

Идентификация смесей растительных масел с помощью колориметрических параметров

Фролов Д.И., Оськина А.Г.

Аннотация. Для смесей подсолнечного масла и хлопкового или рапсового масла был применен математический дискриминантный анализ и продемонстрированы различия в цветовых параметрах и содержании пигментов, таких как хлорофилл и бета-каротин. Предлагаемый метод направлен на обеспечение контроля качества и простое определение фальсификации подсолнечного масла растительными маслами. Оценивалась значимость отдельных показателей для моделирования. Модели были протестированы с результатами других независимых выборок.

Ключевые слова: идентификация, цветовые параметры, подсолнечное масло, хлопковое масло, рапсовое масло.

Для цитирования: Фролов Д.И., Оськина А.Г. Идентификация смесей растительных масел с помощью колориметрических параметров // Инновационная техника и технология. 2022. Т. 9. № 4. С. 32–35.

Identification of vegetable oil mixtures using colorimetric parameters

Frolov D.I., Oskina A.G.

Abstract. For mixtures of sunflower oil and cottonseed or rapeseed oil, mathematical discriminant analysis was applied and differences in color parameters and content of pigments such as chlorophyll and beta-carotene were demonstrated. The proposed method aims to provide quality control and easy detection of adulteration of sunflower oil by vegetable oils. The significance of individual indicators for modeling was assessed. The models were tested with the results of other independent samples.

Keywords: identification, color parameters, sunflower oil, cottonseed oil, rapeseed oil.

For citation: Frolov D.I., Oskina A.G. Identification of vegetable oil mixtures using colorimetric parameters. Innovative Machinery and Technology [Innovatsionnaya tekhnika i tekhnologiya]. 2022. Vol. 9. No. 4. pp. 32–35. (In Russ.).

Введение

В последние годы значительно возросла потребность в быстрых и эффективных методах контроля качества пищевых продуктов. Возрастающая фальсификация оливкового и подсолнечного масел более дешевыми растительными маслами потребовала использования дискриминационного анализа для выявления различий между группами натуральных масел и масел, содержащих примеси [1].

Целью данной работы был анализ базы данных колориметрических параметров и содержания пигментов в смесях подсолнечного масла с рапсовым или хлопковым маслом. Для этого необходимо было решить следующие вопросы:

– выбор подходящих образцов подсолнечного масла, подготовка модельных систем, содержащих примеси рапсового или хлопкового масла – в концентрациях от 10% до 50%, а также накопление

базы данных благодаря колориметрическому анализу.

– установление статистически значимых различий между показателями групп масел с разным содержанием примесей и разработка подходящих моделей, описывающих их характеристики.

Объекты и методы исследования

Были исследованы три доступных растительных масла: подсолнечное масло, рапсовое масло, хлопковое масло. Были приготовлены две системы модельных смесей из подсолнечного и рапсового масел и форм подсолнечного и хлопкового масла. Для каждой из систем было проведено четыре измерения содержания пигментов и параметра цвета.

Образцы заливали в кюветы шириной 10 мм. Цветовые параметры (индекс светлоты L^* , b^* и a^*), соответствующие однородному цветовому про-

странству. Указанная колориметрическая система выбрана и использована потому, что она больше подходит для работы с пигментами, так как проще в применении на практике и дает очень хорошую оценку результирующих цветов, получаемых при смешении пигментов.

Для обработки данных использовалось программное обеспечение Statistica [2, 3, 4]. Для каждой из модельных систем были сформированы группы с различным компонентом содержания примеси рапсового или хлопкового масла. Была проведена статистическая обработка данных. Для установления типа распределения показателей, дисперсионного и дискриминационного анализа использовалась программа Statistica с априорно равными вероятностями попадания в каждую группу [4].

Результаты и их обсуждение

Данные получены после колориметрического анализа двойных смесей подсолнечного и рапсового масел с содержанием примеси от 10% до 50%. Для этого были исследованы модельные системы. Были проанализированы параметры цвета (x, y) в колориметрических системах XYZ, показатель светлоты L* и параметры цвета (a*, b*), соответствующие единому цветовому пространству CIE Lab. Получены основные статистические характеристики исследуемых параметров. Результаты представлены в таблице 1.

Значения дисперсионного анализа показаны в таблице 1. Они показывают, что существуют статистически значимые различия в рассматриваемых параметрах.

После применения систематического анализа с группировкой переменной «содержание примеси рапса» были получены дискриминантные функции, гарантирующие 100% распознавание. Показатели, использованные при моделировании, в порядке их включения в модель: координата цвета y, координаты цвета X, Y, Z, индекс светлоты L*, хлорофилл и бета-каротин.

Как видно из данных табл. 2, можно оценить степень статистически значимых различий для различных групп.

Для лучшей иллюстрации полученных результатов был проведен канонический анализ.

С увеличением содержания рапсового масла в образцах резко увеличивалось содержание хлорофилла и бета-каротина, что, очевидно, влияло на цветовые показатели. Зеленая составляющая в рассматриваемых смесях увеличилась ($a^* < 0$).

Аналогичное исследование было проведено, чтобы отличить образцы подсолнечного масла, содержащие хлопковое масло, от образцов натурального подсолнечного масла. В результате статистического анализа были получены основные статистические характеристики анализируемых параметров. Результаты представлены в таблице 3.

После применения систематического дискриминантного анализа с группирующей переменной «концентрация примеси хлопкового масла» были найдены дискриминантные функции, гарантирующие 100% распознавание. Показателями, включенными в моделирование, были координаты цвета Y, Z, светлота L* и параметр цвета a*, b* в колориметрической системе CIE Lab, хлорофилл и бета-каротин. В этой группе в модели участвовали цветовые параметры, характеризующие небольшие цветовые различия в смесях. тогда как в группе подсолнечное масло/рапсовое масло преобладали цветовые параметры колориметрической системы XYZ, предназначенные для более значительных цветовых различий между образцами. Были получены расстояния Махаланобиса между центроидами отдельных образцов. Их значения представлены в таблице 4. Все расстояния гарантируют распознавание образцов. Модель тестировалась при значениях заданных параметров образца подсолнечного масла, не участвовавшего в моделировании. Образец был отнесен к группе чистого масла модельных смесей масло/хлопковое масло. Результаты были проиллюстрированы каноническим анализом.

Для каждой из групп выборки (подсолнечное масло и рапсовое масло или подсолнечное масло

Таблица 1 – Основные статистические характеристики группы подсолнечного масла с примесью рапсового масла

Рапс	0%	10%	20%	30%	40%	50%	100%	
	среднее	p						
x	0,321	0,381	0,415	0,433	0,449	0,458	0,475	0
y	0,334	0,417	0,464	0,484	0,501	0,506	0,51	0
X	85,422	77,293	72,973	69,785	68,293	55,032	64,587	0
Y	88,915	84,98	81,988	77,575	76,258	60,823	69,3	0
Z	92,425	41,275	20,193	13,797	8,157	4,435	2,013	0
L*	95,53	93,738	92,688	90,683	90,037	82,332	86,663	0
a*	-3,092	-11,062	-13,648	-13,62	-13,408	-11,088	-7,278	0
b*	7,945	48,408	72,355	86,323	100,667	102,847	125,792	0
Хлорофилл	0,008	0,17	0,301	0,408	0,508	0,608	9,465	0
Каротин	2,273	15,4	25,575	34,152	43,772	53,263	134,902	0

Таблица 2 – Расстояния Махаланобиса для образцов подсолнечного и рапсового масел

№	С, % Рапсовое масло	Процент рапсового масла						
		0	10	20	30	40	50	100
1	0	0						
2	10	1,9	0					
3	20	4,2	4,6	0				
4	30	5,6	1	0,1	0			
5	40	7,3	1,9	0,5	0,1	0		
6	50	9,8	3,6	1,7	0,9	0,4	0	
7	100	25,1	15,2	11,2	9	7	4,8	0

Таблица 3 – Основные статистические характеристики группы подсолнечного масла с добавками хлопкового масла

Хлопок	0%	10%	20%	30%	40%	50%	
	сред- нее	сред- нее	сред- нее	сред- нее	сред- нее	сред- нее	Р
x	0,322	0,327	0,333	0,335	0,338	0,341	0
y	0,336	0,343	0,351	0,353	0,359	0,361	0
X	83,592	82,75	79,905	77,958	69,62	73,402	0
Y	87,078	86,105	83,898	81,363	73,39	77,408	0
Z	88,667	83,563	75,517	72,442	62,272	64,048	0
L*	95,058	94,892	93,29	92,303	88,72	90,567	0
a*	-3,198	-4,022	-4,708	-5,058	-5,2	-5,322	0
b*	9,147	12,095	16,075	17,2	18,837	20,567	0
Хлоро- фил	0,014	0,019	0,003	0,004	0,001	0,000	0
Каро- тин	2,658	3,615	4,895	5,345	6,083	6,653	0

Таблица 4 – Расстояния Махаланобиса для образцов подсолнечного и хлопкового масел

№	С, % Хлопко- вое масло	Процент хлопкового масла					
		0	10	20	30	40	50
1	0	0					
2	10	0,6	0				
3	20	4,2	1,6	0			
4	30	6,2	2,8	1,2	0		
5	40	14,3	8,8	3	1,7	0	
6	50	14	8,6	2,8	1,6	0,02	0

Таблица 5 – Расстояния Махаланобиса независимых выборок

№	Расстояния Махаланобиса в квадрате	Процент рапсового масла						
		0%	10%	20%	30%	40%	50%	100%
1	25% рапсовое масло - 75% подсолнечное масло	9,25	3,8	2,07	1,25	0,74	0,09	3,55
2	33% рапсовое масло - 67% подсолнечное масло	15,91	9,5	7,16	5,77	4,84	2,79	4,06
3	Рапсовое масло образец 1	22,1	13,78	10,34	8,34	6,62	4,5	0,17
4	Рапсовое масло образец 2	19,27	11,57	8,47	6,66	5,18	3,12	0,5
5	Рапсовое масло образец 3	0,11	1,14	2,76	3,75	5,02	6,78	19,06
6	Подсолнечное масло образец 1	3,7	0,61	0,2	0,22	0,52	1,09	8,96
7	Подсолнечное масло образец 2	0,44	0,84	2,13	2,95	4,05	5,48	17,14

и хлопковое масло) были рассчитаны расстояния Махаланобиса и одновременно проведен канонический анализ, поскольку расстояния Махаланобиса дают представление об особенностях исследуемой группы в исходном пространстве, тогда как канонические представления находятся в двумерном пространстве. Они служат для лучшей визуализации конкретных групп, поскольку их канонические переменные представляют собой линейные комбинации исходных физических показателей.

Расстояния Махаланобиса представляют отдельные группы лучше, чем канонические переменные, потому что они дают представление о динамике изменения расстояния между центроидами группы. Большие различия наблюдались между центроидами групп с примесью 40-50% и натурального подсолнечного масла. Для примесей хлопкового масла они были более существенны, чем для примесей рапсового масла.

Данные таблиц 2 и 4 наглядно показывают значительную разницу в расстояниях Махаланобиса между группами смесей подсолнечного и рапсового масел и натурального подсолнечного масла, что гарантирует 100%-ное распознавание наличия примеси в тестируемом образце. Труднее было бы выделить две соседние группы, содержащие примеси с разницей до 10%. Таким образом, предложенный дискриминантный анализ может быть успешно использован для качественного отличия натурального подсолнечного масла от подсолнечного масла, содержащего примеси рапсового и хлопкового масел.

Основной интерес представляет проверка независимых выборок. Исследовались образцы с различным содержанием рапса в диапазоне от 0 до 100 %. Модели использовались для классификации образцов. Результаты по соответствующим расстояниям Махаланобиса до соответствующих групп представлены в таблице 5.

Стоит отметить, что образцы, содержащие от 25 до 33 % рапсового масла, были отнесены к группе с содержанием рапсового масла 50 %. Два образца со 100% содержанием рапса были точно классифицированы. При исследовании образца 5 было замечено отсутствие характерной линии поглощения рапсового масла. Как видно из таблицы, этот образец наиболее удален от чистого рапса и

ближе всего к чистому маслу. Образец 6 находится на относительно равных расстояниях 20% и 30% рапсового масла, что можно трактовать как нахождение в нем процентного содержания рапса в тех же пределах. Образец 7 заявлен как подсолнечное масло и точно отнесен к группе 100% масла.

Литература

- [1] Определение примесей в растительных жирных маслах / А. М. Калинин, Н. П. Антонова, С. С. Прохвятилова, Е. П. Шефер // Ведомости Научного центра экспертизы средств медицинского применения. Регуляторные исследования и экспертиза лекарственных средств. – 2015. – № 4. – С. 51-53. – EDN UYSRFP.
- [2] Changes in Chemical Compositions of Olive Oil under Different Heating Temperatures Similar to Home Cooking / X. Li [et al.] // Journal of Food Chemistry and Nutrition. 2016. Vol. 4. № 1. P. 07–15.
- [3] Экструдаты из растительного сырья с повышенным содержанием липидов и пищевых волокон / А.А. Курочкин, П.К. Воронина, Г.В. Шабурова, Д.И. Фролов // Техника и технология пищевых производств. 2016. № 3 (42). С. 104–111. EDN WMENCL.
- [4] Курочкин А.А., Фролов Д.И., Воронина П.К. Определение основных параметров вакуумной камеры модернизированного экструдера // Вестник Ульяновской государственной сельскохозяйственной академии. 2015. № 4 (32). С. 172–177. EDN VNХВNX.

Выводы

Статистически доказано наличие различий в значениях исследуемых показателей. Это делает дискриминантный анализ эффективным инструментом для качественного различения натурального подсолнечного масла и фальсифицированного масла, содержащего примеси других масел. Модели и связанные с ними расстояния Махаланобиса позволяют классифицировать неизвестные образцы.

References

- [1] Determination of impurities in vegetable fatty oils / A. M. Kalinin, N. P. Antonova, S. S. Prokhvatilova, E. P. Shefer // Bulletin of the Scientific Center for Expertise of Medicinal Products. Regulatory research and examination of medicines. - 2015. - No. 4. - S. 51-53. – EDN UYSRFP.
- [2] Changes in Chemical Compositions of Olive Oil under Different Heating Temperatures Similar to Home Cooking / X. Li [et al.] // Journal of Food Chemistry and Nutrition. 2016. Vol. 4. No. 1. P. 07–15.
- [3] Extrudates from vegetable raw materials with a high content of lipids and food fibers / A.A. Kurochkin, P.K. Voronina, G.V. Shaburova, D.I. Frolov // Technique and technology of food production. 2016. No. 3 (42). pp. 104–111.
- [4] Kurochkin A.A., Frolov D.I., Voronina P.K. Determination of the main parameters of the vacuum chamber of the modernized extruder // Bulletin of the Ulyanovsk State Agricultural Academy. 2015. No. 4 (32). pp. 172–177.

Сведения об авторах

Information about the authors

<p>Фролов Дмитрий Иванович кандидат технических наук доцент кафедры «Пищевые производства» ФГБОУ ВО «Пензенский государственный технологический университет» 440039, г. Пенза, проезд Байдукова/ул. Гагарина, 1а/11 Тел.: +7(937) 408-35-28 E-mail: surr@bk.ru</p>	<p>Frolov Dmitriy Ivanovich PhD in Technical Sciences associate professor at the department of «Food productions» Penza State Technological University Phone: +7(937) 408-35-28 E-mail: surr@bk.ru</p>
<p>Оськина Алёна Геннадьевна магистрант кафедры «Пищевые производства» ФГБОУ ВО «Пензенский государственный технологический университет» 440039, г. Пенза, проезд Байдукова/ул. Гагарина, 1а/11</p>	<p>Oskina Alena Gennadievna undergraduate of the department «Food productions» Penza State Technological University</p>