

## Контроль содержания пальмового масла в смесях с молочным жиром методом ДСК

<sup>1</sup>О.Б. Рудаков\*, <sup>2</sup>И.А. Саранов, <sup>3</sup>К.К. Полянский

<sup>1</sup>Воронежский государственный технический университет,  
Российская Федерация, 394006, г. Воронеж, ул. 20-летия Октября, д. 84

<sup>2</sup>Воронежский государственный университет инженерных технологий,  
Российская Федерация, 394036, Российская Федерация, г. Воронеж,  
пр. Революции, д. 19

<sup>3</sup>Воронежский Филиал Российского экономического университета  
им. Г.В. Плеханова, Российская Федерация, 394000, Российская Федерация,  
г. Воронеж, ул. Карла Маркса, д. 67а

\*Адрес для переписки: Рудаков Олег Борисович, E-mail: robi57@mail.ru

Поступила в редакцию 4 ноября 2018 г., после исправления – 6 декабря 2018 г.

Исследована возможность идентификации добавок пальмового масла (ПМ) в молочный жир и количественного определения содержания этой добавки в диапазоне 2÷50 % мас. с применением метода дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). С этой целью изучены кривые плавления ДСК молочного жира и его смесей с ПМ в диапазоне температур от -40 до +50 °С. Выбран стандартный способ обезвоживания жировой фазы по ГОСТ 32261-2013. В качестве аналитического сигнала опробовали температуры максимумов и площади пиков трех эндотермических эффектов, характерных для ДСК кривых плавления молочного жира в диапазонах положительных температур  $T_1 = +(6.4 \div 8.8)$ ,  $T_2 = +(13.2 \div 17)$  и  $T_3 = +(31.9 \div 34.7)$  °С, а также двух эндотермических эффектов, характерных для ПМ, наблюдаемых в области отрицательных температур  $T_4 = -(22.0 \div 16.5)$  и  $T_5 = -(12.0 \div 5.9)$  °С. Установлено, что  $T_1$  смещается в сторону более высоких температур при добавлении ПМ в молочный жир, вплоть до 50 % масс., затем наблюдается падение  $T_1$  до +2.3 °С (100 % ПМ). Максимум  $T_2$  для образцов жира от 0 до 100 % ПМ практически линейно смещается в сторону более низких температур, а  $T_3$  – напротив, линейно растет с увеличением содержания ПМ в смеси. Для максимумов пиков  $T_4$  и  $T_5$  характерно плавное смещение в область более высоких температур и увеличение площади пиков с увеличением доли ПМ в смеси. Для всех площадей пиков зависимости от состава смесей имеют нелинейный вид. Выбраны линейные диапазоны изменения теплофизических свойств жировых смесей. Показано, что методом ДСК можно контролировать не только качественно, но и количественно содержание ПМ в молочном жире.

**Ключевые слова:** молочный жир, пальмовое масло, дифференциально-сканирующая калориметрия (ДСК).

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2019, vol. 23, no. 1, pp. 127–135

DOI: 10.15826/analitika.2019.23.1.010

## Control of palm oil content in the mixtures with milk fat by the Differential Scanning Calorimetry (DSC)

<sup>1</sup>O.B. Rudakov\*, <sup>2</sup>I.A. Saranov, <sup>3</sup>K.K. Polansky

<sup>1</sup>Voronezh State Technical University, ul. 20-letiya Oktiabria, 84, Voronezh, 394006, Russian Federation

<sup>2</sup>Voronezh State University of Engineering Technology, pr. Revoliutsii, 19, Voronezh, 394036, Russian Federation

<sup>3</sup>Voronezh Branch of the Russian Economic University named after G.V. Plekhanova

\*Corresponding author: Oleg B. Rudakov, E-mail: robi57@mail.ru

Submitted 04 November 2018, received in revised form 06 December 2018

The possibility of identifying additives of palm oil (PM) in milk fat and quantifying the content of this additive in the range of 2 ÷ 50 % mass using the DSC method was investigated. The DSC melting curves of milk fat and its mixtures with PM have been studied for this purpose in the temperature range from -40 to +40 °C. The standard method of dehydration of the fat phase was selected (national standard GOST 32261-2013). As an analytical signal, the temperatures of the maxima and the peak areas of the three endothermic effects' characteristic of the melting DSC curves of milk fat in the ranges of positive temperatures  $T_1 = +(6.4 \div 8.8)$ ,  $T_2 = +(13.2 \div 17)$  and  $T_3 = +(31.9 \div 34.7)$  °C, and also two endothermic effects characteristic for PM, observed in the region of negative temperatures  $T_4 = -(22.0 \div 16.5)$  and  $T_5 = -(12.0 \div 5.9)$  °C, were tested. This method allowed using the obtained sample for the parallel determination of the composition of triglycerides and fatty acids by the DSC and chromatographic methods. It has been established that  $T_1$  shifts towards higher temperatures when PM is added to milk fat up to 50%, then  $T_1$  drops to +2.3 °C (at 100% PM). The maximum of  $T_2$  for the samples of fat from 0 to 100% PM is almost linearly shifted towards lower temperatures, and  $T_3$ , on the contrary, grows linearly with the increasing PM in the mixture. The peaks of  $T_4$  and  $T_5$  were characterized by a smooth shift to the higher temperatures and an increase of the peak area with an increase of PM in the mixture. The dependences of all the peak areas on the composition of the mixtures were nonlinear. Linear ranges of changes of the thermophysical properties of fat mixtures were selected. It was shown that the DSC method allows to control not only qualitatively but also quantitatively the content of PM in milk fat.

**Keywords:** milk fat, palm oil, differential scanning calorimetry (DSC).

## Введение

Теплофизические свойства молочного жира, его смесей с другими животными и растительными маслами достаточно хорошо изучены, в том числе с помощью дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) [1-7]. Это связано с востребованностью знаний о теплофизических свойствах молочного жира и его заменителей в пищевой технологии, в частности в маслоделии, сыроделии, кондитерском производстве. В связи с тем, что сливочное масло – весьма дорогой продукт переработки коровьего молока, производители масложировой и кондитерской продукции стремились частично или полностью заменить его на маргарин и другие заменители молочного жира (ЗМЖ), при этом не всегда декларируя подмену. Таким образом, сливочное масло стало тем продуктом, который наиболее часто подвергается фальсификации при помощи замены натурального молочного жира его суррогатами. В качестве ЗМЖ применяют растительные масла (в первую очередь, пальмовое масло и ЗМЖ на его основе), говяжий и свиной жир, рыбий жир после его переработки (частичная гидрогенизация, переэтерификация, фракционирование и др.) [4-6, 8].

Для контроля натуральности молочного жира в продукции и выявления в нем ЗМЖ используют различные инструментальные методы. Наиболее эффективным методом является капиллярная газожидкостная хроматография (ГЖХ) с пламенно-ионизационным или масс-спектрометрическим детектором. Методом ГЖХ контролируют жирно-кислотный состав, определяя его по соотношениям метиловых эфиров жирных кислот, полученным в результате гидролиза жиров пробы и последующего метилирования. Методом ВЭЖХ с рефрактометрическим, масс-спектрометрическим детектором или детектором светорассеяния контролируют триглицеридный состав и другие компоненты и контаминанты жиров [1, 6-8].

Молочный жир (МЖ) – продукт с широкой вариацией содержания как триглицеридов (ТГ),

так и входящих в их состав жирных кислот. Состав жирных кислот может варьировать в определенных пределах в зависимости от породы коров, сезона, климата, состава кормов. Хроматографические методы позволяют уверенно обнаруживать наличие фальсификации жировой фазы сливочного масла по жирно-кислотному или триглицеридному составу, как правило, на уровне 15-20 % мас. [8].

Метод ДСК, как показали работы [1-7], также продемонстрировал свой высокий потенциал в идентификации жиров различного происхождения и обнаружении добавок одного жира в другой. Данные ДСК жиров исследователи сопоставляли с хроматографическими данными по их жирно-кислотному и триглицеридному составу, были выявлены достаточно тесные корреляции тепловых эффектов с составом жиров. Самостоятельное значение этот метод имеет и в контроле собственно теплофизических свойств жировой продукции, которые важны в пищевой технологии.

Число теоретически возможных структур триглицеридов (ТГ) в молочном жире превышает 1200, но в связи с наличием фенотипических закономерностей распределение остатков жирных кислот по видам ТГ далеко от статистического, поэтому реально методом ВЭЖХ обнаруживается порядка 50 пиков ТГ, которые сложно разделить даже в оптимизированных условиях [9]. Фальсификаторы путем контролируемой модификации жировой фазы добавками ЗМЖ могут заметно приблизить основной жирно-кислотный состав фальсифицируемого МЖ к натуральному, но не могут фальсифицировать весь спектр жирно-кислотного состава и, особенно, состава ТГ. Термограммы ДСК высокочувствительны к изменениям состава ТГ. Получить теплофизические свойства ЗМЖ экономически рентабельным способом, идентичные свойствам МЖ, невозможно [8]. Отсюда следует, что термический анализ может быть эффективным способом в выявлении фальсификатов молочного жира, хотя еще недостаточно

широко применяется в отечественной аналитической практике [10-12].

Рассмотрим несколько примеров применения ДСК в контроле жировой продукции. В работе [1] методом ДСК исследованы кривые плавления и кристаллизации 17 образцов растительных масел, все они имели индивидуальные профили, позволяющие по данным ДСК проводить их надежную идентификацию. В работе [4] методом ДСК изучены теплофизические свойства молочного жира и его смесей с пальмовым маслом. Было установлено, что добавление пальмового масла к молочному жиру приводит к изменению кривой плавления, изменению площади наблюдаемых пиков и смещению температуры для их максимумов, что ранее отмечалось в кривых ДТА [8, 12]. В работах [3, 4] показано, что метод ДСК применим для количественной оценки тепловых эффектов и для обнаружения фальсификации сливочного масла пальмовым и другими животными и растительными жирами. Параллельно были методами ГЖХ и ВЭЖХ изучены жирно-кислотный и триглицеридный состав образцов, определено йодное число. Определено, как изменяются теплофизические свойства масел в зависимости от их химического состава. Как правило, образцы масла с высокой степенью насыщенности (низким значением йодного числа) имели тепловые эффекты в профилях плавления и кристаллизации в областях с более высокой температурой, чем образцы масел с высокой степенью ненасыщенности (большое йодное число).

В работе [2] изучено, как изменяются кривые ДСК молочного жира от добавления в него говяжьего жира и маргарина. Было показано, что добавки говяжьего жира или маргарина в количестве  $10 \div 20$  % мас. легко обнаружить по градуировочным зависимостям между максимумами двух эндотермических пиков в области  $T_1 = +(6.0 \div 7.4)$ ,  $T_2 = +(11.5 \div 15.9)$  и площадями этих пиков. В работе [13] детально изучены кривые ДСК смесей МЖ с гидрогенизированными кокосовым и хлопковым маслом. Параллельно для интерпретации результатов был использован метод импульсной ЯМР-спектроскопии, с помощью которого контролировали содержание твердого жира. Эти методы хорошо дополняют друг друга и дают согласованные результаты. Совместные исследования жиров и масел методом ДСК и импульсной ЯМР-спектроскопии показывают, что даже незначительные изменения состава могут быть зафиксированы и учтены.

Отдельно отметим работы Верещагина А.Л. с соавторами [14, 15], в которых изучена возможность идентификации подлинности эмульсионных молочных продуктов типа «масло в воде» и «вода в масле» методами термического анализа, в том числе ДСК. В них показано, что этим методом можно выявлять подлинность молочного жира в продукте без предварительной подготовки пробы, без выделения жировой фазы. При интерпретации результатов термического анализа молочных продуктов (образцов сливочного

масла, мороженого, сливок, сметаны, сгущенного молока, молочно-растительных спредов) в работах [14, 15] исходили из представлений о том, что в жировой части эмульсий протекают те же процессы, что и в гомогенной жировой фазе, выделенной из эмульсии. Методики идентификации [14, 15], безусловно, имеют преимущество в отсутствии выделения жировой фазы из пробы, однако кристаллы воды, воздушные пузырьки, углеводы, белки, эмульгаторы влияют на общий вид термограммы ДСК и, по нашему мнению, затрудняют количественную оценку теплофизических характеристик самой жировой фазы. Целесообразность выделения жировой фазы из образцов молочной продукции для последующей ДСК обусловлена еще и тем, что параллельно ДСК выделенная жировая фаза может быть использована для анализа методами ГЖХ, ВЭЖХ, импульсной ЯМР-спектроскопии и ИК-спектроскопии.

Об актуальности внедрения в контроль качества масложировой продукции методом ДСК говорит разработка опытной установки «Термоскан» [16]. Данный прибор позволяет проводить термический анализ жиров различного происхождения по тепловым эффектам в интервале температур от  $-9$  до  $+60$  °С. Это специализированный бюджетный прибор ДСК для термического анализа твердых жиров. До сих пор оборудование, работающее в области фазовых переходов только твердых жиров, не производилось серийно. Типовые приборы ДСК рассчитаны на универсальные термические измерения от  $-50$  до  $+900$  °С, они являются дорогостоящим оборудованием с излишними для нашего случая измерительными возможностями. Однако эти приборы стандартизованы, обладают высокой чувствительностью аналитического сигнала, хорошими метрологическими характеристиками.

Цель настоящей работы – проверить возможности ДСК в количественном контроле содержания пальмового масла в смесях с молочным жиром и в обнаружении фальсификации по тепловым эффектам при программируемом нагревании образцов в области температур от  $-40$  до  $+50$  °С.

## Экспериментальная часть

Объектами исследований служили молочный жир, извлеченный из масла сладко-сливочного, сорт высший (82.5 % мас. жира), прошедшего экспертизу качества по ГОСТ 32261-2013 «Масло сливочное. Технические условия», изготовитель – филиал ПАО Молочный комбинат «Воронежский» «Калачеевский сырзавод» и пальмовое масло рафинированное, дезодорированное и отбеленное, предоставленное АО «Управляющая компания ЭФКО» (Россия), импортер – Малайзия, реализуемое на территории Воронежской области под названием «жир специального назначения», ТУ 9142-037-00333530-08. Разделение сливочного масла на жир и плазму проводили при температуре  $(50 \pm 2)$  °С, пробу для обеспечения полноты разделения фаз перед

Таблица 1

Температурная программа проведения исследований

Table 1

Temperature study program

| № процедуры испытаний | Процесс                 | Условия и режимы процесса |                          |                    |
|-----------------------|-------------------------|---------------------------|--------------------------|--------------------|
|                       |                         | Начальная температура, °C | Конечная температура, °C | Скорость, град/мин |
| 1                     | Нагревание              | +25                       | +60                      | 3                  |
| 2                     | Изотермическая выдержка | 10 минут                  |                          |                    |
| 3                     | Охлаждение              | +60                       | -80                      | 3                  |
| 4                     | Изотермическая выдержка | 10 минут                  |                          |                    |
| 5                     | Нагревание              | -80                       | +60                      | 3                  |

помещением в термостат замораживали в течение 24 часов и после термостатирования при температуре  $(50 \pm 2)^\circ\text{C}$  в течение 1 часа проводили дополнительное центрифугирование, согласно ГОСТ 32261-2013.

Для проведения термического анализа плавления образцов использовали прибор синхронного термического анализа STA 449 F3, Jupiter®, фирмы NETZSCH. Для анализа брали навески образцов МЖ, ПМ и их смесей в количестве 13-15 мг. Пробу помещали в алюминиевый оксидированный тигель, накрывали крышкой. Тигель для образца сравнения оставляли пустым. Программа измерений представлена в табл. 1. Конструкция прибора позволяет проводить термические измерения в диапазоне температур от  $-150^\circ\text{C}$  до  $500^\circ\text{C}$ . Охлаждение системы проводили жидким азотом. Измерения выполняли в атмосфере гелия (расход продувочного газа – 10 мл/мин, расход защитного газа – 10 мл/мин. Точность измерения температуры составляла  $\pm 0.3^\circ\text{C}$ . Контроль градуировок осуществляли по воде, отклонение значений удельной теплоты плавления не превышало 5 % от справочных данных, а температура начала плавления отклонялась не больше, чем на  $0.1^\circ\text{C}$ .

### Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены термограммы ДСК плавления для исходных образцов МЖ и ПМ, на рис. 2 – весь спектр термограмм ДСК плавления молочного жира, пальмового масла и их смесей, содержащих от 2 до 50 % мас. ПМ. Для термограмм плавления МЖ можно выделить три характерных пика с максимумами при температурах  $T_1$ ,  $T_2$  и  $T_3$ , площади которых  $S_1$ ,  $S_2$  и  $S_3$  (рис. 3). Эти пики частично перекрываются с пиками, характерными для ПМ, но их максимумы и площади не совпадают с теплофизическими параметрами молочного жира. При внесении в молочный жир того или иного количества ПМ следует ожидать закономерные изменения температуры максимумов и площадей контролируемых пиков, аналогичные наблюдаемым ранее на кривых плавления ДТА [8, 11, 12]. Остается выяснить, какие термические эффекты наиболее подходят для количественных измерений. Особый интерес представляют пики, которые отсутствуют у МЖ и характерны для ПМ, при этом не перекрываются с пиками МЖ (рис. 4). Это низкотемпературные пики на термограммах ДСК плавления с максимумами в диапазонах  $T_4 = -(22.0 \div 16.5)$  и  $T_5 = -(12.0 \div 5.9)^\circ\text{C}$ . Они не

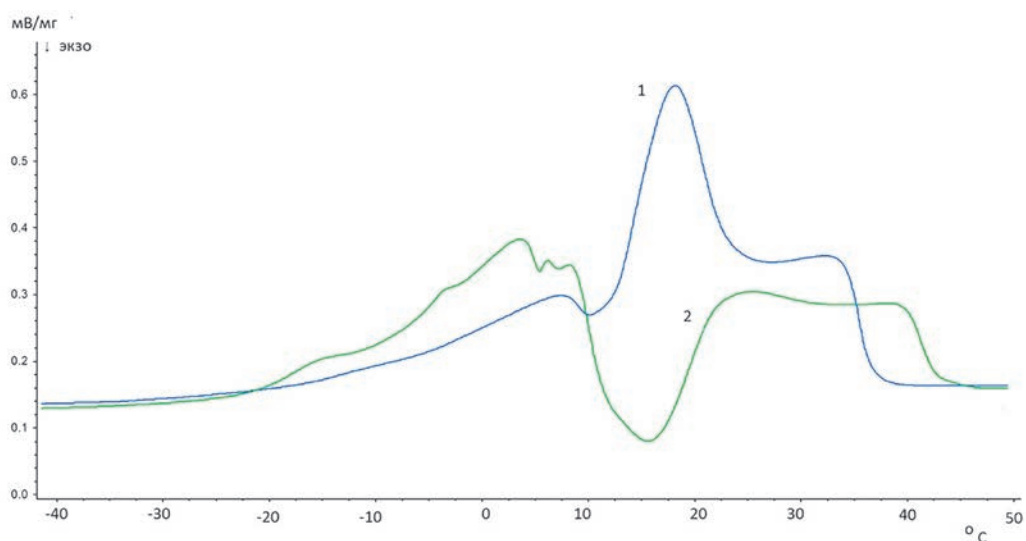


Рис. 1. Термограммы ДСК плавления: 1 – молочный жир; 2 – пальмовое масло.

Fig. 1. DSC melting thermograms: 1 – milk fat; 2 – palm oil.

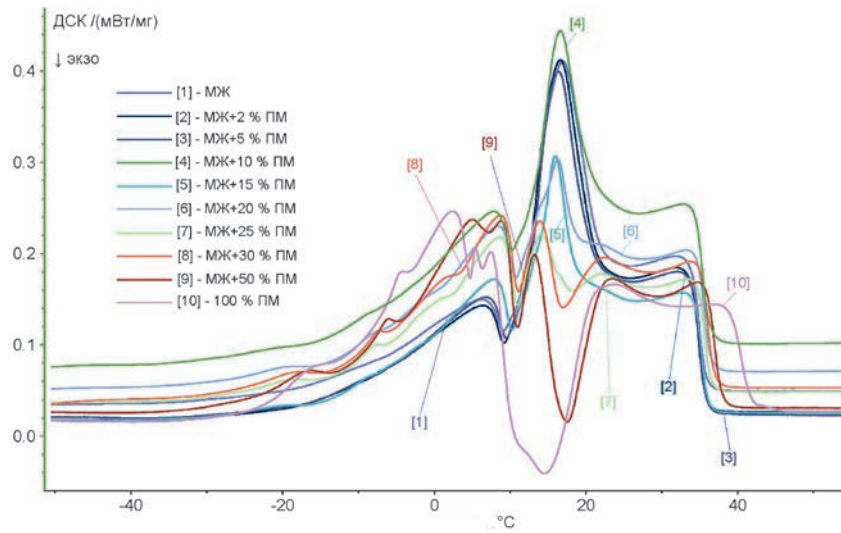


Рис. 2. Термограммы ДСК плавления молочного жира, пальмового масла и их смесей, содержащих от 2 до 50 % мас. пальмового масла.

Fig. 2. DSC thermograms for melting milk fat, palm oil and their mixtures containing from 2 to 50 % mass. palm oil.

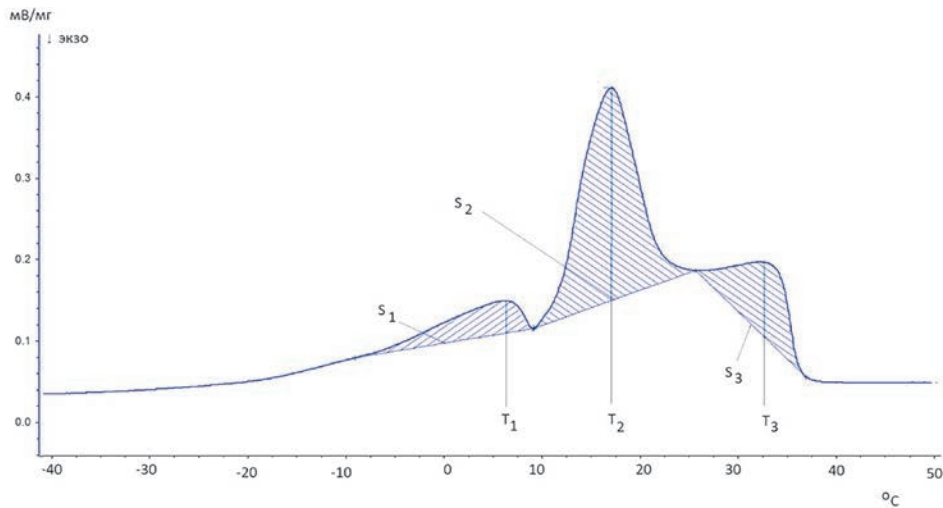


Рис. 3. Характерные для молочного жира пики на термограммах ДСК плавления: максимумы  $T_1$ ,  $T_2$  и  $T_3$ , площади пиков  $S_1$ ,  $S_2$  и  $S_3$ .

Fig. 3. Typical of milk fat peaks on DSC melting thermograms: maxima  $T_1$ ,  $T_2$  and  $T_3$ , peak areas  $S_1$ ,  $S_2$  and  $S_3$ .

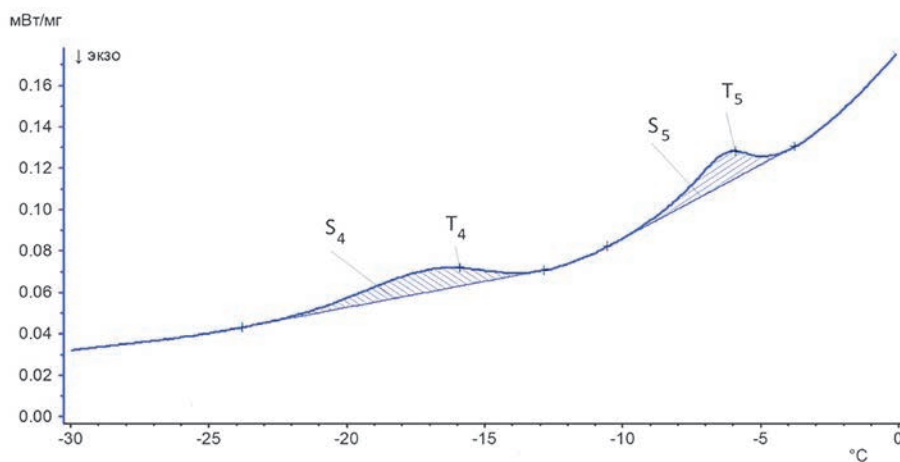


Рис. 4. Характерные для пальмового масла низкотемпературные пики на термограммах ДСК плавления: максимумы  $T_4$  и  $T_5$ , площади пиков  $S_4$  и  $S_5$ .

Fig. 4. Low-temperature peaks characteristic of palm oil on DSC thermograms of melting: maximums  $T_4$  and  $T_5$ , peak areas  $S_4$  and  $S_5$ .

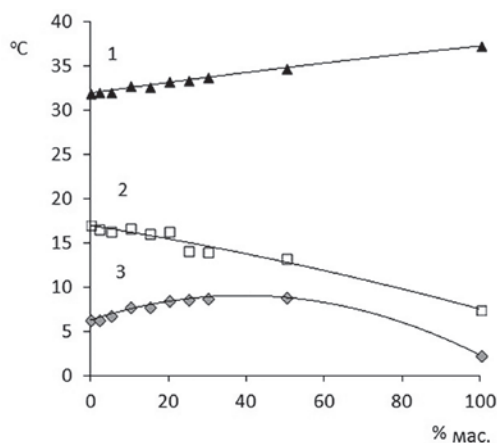


Рис. 5. Зависимости температуры максимумов пиков на кривой ДСК от содержания пальмового масла в смеси с молочным жиром (% мас.): 1 –  $T_3$ ; 2 –  $T_2$ ; 3 –  $T_1$ .

Fig. 5. Dependences of the maximum peaks' temperature on the DSC curve from the content of palm oil mixed with milk fat (% mass.): 1 –  $T_3$ ; 2 –  $T_2$ ; 3 –  $T_1$ .

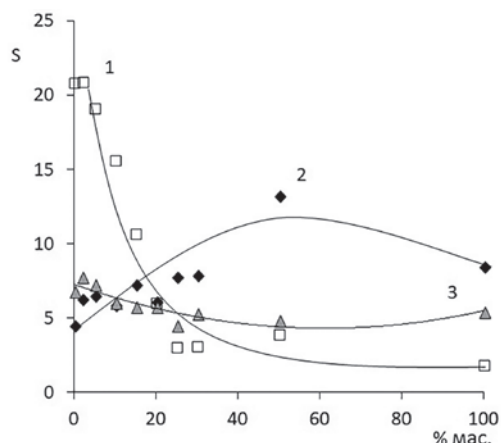


Рис. 6. Зависимости площадей пиков на кривой ДСК плавления от содержания пальмового масла в смеси с молочным жиром (% мас.): 1 –  $S_2$ ; 2 –  $S_1$ ; 3 –  $S_3$ .

Fig. 6. Dependences of peak areas on the DSC melting curve from the content of palm oil mixed with milk fat (% mass.): 1 –  $S_2$ ; 2 –  $S_1$ ; 3 –  $S_3$ .

слишком интенсивны, видимо, поэтому на них не акцентировали свое внимание, например, в работе [4], тем не менее, они поддаются наблюдению и количественному измерению.

На рис. 5 показано, что при увеличении доли ПМ до 50 % от общей массы образца в смеси с МЖ максимум пика  $T_1$  смещается в сторону более высоких температур (от +6.4 до +8.8 °C), затем наблюдается падение вплоть до +2.3 °C (значение, характерное для чистого ПМ). Максимум  $T_2$  практически линейно смещается в сторону более низких температур (от +17 до +7.5 °C), а  $T_3$  – напротив, линейно растет с увеличением содержания ПМ в смеси (от +31.9 до +37.2 °C). Более сложную динамику можно наблюдать при изменении площадей пиков. Площади пиков  $S_1$  демонстрируют выпуклую, а  $S_3$  – слабовогнутую зависимость от состава смеси. В то же время площадь  $S_2$  резко уменьшается при увеличении концентрации ПМ в молочном жире вплоть до 25 % мас. добавки. Что касается двух пиков при отрицательных температурах,

характерных для ПМ, их максимумы синхронно смещаются в сторону более высоких температур ( $T_4$  от -22 до -15.9 °C, а  $T_5$  от -12 до -5.9 °C), вплоть до достижения массовой доли ПМ в 50 %. При этом их площади ( $S_4$  и  $S_5$ ) растут.

В табл. 2 приведены результаты статистической обработки линейных градуировок для зависимостей  $T_i$  и  $S_i$  от состава массовой доли ПМ в смеси в %. Приведены некоторые ключевые метрологические характеристики выполненных измерений, а именно, границы линейного диапазона определяемого содержания, СКО для эмпирических коэффициентов функций, степень аппроксимации  $R^2$ , число измерений и доверительный интервал. Анализ результатов измерения значений температур в максимумах эндотермических пиков и оценка их площадей методом базисной линии на кривых ДСК показали, что в смесях, содержащих до 50 % мас. ПМ в молочном жире, можно контролировать его содержание с большей или меньшей точностью по 7 параметрам

**Таблица 2**

Градуировочные функции  $T_i = a + b \times C$  и  $S_i = a + b \times C$  для теплофизических параметров ДСК смесей молочного жира и пальмового масла ( $n = 10, P = 0.95$ );  $C$  – массовая доля ПМ, %;  $a$  и  $b$  – эмпирические коэффициенты

**Table 2**

Calibration functions for the thermal parameters of DSC mixtures of milk fat and palm oil ( $n = 10, P = 0.95$ );  $C$  – % mass. of palm oil;  $a$  and  $b$  – empirical coefficients

| Параметр | Линейный диапазон, % | Градуировочные функции                                 | Степень аппроксимации, $R^2$ |
|----------|----------------------|--|------------------------------|
| $T_1$    | 0÷30                 | $T_1 = (6.42 \pm 0.18) + (0.09 \pm 0.01) \times C$     | 0.919                        |
| $T_3$    | 0÷50                 | $T_3 = (31.91 \pm 0.05) + (0.057 \pm 0.004) \times C$  | 0.985                        |
| $T_4$    | 0÷50                 | $T_4 = (-22.47 \pm 0.35) + (0.129 \pm 0.014) \times C$ | 0.930                        |
| $T_5$    | 0÷30                 | $T_5 = (-12.49 \pm 0.50) + (0.19 \pm 0.03) \times C$   | 0.966                        |
| $S_2$    | 0÷25                 | $S_2 = (-22.23 \pm 0.56) - (0.77 \pm 0.04) \times C$   | 0.987                        |
| $S_4$    | 0÷50                 | $S_4 = (0.012 \pm 0.001) \times C$                     | 0.977                        |
| $S_5$    | 0÷50                 | $S_5 = (0.0084 \pm 0.0007) \times C$                   | 0.940                        |

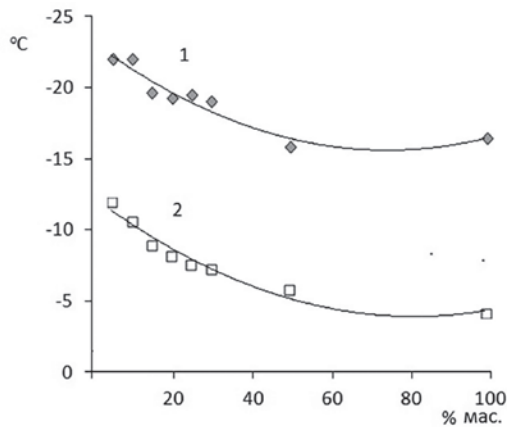


Рис. 7. Зависимости температуры максимумов пиков на кривой ДСК от содержания пальмового масла (% мас.) в смеси с молочным жиром: 1 –  $T_4$ ; 2 –  $T_5$ .

Fig. 7. Dependences of the maximum peaks' temperature on the DSC curve from the content of palm oil (% mass.) mixed with milk fat: 1 –  $T_4$ ; 2 –  $T_5$ .

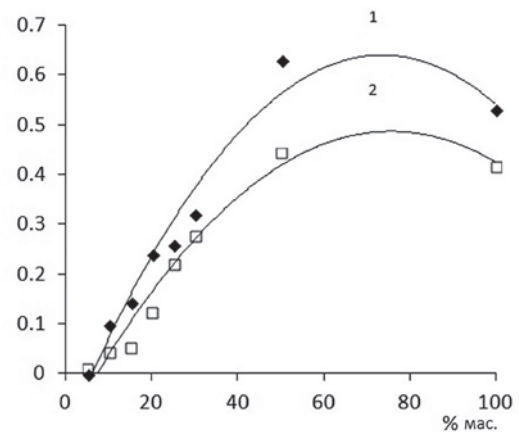


Рис. 8. Зависимости площадей пиков на кривой плавления ДСК от содержания пальмового масла (% мас.) в смеси с молочным жиром: 1 –  $S_4$ ; 2 –  $S_5$ .

Fig. 8. Dependence of peak areas on the DSC melting curve from the content of palm oil (% mass.) mixed with milk fat: 1 –  $S_4$ ; 2 –  $S_5$ .

(табл. 2). Наиболее чувствительна к наличию ПМ площадь второго пика ( $S_2$ ). Обнаружение пиков при отрицательных температурах ( $T_4$  и  $T_5$ ) также является верным признаком наличия в сливочном масле значительных примесей ПМ. Параметры этих пиков – температура максимума пика и площадь, позволяют количественно оценить содержание ПМ при его концентрации выше 5 % мас. Установлен предел обнаружения – 5 % мас. ПМ в сливочном масле, что даже превышает возможности типовых хроматографических методик анализа масложировой продукции на жирно-кислотный состав. Сложнее обстоит ситуация с интерпретацией формы кривых плавления ДСК. Для жиров она зависит не только от фракционного состава ТГ, но и от скорости сканирования, определенные различия могут наблюдаться при выборе различных способов обезжирования жира (испарение, центрифугирование воды, экстракция жира из образца) [3]. Особенно существенные различия от способа выделения жировой фазы наблюдали при изучении процессов кристаллизации методом ДСК, поэтому авторы оставили за рамками данной работы обсуждение этих кривых. Молочный жир представляет собой многокомпонентную комбинацию ТГ, для которых характерны полиморфные превращения, они могут иметь в кристаллическом состоянии конформации вилки, кресла и стержня, которые конкурентно переходят друг в друга при плавлении. Каждая конформационная структура ТГ имеет свою характерную температуру плавления. Легкоплавкие фракции содержат ненасыщенные и более короткоцепочные остатки жирных кислот, насыщенные ТГ с максимальными молекулярными массами будут плавиться последними. ТГ, содержащие остатки *транс*-изомерных кислот (их содержание в ЗМЖ может быть в разы выше, чем в молочном жире) также будут смещать максимумы пиков в

высокотемпературную область. Кроме того, более тугоплавкие ТГ способны растворяться в расплавах ТГ с более низкой температурой плавления. Поэтому наблюдаемые для тепловых эффектов пики являются лишь суперпозицией пиков, характеризующих плавление различных фракций ТГ. Таким образом, рассматриваемые в качестве аналитических сигналов температуры максимумов и площади пиков термических эффектов следует рассматривать как интегральные аналитические показатели, которые только косвенно указывают на фракционный состав ТГ в образце жира. Для повышения информативности термограмм, полученных методом ДСК, можно использовать программное разделение суперпозиции пиков тепловых эффектов, накладывающихся друг на друга, например, в программе NETZSCH Peak Separation [11]. Однако проверка этого приема на примере термограмм МЖ и его смесей с ПМ в наших исследованиях не выявила тесных корреляций программно разделенных пиков с содержанием ПМ в сливочном масле, пригодных для количественного анализа.

## Заключение

В результате проведенных исследований установлено, что применение метода ДСК позволяет надежно идентифицировать наличие пальмового масла в молочном жире по кривым плавления в диапазоне температур от  $-40$  до  $+50$  °С при концентрациях от 5 до 50 % мас. Предел обнаружения пальмового масла составляет 5 % мас. Метод ДСК перспективен для разработки методики количественного анализа молочного жира на содержание в нем пальмового масла и ЗМЖ на его основе. В качестве аналитического сигнала могут служить геометрические элементы эндотермических эффектов – температуры максимумов

и площади пиков, наблюдаемые для образцов жира в областях температур  $-22.0 \div -16.5$ ;  $-12.0 \div -5.9$ ;  $+6.4 \div +8.8$ ;  $+13.2 \div +17.0$  °C. В предлагаемом способе аналитического контроля масложировой продукции используется предварительное выделение жировой фазы из образцов продукции по стандартной методике пробоподготовки, что позволяет применять его в комплексе с хроматографическими способами определения жирно-кислотного и триглицеридного составов.

## Благодарности

Экспериментальные исследования выполнены на оборудовании лаборатории центра коллективного пользования «Контроль и управление энергоэффективных проектов» ФГБОУ ВО «Воронежского государственного университета инженерных технологий» в рамках гос. задания 10.8678.2017/7.8.

## Acknowledgements

The experiment was performed on the equipment of the laboratory of the "Control and management of energy efficient projects" collective use center of the Voronezh State University of Engineering Technologies within the framework of the state task 10.8678.2017/7.8.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Tan C.P., Cheman Y.B. Differential Scanning Calorimetric Analysis of Edible Oils: Comparison of and Chemical Composition Thermal Properties // *JAOCS*. 2000. V. 77, № 2. P. 143-155.
2. Aktaş N., Kaya M. Detection of beef body fat and margarine in butter fat by differential scanning calorimetry // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2001. V. 66. P. 795-801.
3. Tomaszewska-Gras J. Melting and crystallization DSC profiles of milk fat depending on selected factors // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2013. V. 113. № 1. P. 199-208.
4. Tomaszewska-Gras J. Rapid quantitative determination of butter adulteration with palm oil using the DSC technique // *Food Control*. 2016. V. 60, № 2. P. 629-635.
5. Detection of adulteration in milk: A review / A. Poonia [et al.] // *International journal of dairy technology*. 2017. V. 70, № 1. P. 23-42.
6. Analysis of triglycerides in butter, plant oils, and adulterated butter with LPGC-MS / Z. Szaboova [et al.] // *Monatshefte für Chemie*. 2018. V. 149, № 9. P. 1573-1578.
7. Castro-Gómez P. Montero O., Fontecha J. In-Depth Lipidomic Analysis of Molecular Species of Triacylglycerides, Diacylglycerides, Glycerophospholipids, and Sphingolipids of Buttermilk by GC-MS/FID, HPLC-ELSD, and UPLC-QToF-MS // *International journal of molecular sciences*. 2017, V. 18, № 3. A. 605.
8. Жиры. Химический состав и экспертиза качества / О.Б. Рудаков [и др.] М.: ДеЛи принт, 2005. 312 с.
9. Использование обращенно-фазовой ВЭЖХ в установлении подлинности жиров и масел / В.И. Дейнека [и др.] // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2008. Т. 74, № 3. С. 15-19.
10. Рудаков О.Б., Саранов И.А., Полянский К.К. Дифференциально-сканирующая калориметрия в контроле ка-

чества масложировой продукции // *Переработка молока*, 2018. № 11. С. 46-48.

11. Рудаков О.Б., Саранов И.А., Полянский К.К. // *Термический анализ в контроле качества сливочного масла* // *Молочная промышленность*, 2018, №11. С. 38-40.
12. *Можно ли с помощью ДТА обнаружить минорные добавки заменителей молочного жира в сливочном масле?* / О.Б. Рудаков [и др.] // *Сыроделие и маслоделие*. 2015. № 4. С. 116-119.
13. Melting Behavior of Blends of Milk Fat with Hydrogenated Coconut and Cottonseed Oils / Z. Shen [et al.] // *JAOCS*. 2001. V. 78, № 4. P. 387-394.
14. Идентификация подлинности эмульсионных молочных продуктов типа «масло в воде» методами термического анализа / А.Л. Верещагин [и др.] // *Инновации в пищевой биотехнологии*. Сб. тр. междунар. симп. Кемерово.: Кемеровский гос. ун-т. 2018. С. 394-404.
15. Идентификация подлинности эмульсионных молочных продуктов типа «вода в масле» методами термического анализа / А.Л. Верещагин [и др.] // *Инновации в пищевой биотехнологии*. Сб. тр. междунар. симп. Кемерово.: Кемеровский гос. ун-т. 2018. С. 409-419.
16. Майоров, А.А. Усатюк Д.А. Термический анализ жиров с использованием установки «Термоскан» // *Техника и технология пищевых производств*. 2017. Т.46, № 3. С. 55-60.

## REFERENCES

1. Tan C.P., Cheman Y.B. Differential Scanning Calorimetric Analysis of Edible Oils: Comparison of and Chemical Composition Thermal Properties. *JAOCS*, 2000, vol. 77, no. 2. pp. 143-155. doi: 10.1007/s11746-000-0024-6
2. Aktaş N., Kaya M. Detection of beef body fat and margarine in butter fat by differential scanning calorimetry. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2001, vol. 66, pp. 795-801. doi: 10.1023/a:1013196106365
3. Tomaszewska-Gras J. Melting and crystallization DSC profiles of milk fat depending on selected factors. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2013, vol. 113, no. 1, pp. 199-208. doi: 10.1007/s10973-013-3087-2
4. Tomaszewska-Gras J. Rapid quantitative determination of butter adulteration with palm oil using the DSC technique. *Food Control.*, 2016, vol. 60, no. 2, pp. 629-635. doi: 10.1016/j.foodcont.2015.09.001
5. Poonia A., Jha A., Sharma R., Bahadur H., Ashwini S., Rai K., Sharma N. Detection of adulteration in milk: A review. *International journal of dairy technology*, 2017, vol. 70, no. 1, pp. 23-42. doi: 10.1111/1471-0307.12274
6. Szabóová Z., Blaško J., Galbavá P., Nižnanský L., Górová R., Filipiak W., Musil K., Čabala R., Gabrišová L., Peciar M., Kubinec R. Analysis of triglycerides in butter, plant oils, and adulterated butter with LPGC-MS. *Monatshefte für Chemie*, 2018, vol. 149, no. 9, pp. 1573-1578. doi: 10.1007/s00706-018-2228-5.
7. Castro-Gómez P. Montero O., Fontecha J. In-Depth Lipidomic Analysis of Molecular Species of Triacylglycerides, Diacylglycerides, Glycerophospholipids, and Sphingolipids of Buttermilk by GC-MS/FID, HPLC-ELSD, and UPLC-QToF-MS. *International journal of molecular sciences*, 2017, vol. 18, no. 3, A. 605. doi:10.3390/ijms18030605
8. Rudakov O.B., Ponomarev A.N., Polyanskiy K.K., Lyubar A.V. *Zhiry. Khimicheskiy sostav i ekspertiza kachestva* [Fat. Chemical composition and quality expertise]. Moscow: DeLi print. 2005. 312 p. (in Russian).



9. Dejneka V.I., Dejneka L.A., Anisimovich I.P., Peristyj V.A., Turtygin A.V. [The use of reversed-phase HPLC in the identification of fats and oils]. *Zavodskaja laboratorija. Diagnostika materialov [Industrial Laboratory. Materials Diagnostics]*, 2008, vol. 74, no. 3, pp. 15-19 (in Russian).
10. Rudakov O.B., Saranov I.A., Polyanskij K.K. [Differential scanning calorimetry in the quality control of oil and fat products]. *Pererabotka moloka [Milk processing]*, 2018, no. 11, pp. 46-48 (in Russian).
11. Rudakov O.B., Saranov I.A., Polyanskij K.K. [Thermal analysis in the quality control of butter]. *Molochnaia promyshlennost' [Dairy industry]*, 2018, no. 11, pp. 38-40. (in Russian).
12. Rudakov O.B., Polyanskij K.K., Griбанov A.Yu., Dejneka V.I. [Is it possible to detect minor additives of milk fat replacers in butter with DTA?]. *Syrodelie i maslodolie [Cheese making and butter making]*, 2015, no. 4, pp. 116-119 (in Russian).
13. Shen Z., Birkett A., Augustin M.A., Dungey S., Versteeg C. Melting Behavior of Blends of Milk Fat with Hydrogenated Coconut and Cottonseed Oils. *JAOCS*, 2001, vol. 78, no. 4, pp. 387–394. doi: 10.1007/s11746-001-0273-4.
14. Vereshchagin A.L., Reznichenko I.Yu., Bychin N.V., Budanina L.N. [Identification of the authenticity of oil-in-water emulsion dairy products by thermal analysis methods]. *Innovatsii v pishchevoi biotekhnologii [Innovations in food biotechnology]*. Sb. tr. mezhdunar. simp. Kemerovo: Kemerovskii gosudarstvennyi universitet. 2018, pp. 394-404. (in Russian).
15. Vereshchagin A.L., Reznichenko I.Yu., Bychin N.V., Budanina L.N. [Identification of the authenticity of water-in-oil emulsion dairy products by thermal analysis methods]. *Innovatsii v pishchevoi biotekhnologii [Innovations in food biotechnology]*. Sb. tr. mezhdunar. simp. Kemerovo: Kemerovskii gosudarstvennyi universitet. 2018, pp. 409-419 (in Russian).
16. Majorov A. A., Usatyuk D. A. [Thermal analysis of fats using the installation "ThermoScan"]. *Tekhnika i tekhnologija pishchevykh proizvodstv [Equipment and technology of food production]*, 2017, vol. 46, no. 3, pp. 55–60 (in Russian).