

УСТАНОВЛЕНИЕ ФАЛЬСИФИКАЦИИ СЛИВОЧНОГО МАСЛА ЦВЕТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СМАРТФОНА И ХЕМОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА**В.Г. Амелин, З.А.Ч. Шаока, Д.С. Большаков, А.В. Третьяков**

Василий Григорьевич Амелин (ORCID 0000-0001-7477-7398)*

Кафедра химии, Институт биологии и экологии, Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых, ул. Горького, 87, Владимир, Российская Федерация, 600000

Отделение фармакологических лекарственных средств, безопасности пищевой продукции и кормов, Всероссийский государственный центр качества и стандартизации лекарственных средств для животных и кормов, Звенигородское шоссе, 5, Москва, Российская Федерация, 123022

E-mail: amelinvg@mail.ru*

Зин Алабдин Чалави Шаока

Кафедра химии, Институт биологии и экологии, Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых, ул. Горького, 87, Владимир, Российская Федерация, 600000

E-mail: zeanalabideen4@gmail.com

Дмитрий Сергеевич Большаков (ORCID 0000-0001-9233-1349)

Лаборатория санитарно-гигиенических исследований, Центр гигиены и эпидемиологии в Владимирской области», ул. Токарева, 5, Владимир, Российская Федерация, 600005

E-mail: bolshakovina@mail.ru

Алексей Викторович Третьяков (ORCID 0000-0002-4984-9502)

Отделение фармакологических лекарственных средств, безопасности пищевой продукции и кормов, Всероссийский государственный центр качества и стандартизации лекарственных средств для животных и кормов, Звенигородское шоссе, 5, Москва, Российская Федерация, 123022

E-mail: tretyakov81@gmail.com

В работе предложен простой и доступный способ идентификации и аутентификации сливочного масла цветометрическим методом с использованием смартфона и хемометрического анализа. Идентификация и аутентификация молочной продукции осуществлена по аналитическому сигналу в цветометрической системе RGB при регистрации собственной флуоресценции образцов, обусловленной воздействием монохроматического ультрафиолетового света (365 нм). Предложено тест-устройство на базе смартфона и способ измерения цветометрических параметров в аддитивной системе RGB для идентификации и аутентификации заявленной продукции молочного происхождения. При изучении цветометрических характеристик в качестве цветорегистрирующего устройства использовали смартфоны iPhone X и iPhone XIII (Apple, США), оснащенные специализированным программным обеспечением RGBer. Обработку массива данных (по трем переменным R, G и B) проводили с использованием программного продукта XLSTAT. Для разделения образцов по видовой принадлежности (источнику сырьевой базы) применяли метод главных компонент и иерархического кластерного анализа. Апробация представленного подхода выполнена на образцах сливочного масла коммерческого производства (32 образца), приобретенных в магазинах розничной торговли. Применение методов хемометрического анализа позволило подтвердить подлинность сливочного масла и выявить факты фальсификации. Полученные результаты коррелировали с данными арбитражного метода газо-жидкостной хроматографии при оценке жирно-кислотного состава жировой фазы продукта. Предлагаемый подход и его техническое решение характеризуется доступностью комплектующих материалов и цифрового оборудования, используемых при функционировании тест-устройства. Кроме того, мобильность системы

и простота регистрации цветометрических характеристик флуоресценции анализируемого объекта в сочетании с наглядностью представленной конечной информации, полученной с применением хемометрических алгоритмов, обуславливает перспективность данного направления в мониторинговых лабораторных и персональных исследованиях.

Ключевые слова: идентификация и аутентификация сливочного масла, цифровая цветометрия, смартфон, хемометрический анализ

DETECTION OF FALSIFICATION OF BUTTER BY COLORIMETRIC METHOD USING SMARTPHONE AND CHEMOMETRIC ANALYSIS

V.G. Amelin, Z.A.C. Shogah, D.S. Bol'shakov, A.V. Tretyakov

Vasily G. Amelin (ORCID 0000-0001-7477-7398)*

Department of Chemistry, Institute of Biology and Ecology, Vladimir State University named after A. and N. Stoletovs, Gor'kogo st., 87, Vladimir, 600000, Russia

Department of Pharmacological Medicines, Food and Feed Safety, The Russian State Center for Animal Feed and Drug Standardization and Quality, Zvenigorodskoye shosse, 5, Moscow, 123022, Russia

E-mail: amelinvg@mail.ru*

Zen Alabden Chalawi Shogah

Department of Chemistry, Institute of Biology and Ecology, Vladimir State University named after A. and N. Stoletovs, Gor'kogo st., 87, Vladimir, 600000, Russia

E-mail: zeanalabideen4@gmail.com

Dmitry S. Bol'shakov (ORCID 0000-0001-9233-1349)

Laboratory of Sanitary and Hygienic Research, Center for Hygiene and Epidemiology in the Vladimir Region, Tokareva st., 5, Vladimir, 600005, Russia

E-mail: bolshakovina@mail.ru

Alexey V. Tretyakov (ORCID 0000-0002-4984-9502)

Department of Pharmacological Medicines, Food and Feed safety, The Russian State Center for Animal Feed and Drug Standardization and Quality, Zvenigorodskoye shosse, 5, Moscow, 123022, Russia

E-mail: tretyakov81@gmail.com

The paper proposes a simple and affordable way to identify and authenticate butter by a colorimetric method using a smartphone and chemometric analysis. Identification and authentication of dairy products was carried out by an analytical signal in the RGB colorimetric system when registering the intrinsic fluorescence of samples due to exposure to monochromatic ultraviolet light (365 nm). A test device based on a smartphone and a method for measuring colorimetric parameters in an additive RGB system for identifying and authenticating declared products of dairy origin are proposed. When studying colorimetric characteristics, iPhone X and iPhone XIII smartphones (Apple, USA) equipped with specialized RGBer software were used as a color recording device. The processing of the data array (for three variables R, G, and B) was carried out using the XLSTAT software product. The method of principal components and hierarchical cluster analysis were used to separate the samples by species (source of raw materials). Approbation of the presented approach was carried out on samples of commercially produced butter (32 samples) purchased in retail stores. The use of chemometric analysis methods made it possible to confirm the authenticity of the butter and reveal the facts of falsification. The results obtained correlated with the data of the arbitration method of gas-liquid chromatography in assessing the fatty acid composition of the fatty phase of the product. The proposed approach and its technical solution are characterized by the availability of component materials and digital equipment used in the operation of the test

device. In addition, the mobility of the system and the ease of recording the colorimetric characteristics of the fluorescence of the analyzed object, combined with the clarity of the presented final information obtained using chemometric algorithms, makes this direction promising in monitoring laboratory and personal studies.

Key words: butter identification and authentication, digital colorimetry, smartphone, chemometric analysis

Для цитирования:

Амелин В.Г., Шаока З.А.Ч., Большаков Д.С., Третьяков А.В. Установление фальсификации сливочного масла цветометрическим методом с использованием смартфона и хемометрического анализа. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. Вып. 2. С. 53–61. DOI: 10.6060/ivkkt.20236602.6717.

For citation:

Amelin V.G., Shogah Z.A.C., Bol'shakov D.S., Tretyakov A.V. Detection of falsification of butter by colorimetric method using smartphone and chemometric analysis. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 2. P. 53–61. DOI: 10.6060/ivkkt.20236602.6717.

ВВЕДЕНИЕ

Фальсификация сливочного масла является серьезной проблемой ввиду экономических преимуществ замены дорогостоящего молочного жира более дешевым без информирования потребителей. В свою очередь поддельная продукция оказывает негативное влияние на здоровье покупателей. Основным способом фальсификации молочной продукции преимущественно является снижение содержания молочного жира за счет добавления маргарина или жиров немолочного происхождения [1].

Для обнаружения фальсифицированного сливочного масла используют методы ядерного магнитного резонанса (ЯМР), газовой (ГХ) и высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), ИК-Фурье-спектроскопии [2–10]. Методом ГХ определяют содержание жирных кислот (в виде метиловых эфиров), по соотношению и концентрации которых устанавливают факты фальсификации жирами немолочного происхождения [2–4]. Газожидкостной хроматографией стерин-ов осуществляют обнаружение растительных жиров в жировой фазе продукта [5]. Наличие фитостерин-ов свидетельствует о присутствии жиров растительного происхождения в исследуемом образце. При использовании ДСК определяют термические свойства сливочного масла, на которые влияют содержание воды и жирно-кислотный состав (ЖКС). ДСК-кривые (циклы) плавления/ кристаллизации предоставляют развернутую информацию о наличии компонентов (группы компонентов) различной природы [2]. ИК-Фурье-спектроскопию применяют для качественного анализа и характеристики жиров, белков и углеводов в сливочном масле. Установлены характеристические полосы ИК-поглощения, которые являются важными индикаторами натурального сливочного масла [2].

В работах [11, 12] для проверки подлинности молочного жира применяют комплексный подход, основанный на определении триацилглицеридов, жирных кислот, стерин-ов и токоферолов. Анализ жирно-кислотного и стерин-ового состава проводили методом ГХ с масс-спектрометрическим детектированием. Профили триацилглицеридов и токоферолов исследовали методом ВЭЖХ с диодно-матричным и флуориметрическим детектированием. Результаты исследований показывают, что определение содержания стерин-ов и токоферолов с дополнительным исследованием профиля триацилглицеридов способно выявить фальсификацию сливочного масла. Несмотря на то, что содержание жирных кислот является характеристикой молочного жира, ЖКС не служит эффективным инструментом идентификации в силу его зависимости от различных факторов (времени года, рациона питания животных). Отмечено, что наличие в продукции *d*-токоферола свидетельствует о присутствии растительных масел.

Значительная сложность при аутентификации сливочного масла заключается в выявлении животных жиров немолочного происхождения, которые не могут быть идентифицированы посредством анализа жирно-кислотного или стерин-ового состава жировой фазы. Для этих целей предложено сочетание методов протонного магнитного резонанса (ПМР) и ВЭЖХ с рефрактометрическим детектированием [13]. Продемонстрирована возможность идентификации триацилглицеридного профиля как маркера присутствия свиного жира в составе натурального продукта. По результатам исследования установлено, что химический сдвиг в районе сигналов 2,60–2,84 м.д. на ПМР-спектрах характерен исключительно для свиного жира (сала).

Экспрессным и представляющим большой практический интерес является подход, описанный

в работе [14]. Для идентификации сливочного масла и выявления его фальсификатов предложен простой метод с использованием нейронных сетей, обученных акустическим частотным характеристикам различных масел. Алгоритм распознавания данных искусственным интеллектом встроен в мобильное приложение. Потребители могут проверить органический статус продукта, используя звуковые вибрации через динамик своего смартфона.

Впервые показано, что методом динамического рассеяния света (ДРС) можно установить факт фальсификации сливочного и определить в нем содержание пальмового масла [15]. С этой целью исследовали эмульсии спредов в смеси этанола и воды для определения размеров коллоидных частиц (капель жира). Методом ДРС установлено, что размер коллоидных частиц однозначно связан с содержанием пальмового масла в сливочном. Это позволило определить степень замещения молочного жира пальмовым маслом.

Получившие наибольшее распространение приемы оценки подлинности молочной продукции [1-6, 11-13], нуждаются в должном аппаратном оформлении, наличии квалифицированного персонала, приобретении расходных и комплектующих материалов. В данной работе нами продемонстрирована возможность использования метода цифровой цветометрии [16-19] для простого и доступного способа идентификации и аутентификации сливочного масла с использованием смартфона и хемометрического анализа [8, 20].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Аппаратура и материалы. При изучении цветометрических характеристик в качестве цветорегистрирующего устройства использовали смартфоны iPhone X и iPhone XIII (Apple, США), оснащенные специализированным программным обеспечением RGBer. Возбуждение флуоресценции проводили посредством источника монохромати-

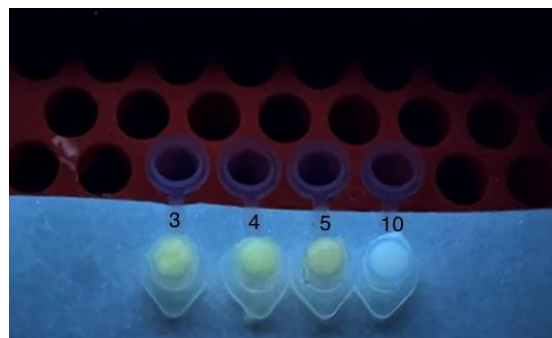
ческого излучения с длиной волны 365 нм, в качестве которого использовали осветитель люминесцентный диагностический «Лампа Вуда ОЛДД-01» (Россия). Для определения жирно-кислотного состава молочной продукции применяли газовый хроматограф «Кристалл 2000М» (ЗАО СКБ «Хроматэк», Россия), снабженный пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой для разделения *цис*- и *транс*-изомеров жирных кислот SP-2560 (100 м × 0,25 мм, 0,2 мкм) (Supelco) с неподвижной фазой FFAP. Для разделения метиловых эфиров жирных кислот применяли программное изменение температуры колонки в процессе хроматографирования по следующей схеме: начальная температура колонки 100 °С, градиентное увеличение температуры до 240 °С со скоростью 3 °С/мин, изотермический участок при температуре 240 °С до общего времени анализа 75 мин. В работе применяли микропробирки типа «Эпшендорф» емк. 0,5 мл (GenFollower Biotech Co., Китай).

Проведение анализа. Образцы сливочного масла коммерческого производства для проведения исследований приобретали в магазинах розничной торговли (супермаркетах) г. Владимира в период с ноября 2021 г. по март 2022 г. (табл. 1). На крышки микропробирки типа «Эпшендорф» помещали образцы сливочного масла, устанавливали на штатив и фотографировали камерой смартфона при облучении УФ-светом в темном помещении (рис. 1). Цветометрические характеристики образцов оценивали с использованием программного продукта «RGBer», установленного на смартфоне.

Хемометрический анализ. Для идентификации и аутентификации сливочного масла применяли метод главных компонент (principal component analysis, **PCA**) и иерархический кластерный анализ (hierarchical clustering analysis, **HCA**) с использованием программного обеспечения XLSTAT (v. 2021.3.1) [21, 22].



а



б

Рис. 1. Тест-устройство для анализа сливочного масла (а) и фото образцов (б)
Fig. 1. Test device for the analysis of butter (a) and photos of samples (б)

Таблица 1

Образцы сливочного масла, исследуемые в работе
Table 1. Butter samples studied in the work

| № | Продукт (бренд) | Место производства | Массовая доля жира, % |
|----|---|--|-----------------------|
| 1 | Масло сливочное (Брест-Литовск) | г. Брест, Белоруссия | 72,5 |
| 2 | Масло сливочное Крестьянское сладко-сливочное | г. Суздаль | 72,5 |
| 3 | Масло сливочное (Из Вологды) | г. Вологда | 82,5 |
| 4 | Масло сливочное (Ополье) | г. Юрьев-Польский | 72,5 |
| 5 | Масло сливочное (Азбука Крыма) | г. Джанкой, Крым | 82,5 |
| 6 | Масло Крестьянское сладко-сливочное | г. Иваново | 72,5 |
| 7 | Масло сливочное (Пучеж) | г. Пучеж, Ивановская обл. | 72,5 |
| 8 | Масло сливочное (Пучеж) | г. Пучеж, Ивановская обл. | 80,0 |
| 9 | Масло сливочное Крестьянское сладко-сливочное | —* | 72,5 |
| 10 | Масло сливочное (Деревня Счастливого) | Московская обл., Дмитровский р-н | 82,5 |
| 11 | Масло сливочное (Домик в деревне) | г. Нижний Новгород | 82,5 |
| 12 | Масло сливочное Крестьянское | г. Юрьев-Польский | 72,5 |
| 13 | Масло сливочное (Домик в деревне) | г. Нижний Новгород | 72,5 |
| 14 | Масло сливочное (Воскресенское) | г. Воскресенск, Московская обл. | 72,5 |
| 15 | Масло сливочное (Наша корова) | г. Ядрин, Чувашия | 72,5 |
| 16 | Масло сливочное (Домик в деревне) (с добавлением пальмового масла) | — | 82,5 |
| 17 | Масло сливочное (Короваево) | г. Кострома | 72,5 |
| 18 | Масло сливочное (Светаево) | с. Озерцкое, Дмитровский р-н, Московская обл. | 82,5 |
| 19 | Масло сливочное (Радость вкуса) | р.п. Елань, Вологодская обл. | 82,5 |
| 20 | Масло сливочное (Коровка из Кореновки) | г. Кореновск, Краснодарский край | 82,5 |
| 21 | Масло сливочное (Вознесенское) | г. Фурманов, Ивановская обл. | 72,5 |
| 22 | Масло сливочное Крестьянское сладко-сливочное | — | 72,5 |
| 23 | Масло сливочное (Боговарово) | г. Кострома | 72,5 |
| 24 | Масло сливочное (Пучеж) | г. Пучеж, Ивановская обл. | 80,0 |
| 25 | Масло сливочное Крестьянское сладко-сливочное | — | 72,5 |
| 26 | Масло сливочное Крестьянское сладко-сливочное | г. Дмитров | 72,5 |
| 27 | Масло сливочное Крестьянское сладко-сливочное | г. Вязники | 72,5 |
| 28 | Масло сливочное Крестьянское | г. Южа, Ивановской обл. | 72,5 |
| 29 | Маргарин (Хозяюшка) | г. Нижний Новгород | 60,0 |
| 30 | Масло сливочное Крестьянское сладко-сливочное | д. Тимонино, Московская обл. | 72,5 |
| 31 | Масло сливочное (Тысяча озёр) | г. Санкт-Петербург | 82,5 |
| 32 | Масло сливочное Крестьянское | г. Южа, Ивановской обл. | 72,5 |

Примечание: *информация не указана

Note: *information not provided

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В основе представленного способа идентификации и аутентификации сливочного масла лежат особенности флуоресцентных характеристик жиров различного происхождения. Установлено,

что молочный жир флуоресцирует желтым цветом, маргарин и растительные масла – бело-голубым и белым цветом (рис. 16).

Исследование цветометрических параметров флуоресценции сливочного масла в системе RGB (числовые значения каналов R, G, B) позволило

провести четкую и однозначную дифференциацию представленных образцов в соответствии с сырьевой базой, используемой при их производстве. Методом главных компонент получили график РСА, на котором следует выделить три отдельных кластера (рис. 2а). Кластеры отвечают группам образцов, отличающихся не только наличием или отсутствием растительных жиров в составе жировой фазы, но и массовой долей жира в нефальсифицированной (натуральной) продукции.

Установлено, что фальсифицированное масло сосредоточено в области IV квадранта, неподдельная молочная продукция располагалась в I–III квадрантах. Причем кластер I–II квадрантов соответствовал образцам с массовой долей жира 72,5%, кластер III квадранта – образцам нефальсифицированного масла жирностью 80,0–82,5%. Подобный характер ранжирования позволяет осуществить не только экспресс-определение наличия растительных жиров в составе продукта, но и оценить массовую долю жира без привлечения услуг испытательной лаборатории, тем самым установить факт информационной фальсификации в «полевых» условиях.

Выявленная особенность разделения образцов прослеживается при использовании метода иерархического кластерного анализа (рис. 2б). На дендрограмме для данной выборки сливочного масла выделены ветви фальсифицированной (нижняя) и нефальсифицированной (верхняя) продукции. Для натуральных продуктов наблюдаем разделение ветви на две в полном соответствии с содержанием жира. Образцы с массовой долей жира 80,0 и 82,5% сосредоточены в верхней части дендрограммы, образцы с массовой долей жира 72,5% – в средней, более массивной части. Образцы разных кластеров не переплетаются, что позволяет достоверно соотнести анализируемый объект с конкретной ветвью дендрограммы (верхней или нижней).

В качестве арбитражного метода для дифференциации образцов применяли методику определения ЖКС [2, 3], которая в настоящее время получила широкое распространение в испытательных лабораториях для оценки качества молочной продукции. Рассмотрена возможность графического ранжирования результатов газохроматографического определения ЖКС (табл. 2) с использованием хемометрических алгоритмов.

Методы главных компонент и иерархического кластерного анализа, как и в случае цветометрической оценки собственной флуоресценции, позволили дифференцировать сливочное масло по

видовому происхождению (животное или растительное) (рис. 3). Фальсифицированные образцы формировали на графике РСА довольно разбросанный кластер в квадрантах I и III (рис. 3а). Образец П (пальмовое масло) занимает особо изолированное положение.

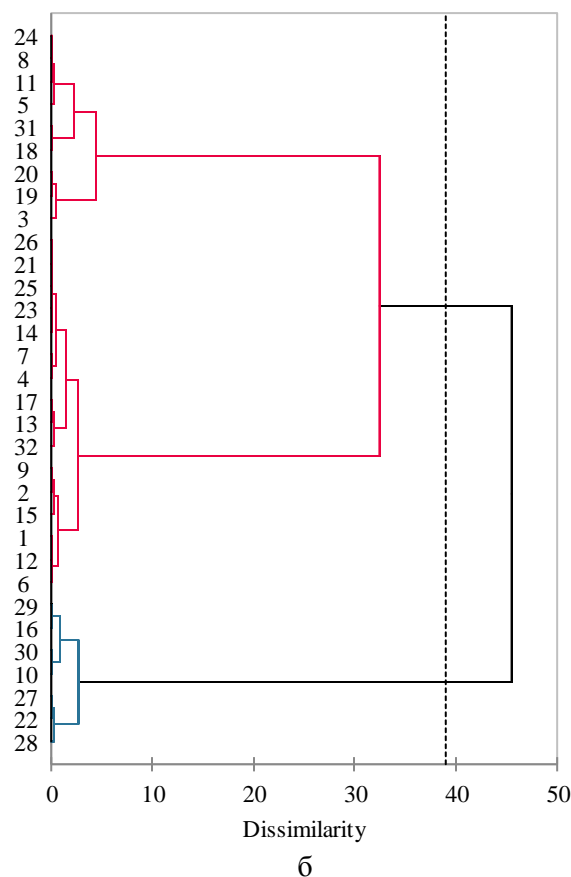
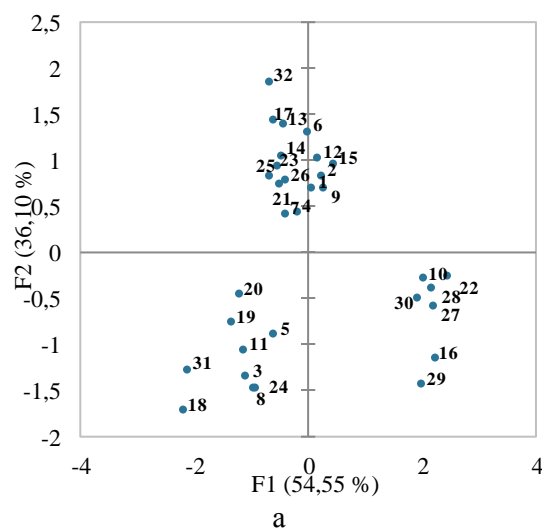


Рис. 2. График РСА для идентификации сливочного масла цветометрическим методом (а) и соответствующая дендрограмма (б)

Fig. 2. PCA graph for identifying butter by colorimetric method (а) and the corresponding dendrogram (б)

Таблица 2

Жирно-кислотный состав исследуемых проб
 Table 2. Fatty acid composition of the studied samples

| Жирные кислоты | Требования к содержанию и соотношению жирных кислот по ГОСТ 32261, % | Найденное содержание жирных кислот в пробах, % (обозначения номеров в соответствии с табл. 1) | | | | | | |
|---|--|--|--------------|--------------|-------------|-------------|-------------|--------------|
| | | 10 | П* | 22 | 7 | 5 | 3 | 30 |
| C _{4:0} Масляная | 2,4–4,2 | 0,01 | 0,01 | 0,78 | 2,39 | 2,09 | 2,03 | 0,46 |
| C _{6:0} Капроновая | 1,5–3,0 | 0,01 | 0,01 | 0,53 | 1,52 | 1,4 | 1,45 | 0,30 |
| C _{8:0} Каприловая | 1,0–2,0 | 0,01 | 0,01 | 0,33 | 0,96 | 0,86 | 0,9 | 0,18 |
| C _{10:1} Деценовая | 0,2–0,4 | 0,01 | 0,01 | 0,1 | 0,23 | 0,25 | 0,17 | 0,01 |
| C _{10:0} Каприновая | 2,0–3,8 | 0,01 | 0,01 | 0,86 | 2,26 | 2,11 | 2,34 | 0,48 |
| C _{12:0} Лауриновая | 2,0–4,4 | 0,20 | 0,23 | 1,26 | 2,67 | 2,57 | 2,87 | 0,93 |
| C _{14:1} Миристолеиновая | 0,6–1,5 | 0,04 | 0,01 | 0,28 | 0,81 | 0,79 | 0,88 | 0,07 |
| C _{14:0} Миристиновая | 8,0–13,0 | 0,9 | 1,15 | 4,09 | 8,95 | 8,86 | 8,91 | 2,91 |
| C _{16:1} Пальмитолеиновая | 1,5–2,4 | 0,10 | 0,18 | 0,70 | 2,34 | 2,30 | 2,42 | 0,42 |
| C _{16:0} Пальмитиновая | 21,0–33,0 | 37,2 | 43,61 | 36,75 | 30,05 | 30,09 | 31,12 | 36,65 |
| C _{18:3} Линоленовая | до 1,5 | 0,10 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 |
| C _{18:2} Линолевая | 2,2–5,5 | 14,70 | 9,12 | 11,07 | 4,08 | 4,00 | 3,74 | 14,74 |
| C _{18:1} Олеиновая | 20,0–32,0 | 40,90 | 39,47 | 33,32 | 25,19 | 25,63 | 24,36 | 35,00 |
| C _{18:0} Стеариновая | 8,0–13,5 | 4,9 | 0,01 | 6,6 | 12,04 | 12,56 | 12,45 | 5,91 |
| C _{20:0} Арахидиновая | до 0,3 | 0,4 | 0,37 | 0,33 | 0,21 | 0,19 | 0,01 | 0,32 |
| C _{22:0} Бегеновая | до 0,1 | 0,2 | 0,06 | 0,26 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,13 |
| Прочие | 4,0–6,5 | 0,31 | 5,73 | 2,73 | 6,28 | 6,28 | 6,33 | 1,80 |
| Соотношение жирных кислот, по которым устанавливаются факты фальсификации | | | | | | | | |
| C _{16:0} /C _{12:0} | 5,8–14,5 | 247,8 | 189,6 | 29,17 | 11,2 | 11,71 | 10,84 | 137,5 |
| C _{18:0} /C _{12:0} | 1,9–5,9 | 32,8 | 0,04 | 5,24 | 4,51 | 4,89 | 4,34 | 6,35 |
| C _{18:1} /C _{14:0} | 1,6–3,6 | 47,0 | 34,32 | 8,15 | 2,81 | 2,89 | 2,73 | 12,02 |
| C _{18:2} /C _{14:0} | 0,1–0,5 | 16,9 | 7,93 | 2,71 | 0,46 | 0,45 | 0,42 | 5,07 |
| (C _{18:1} +C _{18:2})/ (C _{12:0} +C _{14:0} +C _{16:0} +C _{18:0}) | 0,4–0,7 | 1,3 | 1,08 | 0,91 | 0,54 | 0,55 | 0,51 | 1,07 |

Примечание: *П – пальмовое масло

Note: *П - palm oil

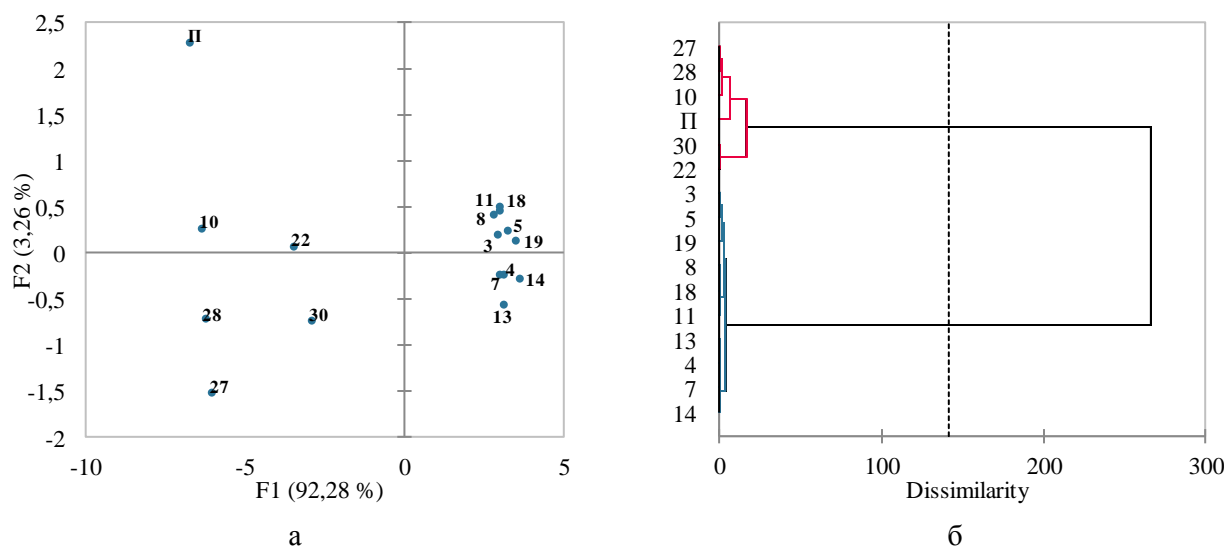


Рис. 3. График PCA для идентификации сливочного масла газохроматографическим методом по жирно-кислотному составу (а) и соответствующая дендродиаграмма (б)

Fig. 3. PCA graph for the identification of butter by gas chromatography by fatty acid composition (a) and the corresponding dendrogram (b)

Размер и положение кластера, очевидно, связан с множеством вариантов фальсификации сливочного масла источниками растительных жиров (пальмовое, пальмоядровое, кокосовое масло и др.), которые отличаются по ЖКС и соотношениям метиловых эфиров жирных кислот. Нефальсифицированные образцы объединены в компактный кластер II и IV квадрантов. Сливочное масло с массовой долей жира 72,5% располагается во II квадранте, образцы масла жирностью 80,0 и 82,5% – в квадранте IV. Размер кластера повышает достоверность идентификации, уменьшая тем самым вероятность выдачи ложноположительного результата. Подобная тенденция прослеживается и на дендрограмме (рис. 3б). Представленные образцы не смешаны в ветвях дендрограммы, что предотвращает неверную интерпретацию результатов газохроматографического исследования.

Результаты определения ЖКС молочной продукции (на примере образцов 3, 5, 7) в сочетании с хемометрической обработкой данных лишней раз демонстрируют необходимость оценки соотношений жирных кислот, поскольку содержание метиловых эфиров жирных кислот в молочном жире может достигать значений вне установлен-

ных нормативной документацией границ. Это обусловлено особенностями содержания животных, кормовой базой и временем года. Подобная графическая обработка удобна при анализе массива большого количества образцов с целью их кластеризации или выявления общих закономерностей в составе.

ВЫВОДЫ

В работе продемонстрированы возможности метода цифровой цветометрии и хемометрического анализа для идентификации и аутентификации сливочного масла по видовой принадлежности (источнику сырьевой базы), содержанию массовой доли жира при цветометрической оценке собственной флуоресценции. Проведена графическая дифференциация молочной продукции по данным жирно-кислотного состава с использованием метода главных компонент и иерархического кластерного анализа.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

1. МУ 4.1./4.2.2484-09. Методические указания по оценке подлинности и выявлению фальсификации молочной продукции. Методические указания. М.: Федеральный Центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора. 2009. 30 с.
2. **Naktiyok J., Dogan T.H.** A research on the detection of fake butter by traditional and modern methods. *J. Eng. Sci. Design.* 2021. V. 9. N 2. P. 453-462.
3. ГОСТ 31663-2012. Масла растительные и жиры животные. Определение методом газовой хроматографии массовой доли метиловых эфиров жирных кислот. М.: Стандартинформ. 2019. 12 с.
4. ГОСТ 32261-2013. Масло сливочное. Технические условия. М.: Стандартинформ, 2019. 24 с.
5. ГОСТ 31979-2012. Молоко и молочные продукты. Метод обнаружения растительных жиров в жировой фазе газожидкостной хроматографией стеринов. М.: Стандартинформ. 2014. 13 с.
6. ГОСТ ISO 17678-2015. Молоко и молочная продукция. Определение отсутствия примеси в молочном жире с помощью анализа триглицеридов методом газовой хроматографии (контрольный метод). М.: Стандартинформ. 2020. 24 с.
7. ГОСТ 34515-2019. Молоко, молочная продукция, соевые продукты. Определение массовой доли меламина. М.: Стандартинформ. 2021. 12 с.
8. **Sun H., Lu W., Gao B.** Non-targeted detection of butter adulteration using pointwise UHPLC-ELSD and UHPLC-UV fingerprints with chemometrics. *Food. Chem.* 2021. V. 356. Art. N 129604.

REFERENCES

1. MU 4.1./4.2.2484-09. Methodological guidelines for assessing the authenticity and identifying falsification of dairy products. Methodological instructions. M.: Federal Center for Hygiene and Epidemiology of Rospotrebnadzor. 2009. 30 p (in Russian).
2. **Naktiyok J., Dogan T.H.** A research on the detection of fake butter by traditional and modern methods. *J. Eng. Sci. Design.* 2021. V. 9. N 2. P. 453-462.
3. GOST 31663-2012. Vegetable oils and animal fats. Determination of methyl esters of fatty acids by gaz chromatography method. M.: Standartinform. 2019. 12 p.
4. GOST 32261-2013. Butter. Specifications. M.: Standartinform. 2019. 24 p.
5. GOST 31979-2012. Milk and milk products. Detection method of vegetable fat in lipid phase by gas-liquid chromatography of sterols. M.: Standartinform. 2014. 13 p.
6. GOST ISO 17678-2015. Milk and milk products. Determination of milk fat purity by gas chromatographic analysis of triglycerides (reference method). M.: Standartinform. 2020. 24 p.
7. GOCT 34515-2019. Milk, dairy products, soy products. Determination of melamine. M.: Standartinform. 2021. 12 p.
8. **Sun H., Lu W., Gao B.** Non-targeted detection of butter adulteration using pointwise UHPLC-ELSD and UHPLC-UV fingerprints with chemometrics. *Food. Chem.* 2021. V. 356. Art. N 129604.
9. **Nurrulhidayah A.F., Arieff S.R., Rohman A., Amin I., Shuhaimi M., Khatib A.** Detection of butter adulteration with lard using differential scanning calorimetry. *IFRJ.* 2015. V. 22(2). P. 832-839.

9. **Nurrulhidayah A.F., Arief S.R., Rohman A., Amin I., Shuhaimi M., Khatib A.** Detection of butter adulteration with lard using differential scanning calorimetry. *IFRJ*. 2015. V. 22(2). P. 832-839.
10. **Fadzillah N.A., Che Man Y.B., Rohman A., Rosman A.S., Ismail A., Mustafa S., Khatib A.** Detection of butter adulteration with lard by employing ¹H-NMR spectroscopy and multivariate data analysis. *J. Oleo Sci.* 2015. V. 64 (7). P. 697-703.
11. **Derewiaka D., Sosińska E., Obiedzinski M., Krogulec A., Czaplicki S.** Determination of the adulteration of butter. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 2011. V. 113. N 8. P. 1005.
12. **Naviglio D., Dellagrecia M., Ruffo F., Andolfi A., Monica Gallo M.** Rapid analysis procedures for triglycerides and fatty acids as pentyl and phenethyl esters for the detection of butter adulteration using chromatographic techniques. *J. Food Quality*. 2017. V. 2017. Art. N 9698107.
13. **Nurrulhidayah F.A., Rohman A., Salleh R.A., Amin I., Shuhaimi M., Farahwahida M.Y., Rashidi O., Aizat J.M., Khatib A.** Authentication of butter from lard adulteration using high-resolution of nuclear magnetic resonance spectroscopy and high-performance liquid chromatography. *Int. J. Food Properties*. 2017. V. 20. Iss. 9. Art. N 1233428.
14. **Iymen G., Tanriver G., Hayirlioglu Y.Z., Ergen O.** Artificial intelligence-based identification of butter variations as a model study for detecting food adulteration. *J. Innovative Food Sci. Emerg. Technol.* 2020. V. 66. N 102527.
15. **Kirichenko M.N., Kovalenko K.V., Krivokhizha S.V., Lobanov A.N., Chaikov L.L.** New technique for identifying butter adulteration with palm fat by the DLS method. *J. Bulletin Lebedev Physics Inst.* 2021. V. 48. N 6. P. 181-185.
16. **Иванов В.М., Кузнецова О.В.** Химическая цветометрия: возможности метода, области применения и перспективы. *Усп. химии*. 2001. Т. 70. № 5. С. 411-428.
17. **Амелин В.Г., Шаока З.А.Ч., Большаков Д.С., Третьяков А.В.** Цифровая цветометрия индикаторных тест-систем с использованием смартфона и хемометрического анализа при определении тетрациклинов в лекарственных препаратах. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2022. Т. 65. Вып. 7. С. 17-27.
18. **Моногарова О.В., Осолок К.В., Апяри В.В.** Цветометрия в химическом анализе. *Журн. аналит. химии*. 2018. Т. 73. № 11. С. 857-867.
19. **Апяри В.В., Горбунова М.В., Исаченко А.И., Дмитриенко С.Г., Золотов Ю.А.** Использование бытовых цветорегистрирующих устройств в количественном химическом анализе. *Журн. аналит. химии*. 2017. Т. 72. № 11. С. 963-977.
20. **Силаев Д.В., Шестопалова Н.Б., Фомина Ю.А., Русанова Т.Ю.** Применение хемометрических алгоритмов для спектрофотометрического определения синтетических пищевых красителей E110 и E124. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2022. Т. 65. Вып. 2. С. 50-59.
21. **Jolliffe I.T., Cadima J.** Principal component analysis: a review and recent developments. *Phil. Trans. R. Soc. A*. 2016. V. 374. Art. N 20150202.
22. **Köhn H.F., Hubert L.J.** Hierarchical Cluster Analysis. Wiley StatsRef: Statistics Reference Online. 2015. P. 1-13. DOI: 10.1002/9781118445112.stat02449.pub2.
10. **Fadzillah N.A., Che Man Y.B., Rohman A., Rosman A.S., Ismail A., Mustafa S., Khatib A.** Detection of butter adulteration with lard by employing ¹H-NMR spectroscopy and multivariate data analysis. *J. Oleo Sci.* 2015. V. 64 (7). P. 697-703.
11. **Derewiaka D., Sosińska E., Obiedzinski M., Krogulec A., Czaplicki S.** Determination of the adulteration of butter. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 2011. V. 113. N 8. P. 1005.
12. **Naviglio D., Dellagrecia M., Ruffo F., Andolfi A., Monica Gallo M.** Rapid analysis procedures for triglycerides and fatty acids as pentyl and phenethyl esters for the detection of butter adulteration using chromatographic techniques. *J. Food Quality*. 2017. V. 2017. Art. N 9698107.
13. **Nurrulhidayah F.A., Rohman A., Salleh R.A., Amin I., Shuhaimi M., Farahwahida M.Y., Rashidi O., Aizat J.M., Khatib A.** Authentication of butter from lard adulteration using high-resolution of nuclear magnetic resonance spectroscopy and high-performance liquid chromatography. *Int. J. Food Properties*. 2017. V. 20. Iss. 9. Art. N 1233428.
14. **Iymen G., Tanriver G., Hayirlioglu Y.Z., Ergen O.** Artificial intelligence-based identification of butter variations as a model study for detecting food adulteration. *J. Innovative Food Sci. Emerg. Technol.* 2020. V. 66. N 102527.
15. **Kirichenko M.N., Kovalenko K.V., Krivokhizha S.V., Lobanov A.N., Chaikov L.L.** New technique for identifying butter adulteration with palm fat by the DLS method. *J. Bulletin Lebedev Physics Inst.* 2021. V. 48. N 6. P. 181-185.
16. **Ivanov V.M., Kuznetsova O.V.** Chemical colorimetry: possibilities of the method, applications and prospects. *Usp. Khim.* 2001. V. 70. N 5. P. 411-428 (in Russian).
17. **Amelin V.G., Shaoka Z.A.CH., Bol'shakov D.S., Tret'yakov A.V.** Digital colorimetry of indicator test systems using a smartphone and chemometric analysis in the determination of tetracyclines in drugs. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 7. P. 17-27 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20226507.6568.
18. **Monogarova O.V., Oskolok K.V., Apyari V.V.** Colorimetry in chemical analysis. *Zhurn. Analit. Khim.* 2018. V. 73. N 11. P. 857-867 (in Russian).
19. **Apyari V.V., Gorbunova M.V., Isachenko A.I., Dmitrienko S.G., Zolotov Yu.A.** Use of household color-recording devices in quantitative chemical analysis. *J. Anal. Chem.* 2017. V. 72. N 11. P. 1127-1137.
20. **SilaeV D.V., Shestopalova N.B., Fomina Yu.A., Rusanova T.Yu.** Application of chemometric algorithms for spectrophotometric determination of synthetic food colors E110 and E124. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 2. P. 50-59 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20226502.6497.
21. **Jolliffe I.T., Cadima J.** Principal component analysis: a review and recent developments. *Phil. Trans. R. Soc. A*. 2016. V. 374. Art. N 20150202.
22. **Köhn H.F., Hubert L.J.** Hierarchical Cluster Analysis. Wiley StatsRef: Statistics Reference Online. 2015. P. 1-13. DOI: 10.1002/9781118445112.stat02449.pub2.

Поступила в редакцию 31.08.2022

Принята к опубликованию 30.09.2022

Received 31.08.2022

Accepted 30.09.2022