

Применение ГХ-методов для выявления фальсификации в продуктах маслоделия

Анастасия Андреевна Афанасьева, младший научный сотрудник

Екатерина Сергеевна Данилова, научный сотрудник

E-mail: e.danilova@fncps.ru

Екатерина Николаевна Пирогова, научный сотрудник

Татьяна Александровна Павлова, научный сотрудник

Всероссийский научно-исследовательский институт маслоделия и сыроделия – филиал

Федерального научного центра пищевых систем им. В. М. Горбатова РАН, г. Углич

Фальсификация сливочного масла – серьезная проблема, затрагивающая как экономические интересы потребителей, так и вопросы здоровья населения. Технологически выявить фальсификацию возможно, но состав жирных кислот зависит от времени года, породы коров, их рациона и т. д., поэтому не всегда отклонения от нормы – признак фальсифицированной продукции. В 2024 г. начата актуализация ГОСТ Р 52253-2004 «Масло и паста масляная из молока сельскохозяйственных животных. Общие технические условия», где изложен подробный порядок действий выявления фальсификации жировой фазы масла жирами немолочного происхождения. Целью данного исследования являлась апробация алгоритма действий, направленного на установление фальсификации молочных продуктов с помощью хроматографических методов. Для этого были изучены образцы молочного жира, жиров животного и растительного происхождения. Также были исследованы образцы, содержащие в своем составе жир немолочного происхождения в количестве 50 и 80 %. В каждом образце был определен стериновый и жирнокислотный профиль. Установлено, что содержание холестерина в жировой фазе продукта напрямую коррелирует с содержанием молочного жира. Исследование образцов молочного жира и образцов с добавлением говяжьего жира показало, что стериновая фракция объектов исследования состоит преимущественно из холестерина. Наличие значительного количества холестерина не позволяет сделать заключение о натуральности продукта.

В связи с этим возникает необходимость проведения исследований жирнокислотного состава жировой фазы. Установлено, что замена молочного жира на говяжий жир приводит к снижению содержания насыщенных жирных кислот, таких как масляная, лауриновая, миристиновая и пальмитиновая кислоты. Растительные жиры в то же время характеризуются высоким содержанием ненасыщенных жирных кислот, таких как линолевая и олеиновая кислоты. Проведенные исследования подтвердили эффективность хроматографических методов в выявлении фальсификации молочных продуктов путем анализа стеринового и жирнокислотного состава.

Ключевые слова: фальсификация, стериновый состав, жирнокислотный состав, молочный жир, заменители молочного жира, говяжий жир, спред

Для цитирования: Применение ГХ-методов для выявления фальсификации в продуктах маслоделия / А. А. Афанасьева, Е. С. Данилова, Е. Н. Пирогова, Т. А. Павлова // Сыроделие и маслоделие. 2025. № 3. С. 62–69. <https://doi.org/10.21603/2073-4018-2025-3-31>

Введение

На сегодняшний день маслодельная продукция представлена на рынке пищевых продуктов в виде широкого ассортимента сливочного масла и спредов. Эти продукты являются неотъемлемым компонентом питания современного потребителя, поскольку их жировая составляющая является одним из ключевых элементов их биологической ценности. Структура и состав жирных кислот, составляющих молочный жир, определяют его уникальные свойства. При этом важно, чтобы потребитель, приобретая сливочное масло, был уверен в его подлинности.

Самым известным и востребованным методом выявления фальсификации жировой фазы сливочного масла является метод определения массовой доли метиловых эфиров жирных кислот с помощью газовой хроматографии (ГОСТ 31663-2012). Однако жирнокис-

лотный состав жировой фазы зависит напрямую от используемого сырья, породы животных, условий их содержания, рациона кормления, периода года и др. Все эти факторы могут повлиять на содержание метиловых эфиров жирных кислот, вызывая отдельные отклонения как по верхним, так и по нижним пределам диапазонов, установленных для сливочного масла [1, 2].

К сожалению, в последнее время наблюдается существенный уровень фальсификации пищевой продукции. Фальсификация маслодельной продукции считается первоочередной проблемой по двум основным причинам:

- 1) фальсификация – это введение потребителя в заблуждение [3, 4];
- 2) она может представлять опасность для здоровья человека, в случае использования компонентов немолочной природы низкого качества.

В 2024 г. была начата актуализация ГОСТ Р 52253-2004 «Масло и паста масляная из коровьего молока. Общие технические условия», который в настоящее время трансформируется в стандарт ГОСТ Р 52253 «Масло и паста масляная из молока сельскохозяйственных животных. Общие технические условия» с более широкой областью применения. С учетом того, что в Российской Федерации наиболее широко распространено все же производство этих продуктов из коровьего молока, серьезное внимание уделено уточнению алгоритма выявления фальсификации жировой фазы масла и масляной пасты именно из него. По результатам предлагаемых изменений в разделе Методы контроля изложен подробный порядок действий выявления фальсификации жировой фазы масла жирами немолочного происхождения.

Идентифицировать фальсификацию можно с использованием различных методов, таких как хроматография, прямая масс-спектрометрия, ПЦР, E-Nose, ДСК и ИК-спектроскопии и др. [5, 6]. Каждый метод обнаружения имеет свои преимущества и недостатки. Например, хроматография обеспечивает высокую точность, но требует тщательной подготовки образцов, в то время как спектроскопия является быстрой и неразрушающей. Прямая масс-спектрометрия быстрее и проще хроматографии, т. к. исключает сложные этапы подготовки. Аутентификация масел на основе ДНК эффективна, но затруднена трудоемкими процессами экстракции. По данным разработчика стандарта этот метод не применим для жировой фазы продукта, поскольку для выявления такой фальсификации нужны фрагменты белка, которых не содержит экстрагированная из продукта жировая фракция. E-Nose базируется на идентификации по различию только запахов продукта. Применение системы E-Nose имеет такие ограничения, как отсутствие стандартизации и сложности в интерпретации данных. Применение комплекса методик ГЖХ-ПИД (газовая хроматография с пламенно-ионизационным детектором), ДСК (термический анализ) и ИК-спектроскопии позволяет не только надежно идентифицировать натуральное сырье, но и зачастую породу скота и условия, в которых произведена сельхозпродукция [7]. Методы на основе масс-спектрометрии, в частности газовая хроматография-масс-спектрометрия (ГХ-МС), оказались весьма эффективными для обнаружения фальсификации [8].



Для выявления несоответствия состава продукта согласно актуализированному алгоритму по ГОСТ Р 52253 возможно использование таких хроматографических методов, как:

- анализ жирнокислотного состава (в приложение внесены уточненные диапазоны индивидуальных жирных кислот) и расчетное определение соотношений массовых долей метиловых эфиров жирных кислот (также с уточнением границ соотношений) с дополнительно включенным соотношением метилового эфира стеариновой ($C_{18:0}$) кислоты к миристиновой ($C_{14:0}$) в диапазоне от 0,5 до 1,3 %;
- определение наличия растительных стеринов;
- определение триглицеридного состава.

Также применяется метод определения числа Рейхерта-Мейссля, которое характеризует содержание летучих жирных кислот, присутствующих преимущественно только в молочном жире. Значение данного показателя для натурального молочного жира лежит в диапазоне от 20 до 35 (ГОСТ Р 70238-2022, раздел 7). Метод определения жирнокислотного состава молочного жира позволяет определить процентное соотношение различных жирных кислот в молочном жире. Это позволяет выявить наличие добавок растительных и животных жиров, а также установить их тип [9] в случае отклонений от установленных в стандарте диапазонов.

Определение фальсификации продукции по составу стериновой фракции, в частности по уровню содержания растительных стеринов, позволяет обнаружить добавление растительных масел в количестве от 2 % и выше. На хроматограмме фиксируются пики фитостеринов (в частности β -ситостерина, брацискастерина, кампастистерина, стигмистерина и др.), которые подтверждают наличие фальсификации [10].



источник изображения: freepik.com

В стериновой фракции продукта, содержащего только молочный жир, содержится лишь холестерин и не могут содержаться фитостерины.

Производители и переработчики молока иногда сталкиваются с серьезной проблемой: результаты анализа на стерины часто отрицательны, что, казалось бы, указывает на натуральность продукта [11]. Однако параллельно с этим наблюдаются отдельные отклонения по масловым долям метиловых эфиров жирных кислот (МЭЖК). Этот диссонанс приводит к парадоксальной ситуации, когда продукт, формально чистый с точки зрения отсутствия растительных добавок (фитостеринов), рассматривается как фальсификат из-за отклонений в профиле МЭЖК. Это обусловлено тем, что индивидуальные МЭЖК или их группы являются характерными маркерами жирнокислотного состава молочного жира. Любые значительные отклонения от эталонных показателей могут свидетельствовать о добавлении растительных жиров.

Проблема усугубляется тем, что отсутствие фитостеринов не является гарантией подлинности молочного продукта [12]. Современные технологии фальсификации позволяют удалять или маскировать растительные примеси, но при этом остаются следы в жирнокислотном профиле. Анализ только на фитостерины является недостаточным для полной и достоверной оценки качества и подлинности молочной продукции. Содержание фитостеринов, являющихся маркерами растительных жиров, может снижаться при дезодорации и гидрогенизации при высоких

температурах [13] или их концентрация может быть ниже предела обнаружения используемыми методами анализа в случаях некоторого превышения их нативного содержания в молоке-сырье.

Комплексные исследования, включающие анализ жирнокислотного и стеринового состава, являются более информативными. Газовая хроматография (ГХ) и газовая хромато-масс-спектрометрия (ГХ-МС) позволяют точно определить количественное соотношение различных жирных кислот, что дает полную картину жирнокислотного профиля. Отклонения от эталонных значений позволяют выявить присутствие растительных жиров, например, пальмового, кокосового или подсолнечного масла в составе различных композиций, которые часто используются для фальсификации. В свою очередь, анализ стеринового состава позволяет обнаружить наличие растительных стеринов, поскольку они имеют отличную от животных стеринов структуру.

Анализ триглицеридного состава – перспективный, но пока недостаточно распространенный метод выявления фальсификации. Этот метод основан на определении состава триацилглицеридов – сложных эфиров глицерина и жирных кислот, составляющих основу жирной фазы продуктов. Для анализа триацилглицеридов также применяются ВЭЖХ и ГХ, позволяющие разделять и количественно определять отдельные компоненты сложной смеси [14].

Для упрощения анализа часто используют подход, основанный на определении концентрации нескольких наиболее характерных триацилглицеридов, маркерных для конкретных видов масел или жиров. Однако такой упрощенный подход, хотя и делает анализ более быстрым и дешевым, не всегда обеспечивает полную достоверность результатов и чаще применяется для растительных масел, нежели для молочной продукции, где состав триацилглицеридов еще более сложен, а наличие других липидов усложняет анализ [15].

В молочной продукции содержание триацилглицеридов тесно связано с рационом питания животных. Состав триацилглицеридов в молочном жире может варьироваться в зависимости от сезона, породы животного и типа корма, что делает идентификацию фальсификации

по этому параметру более сложной [7]. Поэтому для анализа маслодельной продукции требуется более комплексный подход, сочетающий анализ триацилглицеридов с другими методами.

На основании вышеизложенного, **целью работы** являлась апробация уточненного алгоритма действий, направленного на установление фальсификации продуктов маслоделия с помощью хроматографических методов анализа, на конкретных объектах натурального и фальсифицированного продукта.

Объекты и методы исследования

Объектами исследований являлись образцы молочного жира, выделенного из сливочного масла; говяжий жир; заменитель молочного жира, состоящий из специальных жиров на основе фракционированных и частично гидрогенизованных растительных масел и жиров, произведенных методом переэтерификации (ЗМЖ); спреды масовой долей жира (м. д. ж.) 70 % с долей замены молочного жира в количестве 50 и 80 % на ЗМЖ и с аналогичной заменой на говяжий жир.

Определение жирнокислотного состава проводили методом газовой хроматографии с применением газового хроматографа «Хромос ГХ-1000» согласно ГОСТ 31663-2012. Расчет полученных данных проводили методом внутренней нормализации в программе «Хромос». Обработка результатов жирнокислотного состава проводилась по двум параллельным определениям при доверительной вероятности 0,95 с последующим расчетом среднеарифметических значений.

Получение фракции свободных стеринов для определения стеринового состава объектов проводилось в соответствии

с ГОСТ 33490-2015. Полученные пробы анализировали с помощью газожидкостного хроматографа («Хроматэк-Кристалл 5000», Россия) с масс-спектрометрическим детектированием. Определение стеринов при проведении данных исследований происходило во времени выхода: холестерина ≈ 26,5 мин, браssикастерина ≈ 27,1 мин, кампестерина ≈ 28,2 мин, стигмастерина ≈ 28,7 мин, β -ситостерина ≈ 30,1 мин.

Идентификация пиков на хроматограммах проводилась по относительному времени удерживания в программе «Хроматэк Аналитик».

Результаты и их обсуждение

Как известно, стериновый состав растительных жиров значительно различается в зависимости от вида растения, демонстрируя высокую степень вариабельности [16]. Тем не менее характерной особенностью жиров растительного происхождения является высокое содержание β -ситостерина. Поэтому обнаружение фальсификации молочной продукции чаще всего связано с подтверждением наличия данного стерина в жировой фазе.

Присутствие на хроматограмме любого фитостерина подтверждает наличие в исследуемой пробе растительного жира. Согласно ГОСТ 33490-2015 присутствие на хроматограмме пиков с временем удерживания, характерными для браssикастерина / кампестерина / стигмастерина / β -ситостерина, и высотой более 2 % от верхнего предела измерений подтверждает наличие в продукте стерина растительного происхождения.

На рисунке 1 представлены хроматограммы образцов жира, полученные с использованием метода газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС).

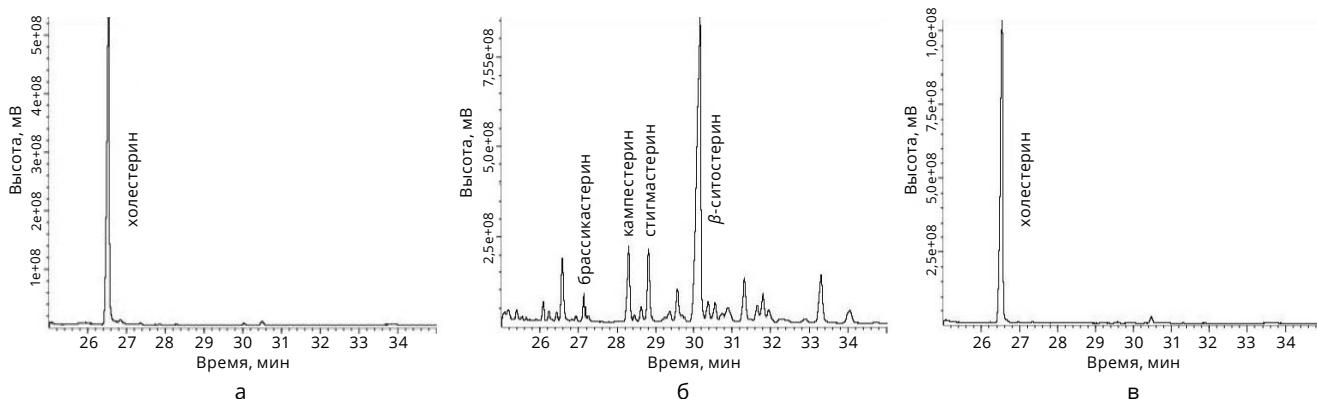


Рисунок 1. Хроматограммы содержания стеринов: а) в молочном жире; б) в ЗМЖ; в) в говяжьем жире

Одним из наиболее часто используемых заменителей молочного жира в промышленности являются растительные ЗМЖ, которые представляют собой смесь фракционированных и переэтерифицированных растительных масел и жиров. Как видно из рисунка 1б, в стериновой фракции такого пищевого ингредиента содержание β -ситостерола составляет 81,9 %, кампстерила 10,3 % и стигмастерила 7 %.

При исследовании стеринового состава жиров животного происхождения (рис. 1а и в) выявлено, что в жировую составляющей данных продуктов преобладает (более 96 %) холестерин.

В связи с этим выявление фальсификации продуктов маслоделия, в жировую составляющую которого может быть добавлен говяжий жир, практически невозможно. Данное утверждение подтверждается хроматограммами, представленными на рисунках 2а, б. В образцах с частичной заменой жирами растительного происхождения

наряду с холестерином были идентифицированы пики кампстерина, стигмастерина и β -ситостерина, как видно из рисунков 2в, г.

В данной работе продемонстрировано, что содержание холестерина снизилось по мере возрастания в рецептуре немолочного компонента в смесях, изготовленных с использованием ЗМЖ, при этом уровень фитостеринов увеличивался, наиболее явно – пик β -ситостерина. Проведенные исследования позволили установить замену молочного жира жирами только растительного происхождения. Выявление фальсификации жирами животного происхождения, в частности говяжьим, с помощью данного метода практически невозможно. В связи с этим возникает необходимость применения других методов.

Применение метода определения жирнокислотного состава, в данном случае газовой хромотографии, поможет уточнить тип жира, использованный для фальсификации (растительный или животный).

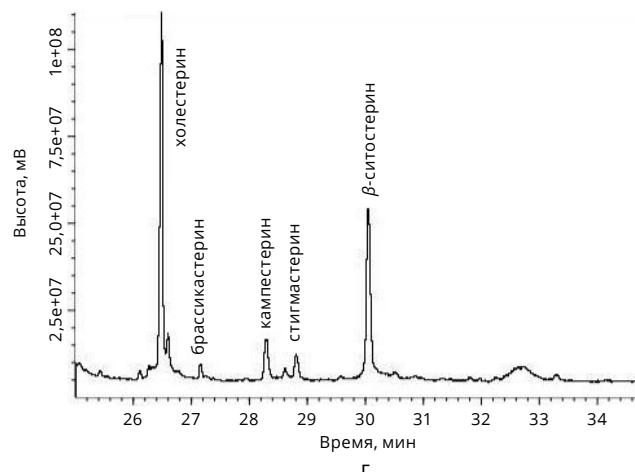
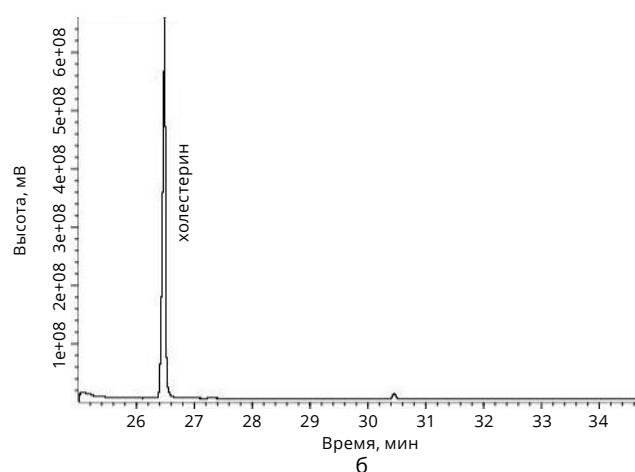
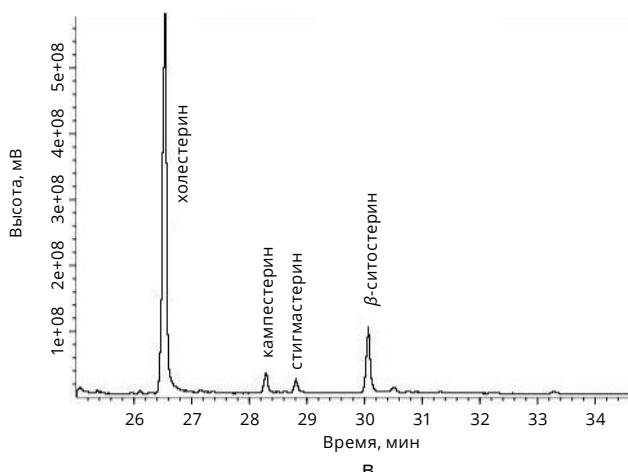
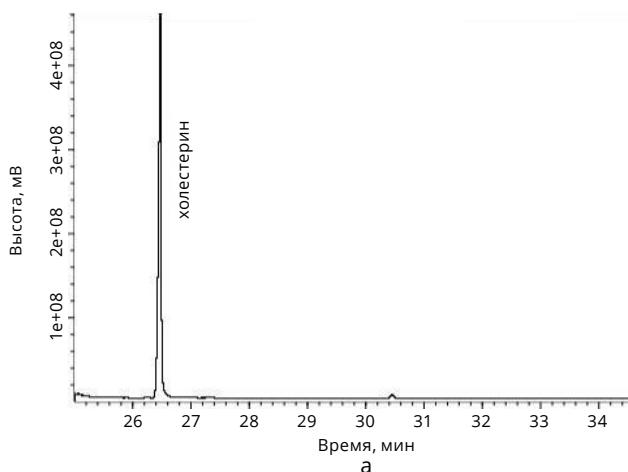


Рисунок 2. Хроматограммы стеринового состава спредов (м. д. ж. 70 %) с заменой молочного жира:
а) 50 % на говяжий жир; б) 80 % на говяжий жир; в) 50 % на ЗМЖ; г) 80 % на ЗМЖ

Было проведено исследование жирнокислотного состава опытных образцов жиров. Результаты данной оценки молочного жира, ЗМЖ, говяжьего жира и спредов с различной заменой молочного жира на немолочный приведены в таблице и на рисунке 3.

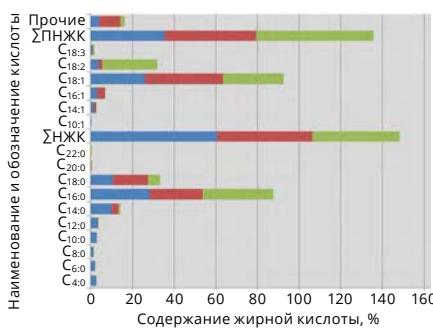
Анализируя общую характеристику жирных кислот (рис. 3), содержащихся в исследуемых жировых продуктах, следует отметить, что в каждой группе есть отличия по содержанию тех или иных индивидуальных жирных кислот. Из представленных данных (рис. 3б, в) видно, что при замене молочного жира независимо от природы используемого для фальсификации жира в составе продукта заметно снижается содержание масляной кислоты. В случаях использования в составе продукта сырья немолочного происхождения при определении жирнокислотного состава наблюдается отсутствие

или значение масляной ($C_{4:0}$) кислоты составляет менее 2,4 %. Как известно, содержание масляной кислоты является основным «ориентиром» при идентификации состава жировой части продукта. Наличие масляной кислоты в жировой фазе продукта на уровне установленного в ГОСТ Р 52253 говорит о натуральности молочного жира.

Известно, что даже незначительная замена молочного жира говяжьим приводит к нарушению типичного состава минорных жирных кислот молочного жира [17]. Как видно из данных, представленных на рисунках 3б, в, содержание масляной, лауриновой, миристиновой и пальмитиновой кислот уменьшается пропорционально снижению количества молочного жира. Одновременно массовая доля стеариновой и олеиновой кислот значительно возрастает.

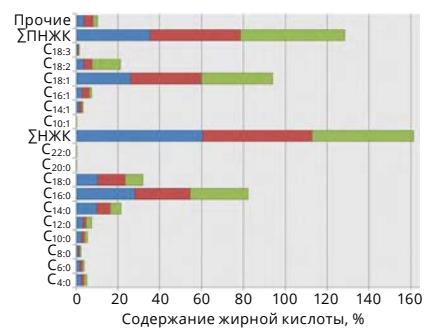
Таблица. Идентификационные характеристики жировой фазы исследуемых образцов

| Соотношения метиловых эфиров жирных кислот жировой фазы | Молочный жир | Говяжий жир | ЗМЖ | Спред 50/50 МЖ/ГЖ | Спред 20/80 МЖ/ГЖ | Спред 50/50 МЖ/ЗМЖ | Спред 20/80 МЖ/ЗМЖ | Границы соотношений ГОСТ Р 52253 |
|---|--------------|-------------|--------|-------------------|-------------------|--------------------|--------------------|----------------------------------|
| Пальмитиновой ($C_{16:0}$) к лауриновой ($C_{12:0}$) | 8,52 | 317,63 | 189,61 | 17,03 | 31,20 | 10,93 | 14,38 | 5,6–14,5 |
| Стеариновой ($C_{18:0}$) к лауриновой ($C_{12:0}$) | 3,18 | 211,75 | 32,33 | 8,38 | 17,31 | 3,37 | 2,95 | 1,7–5,9 |
| Стеариновой ($C_{18:0}$) к миристиновой ($C_{14:0}$) | 1,0 | 5,2 | 6,9 | 2,0 | 3,0 | 1,6 | 1,1 | 0,5–1,3 |
| Олеиновой ($C_{18:1}$) к миристиновой ($C_{14:0}$) | 2,60 | 11,48 | 34,58 | 5,29 | 7,76 | 6,55 | 5,58 | 1,5–3,6 |
| Линолевой ($C_{18:2}$) к миристиновой ($C_{14:0}$) | 0,38 | 0,55 | 31,48 | 0,62 | 0,95 | 2,62 | 3,44 | 0,1–0,5 |
| Суммы олеиновой и линолевой к сумме лауриновой, миристиновой, пальмитиновой и стеариновой | 0,57 | 0,86 | 1,35 | 0,80 | 0,92 | 1,09 | 1,16 | 0,4–0,7 |



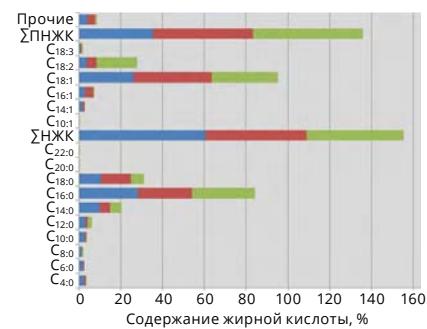
а

■ Молочный жир



б

■ Спред 50/50 (молочный жир/говяжий жир)



в

■ Спред 50/50 (молочный жир/ЗМЖ)

Примечание: данные жирнокислотные составы приведены в виде средних значений измерений, выполненных с учетом соблюдения всех требований повторяемости. Погрешность измерений, установленная при валидации метода в условиях ВНИИМС, δ в относ. % к измеренному значению, для основных жирных кислот составляет: $C_{4:0}$ – 9,28 %; $C_{6:0}$ – 9,19 %; $C_{8:0}$ – 6,54 %; $C_{10:0}$ – 3,44 %; $C_{10:1}$ – 2,29 %; $C_{12:0}$ – 2,32 %; $C_{14:0}$ – 1,67 %; $C_{14:1}$ – 1,76 %; $C_{16:0}$ – 0,95 %; $C_{16:1}$ – 1,62 %; $C_{18:0}$ – 0,98 %; $C_{18:1}$ – 1,16 %; $C_{18:2}$ – 3,64 %; $C_{18:3}$ – 4,29 %; $C_{20:0}$ – 2,81 %; $C_{22:0}$ – 11,12 %; прочие – 6,03 %. Стандартное отклонение $\pm\Delta$ (%) = $(X_{ср} \times \delta)/100$. Ненасыщенные жирные кислоты приведены в сумме изомеров.

Рисунок 3. Жирнокислотный состав образцов: а) молочный жир, говяжий жир, ЗМЖ;

б) молочный жир, спред 50/50 (молочный жир/говяжий жир), спред 50/50 (молочный жир/ЗМЖ);

в) молочный жир, спред 20/80 (молочный жир/говяжий жир), спред 20/80 (молочный жир/ЗМЖ).

В ходе анализа данных рисунка За установлено, что в натуральном молочном жире миристиновой кислоты содержится достаточное количество (в пределах 10 %), в ЗМЖ данной кислоты содержится порядка 0,8 %, а в говяжьем не превышает 4,0 %. При замене молочного жира на говяжий жир на 50 % (рис. 3б) содержание миристиновой кислоты снижается до 6,44 %; при внесении в состав ЗМЖ в доле 80 % – до 4,83 %. При использовании ЗМЖ растительного происхождения зафиксировано уменьшение миристиновой ($C_{14:0}$) жирной кислоты до 5,17–5,68 %.

Содержание мононенасыщенных жирных кислот (пальмитолеиновой и олеиновой) повышается, т. к. в говяжьем жире они находятся в большем количестве чем в молочном жире. По мере увеличения количества говяжьего жира в жировой фазе продукта также повышается содержание стеариновой кислоты. В то же время для растительных жиров характерно наличие высоких значений ненасыщенных жирных кислот, в частности линолевой и олеиновой.

Несмотря на определенные отличительные признаки у жиров растительного и животного происхождения по отдельным жирным кислотам, проблема выявления фальсификации остается актуальной, т. к. жирнокислотный состав может варьироваться в довольно широком диапазоне. В таком случае проводят расчет соотношений массовых долей метиловых эфиров жирных кислот.

Данные таблицы показывают значительное превышение норм в большинстве соотношений, особенно молочного и говяжьего жиров, что может указывать на высокое содержание насыщенных жирных кислот. Значительные превышения значений от диапазонов, указанных в проекте ГОСТ Р 52253, были отмечены в образцах с добавлением говяжьего жира. При добавлении к молочному жиру жиров растительного происхождения отмечены превышения по соотношениям: олеиновой ($C_{18:1}$) к миристиновой ($C_{14:0}$); линолевой ($C_{18:2}$) к миристиновой ($C_{14:0}$); сумме олеиновой и линолевой к сумме лауриновой, миристиновой, пальмидиновой и стеариновой.

Таким образом, внесение жира немолочного происхождения в большей степени отражается на изменении соотношений метиловых эфиров жирных кислот.

Отклонение значений от установленных ГОСТ Р 52253 свидетельствует о фальсификации жировой фазы молочного продукта.

Также для установления фальсификации возможно исследовать триглицеридный состав жировой фазы продукта по ГОСТ Р 70238-2022, раздел 8 «Определение триглицеридного состава жировой фазы молока и молочной продукции»¹. В условиях ВНИИМС провести данные исследования не представилось возможным. Не всегда и не всем производителям молочной продукции оперативно доступен этот метод. Стоит отметить, что все хроматографические анализы требуют, прежде всего, высококвалифицированного подхода не только в точности пробоподготовки и в качестве управления приборами, но и в правильности интерпретации полученных результатов. По заявленным метрологическим характеристикам методика определения триглицеридного состава позволяет выявлять добавленные немолочные жиры (пальмовое масло и говяжий жир) и устанавливать их количество. Триглицеридный состав молочного жира и смесей молочного жира с говяжьим жиром и пальмовым маслом установлен в Приложении Б ГОСТ Р 70238-2022, а порядок его оценки в пункте 8.5.2 стандарта.

Выводы

Таким образом, для комплексного анализа жировой фазы продуктов необходимо применять мультидисциплинарный подход (т. е. возможность исследования жировой фазы одного образца различными методами с использованием разного технического оснащения, как легкодоступного, не требующего существенных вложений, так и достаточно сложного и дорогостоящего), который включает в себя не только определение жирнокислотного состава, расчет соотношений метиловых эфиров жирных кислот, а также детальное исследование состава стеринов, числа Рейхерта-Мейссля и триглицеридного состава.

Сочетание данных методов анализа позволит получить более полное представление о составе жировой фракции. Такой алгоритм действий позволит более точно оценить качество поступаемого на торговые полки продукта. ■

Поступила в редакцию: 14.02.2025
Принята в печать: 12.08.2025

¹Разработчиком МВИ триглицеридного состава является лаборатория ИЛ «Молоко» на базе ВНИМИ, г. Москва.

Gas Chromatography in Butter Authentication

Anastasia A. Afanasyeva, Ekaterina S. Danilova, Ekaterina N. Pirogova, Tatyana A. Pavlova

All-Russian Scientific Research Institute of Butter-and Cheesemaking – Branch of V. M. Gorbatov Federal Research Center for Food Systems of RAS, Uglich

Butter fraud is a serious problem that affects public health and economic interests. Technological authentication is unreliable because the composition of fatty acids depends on the season, the breed of cows, their diet, etc. As a result, a deviation detected does not necessarily mean an adulteration. Updated State Standard GOST R 52253-2004 (2025) specifies butter and butter paste from the milk of farm animals. It gives a detailed authentication procedure for the fatty phase in butter with non-dairy fats. This article introduces an algorithm for detecting dairy fraud by chromatography. The research featured samples of milk fat, animal and vegetable fats, and samples with 50 and 80% of non-dairy fat. The sterol and fatty acid profile was determined for each sample. The cholesterol content in the fat phase proved to correlate with the milk fat content. The milk fat samples and the samples with beef fat had the sterol fraction that consisted mostly of cholesterol. The abundance of cholesterol did not guarantee authenticity, so the fatty acid composition in the fat phase had to be measured. Replacing milk fat with beef fat reduced the content of saturated fatty acids, e.g., butyric, lauric, myristic, and palmitic acids. Vegetable fats were rich in unsaturated fatty acids, e.g., linoleic and oleic acids. Chromatographic methods were able to identify adulterated dairy products based on their sterol and fatty acid composition.

Keywords: adulteration, sterol composition, fatty acid composition, milk fat, milk fat substitutes, beef fat, spread

Список литературы

1. Топникова, Е. В. Влияние рационов кормления на жирно-кислотный состав молока / Е. В. Топникова [и др.] // Молочная промышленность. 2021. № 12. С. 56–59. <https://elibrary.ru/ihysrc>
2. Харитонов, Е. Л. Кормовые и метаболические факторы формирования жирнокислотного состава молока у коров / Е. Л. Харитонов, Д. Е. Панюшкин // Проблемы биологии продutivoых животных. 2016. № 2. С. 76–106. <https://elibrary.ru/waacbj>
3. Falade, A. O. Consumption of thermally oxidized palm oil diets alters biochemical indices in rats / Falade A. O. [et al.] // Beni-Suef University Journal of Basic and Applied Sciences. 2015. Vol. 4(2). P. 150–156. <https://doi.org/10.1016/j.bjbas.2015.05.009>
4. Mba, O. I. Palm oil: Processing, characterization and utilization in the food industry—A review / O. I. Mba, M. J. Dumont, M. Ngadi // Food bioscience. 2015. Vol. 10. P. 26–41. <https://doi.org/10.1016/j.fbio.2015.01.003>
5. Roy, M. Electronic nose for detection of food adulteration: A review / M. Roy, B. K. Yadav // Journal of Food Science and Technology. 2022. Vol. 59(3). P. 1–13. <https://doi.org/10.1007/s13197-021-05057-w>
6. Mahanti, N. K. Enhancing food authentication through E-nose and E-tongue technologies: Current trends and future directions / N. K. Mahanti [et al.] // Trends in Food Science & Technology. 2024. Vol. 150. 104574. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2024.104574>
7. Саранов, И. А. Методы ГЖХ, ДСК и ИК-спектроскопии в изучении коровьего молочного жира / И. А. Саранов [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. 2024. Т. 24. № 3. С. 335–352. <https://doi.org/10.17308/sorpcchrom.2024.24/12236>; <https://elibrary.ru/ahjtum>
8. Kanwal, N. Analytical approaches for the determination of adulterated animal fats and vegetable oils in food and non-food samples / N. Kanwal, S. G. Musharraf // Food Chemistry. 2024. Vol. 460. 140786. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2024.140786>
9. Большаков, Д. С. Определение фальсификации молочной продукции и растительных масел по жирнокислотному составу / Д. С. Большаков, Д. В. Юдина, Т. Б. Никешина // Ветеринария сегодня. 2016. № 2(17). С. 20–30. <https://elibrary.ru/wwrlvl>
10. Zheng, Yu. Current analytical strategies for the determination of phytosterols in vegetable oils / Yu. Zheng [et al.] // Journal of Food Composition and Analysis. 2024. Vol. 131. 106279. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2024.106279>
11. Косинцев, В. Л. Актуальное состояние проблемы фальсификации молока и молочных продуктов в РФ посредством подмены жировой составляющей молока / В. Л. Косинцев // БИО. 2021. № 12(255). С. 20–23. <https://elibrary.ru/pjktwz>
12. Юрова, Е. А. Выявление фальсификации жировой фазы молочной продукции / Е. А. Юрова, Т. В. Кобзева, Н. А. Жижин // Контроль качества продукции. 2018. № 1. С. 34–39. <https://elibrary.ru/ykupnw>
13. Bai, G. Phytosterols in edible oil: Distribution, analysis and variation during processing / G. Bai, C. Ma, X. Chen // Grain & Oil Science and Technology. 2021. №4(1), P. 33–44. <https://doi.org/10.1016/j.gaost.2020.12.003>
14. Wang, X. Triglyceride and fatty acid composition of ruminants milk, human milk, and infant formulae / X. Wang [et al.] // Journal of Food Composition and Analysis. 2022. Vol. 106. 104327. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2021.104327>
15. Zhou, Q. Chemical profiling of triacylglycerols and diacylglycerols in cow milk fat by ultra-performance convergence chromatography combined with a quadrupole time-of-flight mass spectrometry / Q. Zhou [et al.] // Food chemistry. 2014. Vol. 143. P. 199–204. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.07.114>
16. Wu, Y. Integrated analysis of fatty acid, sterol and tocopherol components of seed oils obtained from four varieties of industrial and environmental protection crops / Y. Wu [et al.] // Industrial Crops and Products. 2020. Vol. 154. 112655. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112655>
17. Пирогова, Е. Н. Жирно-кислотный состав сливочного масла – один из критериев для определения его фальсификации говяжим жиром / Е. Н. Пирогова [и др.] // Сыроделие и маслоделие. 2020. № 6. С. 54–56. <https://doi.org/10.31515/2073-4018-2020-6-54-56>; <https://elibrary.ru/gkodjb>