

УДК 343.9

Юрченко Є. М., експерт, Київська незалежна судово-експертна установа

Канюка О. Ю., завідувач сектору біологічних досліджень Полтавського науково-дослідного експертного криміналістичного центру МВС України

ДО ПИТАННЯ ВСТАНОВЛЕННЯ СПРАВЖНОСТІ ОЛИВКОВОЇ ОЛІЇ**ON THE AUTHENTICITY DETERMINATION OF THE OLIVE OIL**

Анотація. У даній статті порушується проблема формулювання питань експертизи за експертною спеціальністю 8.12 «Дослідження харчових продуктів», розробки методики дослідження, виявлення ознак та їх оцінки при проведенні експертиз фальсифікованої олієжирової продукції, а саме оливкової олії. Наведено аналіз діючої нормативної бази стосовно оливкової олії. Запропоновано підхід виявлення фальсифікації оливкового масла додаванням дешевих видів олій, який може бути застосований і для дослідження інших цінних видів олій, за умови, що олії мають достатню сукупність ознак відмінності жирнокислотного складу.

Ключові слова: оливкова олія, фальсифікація, експертиза, жирнокислотний склад.

Аннотация. В данной статье затрагивается проблема формулировки вопросов экспертизы по экспертной специальности 8.12 «Исследование пищевых продуктов», методики исследования, выявления признаков и их оценки при проведении экспертиз фальсифицированной масложировой продукции, а именно оливкового масла. Делается анализ действующей нормативной базы относительно оливкового масла. Предложенный подход определения фальсификации оливкового масла, с добавлением дешевых видов масел может быть применен и для исследования других ценных видов масел, при условии, что масла имеют достаточную совокупность признаков отличия по жирнокислотному составу.

Ключевые слова: оливковое масло, фальсификация, экспертиза, жирнокислотный состав.

Abstract. This article raises the problem of the formulation of expert examination questions under the specialty 8.12 "Food products research", corresponding research methods, detection and assessment of adulteration signs during expert assessments of edible oils and fats, namely, olive oil. The analysis of the current regulatory framework for olive oil is being carried out. It was found that the authenticity determination of olive oil based alone on the requirements of the current regulatory standards is in practise impossible. The article suggests the approach of determining the olive oil falsification by its dilution with cheaper types of vegetable oils. It is based on the measurement of the fatty acid composition of the test sample by means of a gas chromatograph, followed by its analysis. It has been found that it is advisable to use the following set of characteristics of olive oil: the presence of myristic acid more than 0.02% by weight, the presence of behenic acid more than 0.02% by weight, the content of palmitoleic acid C16: 1 less than 0.03% by weight, the content of linoleic acid C18: 2 more than 20% by weight, the ratio of unsaturated acids C18: 1 / C18: 2 / C18: 3 is improper for olive oil. The presence of the mentioned characteristics in the examined samples is a reliable criterion that can detect the fact of olive oil fraud. According to the results of the study of the fatty acid composition, in general, it is possible to formulate the following of the sample submitted for examination is (or is not) inherent to olive oil. The given scheme can be applied also for research of other valuable types of oils, providing that there are sufficient signs of difference in fatty acid composition by those and additives.

Key words: olive oil, falsification, expertise, fatty acid composition.

В Україні на сьогодні існує актуальна проблема встановлення якості та справжності олієжирової продукції, і в першу чергу оливкової олії, як одного з

найбільш вживаного цінного виду олій [1, 2]. Найпоширенішим способом фальсифікації цінних видів олій, є додавання до них більш дешевих видів (соняшникової, кукурудзяної, соєвої, рапсової та інших) [3].

Дослідження показників харчових продуктів, є одним із завдань судової експертизи матеріалів речовин та виробів, яке вирішується в межах експертної спеціальності 8.12. «Дослідження харчових продуктів». Однак на сьогодні перелік питань даного виду експертизи досі чітко не сформульовані [4]. Тим не менш, вирішення питань про фальсифікацію харчових продуктів, доцільно проводити саме за експертною спеціальністю 8.12.

Метою даної роботи є формулювання питань експертизи за експертною спеціальністю 8.12 «Дослідження харчових продуктів», зокрема у аспекті виявлення фальсифікованої олієжирової продукції, а саме оливкової олії, розробка методики даного дослідження, виявлення ознак та їх оцінки при проведенні.

Для проведення дослідження надаються зразки продукції, які за наявним маркуванням (етикетками), або за товаро-супровідними документами, іменуються оливковою олією. У разі виникнення сумнівів, щодо справжності вказаної продукції, на вирішення експертизи (експертного дослідження) можуть бути поставлені наступні питання:

Чи є наданий зразок продукції оливковою олією?

Чи наявні в наданому зразку оливкової олії добавки інших олій (соняшникової, кукурудзяної)?

Чи є хімічний склад наданого зразку, властивим для оливкової олії?

Надійним способом визначення виду олії є встановлення її хімічного складу. Інформативними компонентами, за якими можливо найбільш достовірно визначити вид олії, є жирні кислоти, тобто – жирнокислотний склад (ЖКС). Жирнокислотний склад олій є в певній мірі варіативним, однак, містить стабільні показники за якими можливо ідентифікувати вид олії [1].

Під час проведення фізико-хімічного аналізу оливкової олії у відповідності з міжнародним стандартом Standard for olive oils and olive pomace oils codex stan 33-1981 оцінюють такі показники, як жирнокислотний склад, вміст транс-жирних кислот, вміст воску, вміст тригліцеридів, вміст і склад стеринів, вміст еритродіолу, пероксидне число; поглинання в ультрафіолеті, вміст альфа-токоферолу, вміст залишків галогенованих розчинників [1].

В оливковій олії згідно з національним стандартом обов'язково нормованими є такі показники, як колірне число, масова частка вологи та летких речовин, масова частка нежирових домішок, і не регламентуються показники зазначені в міжнародному стандарті [5].

За вказаних обставин, встановити справжність оливкової олії практично неможливо, враховуючи виключно регламентовані вимоги відповідно до

стандартів [1, 5].

Відповідно до ГОСТ [6], можливо встановити справжність відомої (маркованої продукції), шляхом порівняння жирнокислотного складу досліджуваної продукції зі встановленими нормами.

У ГОСТ [6] наведено діапазони вмісту жирних кислот в різних видах олій, зокрема в соняшниковій, кукурудзяній та оливковій (таблиця 1).

Таблиця 1.

Жирнокислотний склад соняшnikової, кукурудзяної та оливкової олій.

Компонент	Соняшnikова (високоолеїнова)	Соняшnikова (низькоолеїнова)	Кукурудзян а	Оливкова
C14:0	–	≤ 0,2	≤ 0,3	–
C16:0	4,2 – 4,6	5,6 – 7,6	9,0 – 14,0	7,0 – 20,0
C18:0	4,1 – 4,8	2,7 – 6,5	0,5 – 4,0	1,5 – 4,3
C20:0	≤ 0,7	≤ 1,0	≤ 1,0	0,2 – 1,6
C22:0	0,7 – 1,2	–	≤ 0,5	–
C24:0	–	0,2 – 0,3	≤ 0,5	–
C16:1	–	≤ 0,3	≤ 0,5	0,3 – 3,5
C18:1	61,0 – 69,8	14,0 – 39,4	24,0 – 42,0	56,0 – 83,0
C18:2	21,9 – 28,4	18,3 – 74,0	34,0 – 62,0	3,3 – 20,0
C18:3	–	0,2 – 3,8	≤ 2,0	0,4 – 1,5
C20:1	0,5	≤ 0,2	≤ 0,5	0,2 – 0,5
C22:1	–	≤ 0,2	–	–
C22:2	–	< 0,3	–	–

У довідковій літературі рекомендують виявляти асортиментну фальсифікацію органолептичним методом за запахом та смаком, а оливкову олію додатково за кольором та температурою застигання. Однак на практиці цих випробувань, не завжди, достатньо для надання категоричних висновків [7].

Також пропонується визначати фальсифікат оливкової олії за допомогою мас-спектрометрії парової фази (аналіз летких сполук) або тандемної мас-спектрометрії для ідентифікації фенольних сполук [8]. Однак такі методи в експертних установах України не є поширеними, що зумовлено відсутністю відповідного обладнання.

У випадках малої інформативності жирнокислотного складу досліджуваних зразків можливо провести ідентифікацію продукції шляхом дослідження тригліцеридів [6]. У тому випадку, коли відсутня можливість визначення тригліцеридів в олії, існує можливість її ідентифікувати за співвідношенням певних жирних кислот: лінолева / ліноленова, олеїнова / лінолева, мононенасичені жирні кислоти / поліненасичені жирні кислоти [9].

Наприклад, для встановлення натуральності молочних жирів визначають не тільки кількісний склад жирних кислот, але і враховують їх співвідношення [10]. Цей підхід, як найбільш комплексний, був нами взятий за основу для вирішення поставленого завдання.

Дослідження жирнокислотного складу проводили на газовому хроматографі «Кристал 5000.1» з полум'яно-іонізаційним детектором (ПІД), на капілярній колонці ZB FFAP 50 м x 0.32 мм x 0.50 мкм, газ носій – азот. Температура детектора – 260°C, інжектора – 250°C, колонки програмована – початкова 180°C, утримується 2 хв., потім нагрів зі швидкістю 10°хв. до 220°C. Об'єм газохроматографічної проби 3 мкл.

Пробопідготовка: зразки олій близько 0,3 мл розчиняли в 3,0 мл гексану, добре струшували, потім добавляли 0,5 мл 10% розчину метилату натрію в метанолі, знову добре струшували, після розподілу фаз відбирали верхній прозорий шар, який досліджували [11, 12]. Отримані нами хроматограми досліджених зразків кукурудзяної та соняшnikової олій практично не відрізняються між собою, тому подана хроматограма для соняшnikової олії. Результати досліджень представлені на рисунках 1, 2 та в таблиці 2.

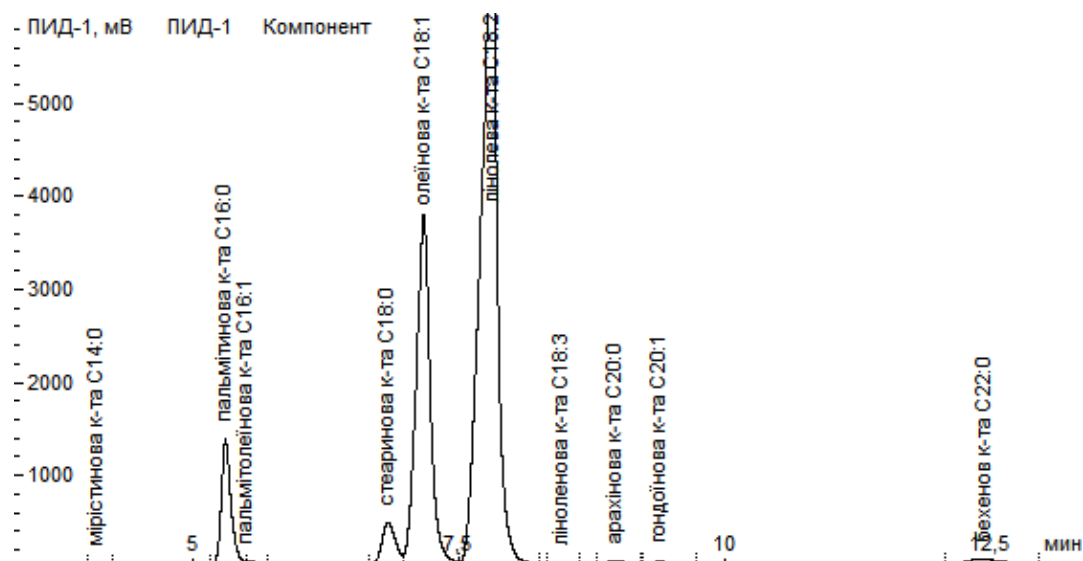


Рис.1. Хроматограма ЖКС соняшnikової олії.

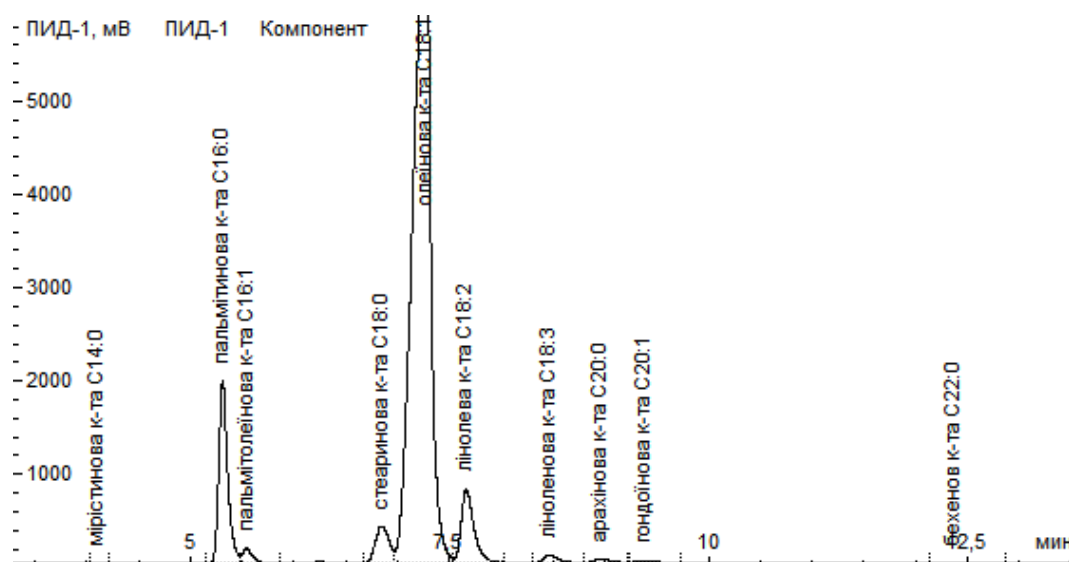


Рис.2. Хроматограма ЖКС оливкової олії.

Таблиця 2.

Результати дослідження жирнокислотного складу зразків соняшnikової, кукурудзяної та оливкової олій (% мас.).

Компонент	Соняшникoвa	Кукурудзянa	Оливковa
мірїстинова к-та С14:0	0,07	0,09	0,01
пальмітинова к-та С16:0	6,8	8,6	10,4
стеаринова к-та С18:0	3,2	2,7	3,2
арахінова к-та С20:0	0,22	0,12	0,36
бегенова к-та С22:0	0,84	0,29	0,11
Сума насичених ЖК	11,1	11,8	14,1
пальмітолеїнова к-та С16:1	0,18	0,22	0,95
олеїнова к-та С18:1	28,3	29,6	78,0
лінолева к-та С18:2	60,2	57,9	6,0
ліноленова к-та С18:3	0,05	0,31	0,73
гондоїнова к-та С20:1	0,17	0,17	0,22
Сума ненасичених ЖК	88,9	88,2	85,9

Отримані результати жирнокислотного складу досліджуваних зразків олій є характерним для кожного виду [5].

Аналізуючи отримані результати досліджень та данні [5] нами визначені наступні ознаки :

наявність мірїстинової кислоти для оливкової олії є не властивим. Дана кислота або відсутня у складі цієї олії, або міститься у вкрай малій кількості (до 0,01% мас.), що значно менше порівняно з соняшникoвoю та кукурудзяною оліями;

наявність бегенової кислоти для оливкової олії є не властивим. Дана кислота або відсутня у складі цієї олії, або міститься у малій кількості (до 0,2% мас.), що значно менше порівняно з соняшnikовою олією. Проте кукурудзяна олія, як і оливкова, також характеризується низьким вмістом бегенової кислоти;

високий вміст олеїнової кислоти (56 – 83%) є властивим для оливкової олії, що відрізняє її від кукурудзяної олії та низькоолеїнових видів соняшnikової олії, проте варто зауважити, що деякі види соняшnikової олії містять олеїнової кислоти до 69%;

оливкова олія, на відміну від соняшnikової та кукурудзяної олій, характеризується більшим вмістом пальмітолеїнової кислоти C16:1 (не менше 0,3% мас.);

оливкова олія, на відміну від соняшnikової та кукурудзяної олій, характеризується зниженим вмістом лінолевої кислоти C18:2 (не більше 20% мас);

оливкова, соняшnikова та кукурудзяна олії відрізняються одна від одної за співвідношенням вмісту ненасичених кислот C18:1 / C18:2 / C18:3.

Таким чином, для виявлення фальсифікатів оливкової олії, виготовлених шляхом додавання дешевих видів олій (соняшnikової, кукурудзяної), встановлено, що доцільно використовувати наступну сукупність ознак:

наявність міристинової кислоти більше 0,02% мас.,

наявність бегенової кислоти більше 0,02% мас.,

вміст пальмітолеїнової кислоти C16:1 менше 0,03% мас.,

вміст лінолевої кислоти C18:2 більше 20% мас.,

співвідношення ненасичених кислот C18:1 / C18:2 / C18:3 невластиве для оливкової олії.

Наявність в досліджуваних зразках сукупності вказаних ознак, є надійним критерієм, який дозволяє виявити факт підробки оливкової олії.

За результатами дослідження жирнокислотного складу, в загальному випадку, можливо формулювання наступних висновків:

наданий на дослідження зразок є (або не є) оливковою олією;

наданий на дослідження зразок олії містить (або не містить) добавки інших олій (соняшnikової... тощо);

жирнокислотний склад наданого на дослідження зразку є (або не є) властивим для оливкової олії.

У випадку відсутності достатньої сукупності ознак жирнокислотного складу досліджуваного зразку, виникає необхідність додаткових досліджень:

дослідження тригліцеридів [6];

порівняльне дослідження жирнокислотного складу досліджуваного об'єкта із зразками оригінальної продукції.

Запропонована схема може бути застосована для дослідження інших

цінних видів олій, на предмет фальсифікації шляхом додавання дешевих видів олій, за умови, що олії мають достатню сукупність ознак відмінності жирнокислотного складу.

Список використаних джерел:

1. Прокопенкова, Д. О. Вимоги до показників якості оливкової олії в ЄС та Україні / Д. О. Прокопенкова, С. І. Усатюк // Якість і безпека харчових продуктів : тези доп. II Міжнар. наук.-практ. конф. (12-13 листоп. 2015 р.) / Національний університет харчових технологій ; М-во освіти і науки України. - Київ: НУХТ, 2015. - С. 313-315.
2. Радзиевская И. Г. Специфика технологи оливкового масла и идентификация его качества / И. Г. Радзиевская, О. П. Мельник, Н. В. Будник [Електронний ресурс]. – Режим доступа: http://dspace.nuft.edu.ua/jspui/bitstream/123456789/20377/1/oliv_oil.pdf
3. Проблема фальсификации оливкового масла и методы ее обнаружения [Електронний ресурс] / Э. А. Муратова, Р. А. Даукаев, С. Р. Афонькина, Е. В. Мансурова // Медицина труда и экология человека. – 2016. – №1. – Режим доступа: <https://cyberleninka.ru/article/v/problema-falsifikatsii-olivkovogo-masla-i-metody-ee-obnaruzheniya>.
4. Про затвердження Інструкції про призначення та проведення судових експертиз та експертних досліджень та Науково-методичних рекомендацій з питань підготовки та призначення судових експертиз та експертних досліджень: наказ Міністерства юстиції України від 08.10.1998 № 53/5 [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://zakon0.rada.gov.ua/laws/show/z0705-98/page>.
5. Олія оливкова. Технічні умови постачання: ДСТУ 5065:2008 [Чинний від 01.04.2009]. – Київ: Держспоживстандарт України, 2008. – 19 с. – (Національні стандарти України).
6. Масла растительные и маргариновая продукция. Метод обнаружения фальсификации: ГОСТ 30623 – 98 - [Действует от 01.01.2000]. – М.: Стандартиформ, 2010. – 16 с.
7. Аналитические методики для контроля качества пищевых продуктов и продовольственного сырья. Ч. 3. Пищевая ценность. Определение фальсификации / Под ред. Быковского С.Н., Белова А.Б. – Москва: Изд-во Перо, 2014. – 288 с.
8. Методи визначення фальсифікації товарів / А. А. Дубініна, І. Ф. Овчиннікова, С. О. Дубініна та ін.. – Київ: Видавничий дім «Професіонал», 2010. – С. 189-195.
9. Yang Y, Ferro MD, Cavaco I, Liang Y. Detection and identification of extra virgin olive oil adulteration by GC-MS combined with chemometrics. DOI: 10.1021/jf4000538.
10. Рудаков О. Б. Развитие метода интерпретации хроматограмм при идентификации растительных масел / О. Б. Рудаков // Химия растительного сырья. - 2001. - №4. – С. 77-82.
11. Канюка Е. Ю. К вопросу определения жирнокислотного состава масла семян тыквы / Е. Ю. Канюка, Е. Н. Юрченко, И. В. Якушевская // Materiály XII mezinárodní vědecko-praktická konference «Zprávy vědecké ideje - 2016» (27 října – 05 listopadu 2016). - Praha: Publishing House «Education and Science», 2016. – S. 22-24.
12. Канюка Е. Ю. К вопросу определения жирнокислотного состава барсучьего жира / Е. Ю. Канюка, Е. Н. Юрченко, Р. В. Бабич // Материали за XII международна научна практична конференция «Образование и наука на XXI век – 2016» (17 – 25 октомври 2016). – София: «Бял ГРАД-БГ» ООД. – С. 47-49.

