УДК 665.1

USING GAS CHROMATOGRAPHY FOR IDENTIFICATION AND DETECTION OF WALNUT OIL ADULTERATION

T. Koroluk, T. Nosenko, S. Usatiuk, T. Kostinova
National University of Food Technologies

Key words:
Walnut oil
Fatty asids
Gas chromatography
Adulteration

Article history:
Received 03.03.2017
Received in revised form 18.03.2017
Accepted 05.04.2017

Corresponding author:
T. Koroluk
E-mail:
npnuht@ukr.net

ABSTRACT

The article is devoted to the detection of adulteration of valuable and expensive walnut oil with sunflower oil. The proposed method for adulteration detecting is based on the analysis of fatty acids composition of the oil. The fatty acid compositions of seven walnut oil samples, obtained from different batches of nuts, and mixture of walnut and sunflower oil were analyzed by capillary gas-liquid chromatography. Confidence intervals of mean values of fatty acids content were calculated with 0.95 validity. It was shown that walnut oil adulteration can be detected using α-linolenic acid content, which is in the range of 0...0.02% and 11.5...15.9% for sunflower oil and walnut oil respectively. It was proposed to use the control card on which the graphical representations of identification zone of fatty acids content in these vegetable oils are shown. The minimal level of 11.0% was determined for α-linolenic acid content in walnut oil. The content of α-linolenic acid below this level indicates the presence of sunflower oil in the oil mixture.

ВИКОРИСТАННЯ ГАЗОРІДИННОЇ ХРОМАТОГРАФІЇ ДЛЯ ІДЕНТИФІКАЦІЇ І ВИЯВЛЕННЯ ФАЛЬСИФІКАЦІЇ ОЛІЇ ВОЛОСЬКОГО ГОРІХА

Т.А. Королюк, Т.Т. Носенко, С.І. Усатюк, Т.А. Костінова
Національний університет харчових технологій

Стаття присвячена проблемі виявлення фальсифікації цінної і дорогої олії волоських горіхів соняшниковою олією. Запропонований метод виявлення фальсифікації базується на аналізі вмісту жирних кислот. Методом капілярної газоворідинної хроматографії проаналізовано жирно-кислотний склад семи зразків горіхової олії, одержаної з різних партій горіхів, а також суміші горіхової і соняшникової олії. Розраховано довірчі інтервали середніх значень вмісту жирних кислот за значенням коефіцієнта ймовірності 0,95. Встановлено, що фальсифікацію горіхової олії можна виявити за вмістом α-ліноленової кислоти, який у соняшникової олії коливається в межах 0…0,02%, у горіховій — 11,5…15,9%. Запропоновано використовувати контрольні карти, на яких графічно представлено ідентифікаційні зони для вмісту кислот у

даних рослинних оліях. Визначено межу мінімального вмісту α-ліноленової кислоти в горіховій олії, яка становить 11,0%. Кількість α-ліноленової кислоти, нижча за це значення, свідчить про наявність соняшникової олії у суміші олій.

Ключові слова: *горіхова олія, жирні кислоти, газова хроматографія, фальсифікація.*

Постановка проблеми. Рослинні олії життєво необхідні у харчуванні людини, оскільки відіграють важливу роль у метаболічних процесах в організмі. Однією з найкорисніших олій вважають олію волоського горіха (горіхова олія).

Цілющі властивості олії волоського горіха зумовлені вмістом токоферолів, вітамінів A, D і K, антиоксидантів, каротиноїдів, вітамінів групи B, біологічно-активних речовин і, безумовно, поліненасичених жирних кислот, насамперед α-ліноленової, що відноситься до родини ω-3. Дана олія має практично ідеальне для збалансованого харчування співвідношення ω-3:ω-6 поліненасичених жирних кислот, середнє значення якого становить 1:6. Саме ці властивості горіхової олії зумовлюють її високий попит у споживачів.

Гострою проблемою для вітчизняної практики на сьогодні є фальсифікація дорогих видів рослинної олії менш вартісними. Корисна і дорога горіхова олія може бути фальсифікована шляхом повної заміни або збільшення об'єму продукту. У зв'язку з підвищенням попиту на рослинні олії як джерело цінних незамінних нутрієнтів встановлення аутентичності олії набуває особливого значення.

Для виявлення фальсифікації рослинних олій використовують ГОСТ 30623-98 «Масла растительные для маргариновой продукции. Методы обнаружения фальсификации» [8]. В стандарті наведені діапазони жирних кислот у конкретних рослинних оліях і маргарині. О.Б. Рудаков [1] запропонував графічний спосіб ідентифікації рослинних олій за лінією мінімального і максимального трендів для семи важливих жирних кислот, які входять до складу рослинних олій.

Більшість досліджень з виявлення фальсифікації олій базується на хроматографічних методах, а саме: високоефективній рідинній хроматографії та газовій хроматографії, які дають можливість визначити кількісний вміст жирних кислот [2; 3]. Проте не в усіх випадках ідентифікувати рослинну олію можливо за жирно-кислотним складом, оскільки вміст окремих жирних кислот в оліях коливається в доволі широкому діапазоні. Значення вмісту жирних кислот у різних за походженням оліях може перекриватись, тому розвиток аналітичних експрес-методів, що дають змогу виявити фальсифікацію рослинних олій, в даний час є надзвичайно актуальним.

Як уже зазначалося, у стандарті [8] наведено діапазони вмісту жирних кислот у найбільш поширених рослинних оліях. Проте до цього переліку не внесено олію волоських горіхів, тому розроблення методу встановлення автентичності саме цієї олії наразі є важливим завданням.

Мета дослідження полягає у розробленні контрольних карт для графічної ідентифікації автентичності горіхової олії та виявлення її фальсифікації соняшниковою олією.

Матеріали і методи. У процесі дослідження було використано горіхову олію, яка отримана з волоських горіхів різних регіонів України, та соняшникову рафіновану олію вітчизняного виробництва. Для аналізу досліджених зразків обрано сім найбільш поширених у складі рослинних олій жирних кислот: міристинова, пальмітинова, стеаринова, олеїнова, лінолева, α-ліноленова, γ-ліноленова.

Аналіз складу жирних кислот у зразках олії здійснювали на газовому хроматографі Кристал люкс 4000 з полум'яно-іонізаційним детектором. Колонка капілярна, рухома фаза — 50% ціанпропілфеніл та 50% диметилфілоксан, довжина колонки 30 м. Внутрішній діаметр 0,32 мм. Умови хроматографування: температура детектора 270 °С, температура інжектора 250 °С, температурний градієнт термостату колонок 25…250 °С, газ-носій — азот особливої чистоти. Розрахунок концентрації жирних кислот проводили методом зовнішнього стандарту. Хроматограми отримували й обробляли з використанням комп'ютерної програми Net Chrom Win.

Підготовку зразків шляхом гідролізу триацигліцеролів жирних кислот в етилові естери жирних кислот проводили згідно з [4]. Для цієї мети зразок (2…3 краплі) олії розчиняли у 1,9 $см^3$ гексану, вносили в розчин 0,1 $см^3$ свіжовиготовленого розчину етилацетату натрію в абсолютному етанолі (2 $моль/дм^3$). Після інтенсивного перемішування протягом 2 хв суміш відстоювали 5 хв і фільтрували крізь паперовий фільтр. Для аналізу відбирали 1 мкл отриманої суміші.

Статистичну обробку результатів дослідження здійснювали шляхом розрахунку середнього арифметичного значення за допомогою програми Microsoft Office Excel 2010 за формулою:

$$X \pm (S \cdot t / \sqrt{N}),$$

де S — середньоквадратична похибка середнього арифметичного значення; t — коефіцієнт Стьюдента, що дорівнює 2,262 при ймовірності p = 0,95 та кількості вимірювань N = 7.

Результати і обговорення. Жирно-кислотний склад горіхової олії і суміші горіхової й соняшникової олій визначали на газовому хроматографі. Експериментальні дані визначення жирно-кислотного складу семи зразків горіхової олії та їх довірчі інтервали наведено в табл. 1.

Таблиця 1. **Жирно-кислотний склад досліджених зразків горіхової олії**

№ зразка	Масова частка жирних кислот, %						
	міристинова	пальмітинова	стеаринова	олеїнова	лінолева	α-ліноленова	γ-ліноленова
1	2	3	4	5	6	7	8
1	0,01	6,7	2,5	15,2	57,6	12,1	0
2	0,03	7,4	2,9	17,0	60,2	12,2	0
3	0,00	9,3	1,9	14,7	57,5	18,0	0
4	0,01	8,7	2,8	18,2	52,3	9,4	0
5	0,00	7,9	2,8	15,4	60,5	17,7	0
6	0,02	10,7	1,8	17,1	54,1	15,6	0

Продовження табл.1

1	2	3	4	5	6	7	8
7	0,00	9,5	2,3	17,0	55,2	12,2	0
Середнє арифметичне значення	0,01	8,6	2,4	16,3	56,8	13,9	0
Середньоквадратична похибка	0	1,4	0,4	1,3	3,1	3,3	0
Довірчий інтервал	0	1,0	0,3	0,9	2,3	2,4	0

У табл. 2 наведено діапазон вмісту жирних кислот у горіховій, соняшниковій і суміші горіхової та соняшникової олій. Значення для соняшникової олії наведено згідно з [8].

Таблиця 2. **Жирно-кислотний склад горіхової, соняшникової і суміші горіхової та соняшникової олій**

Вид олії	Масова частка жирних кислот, % .						
	$К_1$ $С_{14:0}$	$К_2$ $С_{16:0}$	$К_3$ $С_{18:0}$	$К_4$ $С_{18:1}$	$К_5$ $С_{18:2}$	$К_6$ $С_{18:3}(\alpha)$	$К_7$ $С_{18:3}(\gamma)$
Горіхова	0—0,03	7,6—9,6	2,1—2,7	15,4—17,2	54,5—59,1	11,5—16,3	0
Соняшникова	0—0,02	5,6—7,8	2,7—6,5	14,0—39,0	42,0—70,0	0	0
Горіхова + 20 % соняшникової	0,01	5,8—9,3	1,5—2,3	11,2—4,0	41,4—48,4	7,0—10,7	0

Результати досліджень свідчать про те, що виявити факт фальсифікації горіхової олії можна тільки за масовою часткою α-ліноленової кислоти. Якщо у горіховій олії це значення знаходиться в межах 11,5…16,3%, то соняшникова олія взагалі не містить цієї жирної кислоти. Максимальний вміст стеаринової, олеїнової та лінолевої кислоти у соняшниковій олії вищий, при цьому, якщо середні значення вмісту лінолевої кислоти в оліях практично збігаються, то середній вміст олеїнової кислоти у горіховій олії (16,3%) близький до мінімального її вмісту у соняшниковій олії (14%). У той час як максимальний вміст олеїнової кислоти у соняшниковій олії згідно з вищезгаданим стандартом становить 39%.

Для оптимізації процедури ідентифікації горіхової олії запроновано використати графічний метод, так звані контрольні карти. Для їх побудови використали сім основних жирних кислот, масова частка яких у рослинних оліях найвища: міристинова ($К_1$), пальмітинова ($К_2$), стеаринова ($К_3$), олеїнова ($К_4$), лінолева ($К_5$), α-ліноленова ($К_6$), γ-ліноленова ($К_7$). Значення $К_1$…$К_7$ — діапазон значень вмісту жирних кислот, які прийняті як ідентифікаційні критерії.

На контрольних картах графічно наведені ідентифікаційні зони для горіхової (рис. 1) та для соняшникової олії (рис. 2). Ідентифікаційні зони для даних олій отримували як області, обмежені кривими, що побудовані шляхом з'єднання мінімальних і максимальних значень масових часток жирних кислот в олії. Як видно з рис. 1, ідентифікаційна зона для горіхової олії має суттєво меншу площу, тобто «коридор» допустимих значень вмісту семи основних жирних кислот значно вужчий, що робить більш достовірним встановлення її автентичності. Контрольна карта для ідентифікації соняшникової олії, побудована за значеннями вмісту жирних кислот, які наведені у ГОСТ 30623 [8].

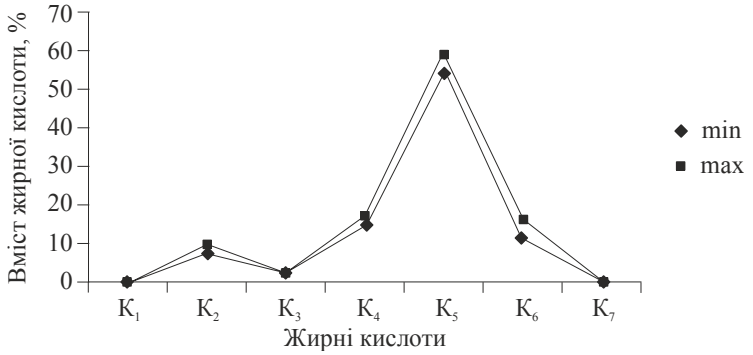

Рис. 1. Контрольна карта горіхової олії: $К_1$ — міристинова кислота; $К_2$ — пальмітинова; $К_3$ — стеаринова; $К_4$ — олеїнова; $К_5$ — лінолева; $К_6$ — α-ліноленова; $К_7$ — γ-ліноленова

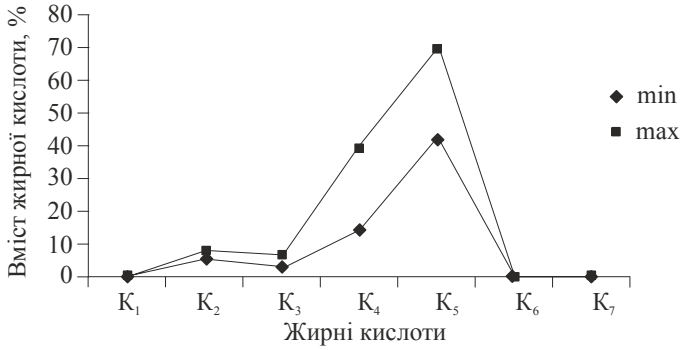

Рис. 2. Контрольна карта соняшникової олії: $К_1$ — міристинова кислота; $К_2$ — пальмітинова; $К_3$ — стеаринова; $К_4$ — олеїнова; $К_5$ — лінолева; $К_6$ — α-ліноленова; $К_7$ — γ-ліноленова

На рис. 3 наведена діаграма горіхової олії, яка накладена на діаграму суміші горіхової олії та 20% соняшникової. Як видно з наведених діаграм, області, представлені як довірчі інтервали вмісту жирних кислот у даних зразках олії, практично не збігаються. Вміст α-ліноленової кислоти у суміші олій нижчий, ніж у горіховій, оскільки соняшникова олія не містить α-ліноленової кислоти.

Отже, якщо у суміші горіхової і соняшникової олій вміст α-ліноленової кислоти менший за 11%, це свідчить про наявність соняшникової олії. Треба зазначити, чим нижчий цей показник в олії, яка підозрюється у фальсифікації, тим вищий вміст ерзацу в суміші.

Таким чином, визначення вмісту головних жирних кислот у горіховій олії дає можливість встановити її автентичність і виявити факт її фальсифікації додаванням соняшникової олії. Кількісна обробка хроматограм програмою Net Chrom Win і передача даних у табличний процесор MS Excel 2000 для подальшого перетворення у діаграми — це процедури, які легко автоматизувати.

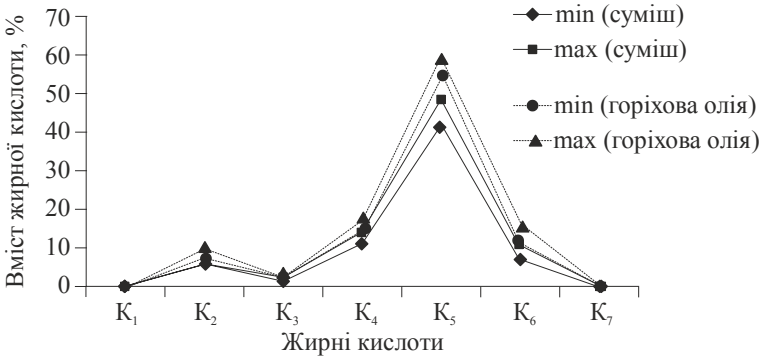

Рис. 3. Контрольні карти горіхової олії та суміші (горіхова+ 20 % соняшнової) олій
($К_1$ — міристинова кислота, $К_2$ — пальмітинова, $К_3$ — стеаринова, $К_4$ — олеїнова, $К_5$ — лінолева, $К_6$ — α-ліноленова, $К_7$ — γ-ліноленова)

Висновки

У результаті проведених експериментальних досліджень методом газової хроматографії жирно-кислотного складу горіхової олії та суміші горіхової і соняшникової олій було встановлено, що фальсифікацію горіхової олії можливо виявити за вмістом α-ліноленової кислоти. У соняшниковій олії її вміст мінорний і становить 0…0,02%, у горіховій — 11…16%. Масова частка α-ліноленової кислоти нижча за 11 % свідчить про наявність соняшникової олії та про фальсифікацію горіхової олії. Чим нижчий цей показник у суміші олій, тим більший відсоток ерзацу в суміші. Визначення вмісту вищих жирних кислот дає змогу оцінити якість горіхової олії і факт фальсифікації, а пропонований графічний спосіб інтерпретації даних суттєво полегшить процедуру її якісної ідентифікації.

Література

1. *Рудаков О.Б.* Развитие метода обнаружения фальсификации растительных масел / О.Б. Рудаков, А.В. Любирь // Масла и жиры. Специализированный информационный бюллетень. — 2003. — № 9 (31). — С. 2—4.

2. Ramon Aparicio, Ramon Aparicio-Rulz authentication of vegetable oils bychromatographic techniques // J. of Chromatography. — 2000. — Vol 81. — P. 93—104.

3. *Suykla A.K., Dixit A.K. and Singh R.P.* Detectiong adulteration in edible oils // J. of Oleo Science. — 2000. — Vol 54, H. 6.— P. 317—324.

4. *Shukla A.K.* Detection of adulteration of edible oils / A.K. Shukla, A.K. Dixit, R.P. Singh // Journal of Oleo Science. — 2005. — Vol. 6. — P. 317—324.

5. *Рудаков О.Б.* Хроматографическая идентификация растительных масел / О.Б. Рудаков, К.К. Полянський // Хранение и переработка сельхоз. сырья. — 2001. — № 10. — С. 40—42.

6. Rapacicio. Authentication of vegetable oils by chromatographic techniques / Rapacicio // Journal of Chromatography. — 2000. — Vol. 881. — P. 93—104.

7. *Дейнека В.И.* Анализ растительных масел методом микроколоночной высокоэффективной жидкостной хроматографии / В.И Дейнека, Л.А. Дейнека // Журнал аналитической химии. — 2004. — № 9. — С. 895—898.

8. Масла растительные и маргариновая продукция. Метод обнаружения фальсификации: ГОСТ 30623-98. — Дата введ. 01.01.2000. — Москва : ИПК Издательство стандартов, 1999. — 19 с. — (Межгосударственный стандарт).

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ДЛЯ ИДЕНТИФИКАЦИИ И ОБНАРУЖЕНИЯ ФАЛЬСИФИКАЦИИ МАСЛА ГРЕЦКОГО ОРЕХА

Т.А. Королюк, Т.Т. Носенко, С.И. Усатюк, Т.А. Костинова
Национальный университет пищевых технологий

Статья посвящена проблеме обнаружения фальсификации ценного и дорогого масла грецкого ореха подсолнечным маслом. Предложенный метод обнаружения фальсификации основан на анализе содержания в нем жирных кислот. Методом капиллярной газожидкостной хроматографии исследован жирно-кислотный состав семи образцов орехового масла, полученного из разных партий орехов, а также смеси орехового и подсолнечного масел. Найдены доверительные интервалы средних значений содержания жирных кислот при коэффициенте вероятности 0,95. Установлено, что фальсификацию орехового масла можно обнаружить по содержанию α-линоленовой кислоты, которое в подсолнечном масле колеблется в пределах 0…0,02%, в ореховом — 11,5…15,9%. Предложено использовать контрольные карты, на которых графически представлены идентификационные зоны для содержания кислот в указанных растительных маслах. Определен порог содержания α-линоленовой кислоты в ореховом масле, который составляет 11,0%. Количество α-линоленовой кислоты ниже этого порога свидетельствует о присутствии подсолнечного масла в смеси масел.

Ключевые слова: *ореховое масло, жирные кислоты, газовая хроматография, фальсификация.*