

**МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ
ДЛЯ ЭКСПРЕСС-ТЕСТА НА ПАЛЬМОВОЕ МАСЛО
В МОЛОЧНЫХ ПРОДУКТАХ**



Введение

Актуальность темы

Несмотря на усиление контроля качества пищевых продуктов со стороны государственных органов, оснащение контрольных лабораторий современными высокоэффективными приборами, обеспечивающими такой контроль, фальсифицированные и некачественные продукты продолжают поступать в торговлю.

Одной из многих причин этой проблемы является отсутствие обязательного, оперативного контроля качества каждой партии товара, поступающей в торговые организации. Электронные системы маркировки, учёта и отслеживания продукции от зарегистрированного в системе «Честный ЗНАК» завода-изготовителя до торговой организации, введённые с целью очистить рынок от фальсифицированной «молочки» и увеличить собираемость налогов, не дают 100% гарантии высокого качества молочной продукции, покупаемой населением.

Возможностей же для фальсификации масложировой продукции имеется в избытке. Так, например, фирмы, поставляющие различного рода добавки к молочным продуктам, априори утверждают, что: «Современный процесс производства молокосодержащих продуктов предполагает: использование заменителей молочного жира, использование различных пищевых наполнителей (СОМ, казеинат натрия, пектин, соевый белок и др;), что существенно ухудшает органолептические свойства продуктов и тем самым снижает уровень продаж у производителей». Эти фирмы утверждают, что производимые ими добавки помогают улучшить органолептические свойства продуктов, «позволяют восполнить недостающие оттенки вкуса и аромата, получить вкусоароматический профиль, соответствующий продуктам, полученным по традиционным рецептурам и технологиям». Они заявляют, что многие смеси добавок уже хорошо зарекомендовали себя на рынке под брендами «Топленое молоко», «Сливочное масло», «Сливки», «Сливки молочные» и др., рекомендуя их для масложировой промышленности.

В качестве таких добавок в ароматических смесях могут использоваться, например, следующие соединения:

- синтетические лактоны - внутренние циклические сложные эфиры гидроксикислот, придающие «сливочный вкус» продукту;
- синтетические альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты, придающие «масляный» вкус и аромат;
- синтетические сернистые соединения, выделяющиеся при тепловой обработке молока и придающие характерный запах и вкус «кипяченого» молока.

То есть, недобросовестный производитель может с лёгкостью осуществлять «качественный» обман потребителя, например, предлагая маргарин органолептически идентичный высококачественному сливочному маслу. Если на упаковке этого продукта будет написано, что это именно маргарин со вкусом, цветом и запахом сливочного масла, и в составе продукта будут указаны вводимые добавки, то это не

будет являться обманом. Но всегда найдутся мошенники, которые попытаются в корыстных целях воспользоваться этими возможностями для продажи фальсификата ничего не подозревающим и не имеющим возможности экспресс-анализа покупателям. Покупатели не могут достоверно выявлять такой фальсификат органолептически: по цвету, запаху, вкусу, либо путём различных лайфхаков от домашних хозяек.

Итак, зачем необходимо самостоятельно контролировать качество молочных продуктов:

1. Бренд может быть подделан мошенниками, которых с завидной периодичностью вылавливают наши правоохранительные органы. Информация о выявлении подпольных производств фальсифицированной молочной продукции регулярно освещается правоохранительными органами в СМИ.

2. При сертификации продукции производитель передаёт в лабораторию качественные образцы продукции. Получая после сертификации право писать на упаковке данные по составу продукта, свидетельствующие о его высоком качестве, производитель может с течением времени начать использовать замену части молочного жира растительным маслом, реализуя спред.

3. В магазинах, супермаркетах отсутствует система входного контроля продуктов, получаемых для реализации, осуществляется только сканирование штрих-кодов и QAR-кодов для подтверждения происхождения продуктов.

4. QAR-код "честный знак" говорит только о том, что производитель зарегистрирован в этой базе данных, что лишь опосредованно свидетельствует о качестве продукта.

5. Если у покупателя возникли сомнения по качеству продукта, то он может передать его в лабораторию Роспотребнадзора для проведения анализа, но это сложная и долгая процедура, в результате которой Вы получите результаты анализа, с которыми, конечно, можно обращаться в правоохранительные органы, но, зачастую, из-за одной пачки масла Вы это не делаете. На этом и зиждется бизнес фальсификаторов.

Экспресс-тестирование молочных продуктов.

Оптимальным выходом из сложившейся ситуации является самостоятельное использование давно и хорошо себя зарекомендовавшего метода люминесцентной спектроскопии, который обладает высокой чувствительностью и эффективностью. Обычно для проведения экспресс-анализа качества молочной продукции в лаборатории используется визуальный контроль цвета свечения (люминесценции) исследуемого образца в ультрафиолетовых лучах в смотровой камере стационарных люминоскопов.

Этот метод основан на том, что под воздействием невидимых для человеческого глаза ультрафиолетовых лучей с длиной волны не более 365 нм, некоторые вещества, продукты светятся, флюоресцируют характерным для них цветом. Так, например, молоко, сливки, сливочное масло светятся желто-зелёным цветом. Растительные масла, а также продукты, изготовленные из них, например, маргарин, спреды светятся голубым и синим цветом.



Рис.1. Цвет люминесценции сливочного масла (А) и пальмового масла (Б) в ультрафиолетовых лучах с длиной волны 365 нм.

При визуальном контроле молочных продуктов в люминоскопе пользуются цветовой шкалой с такой характеристикой, как «холодные» и «тёплые» оттенки свечения. Чем более «холодный» цвет свечения, тем выше вероятность того, что продукт содержит заменители молочного жира.

Если в молочном продукте, например, в сливочном масле произвести замену молочного жира на пальмовое масло, то чем больше будет добавлено пальмового масла, тем более «холодным» будет цвет его свечения - от желто-зелёного к голубому.

В лабораторной практике при анализе контроля качества пищевых продуктов используется визуальный люминесцентный экспресс-метод, который требует высокой квалификации и опыта, что не позволяет его применять неподготовленному человеку в бытовых условиях и потому не исключает субъективность оценки цвета свечения. Человеческий глаз легко компенсирует цветовую температуру (ЦТ) различных источников света и поэтому не позволяет точно определить цвет излучения.

Люминоскопы же для проведения такого экспресс-анализа довольно дороги, громоздки, требуют сетевого питания и потому не мобильны. На самом деле,

методология органолептического анализа строго регламентирована (ГОСТ ISO 6658-2016), требует соблюдения значительного количества процедур и соблюдения определённых условий, что снижает экспрессность анализа.

Экспресс-тест на пальмовое масло в молочных продуктах (далее экспресс-тест) фактически является малогабаритным оптическим устройством, оптической приставкой для смартфона, позволяющей в условиях дневного освещения производить облучение исследуемого продукта ультрафиолетовым излучением и фиксировать цвет его люминесценции. Такой метод измерения зависимости характеристик цифрового изображения от содержания веществ в анализируемых образцах в научно-исследовательской практике получил название **цифровая цветометрия**. В мире ежегодно публикуются тысячи статей в научных изданиях, посвященных этому методу цветометрии и различным конструкциям оптических приставок для проведения исследований такого рода. Этому способствовал тот факт, что смартфоны представляют собой готовую систему детектирования, снабженную простейшим трехканальным анализатором спектра.

Главное **отличие цифровой** цветометрии, используемой для качественного анализа, **от визуальной** оценки цвета – это **отсутствие субъективности** при оценке цвета оператором и возможность получить **более точные данные**.

Цифровая цветометрия, как метод аналитической химии, в настоящий момент находится в стадии активного развития. Легкость сборки измерительных устройств для решения конкретных задач обуславливает широкое использование этого современного метода химического анализа в самых разных областях: в пищевой и фармацевтической промышленности, медицине, косметологии, экологическом мониторинге объектов окружающей среды. Конструкция экспресс-теста используемой в качестве люминоскопа достаточно проста, её описание приводится в паспорте прибора. Наглядность, техническая простота и доступность цифровой цветометрии делают целесообразным активное внедрение этого метода в образовательных учреждениях.

Пример использования экспресс-теста в качестве люминоскопа.

Для установления соответствия данных, получаемых люминесцентным методом с использованием экспресс-теста, составу молочного продукта были приготовлены гомогенизированные стандартные смеси из навесок пальмового и топленого масел. Пробы стандартных образцов помещались в ёмкость для измерений, ёмкость устанавливалась в углубление в нижней части экспресс-теста, совмещались и соединялись обе части экспресс-теста, и производился замер цветовой температуры (ЦТ) флуоресценции образца с помощью смартфона Samsung galaxy J1 mini в бесплатном приложении «White Balance Color Temp Meter» для Андроид. Это приложение Вы можете скачать на нашем сайте по QR коду:



Другое часто используемое приложение – «Color Temperature Kelvin Meter» имеет более короткий диапазон измерения - до 14000 град. Кельвина, что, впрочем, не мешает проведению качественного измерения ЦТ образцов, т.к. при ЦТ более 14000 градусов Кельвина можно со 100% вероятностью делать заключение, что молочный продукт скорее имеет в своём составе растительное масло, нежели чем молочный жир. Для фиксации результатов измерений рекомендуем установить приложение для Андроид «Screen Capture».



Рис.2. Экспресс-тест с установленной в её нижней части



Рис.3. Цвет флуоресценции сливочного масла в экспресс-тесте.

ёмкостью с образцом сливочного масла.

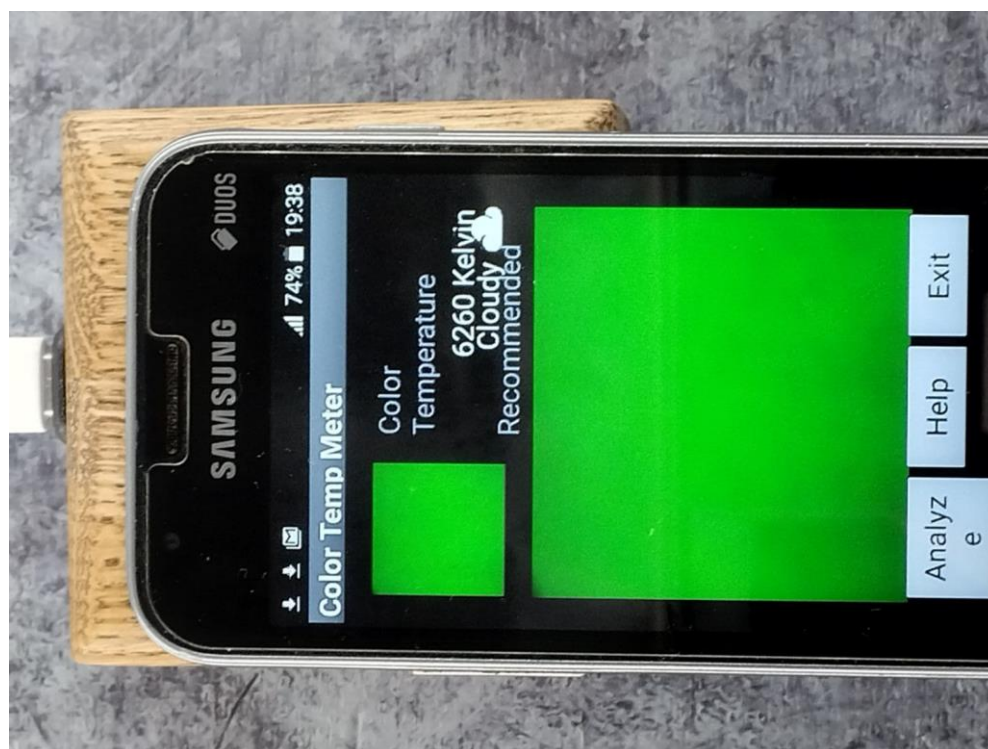


Рис.4. Экспресс-тест с смартфоном в режиме измерения ЦТ.

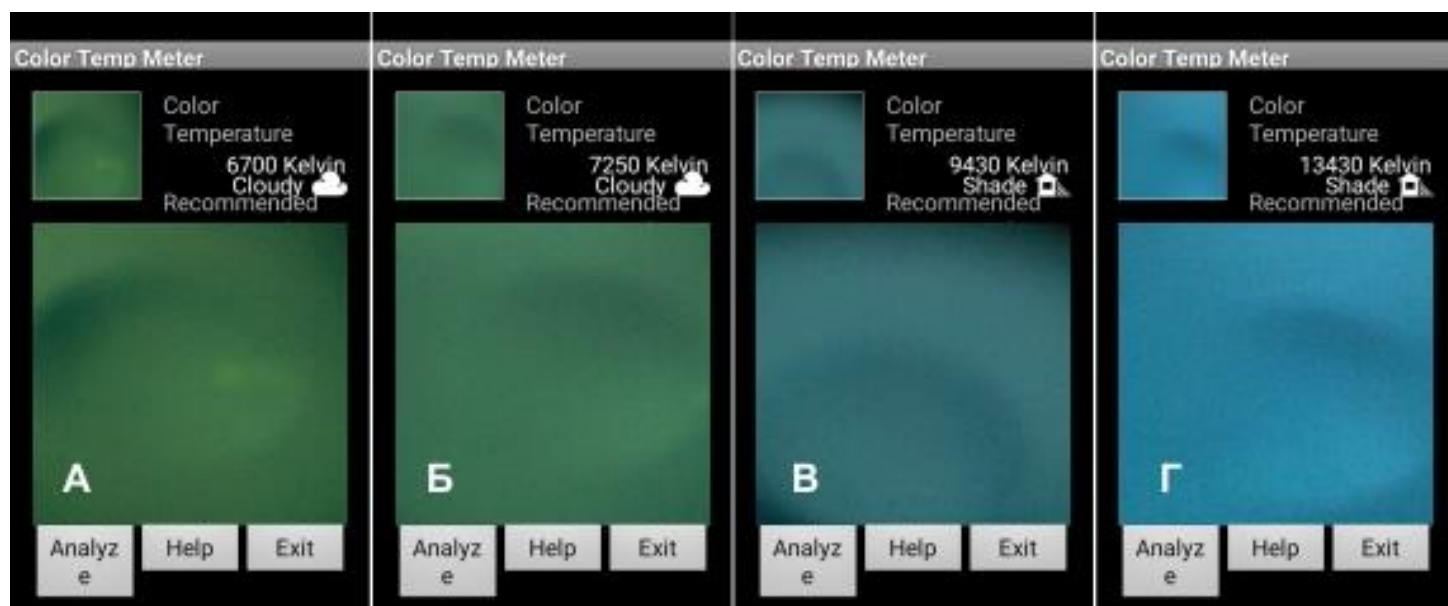


Рис.5. Примеры измерений ЦТ. Сливочное масло проверенного производителя 82,5% (А), Сливочное масло известного бренда 82,5% (Б), «Сливочное масло» - фальсификат (В), маргарин 60% (Г).

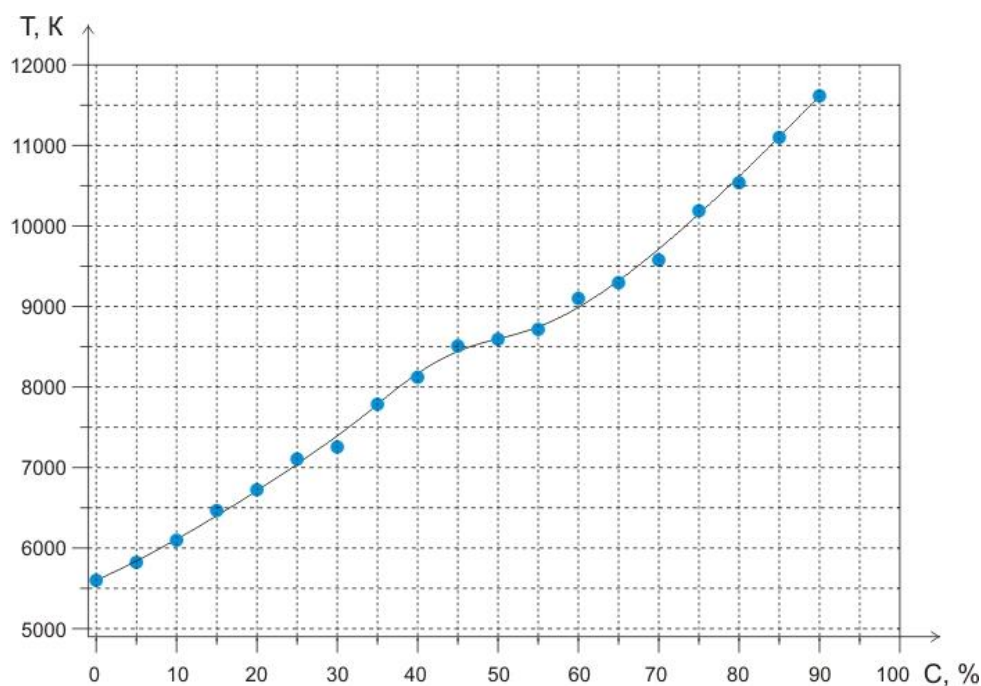


Рис.6. График зависимости цветовой температуры (ЦТ) от концентрации пальмового масла в смеси с фермерским топленым сливочным маслом.

Из графика видно наличие чёткой, прямолинейной корреляции между концентрацией содержания пальмового масла и величиной ЦТ люминесценции, т.е. наблюдается возрастание ЦТ люминесценции при увеличении содержания пальмового масла в смеси. Изменение параметра имеет закономерный характер в зависимости от концентрации стандартных образцов. Причем важно, что значения этого параметра не меняются при уменьшении интенсивности активирующего УФ-излучения при снижении питающего напряжения, при разряде батареи, при разной форме и размере исследуемого образца. Очевидна линейная зависимость ЦТ от процентного содержания пальмового масла в анализируемой смеси.

В тоже время возможны незначительные вариации значений ЦТ одного и того же продукта от одной и той же фирмы, но разных партий продукта. Это зависит как от разброса параметров при его изготовлении, так и от изменения питания молочных коров в зависимости от сезона, но эти изменения не могут превышать для молока 7000 Кельвина.

Следует так же упомянуть, что введение в состав молочной продукции различных технологических химических добавок, улучшающих её органолептические свойства и продляющих срок годности, может приводить к изменению значения величины ЦТ в большую сторону. Особенно это касается мороженого, т.к. при его изготовлении может использоваться множество добавок, стабилизирующих и улучшающих вкус, запах и внешний вид, что может даже полностью погасить люминесценцию натурального молока, хотя оно и будет присутствовать в этом продукте. В любом случае, стоит есть натуральный продукт, имеющий низкое значение ЦТ люминесценции. Выбирая для повседневного потребления молочные продукты с наиболее близким к 5500 - 6000 градусам Кельвина значением ЦТ люминесценции, Вы гарантированно покупаете качественный продукт по параметру

отсутствия в его составе пальмового или других растительных масел.

Особенности использования экспресс-теста.

Чтобы реализовать главное преимущество люминесцентного метода (возможность оперативного проведения анализа), мы поставляем с экспресс-тестом контрольный образец с известной температурой люминесценции, соответствующей качественному молочному продукту.

Для осуществления калибровки относительных значений ЦТ на Вашем смартфоне необходимо положить в ёмкость для образцов прилагаемый эталон люминесценции и произвести замер ЦТ люминесценции эталона. Значение должно составлять приблизительно 6000 град. Кельвина.

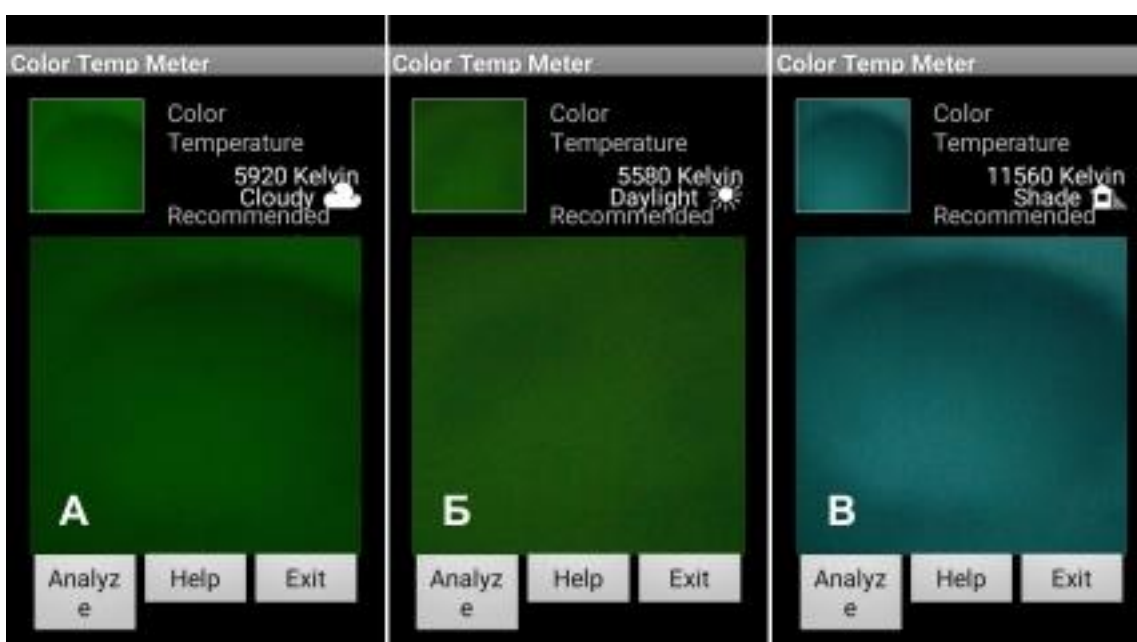


Рис.7. Примеры измерений ЦТ. Эталонный образец (А), молоко фермерское (Б), «не молоко» овсяное классическое (В).

Естественно, что для разных моделей смартфонов, которые имеют разные по характеристикам фотоматрицы камеры, будут разные значения эталонных значений ЦТ люминесценции, но это неважно для тех целей, которые мы преследуем, т.к. постоянная погрешность измерений не является мешающим фактором при выявлении фальсификата. Молочные продукты - молоко, сливки, сливочное масло, топленое масло, топленое молоко, сливочное мороженое изготовленные по стандартной, общепринятой технологии, будут иметь ЦТ люминесценции меньше, либо ненамного больше температуры свечения эталона. Чем меньше эта величина, тем выше вероятность того, что продукт качественный. Вводимые в состав молочных продуктов добавки содержащие красители – шоколад, ягодные соки, любые красители не позволяют проводить экспресс тестирование т.к. могут эффективно маскировать цвет свечения растительных жиров. Для сухого молока подобные измерения необходимо производить только после его растворения в кипячёной воде по рекомендациям,

указанным на упаковке продукта. Сгущённое молоко требуется растворить в кипячёной воде: 3 столовые ложки (15х3=50 мл) на 200 мл стакан. При производстве сухого и сгущённого молока применяются процессы длительного кипячения и выпаривания в вакууме, что существенно изменяет состав продукта и приводит к более высоким значениям ЦТ свечения, чем у натурального молока, не подвергавшегося такой обработке, но это значение не должно превышать 9000 град К.

Повторим ещё раз - **сравнивать** между собой необходимо исключительно продукты из **одной** товарной ниши, а сравнивать, например, раствор сухого молока и цельное молоко **НЕЛЬЗЯ**. Это разные продукты.

Кисломолочные продукты

Что касается кефира, сметаны, йогурта, творога, и особенно сыров, то определение их качества люминесцентным методом требует дальнейшего изучения в плане выявления постоянной погрешности, которую необходимо вводить для определения значений ЦТ, соответствующих качественному продукту, т.к. есть много факторов, влияющих на увеличение ЦТ люминесценции, и эти факторы **необязательно** напрямую связаны именно с добавкой в их состав пальмового или иного растительного масла, либо стабилизирующих добавок.

Однако, например, если произвести сбраживание качественного молока с ЦТ 5440 К, то получившаяся кислушка имеет уже ЦТ 6020 КЖ; а если использовать в качестве закваски для сбраживания молока кефир, то ЦТ увеличивается уже до 6160 К.

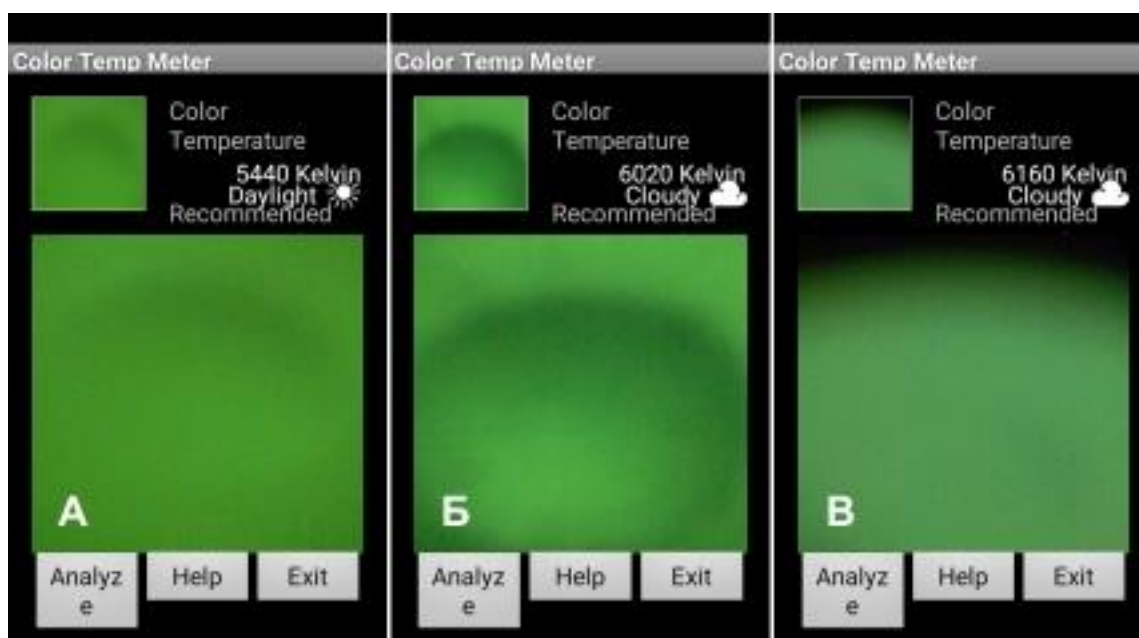


Рис.8. Примеры измерений ЦТ. Фермерское молоко (А), кислушка из этого молока (Б), кефир из этого молока с закваской (В).

Если сравнить между собой молоко 3,2 % жирности и кефир 3,2% жирности одного и того же проверенного производителя, выпускающего качественную молочную продукцию, то показатели также будут соответственно ЦТ 5360 К и 6220 К.

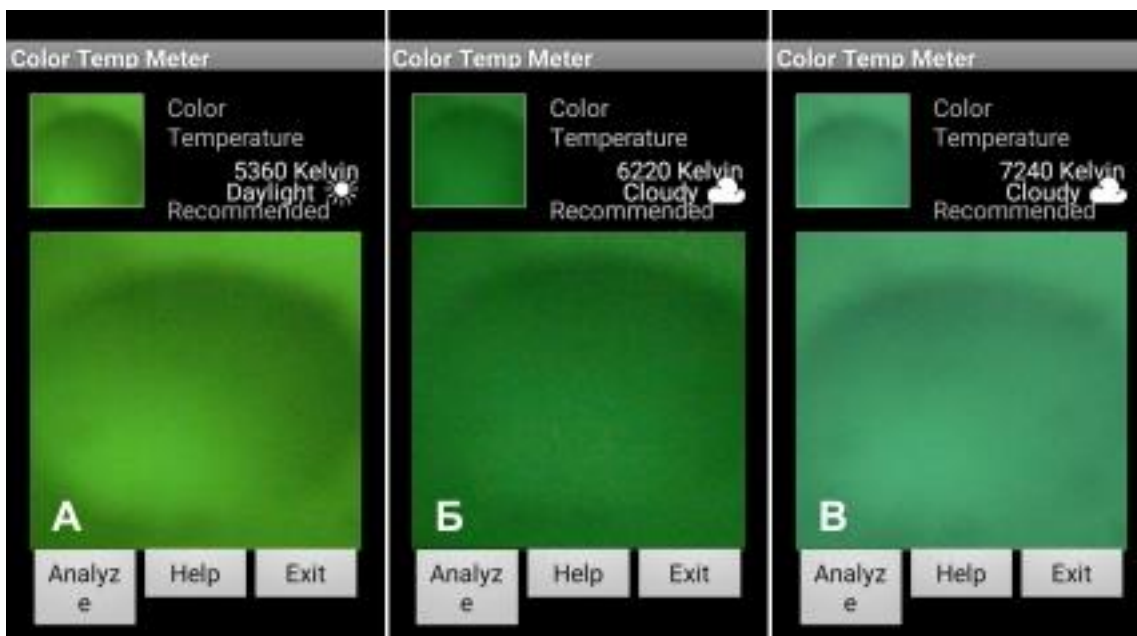


Рис.9. Примеры измерений ЦТ. Молоко 3,2% проверенного производителя (А), кефир 3,2% того же проверенного производителя (Б), кефир 3,2% известного бренда (В).

Т.е. с определённым приближением, усреднённым показателем для кисломолочной продукции можно считать ЦТ 6500 К.



Рис.10. Примеры измерений ЦТ сметаны 20% жирности. А,Б,В,Г - проверенного производителя, Д - известного бренда.

Для творога эти показатели будут ещё более переменными, т.к. свой вклад в непрозрачность продукта для УФ-лучей и в воздействие на сам процесс

люминесценции начинают вносить следующие факторы: свернувшийся белок – казеин, изменение состава и рН продукта.

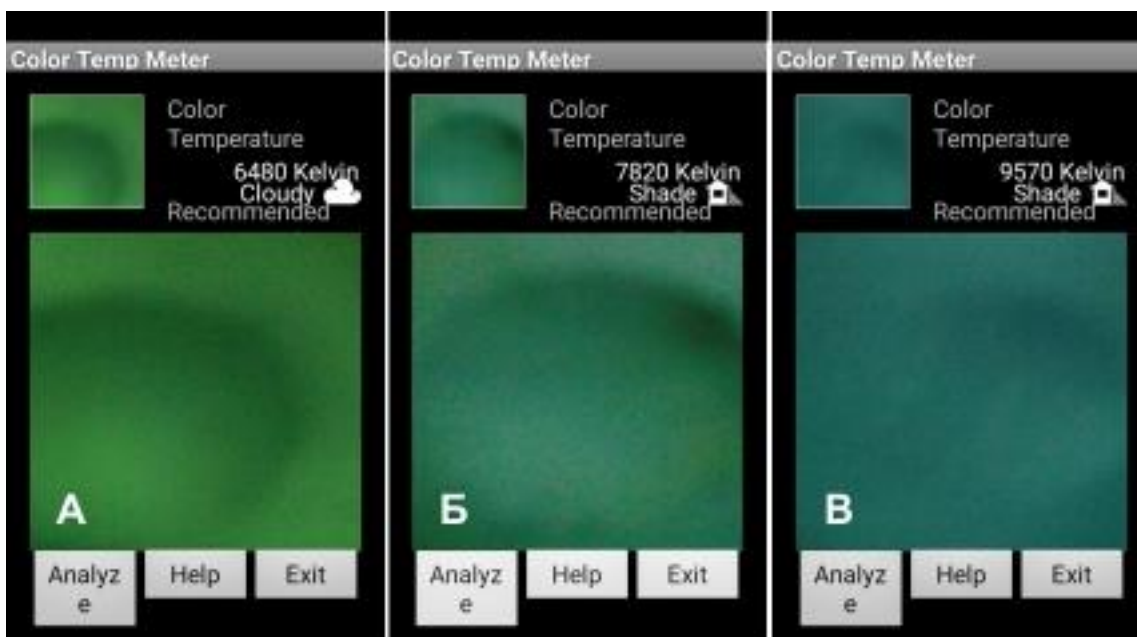


Рис.11. Примеры измерений ЦТ творога 9% жирности проверенного производителя (А), жирного-фермерского (Б), творога 9% жирности другого производителя (В).

Инструментальные методы исследования качества, состава сыров являются сложными, даже на производстве в основном используются органолептические методы контроля их качества.

Выдержанный многие месяцы по традиционной технологии сыр может иметь существенно более высокие показатели ЦТ, так как в процессе созревания сыры меняют свой состав, содержание воды, рН, что оказывает очень существенное влияние на ЦТ. Микроорганизмы, используемые при производстве сыров, сами имеют свойство люминесцировать, и поэтому появление в процессе созревания сыра тысяч новых веществ, некоторые из которых способны люминесцировать, вносит существенную погрешность в измерения методом люминесценции.

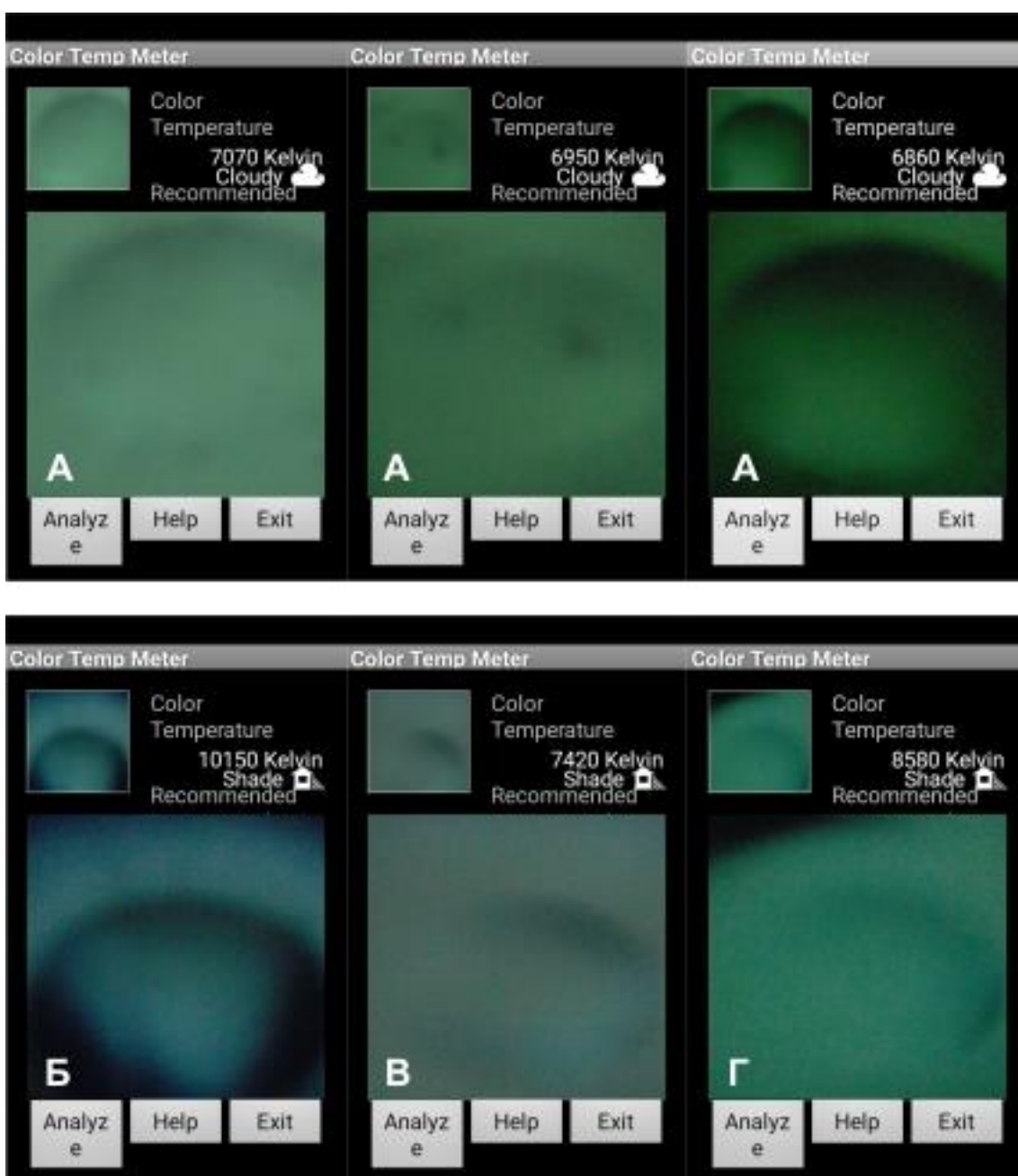


Рис.12. Примеры измерений ЦТ сыров.

Сыр «Российский» АО «Завод сыродельный Ливенский» Орловская область, купленный в разные месяцы (А); другие производители (Б), (В), (Г).

Однако можно констатировать, что именно СВЕЖЕИЗГОТОВЛЕННЫЕ жирные творог и сыры, по нашим измерениям, имеют температуру обычно менее 9000 градусов; чем эта величина ниже, тем выше вероятность того, что это качественный продукт. Если же была предпринята попытка внесения заменителей молочного жира (например, пальмового масла) в состав сыра или творога, изготовленных из сырья, из которого по максимуму сепарирован молочный жир для производства сливочного масла, то мы сразу это увидим по аномально высокой ЦТ для такого вида продукта. Особенно хорошо такой фальсификат выявляется в том

случае, если Вы покупаете и всегда контролируете сыр от одного производителя и знаете его типичную ЦТ, а при новой покупке обнаруживаете резкий, выбивающийся из типичного значения скачок показаний ЦТ. Это будет свидетельствовать с высокой вероятностью, что Вы либо купили фальсификат, либо на самом производстве решили снизить себестоимость продукта.

Для решения нашей практической задачи необходимо строго соблюдать следующий принцип: сравнение измеренных значений необходимо производить только внутри одной группы молочных продуктов с одинаковыми заявленными значениями содержания веществ в составе. Сливочное масло с жирностью 82,5% надо сравнивать с имеющим такое же содержание жира маслом при отсутствии в нем иных добавок. Молоко с жирностью 3,5% - с молоком с такой же жирности. В противном случае, можно выявить только очень грубый фальсификат с более чем 50% заменой молочного жира растительным. Так, например, сливочное мороженое из молока, сливок и подобных им молочных качественных продуктов, изготовленное без использования добавок, увеличивающих белизну, повышающих качество внешнего вида, сроки хранения, не может иметь ЦТ люминесценции 10 000 градусов Кельвина и более. Включая широко рекламируемых, в том числе на федеральных каналах, производителей мороженого, тяжело найти действительно качественный продукт, хотя на его упаковке указано, что он изготовлен только из «молока коровьего, молока сгущённого, сливок натуральных, масла сливочного...». Таким образом, наша цель – используя такой инструмент экспресс-анализа, как удобный и доступный экспресс-тест используемый в качестве люминоскопа, снизить вероятность потребления некачественных молочных продуктов, выбрать продукты, не содержащие растительных масел, изготовленные практически проверенными Вами производителями по стандартной технологии из цельного молока.

При желании этим методом могут воспользоваться и торгующие организации для контроля каждой партии молочной продукции, поступающей на реализацию, для предотвращения попадания на их полки явного фальсификата и инициации проверки продукта в сертифицированной лаборатории. Столовые общеобразовательных учреждений, детских садов, ВУЗов, предприятия общественного питания, пекарни, кафе также вполне могли бы использовать этот экспресс-тест для снижения вероятности использования ими явного фальсификата поступающей к ним молочной продукции.

Механизм изменения цвета флюоресценции молочных продуктов в зависимости от содержания в них различных веществ рассмотрен в нашей статье: Сибилев Я.Д. СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФАЛЬСИФИКАЦИИ МОЛОЧНЫХ ПРОДУКТОВ МЕТОДОМ ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО ЦВЕТОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СМАРТФОНА / Я.Д. Сибилев // Молодой исследователь: вызовы и перспективы: сб. ст. по материалам ССХС VII Международной научно-практической конференции «Молодой исследователь: вызовы и перспективы». – № 8(297). – М., Изд. «Интернаука», 2023.