

УДК 664.2:664.641.1:543.61:543.424

ИДЕНТИФИКАЦИЯ И УСТАНОВЛЕНИЕ ФАЛЬСИФИКАЦИИ КРАХМАЛА И МУКИ МЕТОДАМИ ЦИФРОВОЙ ЦВЕТОМЕТРИИ И БЛИЖНЕЙ ИК-ФУРЬЕ-СПЕКТРОСКОПИИ

© 2024 г. В. Г. Амелин^{a, b, *}, О. Э. Емельянов^b, З. А. Ч. Шаока^{a, b}, А. В. Третьяков^a

^aВсероссийский государственный центр качества и стандартизации лекарственных средств
для животных и кормов

Звенигородское шоссе, 5, Москва, 123022, Россия

^bВладимирский государственный университет им. Александра Григорьевича
и Николая Григорьевича Столетовых

ул. Горького, 87, Владимир, 600000, Россия

*E-mail: amelinvg@mail.ru

Поступила в редакцию 30.05.2024 г.

После доработки 18.06.2024 г.

Принята к публикации 02.07.2024 г.

Предложено цветометрическое устройство для идентификации и установления фальсификации различных видов крахмала и муки по диффузному отражению УФ- и ИК-излучения светодиодов. Цветовые характеристики образцов (значения цифровых каналов RGB) определяли с помощью камеры смартфонов OnePlus 10 Pro и iPhone 14 с установленными приложениями PhotoMetrix PRO[®], ColorGrab, RGBer. ИК-спектры в ближней области инфракрасного диапазона (4000–10 000 см⁻¹) регистрировали с помощью ИК-спектрометра с преобразованием Фурье. Для обработки массива данных цветометрических и спектральных характеристик использовали специализированные программные пакеты: TQ Analyst 9, The Unscrambler X, XLSTAT. Идентификационными признаками служило расположение кластеров для отдельных видов крахмала и муки в методах главных компонент и иерархического кластерного анализа. Определены оптимальные длины волн для установления качественной фальсификации исследуемых образцов: для крахмала — одновременное участие всех светодиодов (365, 390, 850 и 880 нм), для муки — использование светодиодов с длинами волн облучения 365 и 390 нм. Оценку качественной фальсификации осуществляли, используя графики зависимости компоненты F1 от массовой доли добавляемой чужеродной добавки в крахмал или муку. Работоспособность цветометрического метода подтверждена методом ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье в ближней области.

Ключевые слова: крахмал, мука, идентификация и фальсификация, цифровая цветометрия, ИК-спектроскопия с преобразованием Фурье, хемометрика, смартфон.

DOI: 10.31857/S0044450224110028, EDN: sxhnqv

Крахмал — смесь полисахаридов амилозы и амилопектина, мономером которых является α-глюкоза. Синтезируется растениями в хлоропластах с использованием энергии света при фотосинтезе. Крахмал, полученный из разных растений, несколько различается по структуре зерен, степени полимеризации молекул, строению полимерных цепей и физико-химическим свойствам. Форма, структура и размеры крахмальных зерен отличаются для каждого вида крахмала. Методами микроскопии, рентгенографии определяют его происхождение, а также фальсификацию (примеси других видов крахмала) [1–4]. Наиболее

ценными технологическими свойствами обладает картофельный крахмал, поэтому достаточно часто его заменяют дешевым кукурузным крахмалом. Качественная фальсификация крахмала, наиболее широко применяемая при его производстве, включает введение чужеродных добавок, например пшеничной муки, мела и др.

Мука — тонкоизмельченный порошкообразный продукт переработки зерна различных сельскохозяйственных культур. Наиболее часто используют муку хлебных культур — злаковых, гречишных, льновых и амарантовых (пшеница, рожь, овес, ячмень, кукуруза, рис, гречиха, лен,

амарант). Аналогично крахмалу качественная фальсификация муки осуществляется чаще всего добавлением более дешевых видов муки или введением чужеродных добавок, например талька, мела и др.

Для установления фактов фальсификации муки используют методы ПЦР, молекулярной (УФ-, видимая и ИК-области, в том числе флуоресцентные) и атомной спектроскопии, ЯМР, хроматографические методы [5]. Наиболее часто применяют метод инфракрасной спектроскопии в ближней области спектра (**БИК**) из-за отсутствия пробоподготовки и низкой стоимости используемого оборудования [6–9]. Спектры в ближней ИК-области ($4000\text{--}12\,500\text{ см}^{-1}$) обусловлены колебаниями С–Н, О–Н и N–Н групп органических соединений. В сочетании с хеометрикой БИК-спектры используют для качественного и/или количественного анализа муки и установления ее фальсификации. Применяют хеометрические алгоритмы – метод главных компонент (**PCA**), искусственные нейронные сети, метод частичной регрессии наименьших квадратов (**PLS**), линейный дискриминантный анализ, иерархический кластерный анализ (**HCA**) и др.

В работе [10] исследовали возможности БИК-спектроскопии с использованием алгоритма PLS для количественной оценки содержания извести и карбоната кальция в образцах пшеничной муки. Количественная фальсификация пшеничной муки ячменной [11], твердых сортов мягкими, полбяной [12] установлена методом ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье с использованием алгоритма PLS. Применяют также гиперспектральные изображения в ближней ИК-области (900–1700 нм) для установления фальсификации пшеничной муки тальком [8], мукой сорго, овсяной и кукурузной [13].

Крахмал и муку часто используют при фальсификации сухих порошкообразных пищевых продуктов. В работе [14] фальсификация лукового порошка кукурузным крахмалом (1–35 мас. %) выявлена с помощью ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье в ближней и средней областях. При хеометрической обработке спектров методами PCA и PLS предсказана фальсификация лукового порошка с вероятностью 0.98.

Показана возможность установления фальсификации сухого коровьего молока путем добавления картофельного или кукурузного крахмала, пшеничной муки методом цифровой цветометрии флуоресценции с использованием смартфона [15]. Массив данных цветометрических параметров флуоресценции (**RGB**) оценивали методами PCA и иерархического кластерного анализа. Выявленный факт смещения положения оригинального образца сухого молока при внесении посторонних компонентов относительно своего первоначального положения на графике PCA послужил основой для количественной оценки содержания крахмала в фальсифицированном образце.

В настоящей работе описаны способы идентификации и установления фальсификации различных видов крахмала и муки методами цифровой цветометрии с использованием смартфона и ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье с хеометрической обработкой полученных цветометрических и спектральных характеристик.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Применяли изготовленное вручную устройство (рис. 1), позволяющее проводить комплексный анализ влияния различных спектральных диапазонов на исследуемые объекты за счет

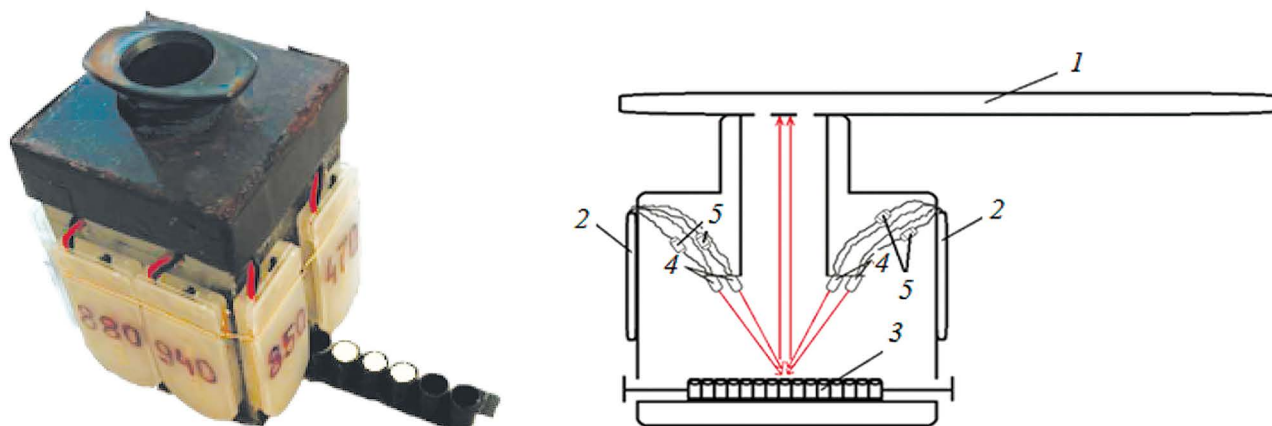


Рис. 1. Внешний вид и блок-схема устройства для цветометрического анализа с разными светодиодами: 1 – смартфон, 2 – источники питания, 3 – проба в стрипованных лунках, 4 – светодиоды, 5 – резисторы.

установленных через резисторы светодиодов, излучающих свет при разных длинах волн: 365, 390, 470, 565, 700, 850, 880 и 940 нм. Использовали светодиоды с длинами волн излучения 365, 390, 850 и 880 нм. В качестве источника питания на каждый светодиод использовали две батареи CR2032 емкостью 225 мАч и напряжением 3 В каждая. 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 RGBer (версия 2.6). Перед началом исследований в мобильном приложении PhotoMetrix PRO® выставляли следующие параметры: область захвата изображения (ROI) – 16 × 16 пикселей, баланс белого (White-Balance) – auto. Для обработки цветиметрических параметров использовали также внешнее приложение XLSTAT (версия 2016.02.28451).

Использовали ИК-спектрометр с преобразованием Фурье Frontier фирмы PerkinElmer (США) с приставкой NIRA, работающий в диапазоне ближнего ИК-излучения (4000–10 000 см⁻¹). Разрешение составляло 4 см⁻¹, число сканирований – 32 для каждого образца. Для получения инфракрасных спектров порошки муки или крахмала поочередно помещали на сапфировое окно для образцов 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: TQ Analyst версии 9.7.179 (Thermo Fisher Scientific Inc., США) и The Unscrambler X версии 10.4 (CAMO Software, США).

Исследовали образцы крахмала и муки разного вида, приобретенные в интернет-магазинах Ozon и Wildberries (табл. 1, 2). Все используемые пробы были высшего качества.

Таблица 1. Характеристики крахмала (по маркировке на упаковке)

№	Вид крахмала, изготовитель, стандарт	Белки, %	Жиры, %	Углеводы, %
1	Кукурузный крахмал			
1.1	ООО “ДВПЧ”, Московская область, ТУ 10.62.11-17-146507182022	1.0	0.8	83.5
1.2	ООО “Спайс Эксперт”, Московская область, СТО 01224204-001-2018	0.2	0.05	91.2
1.3	ООО “Айдиго”, Свердловская область, ГОСТ 32159-2013	0	0	85.0
1.4	ООО “ПК “Партнер”, Московская область, ГОСТ Р 22000-2007	0	0	85.1
1.5	ООО “ПК Профтрейд”, Московская область, ГОСТ 32159-2013	0	0	85.0
1.6	ИП Ефимычев Д.А., “Купец24.рф”, ГОСТ 32159-2013	0	0	85.1
1.7	ООО “Успех”, Самарская область, СТО 02659246-001-2022	0.3	0.5	90.4
1.8	ООО “ПЕЦ-ХААС”, Московская область, ГОСТ 32159-2013	0	0	85.0
1.9	ООО “Хлебзернопродукт”, Ростовская область, ГОСТ 32159-2013	0	0	85.0
2	Картофельный крахмал			
2.1	ООО “Славная трапеза холдинг”, Калужская область, ГОСТ Р 53876-2010	0.1	0.1	79.0
2.2	ООО “ПК Профтрейд”, Московская область, ГОСТ Р 53876-2010	0	0	79.3
2.3	ООО “Русская Бакалейная Компания”, Московская область, ГОСТ Р 53876-2010	0	0	78.0
2.4	ООО “Скайфуд”, Московская область, ГОСТ Р 53876-2010	0	0	79.3
3–7	Другие виды крахмала			
3	Пшеничный, ООО “Здоровая страна”, Московская область, ГОСТ 31935-2012	0.3	0	85.1
4	Тапиоковый, ООО “ПК Кривское”, Калужская область	0	0	91.0
5	Гороховый, ООО “Royal food”, Республика Казахстан	5.1	0.06	19.1
6	Рисовый, ООО “Натуральные продукты Кубани”, Краснодарский край, ТУ 9290-001-2312237538-16	6.0	2.0	80.0
7	Кукурузный модифицированный (Е 1422), ООО “Кривское”, Калужская область	0	0	82.0

Таблица 2. Характеристики муки (по маркировке на упаковке)

№	Вид муки, изготовитель, стандарт	Пищевая ценность, %		
		белки	жиры	углеводы
1	Рисовая, ООО “Гарнец”, Владимирская область, ТУ 9293-002-43175543-03	11.0	1.0	27.0
2	Льняная, ООО “Инком Торг”, Алтайский край, ТУ 10.41.42-012-02463371-2019	32.0	10.0	20.0
3	Гречневая “Увелка”, ООО “Ресурс”, Челябинская область	14.0	4.5	66.0
4	Кукурузная, ООО “Петербургский мельничный комбинат”, Ленинградская область, ГОСТ 14176-2022	7.0	1.5	72.0
5	Овсяная, ООО “Хлебзернопродукт”, Ростовская область, СТО 53548590-019-2013	13.0	7.0	63.0
6	Нутовая, Владимирская область, ТУ 10.61.20-001-32916290-2020	22.0	7.0	58.0
7.0	Пшеничная в/с, АОО “Мелькомбинат”, Тверская область, ГОСТ 26574-2017	10.3	1.1	70.6
7.1	Пшеничная в/с, ООО “Бугровские мельницы”, Нижегородская область ГОСТ Р ИСО 22000-2019	10.3	1.1	70.6
7.2	Пшеничная в/с, АО “Макфа”, Челябинская область, ГОСТ 26574-2017	12.0	1.1	70.6
8	Ячменная, ООО “Хлебзернопродукт”, Ростовская область, СТО 53548590-021-2013	10.0	1.0	72.0
9	Псиллиум, ООО “Мьют”, Московская область	2.9	0.1	7.3
10	Облепиховая, ИП Харитоненко А.В., Красноярский край, ГОСТ 32896-2014	1.2	5.4	5.7
11	Черемуховая, Алтайский край, ТУ 10.83.15-002-45203203-2021	7.0	0	26.0
12	Грецкого ореха, ИП Карташов В.И., Ленинградская область	40.0	10.0	16.0
13	Льняная, ИП Шишкин М.Г., Ростовская область, ТУ 10.41.42-003-2013015380-2020	36.0	10.0	9.0
14	Виноградных косточек, ИП Талли Д.З., Московская область	20.0	3.0	12.0
15	Семян тыквы, ООО “Техносфера”, Свердловская область	33.0	9.0	23.0
16	Топинамбура, ООО “Техносфера”, Свердловская область	4.7	2.2	73.5
17	Кунжута, ООО “Техносфера”, Свердловская область	25.0	18.0	25.0
18	Расторопши, ООО “Техносфера”, Свердловская область	22.0	13.0	0.8
19	Конопляная, ООО “Витапром”, Московская область ТУ 9293-010-38032938-15	27.3	8.1	19.6
20	Амарантовая, ООО “Русская Олива”, Воронежская область, ТУ 10.61.22-024-77872064-2022	9.5	3.5	69.0
21	Кокосовая, ООО “Эндакси”, Владимирская область, СТО 329 16290-002-2022	18.8	15.0	56.3
22	Ржаная “Увелка”, АО КХП “Злак”, Курганская область	9.0	2.0	62.0

Для оценки количества добавленной чужеродной примеси в муку готовили стандартные смеси с массовой долей добавки 1, 3, 5, 10, 30 и 50% мела, перемешивали и измеряли цветометрические параметры. Для подмены одного вида крахмала другим готовили смеси, состоящие из 0–100% разных видов крахмала.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для установления качественной фальсификации следует знать идентификационные признаки отдельных видов крахмала и муки. Идентификационными признаками в данном случае является расположение кластеров для отдельных видов крахмала и муки в методах главных компонент и иерархического кластерного анализа, полученные цветометрическим методом при разных длинах волн (рис. 2–4, табл. 3).

Наилучшую дискриминацию проб крахмала наглядно демонстрирует относительное расстояние от начала координат значения главной компоненты F2. Из табл. 3 следует, что наибольшая дифференциация образцов крахмала наблюдается при хемометрической обработке цифровых значений цветометрических каналов RGB при длинах волн облучения 365, 390, 850 и 880 нм, в меньшей степени — при отдельных длинах волн.

Как видно из рис. 2, кукурузный и картофельный крахмал разных производителей сформированы в отдельные зоны в квадрантах II и IV графика PCA в методе главных компонент. Пробы крахмала других видов сосредоточены в I и III квадрантах, модифицированный кукурузный крахмал располагается в IV квадранте и на значительном расстоянии от немодифицированного.

Иерархический кластерный анализ НСА показывает отдельные кластеры картофельного и кукурузного крахмала, а также проб 4, 5, 7.

Для муки различных видов установили, что доля объясненной дисперсии (сумма первых двух главных компонент F1 + F2) максимальна при длинах волн облучения 365 и 390 нм — 96.83 и 93.63%. В остальных случаях эта величина составляет при сумме длин волн облучения 365, 390, 850 и 880, отдельно 850, 880 нм — 49.77, 86.01 и 82.97% соответственно. График PCA-биplot также показывает положительное направление и нагрузку векторов RGB для длин волн облучения 365 и 390 нм (квадранты II и IV) (рис. 3).

Как видно из рис. 3, наблюдается дискриминация всех видов муки, причем мука пшеничная разных производителей находится в одном кластере. Мука льняная разных производителей располагается в разных кластерах, вероятно, из-за разного состава (табл. 2).

Аналогичные результаты получены для наиболее часто используемой муки хлебных злаковых, гречишных, льновых и амарантовых культур (пшеница, рожь, овес, ячмень, кукуруза, рис, гречиха, амарант, лен). При длинах волн облучения 365 и 390 нм доля объясненной дисперсии составила 99.02 и 100.0%, при сумме 365, 390, 850 и 880 нм, 850 и 880 нм — 54.46, 85.90 и 93.98% соответственно. На рис. 4а, б представлены графики PCA и НСА для хлебных культур. Видно, что пшеничная мука разных производителей находится в отдельном кластере (квадрант I). Крахмал и мука имеют разные цветометрические характеристики, поэтому на графике PCA они располагаются в разных квадратах и образуют отдельные кластеры (рис. 5).

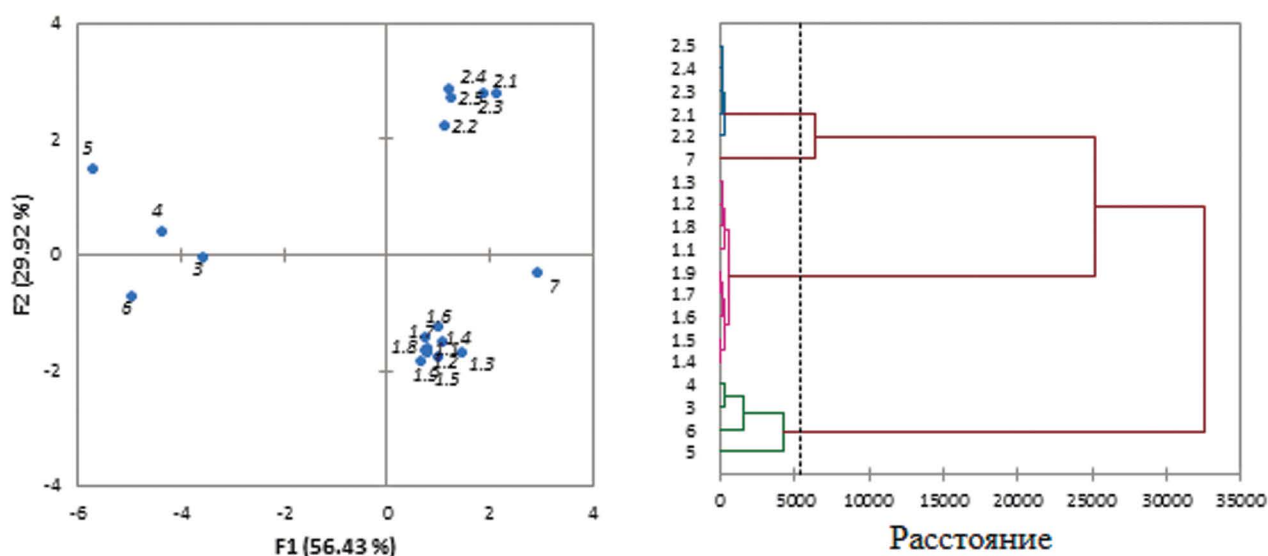


Рис. 2. Графики PCA и НСА при длинах волн 365, 390, 850 и 880 нм крахмала кукурузного (1.1–1.9), картофельного (2.1–2.5), пшеничного (3), тапиокового (4), горохового (5), рисового (6) и модифицированного кукурузного (7).

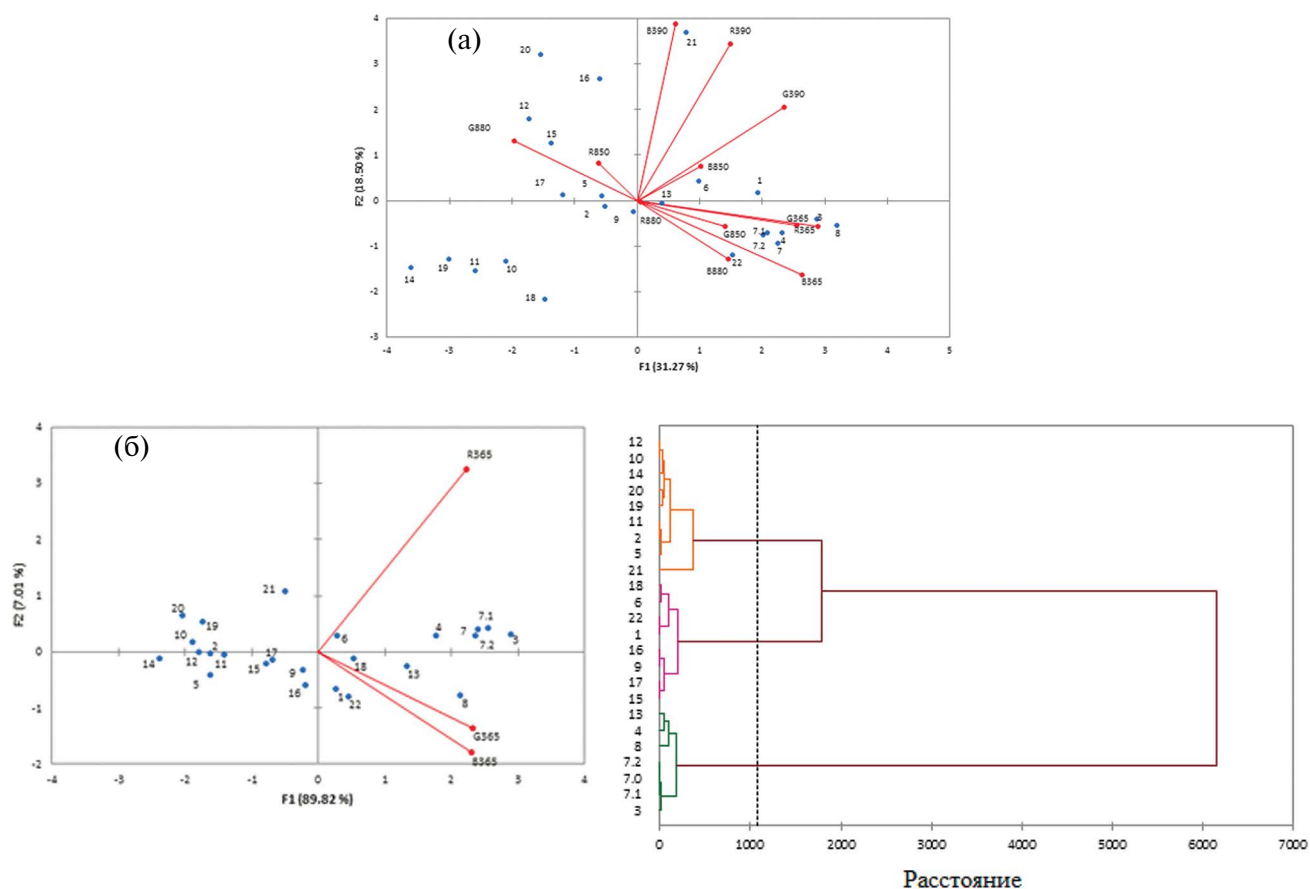


Рис. 3. Графики PCA-биplot при длинах волн облучения 365, 390, 850, 880 нм (а), PCA-биplot и HCA при длине волны облучения 365 нм (б) для муки: рисовой (1), льняной (2), гречневой (3), кукурузной (4), овсяной (5), нутовой (6), пшеничной (7.0–7.2), ячменной (8), псиллиума (9), облепиховой (10), черемуховой (11), грецкого ореха (12), льняной (13), виноградных косточек (14), семян тыквы (15), топинамбура (16), кунжута (17), расторопши (18), конопляной (19), амарантовой (20), кокосовой (21) и ржаной (22).

Возможна фальсификация крахмала подменой одного вида другим или добавлением в дорогой крахмал более дешевого. На рис. 6 представлены графики PCA и зависимости компоненты F1 от смесей кукурузного крахмала с картофельным (0–100%). Наблюдали прямолинейную зависимость компоненты F1 от массовой доли добавленного картофельного крахмала в кукурузный с коэффициентом детерминации, равным 0.996.

В случае фальсификации муки возможно добавление в нее чужеродных добавок (1–50%), например мела. На рис. 7 представлены графики PCA и зависимости компоненты F1 от смесей пшеничной муки с мелом. Коэффициент детерминации линейной зависимости составил 0.971. Использование данных зависимостей позволяет определить массовую долю добавки одного вида крахмала в другой, а также добавление мела в муку.

Для подтверждения работоспособности предлагаемого простого и дешевого цветометрического метода использовали менее доступный и более дорогой способ идентификации – ИК-спектроскопию с преобразованием

Фурье в ближней области. Нарис. 8 представлены ИК-спектры различных видов крахмала и муки. При хеометрической обработке ИК-спектров программой TQ Analyst выбраны изменяющиеся от вида пробы волновые числа 6608, 7008, 7042, 7218, 7328, 7402, 7452, 9492, 9438, 9434 и 9436 см^{-1} .

Как видно из рис. 9, направление векторов нагрузки для кукурузного крахмала определяется волновыми числами в диапазоне 6600–7500 см^{-1} , для картофельного и других видов крахмала – 9434–9492 см^{-1} . Наблюдается более четкая, в отличие от цветометрии, дифференциация кукурузного крахмала – квадранты III, IV. Это связано с большим числом переменных при хеометрической обработке массива данных. В данном случае имеется возможность определить производителя кукурузного крахмала.

Для муки хлебных культур (пшеничной, рисовой, кукурузной, льняной, гречневой и ячменной) направление векторов нагрузки определяется волновыми числами в диапазоне 9434–9492 см^{-1} , для других видов – 6600–7500 см^{-1} (рис. 10).

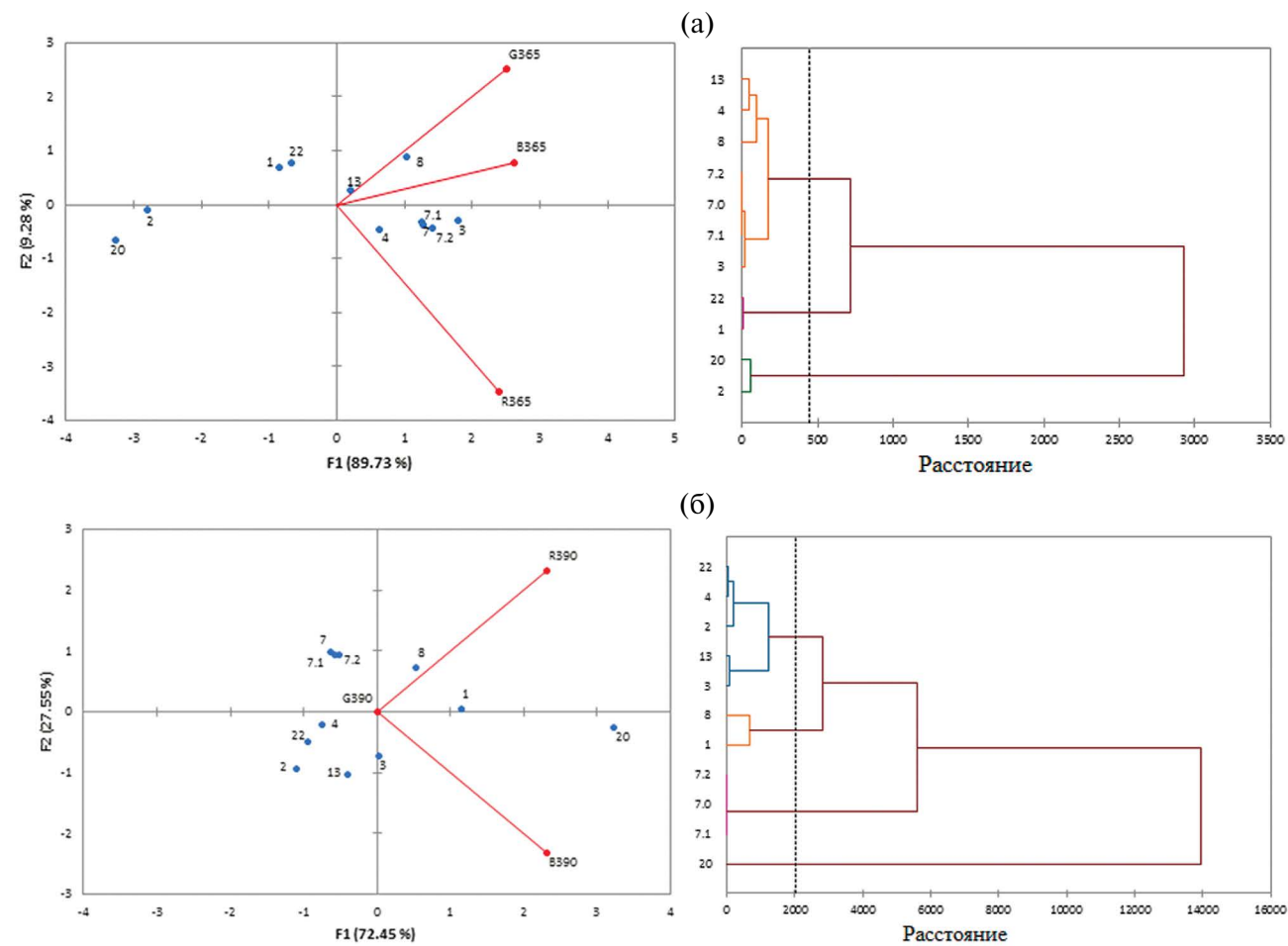


Рис. 4. Графики PCA-биplot и HCA при длинах волн облучения 365 (а) и 390 нм (б) для муки хлебных культур: рисовой (1), льняной (2), гречневой (3), кукурузной (4), овсяной (5), пшеничной (7.0–7.2), ячменной (8), льняной (13), амарантовой (20), ржаной (22).

Таблица 3. Относительное расстояние (значение F2) от начала координат на графике PCA при облучении проб крахмала светодиодами с различными длинами волн

Номер пробы (табл. 1)	Длины волн облучения пробы, нм				
	365, 390, 850, 880	365	390	850	880
1.1	−1.410	−1.509	−0.117	−0.532	−0.458
2.1	2.782	−0.040	−0.217	0.324	0.314
3	−0.020	−0.135	0.547	0.215	−0.281
4	0.414	−0.125	0.630	0.057	0.216
5	1.488	−0.316	−0.596	0.127	0.035
6	−0.702	−0.498	−0.443	0.085	1.140
7	−0.316	−0.444	0.577	0.453	−0.109

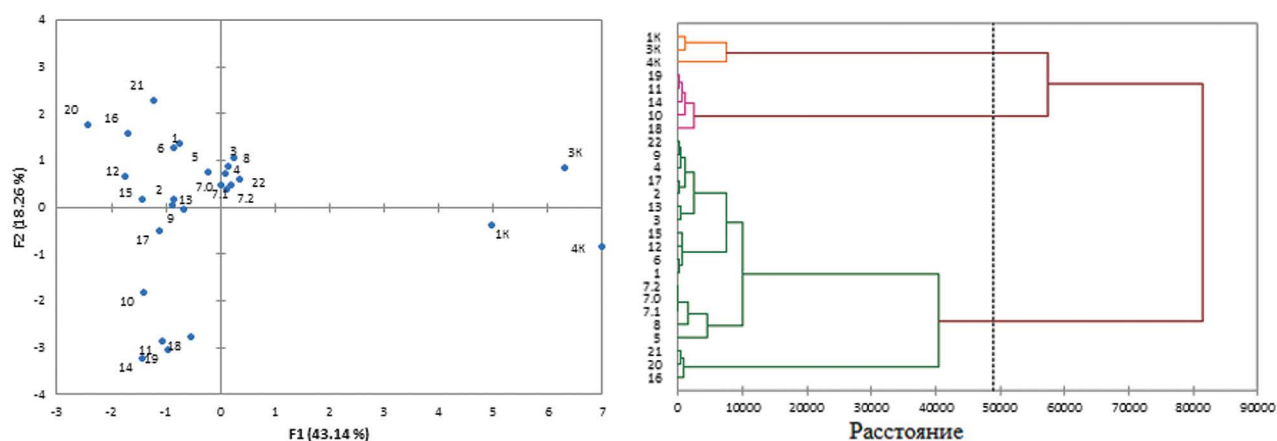


Рис. 5. Графики PCA и HCA при длинах волн 365, 390, 850 и 880 нм для муки (номера из табл. 2) и крахмала кукурузного (1K), картофельного (2K) и пшеничного (3K).

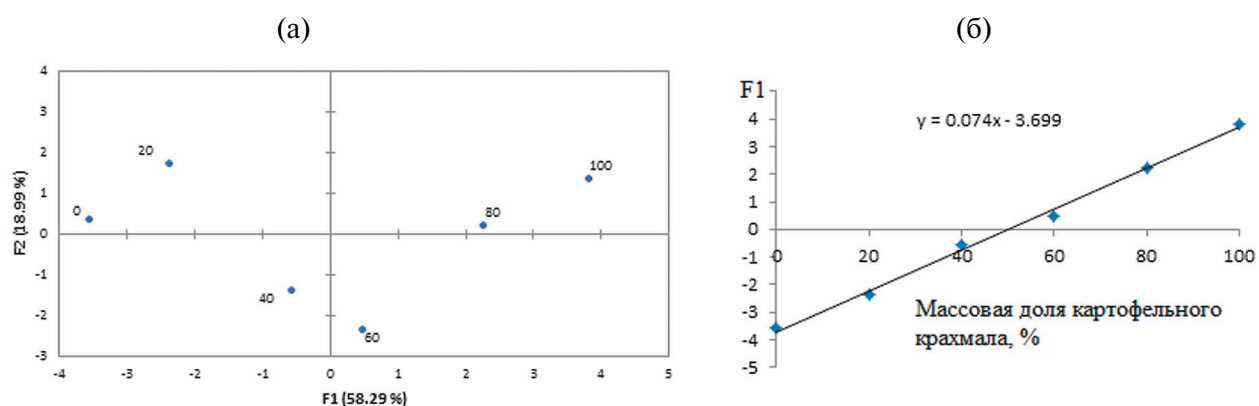


Рис. 6. График PCA (а) и зависимость компоненты F1 от количества добавленного картофельного крахмала в кукурузный (б).

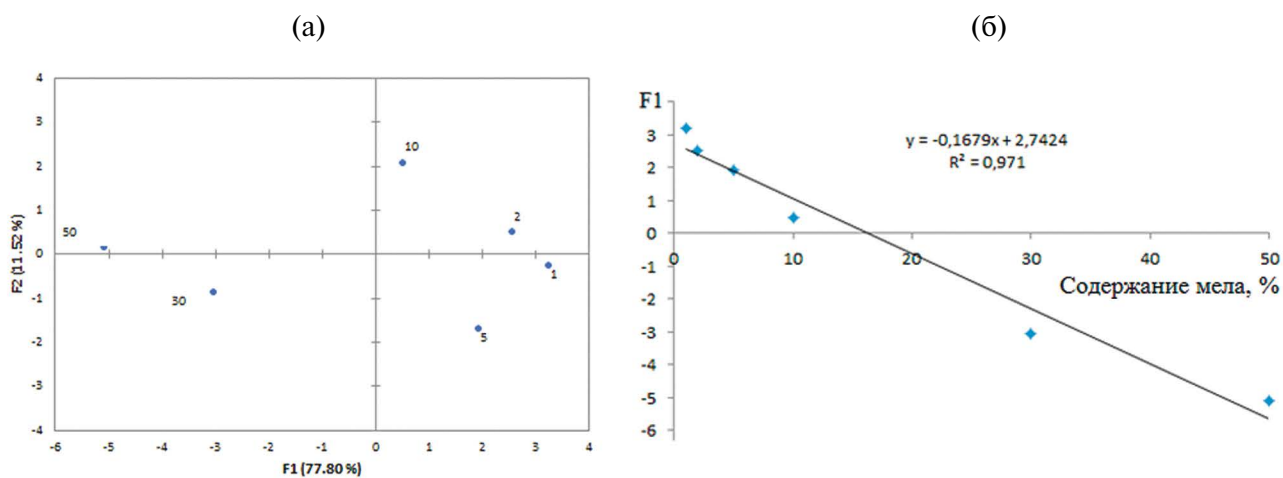


Рис. 7. График PCA (а) и зависимость компоненты F1 от количества добавленного мела в пшеничную муку (б).

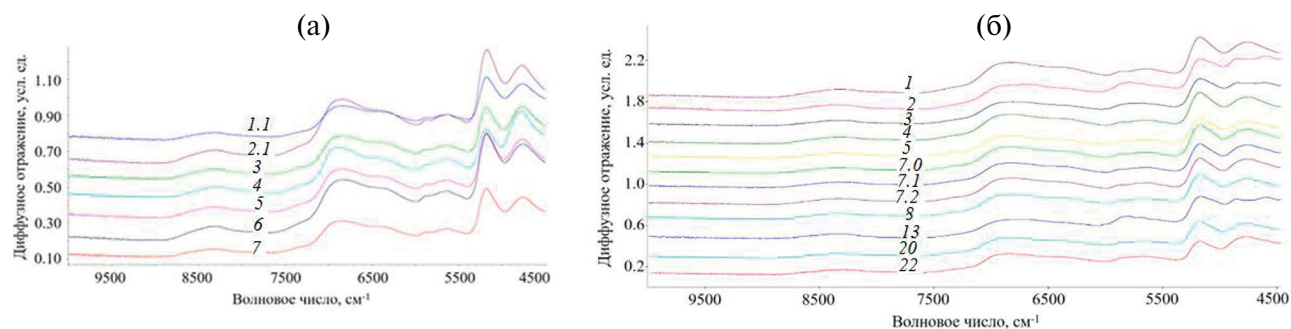


Рис. 8. ИК-спектры крахмала (а) (номера из в табл. 1) и муки (б) (номера из табл. 2).

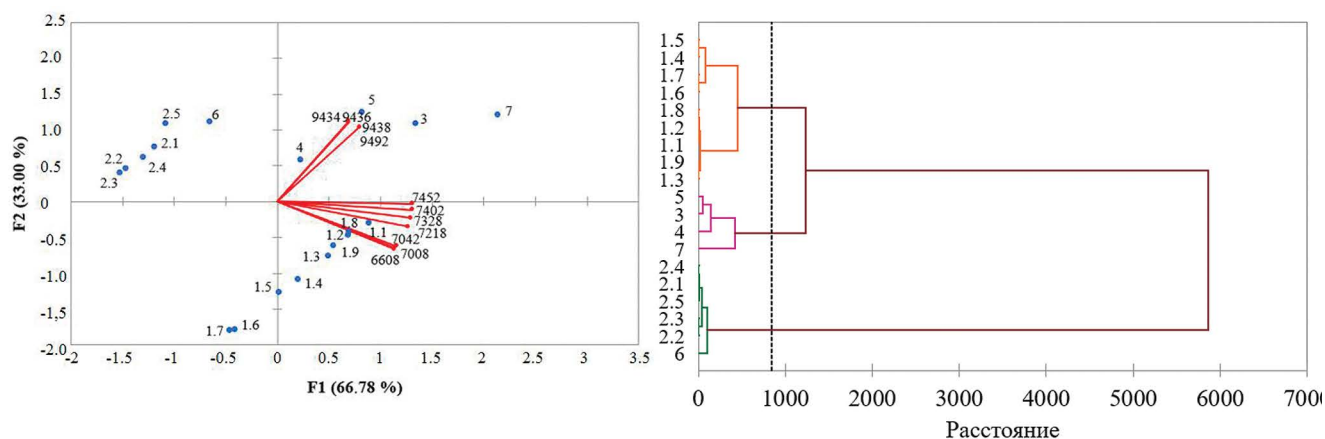


Рис. 9. Графики PCA-биplot и HCA разного вида крахмала: кукурузного (1.1–1.7), картофельного (2.1–2.5), пшеничного (3), топиокового (4), горохового (5), рисового (6), кукурузного (7).

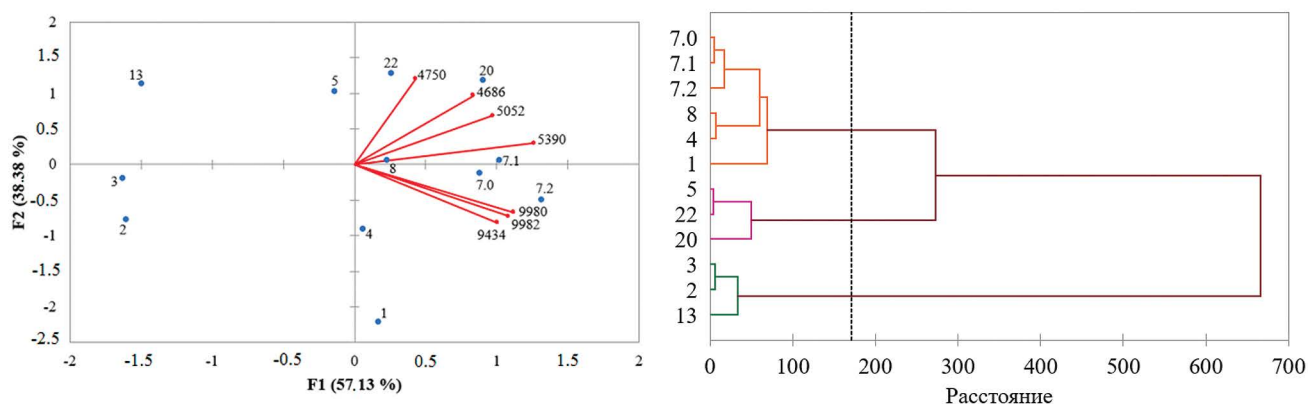


Рис. 10. Графики PCA-биplot и HCA для муки хлебных культур: рисовой (1), льняной (2), гречневой (3), кукурузной (4), овсяной (5), пшеничной (7.0–7.2), ячменной (8), льняной (13), амарантовой (20), ржаной (22).

Таким образом, показана возможность экспресс-идентификации и выявления фальсификации крахмала и муки с применением цветометрического устройства, оснащенного

светодиодами с излучением света 365, 390, 850 и 880 нм. Использованы методы многомерного анализа — метод главных компонент и иерархический кластерный анализ для выявления качественной фальсификации проб крахмала и муки. С использованием графиков

зависимости компоненты F1 от массовой доли одного вида крахмала добавляемого в другой или мела в пшеничную муку установлены массовые доли фальсифицирующих добавок с коэффициентами детерминации ≥ 0.97 . Результаты, полученные при применении цифровой цветометрии по определению качественной фальсификации, коррелируют с данными ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье.

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

1. ГОСТ 7698-93. Крахмал. Правила приемки и методы анализа. М.: Изд-во стандартов. 2001. 39 с.
2. Jane J.-L., Kasemsuwan T., Leas S., Zobel H., Robyt J.F. Anthology of starch granule morphology by scanning electron microscopy // *Starch – Stärke*. 1994. V. 46. № 4. P. 121.
<https://doi.org/10.1002/star.19940460402>
3. Li L., Sai M., Jianxin C. Identification of starch granules using a two-step identification method // *J. Archaeolog. Sci.* 2014. V. 52. P. 421.
<https://doi.org/10.1016/j.jas.2014.09.008>
4. Podgorbunskikh E.M., Dome K.V., Buchtoyarov A.V., Bychkov A.L. X-ray diffraction for detecting starch adulteration and measuring the crystallinity indices of the polymorphic modifications of starch // *Health, Food Biotechnol.* 2022. V. 4. № 1. P. 6.
<https://doi.org/10.36107/hfb.2022.i1.s131>
5. Pastor K., Aćanski M., Vujić D. A review of adulteration versus authentication of flour / *Flour and Breads and their Fortification in Health and Disease Prevention*. Ch. 3. Elsevier Inc., 2019. P. 21.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814639-2.00003-4>
6. Zhang S., Liu S., Shen L., Chen S., He L., Liu A. Application of near-infrared spectroscopy for the nondestructive analysis of wheat flour: A review // *Curr. Res. Food Sci.* 2022. V. 5. P. 1305.
<https://doi.org/10.1016/j.crf.2022.08.006>
7. Ndlovu P.F., Magwaza L., Tesfay S.Z., Mphahlele R.R. Rapid visible–near infrared (Vis–NIR) spectroscopic detection and quantification of unripe banana flour adulteration with wheat flour // *J. Food. Sci. Technol.* 2019. V. 56. № 12. P. 5484.
<https://doi.org/10.1007/s13197-019-04020-0>
8. Fu X., Chen J., Fu F., Wu C. Discrimination of talcum powder and benzoyl peroxide in wheat flour by near-infrared hyperspectral imaging // *Biosyst. Eng.* 2020. V. 190. P. 120.
<https://doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2019.12.006>
9. Du Ch., Sun L., Bai H., Zhao Z., Li X., Gai Z. Quantitative detection of talcum powder in wheat flour based on near-infrared spectroscopy and hybrid feature selection // *Infrared Phys. Technol.* 2022. V. 123. Article 104185.
<https://doi.org/10.1016/j.infrared.2022.104185>
10. Wang D., Ma Z.H., Pan L.G., Han P., Zhao L., Wang J.H. Research on the quantitative determination of lime in wheat flour by near-infrared spectroscopy // *Spectrosc. Spectr. Anal.* 2013. V. 33. P. 69.
[https://doi.org/10.3964/j.issn.1000-0593\(2013\)01-0069-05](https://doi.org/10.3964/j.issn.1000-0593(2013)01-0069-05)
11. Arslan F.N., Akin G., Elmas Ş.N.K., Üner B., Yilmaz I., Janssen H.-G., Kenar A. FT-IR spectroscopy with chemometrics for rapid detection of wheat flour adulteration with barley flour // *J. Consum. Prot. Food S.* 2020. V. 15. № 3. P. 245.
<https://doi.org/10.1007/s00003-019-01267-9>
12. Ziegler J.U., Leitenberger M.C., Longin F.H., Würschum T., Reinhold C., Schweiggert R.M. Near-infrared reflectance spectroscopy for the rapid discrimination of kernels and flours of different wheat species // *J. Food Compos. Anal.* 2016. V. 51. P. 30.
<https://doi.org/10.1016/j.jfca.2016.06.005>
13. Verdú S., Vázquez F., Grau R., Ivorra E., Sánchez A.J., Barat J.M. Detection of adulterations with different grains in wheat products based on the hyperspectral image technique: The specific cases of flour and bread // *Food Control.* 2016. V. 62. P. 373.
<https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2015.11.002>
14. Lohumi S., Lee S., Lee W.-H., Kim M.S., Mo Ch., Bae H., Cho B.-K. Detection of starch adulteration in onion powder by FT-NIR and FT-IR spectroscopy // *J. Agric. Food Chem.* 2014. V. 62. № 38. P. 9246.
<https://doi.org/10.1021/jf500574m>
15. Амелин В.Г., Шаока З.А.Ч., Большаков Д.С. Идентификация и аутентификация сухого коровьего молока с использованием смартфона и хемометрического анализа // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия.* 2023. Т. 64. № 1. С. 49. (Amelin V.G., Shogah Z.A.Ch., Bolshakov D.S. Identification and authentication of cow milk powder using a smartphone and chemometric analysis // *Moscow Univ. Chem. Bull.* 2022. V. 77. Suppl. 1. P. 36.
<https://doi.org/10.3103/S0027131422070033>)
16. Böck F.C., Helfer G.A., da Costa A.B., Dessuy M.B., Ferrao M.F. PhotoMetrix and colorimetric image analysis using smartphones // *J. Chemometrics.* 2020. V. 34. Article 12.
<https://doi.org/10.1002/cem.3251>

17. Helfer G.A., Magnus V.S., Böck F.C., Teichmann A., Ferrão M.F., da Costa A.B. PhotoMetrix: An application for univariate calibration and principal components analysis using colorimetry on mobile devices // J. Braz. Chem. Soc. 2017. V. 28. № 2. P. 328.
<https://doi.org/10.5935/0103-5053.20160182>
18. Rateni G., Dario P., Cavallo F. Smartphone-based food diagnostic technologies: A review // Sensors. 2017. V. 17. P. 1453.
<https://doi.org/10.3390/s17061453>
19. Амелин В.Г., Шаока З.А.Ч., Третьяков А.В. Анализ молочной продукции: определение массовой доли молочного жира и выявление фальсификации смартфоном с приложением Photometrix PRO® // Журн. аналит. химии. 2024. Т. 79. № 1. С. 105. (Amelin V.G., Shogah Z.A.Ch., Tretyakov A.V. Analyzing dairy products: measuring milk fat mass fraction and detecting adulteration using the Photometrix PRO® smartphone app // J. Anal. Chem. 2024. V. 79. № 1. P. 50.
<https://doi.org/10.1134/S1061934824010039>)

IDENTIFICATION AND ESTABLISHMENT OF ADULTERATION OF STARCH AND FLOUR BY DIGITAL COLOROMETRY AND NEAR-INFRARED FOURIER SPECTROSCOPY

V. G. Amelin^{a, b, *}, O. E. Emelyanov^b, Z. A. Ch. Shaoka^{a, b}, A. V. Tretyakov^a

^a*Russian State Center for Animal Feed and Drug Standardization and Quality
Moscow, Russia*

^b*Vladimir State University
Vladimir, Russia*

*E-mail: amelinyg@mail.ru

Abstract. A colorimetric device is proposed to identify and establish the falsification of various types of starch and flour by diffuse reflection of UV and IR radiation from LEDs. The color characteristics of the samples (values of RGB digital channels) were determined using the cameras of OnePlus 10 Pro and iPhone 14 smartphones with PhotoMetrix PRO®, ColorGrab, RGBer applications installed. IR spectra in the near infrared range (4000–10000 cm⁻¹) were recorded using a Fourier transform IR spectrometer. To process the array of colorimetric and spectral characteristics data, specialized software packages were used: TQ Analyst 9, The Unscrambler X, XLSTAT. The identification features were the location of clusters for certain types of starch and flour in the methods of main components and hierarchical cluster analysis. The optimal wavelengths for establishing qualitative falsification of the studied samples were determined: for starch, the simultaneous participation of all LEDs (365, 390, 850 and 880 nm), for flour, the use of LEDs with irradiation wavelengths of 365 and 390 nm. The assessment of qualitative falsification was carried out using graphs of the dependence of the F1 component on the mass fraction of the added foreign additive in starch or flour. The operability of the colorimetric method was confirmed by the method of infrared spectroscopy with Fourier transform in the near field.

Keywords: starch, flour, identification and falsification, digital colorimetry, Fourier transform IR spectroscopy, chemometrics, smartphone.