

УДК 543.06: 637.2

IDENTIFICATION OF VEGETABLE FATS IN BUTTER USING THE METHODS OF COMPUTER COLOROMETRY AND DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY

O. Vasheka, O. Petrusha, L. Arsenieva*National University of Food Technologies***Key words:**

vegetablefat,
milkfat,
butter,
adulteration,
identification

Article history:

Received 17.10.2022

Received in revised form
16.11.2022

Accepted 21.11.2022

Corresponding author:

petrushaoo@nuft.edu.ua

ABSTRACT

A country should establish a policy through laws to protect its citizens from malicious acts, including food products. One of the basic documents is the law on information for consumers on the labeling of food products.

Recently, at the level of Ukraine and the world, control over the quality and safety of food products will be introduced from different sides. International organizations publicize an accessible registry of information on quality deviations and the identification of unsafe elements and substances in food and feed. In Ukraine, the State Service of Ukraine on Food Safety and Consumer Protection has implemented a program to detect the falsification of butter with vegetable fats. The problem of falsification is faced by consumers and manufacturers who use butter as an ingredient.

The technical equipment of laboratories in the food industry is quite different. Also, different methods are available to determine the falsification of butter by vegetable fat. Determining the origin of products for specific conditions must be implemented quickly, qualitatively, or quantitatively, with some accuracy or other parameters. A comparative evaluation of the methods will allow us to propose step-by-step instructions on the butter identification scheme to prevent a counterfeit product from entering the market.

The use of a simple method of luminescent computer colorimetry with the determination of color coordinates makes it possible to establish the presence of more than 7% of milk fat substitutes in the composition by the value of the color coordinate.

The results of the analysis of melting endotherms indicate that the presence of vegetable fats in the product may indicate the nature of the general melting curve.

DOI: 10.24263/2225-2916-2022-31-32-3

ІДЕНТИФІКАЦІЯ РОСЛИННИХ ЖИРІВ У ВЕРШКОВОМУ МАСЛІ МЕТОДАМИ КОМП'ЮТЕРНОЇ КОЛОРОМЕТРІЇ ТА ДИФЕРЕНЦІАЛЬНОЇ СКАНУЮЧОЇ КАЛОРИМЕТРІЇ

О. М. Вашека, канд. техн. наук

О. О. Петруша, канд. техн. наук

Л. Ю. Арсеньєва, д-р техн. наук

Національний університет харчових технологій

Захист споживачів передбачає інформування про склад продукції. Питання ідентифікації та виявлення фальсифікації харчової продукції є актуальним як у всьому світі, так і в Україні. У статті описано порядок вибору методів експертизи вершкового масла з визначення присутності рослинних жирів у його складі. Проведено порівняння кількох методів аналізу (класичних і специфічних) з визначенням характеристик, які вказують на додавання до зразків вершкового масла рослинних жирів. Оцінено використовувані методи для розроблення алгоритму ідентифікації присутності рослинних жирових компонентів у молочному жирі для реалізації його в лабораторіях різного технічного рівня.

Ключові слова: рослинний жир, молочний жир, вершкове масло, фальсифікація, ідентифікація.

Постановка проблеми. Питання ідентифікації та виявлення фальсифікації харчової продукції є актуальним в усьому світі [1]. З одного боку, для надання харчовим продуктам підвищеної цінності додаються певні інгредієнти [2]. З іншого — будь-яка заміна складових або додавання компонентів для покращення якості повинна бути відображена при маркуванні такої харчової продукції.

В Україні особливо гостро постало питання визначення фальсифікації молочних продуктів. У різних регіонах були виявлені злочинці, які задля власного прибутку реалізовували молочну продукцію із заміною молочного жиру на рослинний [3—5]. Тому нині ідентифікація натуральних молочних продуктів і пошук ефективних шляхів виявлення фальсифікованих рослинними жирами продуктів є особливо актуальним питанням як серед представників державних органів нагляду, так і dobroсовісних виробників.

За останні роки підвищилось кількість повідомлень від Європейської системи швидкого оповіщення про харчові продукти і корми (Rapid Alert System for Food and Feed, RASFF), що вказують на випадки появи фальсифікованих харчових продуктів і таких, що можуть нести загрозу здоров'ю споживачів. Ці сповіщення стосуються не лише власне молочної продукції, але й похідних продуктів (печиво та інші борошняні кондитерські вироби), у складі яких використовується, наприклад, вершкове масло [6].

Дослідження останніх років у переважній більшості орієнтовані на зменшення вартості ідентифікаційної експертизи з одночасним підвищенням швидкості отримання достовірних результатів [7—10]. Систематизація та встановлення почерговості застосування методів ідентифікаційної експертизи з урахуванням їх чутливості надає можливість розробити схему ідентифікації продукції та виявлення фальсифікатів. Наявність останніх забезпечує раціональний підхід у питаннях ідентифікації на всіх етапах виробництва та реалізації кінцевого продукту, організацію вхідного контролю сировини на належному рівні та відповідно до вимог систем управління якістю і безпечністю, що запроваджені на виробничих потужностях операторів рин-

ку харчової промисловості. Торговельним мережам та операторам, які використовують вершкове масло як сировину, здійснюють товарознавчу експертизу вже кінцевого продукту, застосовуючи сучасні методи ідентифікації рослинних жирів у складі вершкового масла, важливо швидко виявляти фальсифікат, його походження за допомогою системи простежуваності. Тому проведення досліджень у сфері ідентифікації рослинних жирів у складі молочних продуктів є необхідним етапом для розробки нових алгоритмів і способів спрощення та пришвидшення роботи всіх служб, які контролюють якість і безпечність як сировини, так і кінцевого продукту з метою запобігання введення в оману споживачів та провадження добросовісної конкуренції.

Метою статті є розроблення алгоритму ідентифікації вершкового масла шляхом встановлення послідовності застосування методів порівняльного аналізу та визначення стандартизованих і специфічних ідентифікаційних характеристик готового продукту.

Матеріали і методи. У дослідженнях використовували вершкове масло та зразки, виготовлені шляхом заміни молочного жиру на гідрогенізовані рослинні жири (суміш пальмового та пальмо-ядрового жирів) у співвідношеннях: 93:7, 90:10, 85:15, 80:20, 75:25, 70:30 та 60:40%. Як контроль використовували солодковершкове масло з м. ч. ж. 82%.

Здійснювалось якісне дослідження вмісту рослинних жирів у зразках реакціями Бельє та Цюга, які передбачають зміну забарвлення та появу осаду [11].

Під час проведення ідентифікації вершкового масла використовували метод комп'ютерної колориметрії з люмінесцентним освітленням (характеристика люмінесцентної ультрафіолетової лампи: потужність 26 Вт; цоколь Е 27; світловий потік 780 Лм, $\lambda=365$ нм) зразка для збудження люмінофорів продукції [12]. З обсягу пікселів аналізованого цифрового зображення обирали ділянку, яка має стандартне відхилення до 5,0%, що відповідає частині, яка мала найбільше пласке і рівномірне розподілення.

Дослідження фазових змін гліцеридів молочного жиру в зразках вершкового масла проводили термодинамічним методом на диференціальному скануючому калориметрі (DSC-60 Plus, Shimadzu Corporation, Японія) у діапазоні температур від -100 °C до $+70$ °C. Відносна похибка отриманих результатів становить не більше 2,5% при довірчій імовірності 0,95. На отриманих ендотермах плавлення відмічали піки видалення теплоти, характерні тій чи іншій групі гліцеридів або водної фази продукту [13]. Ідентифікацію піків проводили за температурами плавлення характерних груп гліцеридів. Для більш точного визначення температур та інтервалів плавлення окремих груп гліцеридів проводили математичну обробку кривих за допомогою програми PeakFit.

Результати дослідження. При встановленні натуральності вершкового масла найбільш актуальними методами з високим рівнем достовірності отриманих результатів є методи хроматографічного аналізу та визначення констант молочного жиру [8; 14]. У зв'язку зі складністю застосування хроматографічних досліджень важливого значення при викритті фальсифікації вершкового масла набувають специфічні фізичні та хімічні ідентифікаційні характеристики продукту. Слід відмітити, що при їх визначенні у більшості випадків перевагу надають фізичним константам вершкового масла. Це обумовлено прямою залежністю фізичних характеристик продукції від її хімічного складу та можливістю застосування більш простих і менш вартісних методів для їх визначення.

До фізичних специфічних ідентифікаційних ознак молочного жиру відносять по-

казники кута заломлення, температури плавлення кристалічної жирової фази продукту та його люмінесцентні властивості. Сучасними методами досліджень із достатнім ступенем достовірності при їх визначенні є диференціальна скануюча колориметрія та методи люмінесцентного аналізу. Серед якісних реакцій, що дають змогу швидко встановити присутність рослинних жирів при їх значному вмісті у складі виробу є реакції Бельє та Цюга.

На першому етапі дослідження використано якісні реакції з виявлення присутності рослинних жирів у складі вершкового масла методом Бельє і Цюга. За результатами проведених досліджень експериментально встановлено, що межа визначення заміни молочного жиру на рослинний за реакцією Цюга складає понад 25% присутності останніх у складі готового продукту. Більш чутливою є якісна реакція Бельє. Зміна забарвлення розчину спостерігається вже при 15% (зразок із співвідношенням 85:15) заміни молочного жиру. Проте достовірними є результати при вмісті замінників понад 20%.

Для прийняття рішень щодо застосування методу люмінесцентної комп'ютерної колориметрії на першому етапі були отримані цифрові зображення вершкового масла із м. ч. ж. 82% та рослинних жирів (рис. 1).

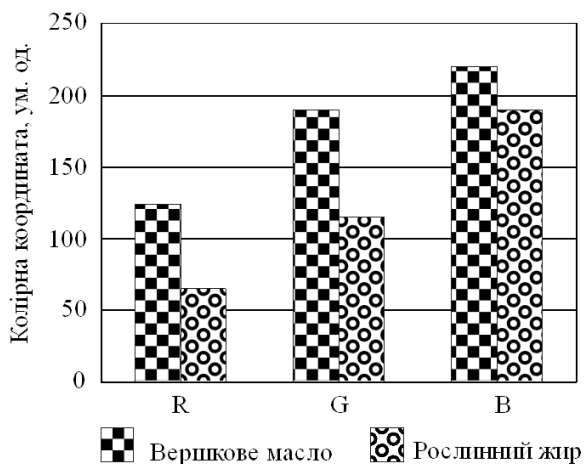


Рис. 1. Гістограма кольорних координат системи R, G, B

Для зразка вершкового масла вищими були координати для червоної та зеленої складової (рис. 1) — на 70 ум. од. Це дає підстави для подальших більш детальних досліджень щодо можливості застосування методу для виявлення фальсифікації вершкового масла рослинними жирами.

На наступному етапі досліджень проводили вивчення зміни кольорних характеристик при ультрафіолетовому освітленні дослідних зразків із подальшою обробкою цифрових зображень і розкодуванням за координатами кожного пікселя. Для розкодування можна використовувати низку прикладних програм Mathcad, ImageJ, CorelDraw тощо, а також онлайн-сервіси IMGonline, ImageColorPicker.online, Aspose тощо. При проведенні дослідження застосовували сервіс IMGonline. За результатами розкодування репрезентативних ділянок цифрового зображення побудовано залежності кольорних координат від кількості доданих рослинних жирів до вершкового масла (рис. 2).

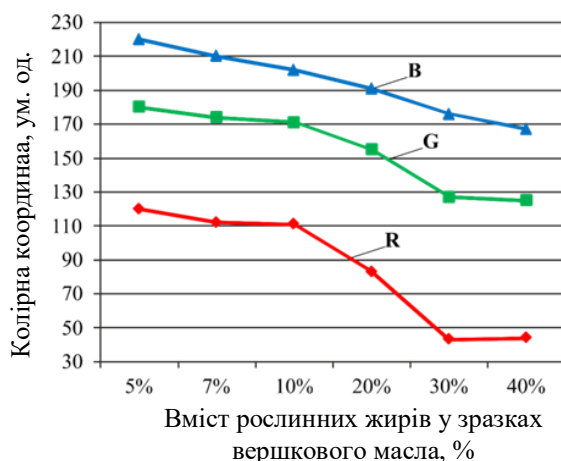


Рис. 2. Залежність колірних характеристик R, G, B від вмісту рослинних жирів

Аналіз наведених результатів досліджень вказує на загальну тенденцію зниження значень колірних координат при зростанні відсоткового вмісту рослинних жирів у зразках вершкового масла — від 5 до 40% (рис. 2), що пояснюється, власне, зниженими колірними характеристиками рослинних жирів (рис. 1). Із наведеного видно, що характер зміни колірних координат RGB переважно мають лінійні залежності. Значення колірної координати R та G при внесенні замінників молочного жиру у кількостях від 7 до 10% та від 30 до 40% змінюється незначно. Суттєвим зниженням на 73 од. і 47 ум. од. відповідно характеризуються діапазони колірних координат зразків із вмістом рослинних жирів від 10 до 30%. Червона та зелена складові проявляють найбільшу чутливість до зміни складу зразка в цьому обмеженому діапазоні. Кращим критерієм для встановлення відсотка вмісту рослинних жирів у межах всього діапазону є використання колірної координати B, яка лінійно змінюється в діапазоні від 5 до 40% вмісту рослинних жирів та зменшується на 64 ум. од. Коефіцієнт регресії кривої становить більше 95%.

У літературних джерелах наводяться результати досліджень процесів якісного виявлення присутності рослинних жирів у складі молочного жиру методом диференційної скануючої калориметрії [13]. З метою підвищення достовірності інтерпретації отриманих результатів досліджень запропоновано проведення обробки кривих плавлення кристалічної фази вершкового масла з використанням програми PeakFit та розкладання узагальненої кривої і сумарної кривої теплоємності дослідних зразків на окремі гаусіани. Для проведення досліджень було використано натуральне вершкове масло та зразки із заміною молочного жиру в кількостях 5 та 10%. Загальні ендотерми плавлення дослідних зразків і результати їх математичної обробки наведено на рис. 3. Порівнюючи характер загальних ендотерм плавлення, слід зазначити, що із зростанням кількості замінників молочного жиру зростає дифузність піків плавлення в інтервалі температур $-50...+15^{\circ}\text{C}$. Це більш виражено у зразку з 10% заміною молочного жиру (рис. 3, с). Пік сформований сумісним плавленням легкоплавких гліцеридів молочного жиру та водної фази продукту. Пік сумісного плавлення груп середньо- та високоплавких гліцеридів в інтервалі близько $15...35^{\circ}\text{C}$ при збільшенні вмісту рослинних жирів стає диференційованим і зміщується у бік нижчих додатних температур.

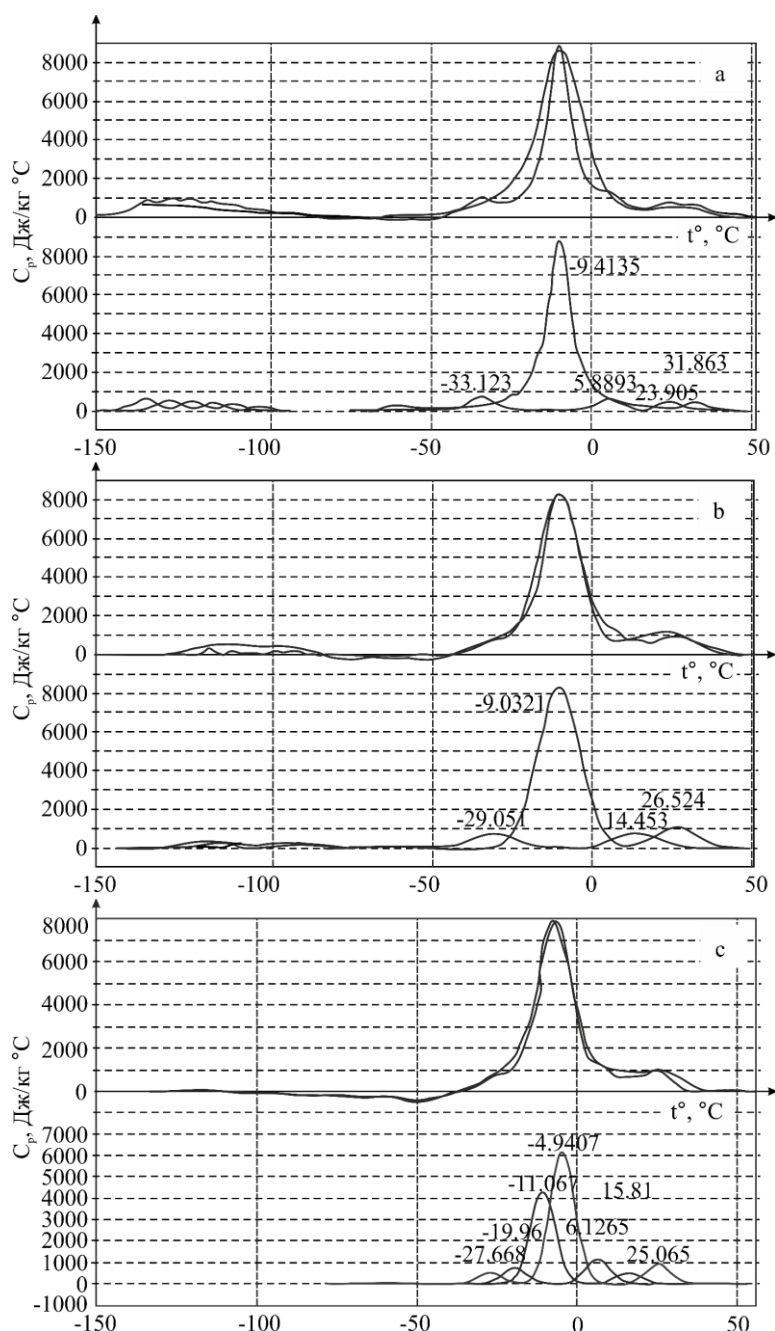


Рис. 3. Ендотерми плавлення дослідних зразків молочного жиру та їх сумішей:

a — натуральне вершкове масло; b — зразок із 5% заміною молочного жиру на суміш рослинних жирів; c — зразок із 10% заміною молочного жиру на суміш рослинних жирів

Аналіз результатів математичної обробки кривих плавлення вказує, що при додаванні рослинних жирів при формуванні кристалічної фази продукту зростає вклад легкоплавких гліцеридів із діапазоном плавлення $-22...+15$ °C. Про це свідчить збільшення площі піку плавлення за температури $-9,03$ °C (рис. 3, b). При збільшенні кіль-

кості рослинних жирів у продукті до 10% під час кристалізації спостерігається фракціонування легкоплавких гліцеридів за температурами плавлення (рис. 3, с). Загальна ендотерма плавлення кристалічної фази, сформованою водною фазою та легкоплавкими гліцеридами, характеризується трьома гаусіанами з максимумами при $-19,9^{\circ}\text{C}$, $-11,07^{\circ}\text{C}$ та $-4,94^{\circ}\text{C}$.

Також однією з важливих характеристик, що вказує на присутність рослинних жирів, є збільшення дифузності стрибка розскловування за температури $-33,12^{\circ}\text{C}$ та зміщення його у бік додатних температур. При внесенні до вершкового масла 5% рослинних жирів температура стрибка розскловування зменшується на 4°C . При зростанні кількості останніх до 10% — температура знижується на $5,5^{\circ}\text{C}$. Отримані дані корелюють з відомими результатами досліджень [13].

Отже, отримані результати досліджень вказують на перерозподіл вкладів груп гліцеридів у формування кристалічної структури продукту. У хімічному складі спеціально підготовлених сумішей рослинних жирів переважають легкоплавкі гліцериди з низькими додатними температурами плавлення. Їх внесення до вершкового масла спричинює диференціацію в кристалічній фазі за температурами плавлення та, у свою чергу, формує дифузний характер піків плавлення у діапазоні $-50...+15^{\circ}\text{C}$.

Висновки. Встановлено, що застосування методу люмінесцентної комп'ютерної колориметрії з подальшою обробкою отриманих зображень і визначенням колірних координат надають можливість за значенням колірної координати В встановити наявність понад 7% замінників молочного жиру в складі готових виробів.

Результати аналізу ендотерм плавлення свідчать, що на наявність у продукті рослинних жирів може вказувати характер загальної кривої плавлення: наявність дифузних піків плавлення середньоплавких гліцеридів, значна площа піку плавлення легкоплавких гліцеридів і дифузність або відсутність піку розскловування гліцеридів в інтервалі $-50...-18^{\circ}\text{C}$. Математична обробка ендотерми плавлення з використанням програми PeakFit полегшує інтерпретацію отриманих результатів.

Варто провести також подальше порівняння й інших методів для побудови схеми ідентифікації рослинних жирів у вершковому маслі.

ЛІТЕРАТУРА

1. Deelstra, H. The adulteration of food, lessons from the past, with reference to butter, margarine and fraud [Електронний ресурс] / H. Deelstra, D. Thorburn Burns, M. J. Walker // *European Food Research and Technology*. 2014. 239(5). PP. 725—744. Режим доступу: <https://doi.org/10.1007/s00217-014-2274-0>.
2. Tereshchuk, L. V. Theoretical and practical aspects of the development of a balanced lipid complex of fat compositions [Електронний ресурс] / L. V. Tereshchuk // *Foods and Raw Materials*. № 2. PP. 59—67. Режим доступу: <https://doi.org/10.12737/5461>.
3. Завдяки зусиллям Держпродспоживслужби вилучено з обігу 2,4 тонни фальсифікованого масла [Електронний ресурс] // Держпродспоживслужба. Новини. Режим доступу: <https://dpss.gov.ua/news/zavdyaki-zusilyam-derzhprodspozhivsluzhbi-vilucheno-z-obigu-24-tonni-falsifikovanogo-masla>. (дата звернення 15.11.2022). Назва з екрана.
4. Фальсифікацію молочних продуктів пропонують внести до Кримінального кодексу [Електронний ресурс] // Agroportal. Новини. Режим доступу: <https://agroportal.ua/news/zhivotnovodstvo/falsifikaciyu-molochnih-produktiv-proponuyut-vnesti-do-kriminalnogo-kodeksu>. (дата звернення 15.11.2022). Назва з екрана.
5. «СТОП фальсифікат МАСЛЮ» — матеріали дослідження передані до Держпродспоживслужби [Електронний ресурс] // Держпродспоживслужба. Новини. Режим доступу: <https://dpss.gov.ua/news/stop-falsifikat-maslo-materiali-doslidzhennya-peredani-do-derzhprodspozhivsluzhbi> (дата звернення 15.11.2022). Назва з екрана.

6. RASFF Window. CONSUMERS PORTAL [Електронний ресурс] // European Commission. Режим доступу: <https://webgate.ec.europa.eu/rasff-window/screen/search?event=notificationsList> (дата звернення 15.11.2022). Назва з екрана.
7. Determination of milk fat adulteration in sour cream with vegetable oils by gc-fid method [Електронний ресурс] / Z. Hajrulai-Musliu, R. Uzunov, A. Angeleska, V. Poposka-Trenevska, V. Arapcheska, E. Dimitrieska-Stojkovikj // Journal of Hygienic Engineering and Design. 2021. Vol. 37. PP. 160—165. Режим доступу: <http://hdl.handle.net/20.500.12188/21394>.
8. Fats and oils adulteration: present scenario and rapid detection techniques [Електронний ресурс] / A. K. O. Huq, I. Uddin, E. Ahmed, M. A. B. Siddique, M. A. Zaher, S. Nigar // Food Research. 2022. 6(1). PP. 5—11. Режим доступу: [https://doi.org/10.26656/fr.2017.6\(1\).116](https://doi.org/10.26656/fr.2017.6(1).116).
9. A novel technique for detection of vanaspati (hydrogenated fat) in cow ghee (clarified butter fat) using flash gas chromatography electronic nose combined with chemometrics [Електронний ресурс] / M. Roy, M. Doddappa, B. K. Yadav, S. Shanmugasundaram // Journal of Food Processing and Preservation. 2020. Volume 57. PP. 191—199. Режим доступу: <https://doi.org/10.1111/jfpp.16667>.
10. Щербакова, Н. С. Визначення натуральності вершкового масла / Н. С. Щербакова, Ж. О. Передера, С. Б. Передера // Вісник ЖНАЕУ. 2016. № 1 (53). С.355—360.
11. Ветеринарно-санітарний та технологічний контроль молока та молочних продуктів: навч. посібник. / М. В. Козак, Ю. Р. Гачак, Ю. І. Остап'юк. Львів. 2012. 345 с.
12. Visualization of Gluten, Starch, and Butter in Pie Pastry by Fluorescence Fingerprint Imaging [Електронний ресурс] / M. Kokawa, N. Yokoya, H. Ashida, J. Sugiyama, M. Tsuta, M. Yoshimura, K. Fujita, M. Shibata // Food Bioprocess Technol. 2014. 8(2). PP. 409—419. Режим доступу: <https://doi.org/10.1007/s11947-014-1410-y>.
13. Мазаєва, В. С. Дослідження температур плавлення і кристалізації жирів методом диференціальної скануючої калориметрії / В. С. Мазаєва, В. О. Голодняк, І. М. Демидов, І. В. Левчук, О. В. Голубець // Вісник НТУ «ХП», серія: Нові рішення в сучасних технологіях. Харків: НТУ «ХП». 2016. № 42 (1214). С. 179—187.
14. Determination of the adulteration of butter [Електронний ресурс] / D. Derewiaka, E. Sosińska, M. Obiedziński, A. Krogulec & S. Czaplicki // European Journal of Lipid Science and Technology. 2011. 113(8). 1005—1011. Режим доступу: <https://doi.org/10.1002/ejlt.201100006>.