fitó M. Virgin olive oil: a key food for cardiovascular risk protection. *British Journal of Nutrition*. 2015; 113(S2): 19–28.
2. Hohmann C.D. [et al.] Effects of high phenolic olive oil on cardiovascular risk factors: A systematic review and meta-analysis. *Phytomedicine*. 2015; 22(6): 631–640.
3. Martínez-González M.A., Dominguez L.J., Delgado Rodriguez M. Olive oil consumption and risk of CHD and/or stroke: A metaanalysis of case–control, cohort and intervention studies. *British Journal of Nutrition*. 2014; 112(2): 248–259.
4. Fraihat S. [et al.] Physicochemical characterization of olive oil from Aljouf area of Saudi Arabia. *Int. J. Chemtech. Res.* 2017; 10: 1004–1010.
5. CODEX-STAN 210 (Amended 2003, 2005, 2011, 2013, 2015) «Codex Standard for Named Vegetable Oils». Codex Alimentarius Commission FAO/WHO.
6. O'Brien R. Fats and oils. Production, composition and properties, application / transl. from English. 2nd ed. SPb.: Profession; 2007. (In Russ.)
7. Poiana M.A. [et al.] Application of FT-IR spectroscopy to assess the olive oil adulteration. *Journal of Agroalimentary Processes and Technologies*. 2012; 18(4): 277–282.
8. Alexa E. [et al.] The use of FT-IR spectroscopy in the identification of vegetable oils adulteration. *J. Food Agric. Environ.* 2009; 7(2): 20–24.
9. Moskvina N.A., Golubtsova Yu.V., Kriger O.V. Application of the polymerase chain reaction method for species identification of vegetable raw materials processing products. *Technique and technology of food production*. 2014; 2: 126–129. (In Russ.)
10. Salivaras E., McCurdy A.R. Detection of olive oil adulteration with canola oil from triacylglycerol analysis by reversed-phase high-performance liquid chromatography. *Journal of the American Oil Chemists Society*. 1992; 69(9): 935–938.
11. Krist S. [et al.] Detection of adulteration of poppy seed oil with sunflower oil based on volatiles and triacylglycerol composition. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2006; 54(17): 6385–6389.
12. Andrikopoulos N.K. Triglyceride species compositions of common edible vegetable oils and methods used for their identification and quantification. *Food Reviews International*. 2002; 18(1): 71–102.
13. Christopoulou E. [et al.] Effectiveness of determinations of fatty acids and triglycerides for the detection of adulteration of olive oils with vegetable oils. *Food chemistry*. 2004; 84(3): 463–474.
14. Codex Alimentarius Commission et al. Codex alimentarius: Standard for olive oils and olive pomace oils; 2003.
15. Bland J.M., Conkerton E.J., Abraham G. Triacylglyceride composition of cottonseed oil by HPLC and GC. *Journal of the American Oil Chemists Society*. 1991; 68(11): 840–843.
16. Zeitoun M.A. [et al.] Analyses of vegetable oil triglyceride molecular species by reversed phase high performance liquid chromatography. *Journal of liquid chromatography*. 1991; 14(14): 2685–2698.
17. Aparicio R., Aparicio-Ruiz R. Authentication of vegetable oils by chromatographic techniques. *Journal of Chromatography A*. 2000; 881(1/2): 93–104.
18. Mendes O.L. [et al.] Computer prediction of triacylglycerol composition of vegetable oils by HRGC. *Chromatographia*. 1995; 40(9): 557–562.

Информация об авторах / Information about the authors

Жданов Дмитрий Дмитриевич, ведущий инженер Испытательного центра ФГБОУ ВО «Кубанский государственный технологический университет»

Бутина Елена Александровна, профессор кафедры технологии жиров, косметики, товароведения, процессов и аппаратов ФГБОУ ВО «Кубанский государственный технологический университет», доктор технических наук, профессор
butina_elena@mail.ru

Дубровская Ирина Александровна, доцент кафедры технологии жиров, косметики, товароведения, процессов и аппаратов ФГБОУ ВО «Кубанский государственный технологический университет», кандидат технических наук

Светлана Александровна Ильинова, профессор кафедры технологии жиров, косметики, товароведения, процессов и аппаратов ФГБОУ ВО «Кубанский государственный технологический университет», доктор технических наук

Шаззо Аслан Юсуфович, профессор кафедры пищевой инженерии ФГБОУ ВО «Кубанский государственный технологический университет», доктор технических наук

Dmitry D. Zhdanov, a leading engineer of the Testing Center of FSBEI HE «Kuban State Technological University»

Elena A. Butina, a professor of the Department of Technology of Fats, Cosmetics, Commodity Science, Processes and Apparatuses of FSBEI HE «Kuban State Technological University», Doctor of Technical Sciences, a professor
butina_elena@mail.ru

Irina A. Dubrovskaya, an associate professor of the Department of Technology of Fats, Cosmetics, Commodity Science, Processes and Apparatuses of FSBEI HE «Kuban State Technological University», Candidate of Technical Sciences

Svetlana A. Ilyinova, a professor of the Department of Technology of Fats, Cosmetics, Commodity Science, Processes and Apparatuses of FSBEI HE «Kuban State Technological University», Doctor of Technical Sciences

Aslan Yu. Shazzo, a professor of the Department of Food Engineering of FSBEI HE «Kuban State Technological University», Doctor of Technical Sciences