

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

УДК 543.068.8:543.422.7:543.426:543.061:543.068.52

ИДЕНТИФИКАЦИЯ И АУТЕНТИФИКАЦИЯ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ МЕТОДАМИ ЦИФРОВОЙ ЦВЕТОМЕТРИИ И ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

© 2025 г. В. Г. Амелин^{a, b, *}, О. Э. Емельянов^a

^a Владимирский государственный университет им. Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых
ул. Горького, 87, Владимир, 600000 Россия

^b Всероссийский государственный центр качества и стандартизации лекарственных средств
для животных и кормов
Звенигородское шоссе, 5, Москва, 123022 Россия
*E-mail: amelinvg@mail.ru

Поступила в редакцию 21.09.2024 г.

После доработки 05.10.2024 г.

Принята к публикации 07.10.2024 г.

Показана возможность простого и доступного способа идентификации и аутентификации пищевых растительных масел с использованием методов цифровой цветометрии, ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье в ближней и средней областях спектра и хемометрической обработки результатов анализа. Идентификация по видовой принадлежности масел (горчичное, льняное, кукурузное, оливковое и подсолнечное), аутентификация (подлинность и фальсификация) осуществлены по собственной окраске растительных масел и флуоресценции при облучении образцов монохроматическим светом в УФ-, видимой и ИК-областях (365, 390, 470, 565, 700, 850, 880, 940 нм и 400–10 000 см⁻¹). Предложены устройство и способ измерения цветометрических параметров с помощью смартфона и обработки данных с использованием специализированного программного обеспечения RGBer, PhotoMetrix PRO®, XLSTAT и The Unscrambler X. Применение хемометрического анализа позволило установить подлинность растительных масел и выявить факты фальсификации путем разбавления дорогих масел более дешевыми.

Ключевые слова: идентификация и аутентификация растительных масел, цифровая цветометрия, смартфон, ИК-спектроскопия, хемометрический анализ.

DOI: 10.31857/S0044450225020107 EDN: aepdry

Фальсификацию растительных масел выявляют преимущественно хроматографическими, спектроскопическими методами [1–5] и изотопной масс-спектрометрией [6, 7]. Более доступным, но не менее эффективным и обладающим большим потенциалом является метод цифровой цветометрии. Мобильность цифровых устройств и универсальность цветометрических систем способствует внедрению метода в различные направления аналитической химии [8]. Дополнительное привлечение методов статистической обработки данных значительно увеличивает возможности цветометрии при идентификации и аутентификации [9–15]. Так, с использованием микрофлюидного устройства и смартфона разработан простой способ определения полифенолов методом цифровой цветометрии [9]. Разбавление образца *n*-пропанолом позволило провести

прямой анализ оливкового масла на бумажной подложке, пропитанной реагентом Фолина–Чо-калтеу, без предварительной экстракции. Предел обнаружения полифенолов в пересчете на галловую кислоту составил 30 мкг/г.

Для смесей подсолнечного, хлопкового или рапсового масел с применением системы CIELab и фотоаппарата продемонстрирована разница в цветовых параметрах, обусловленная содержанием таких пигментов, как хлорофилл и бета-каротин [10]. Авторами статистически доказано существование различий в значениях исследуемых показателей. Показано, что дискриминантный анализ является эффективным инструментом качественной дифференциации натурального подсолнечного масла и фальсифицированного образца, содержащего примеси других масел.

Растительные масла проявляют флуоресцентные свойства за счет присутствия в них токоферолов, хлорофиллов и фенольных соединений. По соотношению α -токоферол/($\beta+\gamma$)-токоферол и δ -токоферол/($\beta+\gamma$)-токоферол, найденному методом флуоресцентной спектроскопии, устанавливают фальсификацию оливкового масла [11].

Представлена новая сенсорная система для аутентификации оливкового масла и молока, основанная на компьютерном зрении и распознавании образов [12]. Система использует смартфон при генерировании последовательности света разных цветов для освещения образца, при этом камера смартфона служит для регистрации отраженного света путем записи видео. Видео обрабатывают с помощью методов компьютерного зрения и преобразуют в данные датчика в виде вектора данных. Данные датчика, в свою очередь, анализируют с использованием методов распознавания образов. Для классификации продукции с целью повышения эффективности и надежности применяют метод частичной регрессии наименьших квадратов. При проверке подлинности оливкового масла и молока достигнута точность соответственно 96.2 и 100 %.

Для классификации образцов оливкового масла первого отжима (марки А, В и С) и проверки фальсификации соевым маслом предложена методология, основанная на цифровых изображениях [13, 14] и методах контролируемого распознавания образов [13]. С этой целью данные в цветовом пространстве RGB использовали для разработки моделей классификации на основе линейного дискриминантного анализа с предварительным выбором переменных алгоритмом последовательных проекций и дискриминантным анализом на основе частичных наименьших квадратов.

В работе [15] представлен простой и недорогой подход, основанный на методах распознавания цифровых изображений и образов, для классификации пищевых растительных масел по видовой принадлежности (соевое, рапсовое, подсолнечное и кукурузное) и состоянию хранения (просроченное и непросроченное). Для этого получены изображения образцов растительного масла с веб-камеры и установлено распределение показателей цвета в каналах RGB, оттенка (H), насыщенности (S), интенсивности (I) и оттенков серого. Использован линейный дискриминантный анализ для построения моделей классификации на основе сокращенного подмножества переменных. Результаты свидетельствуют о том, что разработанный способ является многообещающей альтернативой для проверки подлинности и состояния хранения пищевых растительных масел.

Предложенные методологии для выявления фальсификации или определения видовой принадлежности растительных масел основаны на исключительных свойствах анализируемого объекта. Растительные масла содержат пигменты, характеризующие их цвет. Желтый и оранжевый оттенки цвета связаны с наличием в маслах каротиноидов. В растительных маслах содержится, как правило, β -каротин. Зеленый оттенок маслу придают пигменты хлорофилла, преимущественно сине-зеленый хлорофилл А и желто-зеленый хлорофилл Б. Для растительных масел характерно в большинстве случаев присутствие хлорофилла Б [16].

Ранее мы описывали метод цифровой цветометрии с использованием лампы Вуда для облучения образцов (365 нм) для идентификации и аутентификации растительных масел [17].

В данной работе представлен простой и доступный способ идентификации и аутентификации растительных масел методами цифровой цветометрии с использованием специального устройства с различными длинами волн облучения образцов и для сравнения ИК-спектроскопии в ближней и средней областях спектра с обработкой аналитических сигналов хемометрическими алгоритмами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Аппаратура. Применили изготовленное вручную устройство (рис. 1). Данное устройство позволяет проводить комплексный анализ влияния различных спектральных диапазонов на исследуемые объекты за счет установленных через резисторы светодиодов, излучающих свет при разных длинах волн: 365, 390, 470, 565, 700, 850, 880 и 940 нм. Использовали круглые светодиоды (5 мм) G-NOR Electronics Co, Connfly Electronic (Zhenqin) (Китай), приобретенные в интернет-магазине ChipDip.

В качестве источника питания на каждый светодиод использовали две батареи CR2032 емкостью 3 В. Для регистрации аналитического сигнала (диффузное отражение излучения от образца) применяли смартфон OnePlus 10 Pro (модель NE2213, Китай) и iPhone 14 (модель A2884, США) с приложениями PhotoMetrix PRO® (версия 1.1.3) [11–14], ColorGrab (версия 3.9.2) и RG-Beg (версия 2.6). Перед началом исследований в мобильном приложении PhotoMetrix PRO® были выставлены следующие параметры: область захвата изображения (ROI) – 16 × 16 пикселей, баланс белого (White-Balance) – auto. Для обработки цветометрических параметров использовали также внешнее приложение XLSTAT (версия 2016.02.28451).

Использовали ИК-Фурье-спектрометр Frontier фирмы PerkinElmer (США) с приставкой

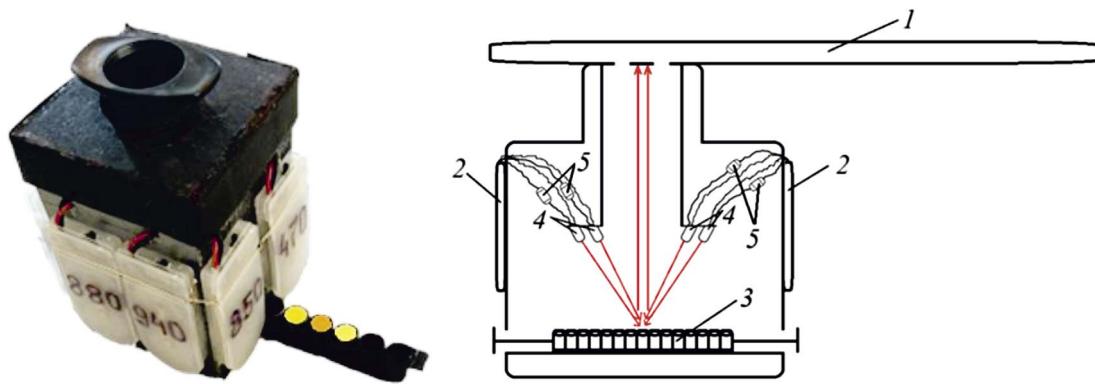


Рис. 1. Внешний вид и блок-схема устройства для цветометрического анализа с разными светодиодами: 1 – смартфон, 2 – источники питания, 3 – проба в стрипованных лунках, 4 – светодиоды, 5 – резисторы.

NIR, работающий в диапазоне ближнего ИК-излучения ($4000\text{--}10\,000\text{ см}^{-1}$). Разрешение составляло 4 см^{-1} , число сканирований – 32 для каждого образца. Для получения ИК-спектров образцы растительных масел поочередно помещали на сапфировое окно и сканировали заданную область спектра. Измерение для каждой пробы проводили трижды. Для обработки полученных ИК-спектров применяли специализированные программы, использующие хемометрические алгоритмы для анализа большого массива данных: The Unscrambler X версии 10.4 (CAMO Software, США).

Методика анализа. Образцы растительных масел коммерческого производства для проведения исследований приобретали в супермаркетах г. Владимира (табл. 1). Образцы были упакованы в пластиковую или стеклянную тару. При отборе проб соблюдали сроки годности. Анализ проводили непосредственно после вскрытия упаковки. Пробы масел помещали в стрипованные лунки (100 мкл), вводили в устройство и фотографировали с использованием программного обеспечения смартфона RGBeR, PhotoMetrix PRO®.

Для создания фальсифицированных смесей подсолнечного масла в оливковом в полипропиленовые пробирки емк. 15 мл помещали 1, 2, 4, 5, 6, 8 и 9 мл оливкового масла и соответственно 9, 8, 6, 5, 4, 2 и 1 мл подсолнечного масла, смеси тщательно перемешивали.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Цветометрия. Цветометрические параметры окраски (цвета) и флуоресценции растительных масел являются показателем суммарного содержания пигментов и фенольных соединений различной природы, количество и соотношение которых зависят от видовой принадлежности, региона происхождения, особенностей обработки и хранения. Получили цветометрические параметры семи образцов растительных масел при различных длинах волн облучения и обработали хемометрическими алгоритмами в Photometrix PRO® и XLSTAT. Оптимальные длины волн для анализа выбирали по полученным графикам PCA и HCA, ориентируясь, во-первых, на попадание проб оливкового масла в один

Таблица 1. Вид, торговая марка и страна-производитель образцов растительных масел

№	Вид растительного масла	Торговая марка	Страна-производитель
1	Горчичное	Capento	Россия
2	Оливковое	Fillippo Berio	Италия
3	Льняное нерафинированное	Ароматы жизни	Россия
4	Подсолнечное	Кубанское любимое	Россия
5	Кукурузное	Русска	Россия
6	Оливковое	Rocca	Италия
7	Оливковое	Global Village	Испания
8	Подсолнечное с добавлением оливкового	Golden Altero	Россия
9	Подсолнечное с добавлением оливкового	Слобода	Россия

кластер, во-вторых, на значение доли объясненной дисперсии для главной компоненты PC2 19–30 %, и в-третьих, на расстоянии от центроида на дендрограммах менее 100 в Photometrix PRO® и 12000 усл. ед. в XLSTAT (табл. 2). Таким образом, получили оптимальные результаты при длинах волн светодиодов 880, 365 + 470 + 565, 365 + 390 + 700 нм в Photometrix PRO® и 365, 365 + 470 + 565, 365 + 390 + 700 в XLSTAT (рис. 2, 3). Установили, что высокая доля ($\geq 90\%$) объясненной суммарной дисперсии (PC1 + PC2), когда компонента PC1 принимает высокие, а PC2 – низкие значения, приводит к недостаточному разделению проб на графиках PCA и HCA. В связи с этим следует ориентироваться на значения PC1 и PC2 с условием сопоставимых между собой результатов (PC1 38–60 %, PC2 19–30 %).

ИК-спектроскопия. Обработка ИК-спектров в ближней и средней областях спектра

хемометрическим алгоритмом по программе The Unscrambler X привела к получению графиков PCA и HCA, аналогичных полученным в цветометрии (рис. 4, 5) по попаданию оливкового масла разных производителей в один кластер. Для остальных видов растительных масел кластеризация в сравнении с цветометрией различается, тем не менее наблюдается дифференциация проб, позволяющая установить вид масла методом ИК-спектроскопии по виду кластера, в который попадет анализируемый объект. Лучшее разделение проб растительных масел наблюдается в средней ИК-области, когда доли объясненной дисперсии для первых двух главных компонент согласуются между собой, например на рис. 5б 44 и 33 %. Наоборот, в ближней ИК-области (рис. 5а) компонента PC1 имеет высокое значение, что приводит к недостаточному разделению (как и в случае цветометрии), например проб 3 и 4.

Таблица 2. Выбор длины волны

Длина волны, нм	Photometrix PRO®				XLSTAT			
	PC1	PC2	PC1 + PC2	Расстояние в HCA, усл.ед.	PC1	PC2	PC1 + PC2	Расстояние в HCA $\times 10^{-3}$, усл. ед.
365	93.25	5.28	98.53	200	60.16	30.72	90.89	2.9
390	65.67	22.81	88.48	230	—*	—	—	21
470	46.87	34.42	81.29	190	—	—	—	4
565	92.59	7.03	99.62	210	88.08	11.42	99.50	55
700	46.89	20.57	67.46	130	89.79	9.80	99.59	40
850	88.20	10.10	98.30	200	—	—	—	3.5
880	38.95	25.72	64.67	70	—	—	—	5.5
940	69.73	20.93	90.66	250	—	—	—	4.3
390 + 565	45.66	26.39	72.05	280	—	—	—	26
390 + 700	59.18	17.88	77.06	180	77.83	20.25	98.08	23
390 + 940	60.93	2020	81.13	300	68.20	29.68	97.87	23
365 + 470 + 700	65.03	11.09	76.12	190	78.51	20.56	99.07	18
365 + 470 + 565	43.65	19.14	62.79	80	78.47	20.42	98.89	10
365 + 390 + 940	59.14	22.82	81.96	220	70.10	29.54	99.64	14
365 + 390 + 700	48.84	24.84	73.68	100	65.94	30.08	96.02	12
365 + 390 + 565	68.68	18.76	87.44	240	73.00	26.20	99.20	15
365+390+470	93.44	5.10	98.54	220	92.08	6.67	98.74	55
365+390+470+565	59.42	16.94	76.38	120	90.88	6.66	97.54	43
365 + 390 + 470 + 565 + 700	77.65	9.18	86.83	240	90.84	7.45	98.29	49
365 + 390 + 470 + 565 + 700 + 850 + 880 + 890	93.49	5.47	98.96	200	89.54	7.71	97.25	50

*Пробы оливковых масел № 2, 6, 7 не попадают в один кластер.

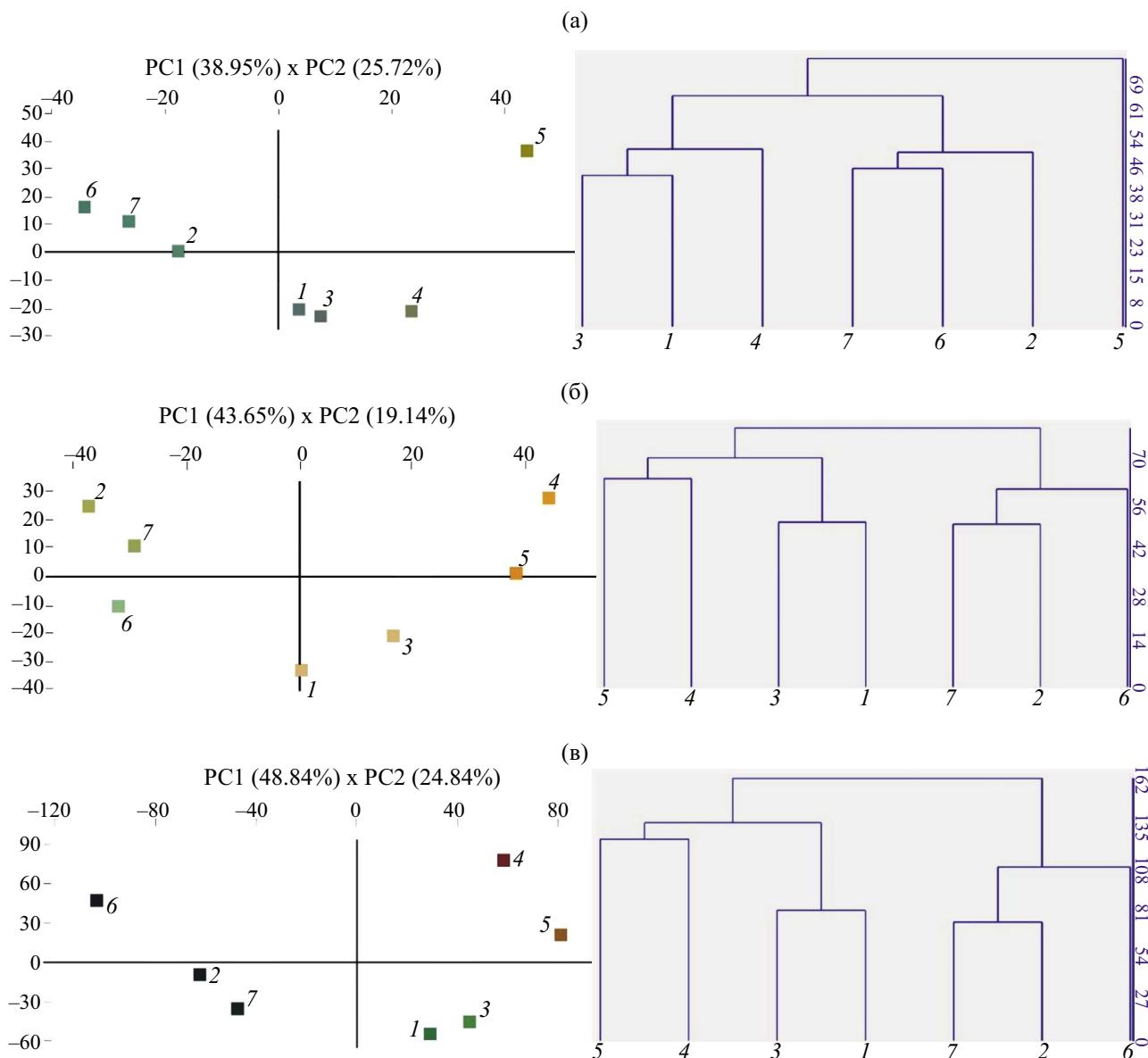


Рис. 2. Графики PCA и HCA, полученные в PhotoMetrix PRO® при различных длинах волн облучения пробы: (а) – 880 нм, (б) – 365 + 470 + 565 нм, (в) – 365 + 390 + 700 нм.

Определение добавок подсолнечного масла в оливковом. Использовали многомерный анализ в приложении Photometrix PRO® хемометрический алгоритм PLS. Для построения градуировочной модели использовали смесь с содержанием 5, 10, 30, 50, 70, 90 об. % подсолнечного масла в оливковом с использованием светодиодов 365 + 470 + 565 нм. Точность модели PLS характеризовали величиной среднеквадратичного остатка калибровки (RMSEC, root-mean square error of calibration). Значение RMSEC не превышало 0.21 % (табл. 3). Прогнозные свойства модели оценивали величиной среднеквадратичного остатка прогноза (RMSEP, root-mean square error of prediction) по результатам анализа смесей с содержанием 5, 20, 40, 60, 80 об. % подсолнечного масла

в оливковом. Величина RMSEP составляла максимально 3.6 %, относительное стандартное отклонение не превышало 0.09 (табл. 3). В табл. 3 представлены результаты определения добавок оливкового масла в подсолнечное Golden Altero и Слобода. Как видно, относительное стандартное отклонение результатов анализа не превышает 0.04, RMSEP 3.8 %, содержание добавки оливкового масла соответствует ТУ 9141-015-00333693-01.

Таким образом, продемонстрированы возможности метода цифровой цветометрии для дифференцирования растительных масел по видовой принадлежности, региону происхождения и содержанию незаявленных компонентов при цветометрической оценке их собственной окраски и флуоресценции. При сравнении

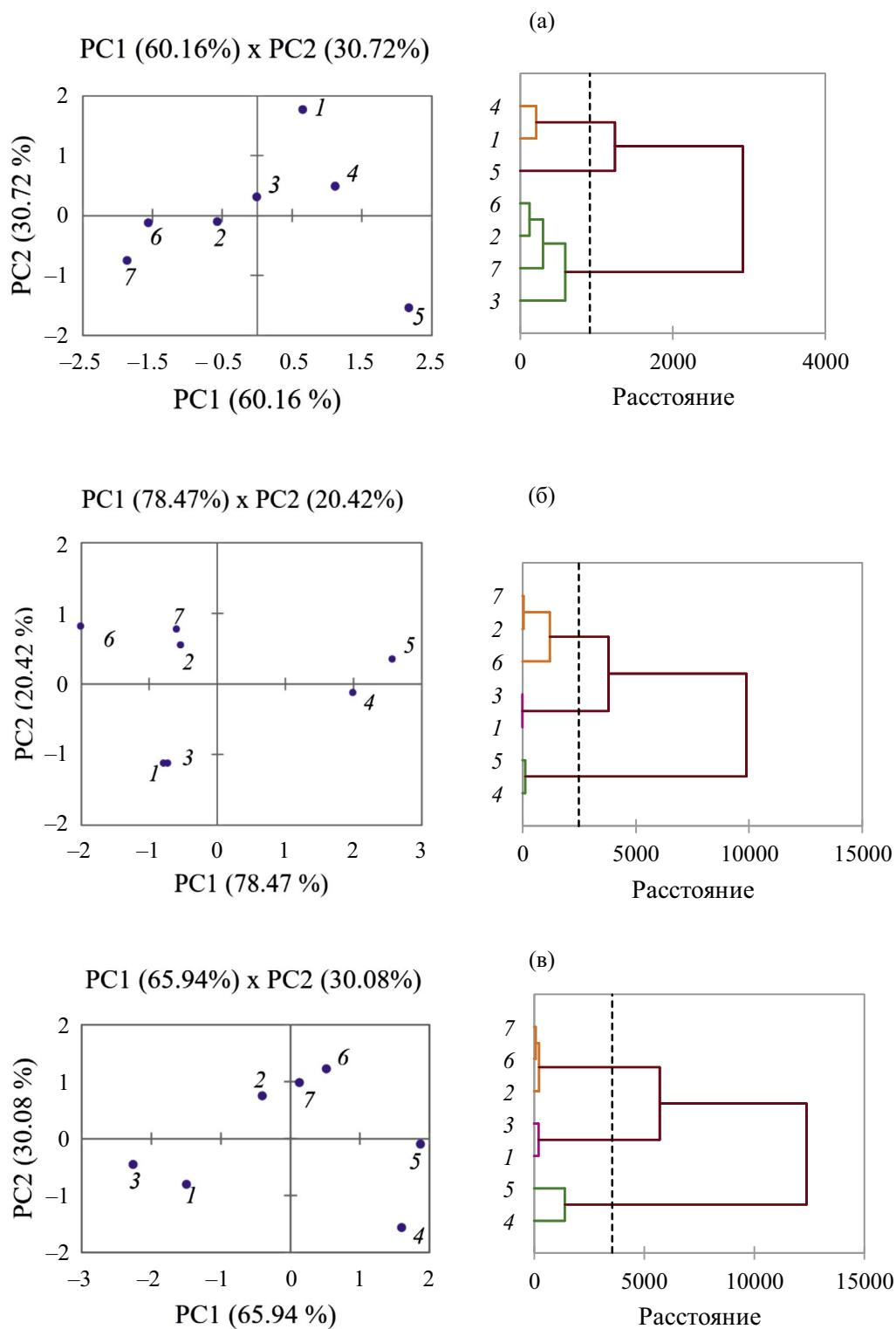


Рис. 3. Графики РСА и НСА, полученные в XLSTAT при различных длинах волн облучения пробы: (а) – 365 нм, (б) – 365 + 470 + 565 нм, (в) – 365 + 390 + 700 нм.

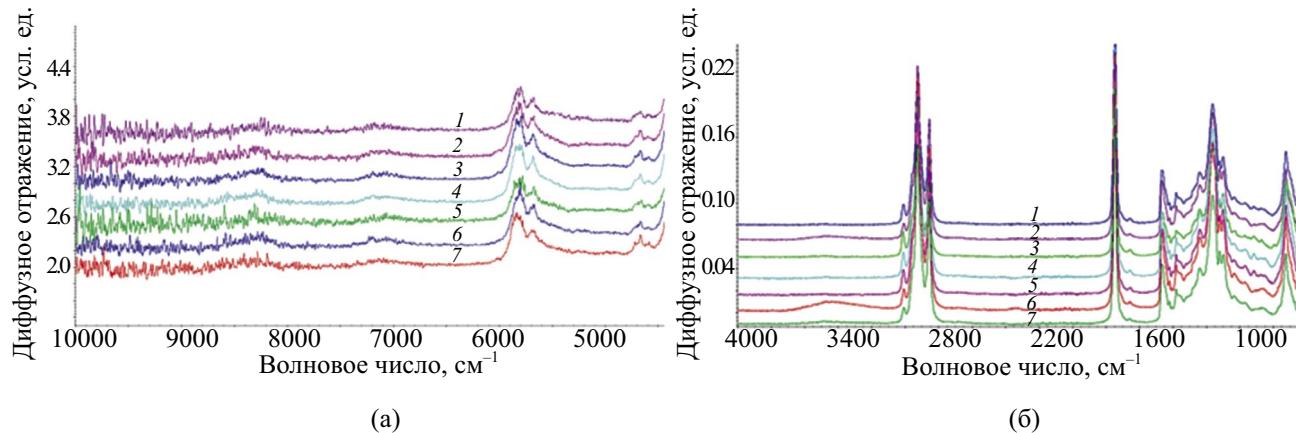


Рис. 4. ИК-спектры растительных масел (а) в ближней и (б) в средней областях ИК-спектра. Обозначения на спектрах соответствуют номерам проб в табл. 1.

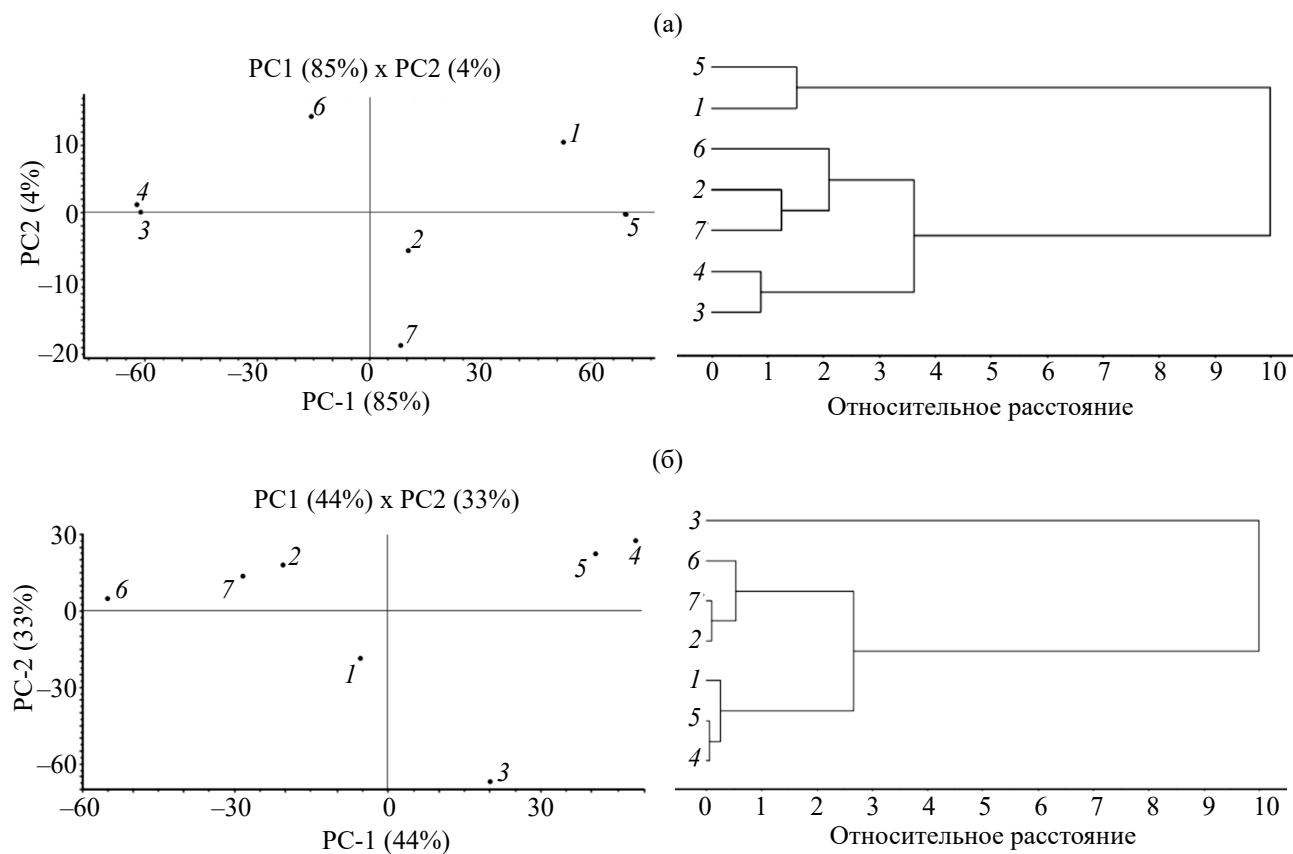


Рис. 5. Графики РСА и НСА (а) в ближней и (б) в средней областях ИК-спектра. Обозначения на графиках соответствуют номерам проб в табл. 1.

Таблица 3. Результаты определения добавок подсолнечного масла в оливковое ($n = 3$, $P = 0.95$)*

Введено подсолнечного масла, %	Найдено, %	RMSEP, %	s_r
5	5 ± 1	0.9	0.09
20	19 ± 3	1.5	0.06
40	41 ± 7	2.3	0.07
60	59 ± 6	3.6	0.04
80	81 ± 9	2.9	0.04
100	99 ± 9	3.1	0.04
_**	92 ± 9	3.5	0.04
_***	95 ± 4	3.8	0.02

*Уравнение зависимостей “измерено—предсказано” $y = 0.996x + 0.305$, RMSEC = 0.21 %; **масло подсолнечное с добавлением оливкового Golden Altero; ***масло подсолнечное с добавлением оливкового Слобода.

данных анализа методами цифровой цветометрии и ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье получены аналогичные результаты, что позволяет рекомендовать более простой и недорогой цветометрический метод.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета Всероссийского государственного центра качества и стандартизации лекарственных средств для животных и кормов. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Yang Y., Ferro M.D., Cavaco I., Liang Y. Detection and identification of extra virgin olive oil adulteration by GC-MS combined with chemometrics // J. Agric. Food Chem. 2013. V. 61. P. 3693.
- Tomazzoni G., Meira M., Quintella C.M., Zagornel G.F., Costa B.J., de Oliveira P.R. et al. Identification of vegetable oil or biodiesel added to diesel using fluorescence spectroscopy and principal component analysis // Am. Oil. Chem. Soc. 2014. V. 91. P. 215.
- Al-Kahtani H.A., Ahmed M.A., Abou-Arab A.A., Hayat K. Identification of lard in vegetable oil binary mixtures and commercial food products by FTIR // Qual. Assur. Saf. Crops Foods. 2017. V. 09. № 1. P. 11.
- Chen Y., Wang J., Xu Q., Luo Q., Zheng X. Identification of edible-vegetable-oil types based on multi-kernel learning and multi-spectral fusion // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2018. V. 452. Article 022054.
- ГОСТ 30623-98. Масла растительные и маргариновая продукция. Метод обнаружения фальсификации. М.: Стандартинформ, 2018. 23 с.
- Панасюк А.Л., Свиридов Д.А., Шилкин А.А. Установление подлинности растительных масел с использованием метода изотопной масс-спектрометрии // Пищевые системы. 2022. Т. 5. № 4. С. 369. <https://doi.org/10.21323/2618-9771-2022-5-4-369-375>
- Bontempo L., Paolini M., Franceschi P., Ziller L., García-González D.L., Camin F. Characterisation and attempted differentiation of European and extra-European olive oils using stable isotope ratio analysis // Food Chem. 2019. V. 276. P. 782. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.10.077>
- Шаока З.А.Ч., Большаков Д.С., Амелин В.Г. Использование смартфона в химическом анализе // Журн. аналит. химии. 2023. Т. 78. № 4. С. 317. (Shogah Z.A.Ch., Bol'shakov D.S., Amelin V.G. Using a smartphone in chemical analysis // J. Anal. Chem. 2023. V. 78. № 4. P. 426). <https://doi.org/10.31857/S0044450223030131>
- Calabria D., Mirasoli M., Guardigli M., Simoni P., Zangheri M., Severi P. et al. Paper-based smartphone chemosensor for reflectometric on-site total polyphenols quantification in olive oil // Sens. Actuators B. 2020. V. 305. Article 127522.
- Nikolova K., Perisanova-Nemaska M., Georgieva P., Boyadjiev D. Identification of vegetable oil adulterants in sunflower oil through discriminant analysis of colorimetric parameters // Bulgarian J. Agric. Sci. 2013. V. 19. № 3. P. 508.
- Christodouleas D., Fotakis C., Papadopoulos K., Dimotikali D., Calokerinos A.C. Luminescent methods in the analysis of untreated edible oils: A review // Anal. Lett. 2012. V. 45. № 5-6. P. 625.
- Song W., Nanfeng J., Wang H. Use of smartphone videos and pattern recognition for food authentication // Sens. Actuators B. 2019. V. 304. Article 127247.
- De Melo Milanez K.D.T., Pontes M.J.C. Classification of extra virgin olive oil and verification of adulteration using digital image and discriminant analysis // Anal. Methods. 2015. V. 7. P. 8839.
- Karagiorgos N., Nenadis N., Trypidis D., Siozios S., Nikolaidis S., Tsimidou M.Z. An approach for estimating adulteration of virgin olive oil with soybean oil using image analysis / 6th International conference on modern

- circuits and systems technologies (MOCAST). Thessaloniki, Greece, 04–06 May 2017.
<https://doi.org/10.1109/mocast.2017.7937672>
15. Milanez K.D.T.D.M., Pontes M.J.C. Classification of edible vegetable oil using digital image and pattern recognition techniques // Microchem. J. 2014. V. 113. P. 10.
16. Перегончая О.В., Королькова Н.В., Нуридинов Ш.З., Соколова С.А. Перспективы использования цифровой цветометрии в контроле цветности растительных масел при их рафинации // Агропромышленные технологии Центральной России. 2019. Т. 4. № 14. С. 29.
17. Амелин В.Г., Шаока З.А.Ч., Большаков Д.С., Третьяков А.В. Идентификация и аутентификация растительных масел методом цифровой цветометрии и хемометрического анализа // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2023. Т. 89. № 2-1. С. 5.
<https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-2-I-5-12>

IDENTIFICATION AND AUTHENTICATION OF VEGETABLE OILS BY DIGITAL COLOROMETRY AND IR SPECTROSCOPY METHODS

V. G. Amelin^{a, b, *}, O. E. Emelyanov^a

^a*Vladimir State University named after Alexander and Nikolay Stoletovs
Vladimir, Russia*

^b*The Russian State Center for Animal Feed and Drug Standardization and Quality (VGNKI)
Moscow, Russia*

*E-mail: amelinvg@mail.ru

Abstract. The possibility of a simple and accessible method of identification and authentication of edible vegetable oils using methods of digital colorometry, Fourier transform infrared spectroscopy in the near and middle spectral regions and chemometric processing of the analysis results is shown. Identification by species of oils (mustard, linseed, corn, olive and sunflower), authentication (authenticity and adulteration) was carried out by the intrinsic coloring of vegetable oils and fluorescence when the samples were irradiated with monochromatic light in the UV, visible and infrared regions. (365, 390, 470, 565, 700, 850, 880, 940 nm and 400–10 000 cm⁻¹). A device and method for measuring colorometric parameters using a smartphone and data processing using RGBer, PhotoMetrix PRO®, XLSTAT, and The Unscrambler X specialized software are proposed. Application of chemometric analysis allowed to establish the authenticity of vegetable oils and to reveal the facts of adulteration by diluting expensive oils with cheaper ones.

Keywords: identification and authentication of vegetable oils, digital colorometry, smartphone, IR spectroscopy, chemometric analysis.