

УДК 543.422.7+543.635.252

## ВДОСКОНАЛЕНА МЕТОДИКА ФОТОМЕТРИЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ КРОХМАЛЮ У КОВБАСНИХ ВИРОБАХ

А. Дмухайло\*, О. Душна, П. Ридчук, О. Каричорт

*Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна  
e-mail: andrii.dmukhailo@lnu.edu.ua*

Удосконалено відому методику фотометричного визначення крохмалю за поглинанням забарвленої сполуки з йодом шляхом використання мірного посуду вищої точності (мірні колби замість пробірок) та збільшення товщини світлопоглинаючого шару. Запропоновані вдосконалення значно поліпшують експресність, точність і чутливість визначення. Методика характеризується високими хіміко-аналітичними характеристиками: межа виявлення (LOD) становить 1,6 мкг/мл, межа визначення (LOQ) – 5,0 мкг/мл, а висока селективність визначення забезпечується специфічністю реакції між йодом та крохмалем. З використанням удосконаленої фотометричної методики визначено масову частку крохмалю у п'яти зразках ковбасних виробів вітчизняного виробництва ( $Sr = 1,0 - 2,4 \%$ ).

*Ключові слова:* крохмаль, ковбасні вироби, фотометрія, йод, фальсифікація.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6201.168>

### 1. Вступ

Якість і безпеність харчових продуктів – основні чинники, які визначають здоров'я нації та сприяють підвищенню її генофонду. Якість і безпеність харчових продуктів в Україні, особливо останніми роками, викликають серйозне занепокоєння. За даними Державного комітету захисту прав споживачів близько 80 % харчових продуктів на ринку України фальсифіковано за одним або кількома показниками [1–3]. М'ясо та м'ясні продукти є однією з найважливіших складових у раціоні людини. Головному, це джерело високоякісного білка, жирів, вуглеводів, екстрактивних речовин та вітамінів, необхідних для нормального розвитку організму [4].

Серед групи м'ясних продовольчих товарів, які мають підвищений попит на ринку, найбільш популярними є ковбасні вироби. Користуючись такою популярністю, недобросовісні виробники у гонитві за збільшенням виходу готового продукту та зниженням його собівартості часто вдаються до фальсифікацій. Фальсифікація якості ковбас відбувається шляхом збільшення кількості “зв'язаної” води в ковбасі, без значної зміни консистенції останньої; заміни рецептурної сировини економічно вигіднішою; введення консервантів; порушення схем технологічних процесів виробництва, зберігання та транспортування [5]. Використання крохмалів під час виробництва м'ясопродуктів дає змогу чи допомагає зв'язувати воду з метою зниження собівартості готового продукту, зменшувати втрати за теплової обробки, поліпшити консистенцію, смак, продовжити термін зберігання. Реструктуровані або подрібнені м'ясопродукти потребують дотримання мінімальної внутрішньої температури в межах 72–75 °С для забезпечення їхньої безпеності.

За таких температур рекомендують використовувати картопляний та кукурудзяний крохмалі, які легко набухають за низьких температур клейстеризації. Тому постійний контроль органолептичних, фізико-хімічних та мікробіологічних показників є основним чинником забезпечення ринку доброякісним продуктом.

Крохмаль є однією з найбільш універсальних добавок у харчовій промисловості. Він є складником багатьох кондитерських, молочних, м'ясних, та інших продуктів харчування. Крохмаль суттєво впливає або визначає їхню структуру та функціональні властивості, а також, певною мірою, є показником економічної ефективності виробництва. Крохмаль має властивості загущувача, стабілізатора та структуруючого агента. Додавання крохмалю дає змогу знизити вміст жирів, більш ефективно зв'язувати між собою частинки суміші, утримувати ароматичні компоненти та регулювати вміст вологи.

Нативні (натуральні) крохмалі здатні до клейстеризації. Цей процес має певні недоліки: вони чутливі до дії нагрівання і надмірного охолодження, недостатньо стабільні за тривалого зберігання. Також інгредієнти, наявні в м'ясних системах, змінюють функціонально-технологічні властивості крохмалю та ступінь їх вираженості в процесі термообробки [6–8]. Для створення крохмалів, що володіють найліпшими функціонально-технологічними властивостями, їх піддають цілеспрямованим змінам. Розрізняють такі основні способи модифікації: фізичний, хімічний, біохімічний або комбінований.

У структурі споживання ковбасних виробів в Україні найбільшу частку посідають варені ковбаси, сосиски та сардельки. Ця група ковбас традиційного асортименту для дітей користується стабільно високим попитом незалежно від рівня доходів населення. Це зумовлено тим, що споживач не може економити на найдорожчому – дітях [9]. Виробники своєю чергою, часто фальсифікують ці вироби, завищуючи вміст крохмалю, або додають його у вироби вищого сорту, де його використання не дозволяється [10]. Ураховуючи це, для дослідження було обрано зразки варених ковбас, сосисок, сардельок.

Вміст крохмалю у ковбасних výroбах нормує та контролює ДСТУ (Державний стандарт України) та інші чинні нормативні документи (НД, табл. 1).

*Таблиця 1*

Вимоги до вмісту крохмалю у ковбасних výroбах традиційного асортименту

*Table 1*

Requirements for starch content in traditional range of sausage products

Вид	Масова частка крохмалю у %				НД
	Вищий сорт	Перший сорт	Другий Сорт	Третій сорт	
Варені ковбаси	не дозволено	2	3	5	ДСТУ 4436:2005 [13]
Сосиски	не дозволено	3	–	–	
Сардельки	не дозволено	3	–	–	
М'ясні хліби	не дозволено	3	4	–	ДСТУ 4435:2005 [14]
Напівкопчені ковбаси	не дозволено	4,5	5	–	

У ковбасах традиційного асортименту дозволено використовувати крохмаль картопляний харчовий, не нижче першого сорту – згідно з ДСТУ 4286 [11]; крохмаль кукурудзяний харчовий, не нижче першого сорту – згідно з ДСТУ 3976 [12]. У табл. 1 подано вимоги до вмісту крохмалю у ковбасних výroбах традиційного асортименту.

Вміст крохмалю у ковбасах не-традиційного асортименту не повинний перевищувати вимог ДСТУ. Визначення масової частки крохмалю проводиться виробником не рідше одного разу на 30 діб, а також на вимогу контролювальної установи або замовника. Визначення проводять згідно з [15]. Переважна більшість сучасних методик визначення крохмалю в продуктах харчування передбачає тривалу і складну пробопідготовку зразків, що включає руйнування матриці, гідроліз крохмалю до глюкози та її подальше визначення хімічними [15], фізичними [16] чи фізико-хімічними [17–20] методами. Варто зазначити, в огляді [18] також розглянуто різні аспекти використання як аналітичної форми сполуки йоду з крохмалем.

## 2. Матеріали та методика експерименту

### *Апаратура і матеріали*

Фотометричні дослідження проводили на концентраційному фотоколориметрі КФК-2МП у кварцових кюветах з товщиною світлопоглинаючого шару  $l = 3,0$  см за довжини хвилі  $\lambda_{\text{max}} = 590$  нм. Точність вимірювання світлопропускання становить 1 %. Невизначеність вимірювання світлопропускання – 0,3 %.

*Методика приготування робочого розчину йоду в калій йодиді.* Робочий розчин йоду в калій йодиді з концентрацією 0,00025 М готували розведенням розчину з фіксаналу з точною концентрацією 0,1000 н: у мірну колбу ємністю 1,000 л внесли аліквоту розчину  $I_2/KI$  об'ємом 5,00 мл та довели об'єм дистильованою водою до позначки.

*Методика приготування робочого розчину крохмалю.* Наважку крохмалю кваліфікації “ч.д.а” масою 0,2500 г переносять у хімічну склянку 1 ємністю 40 мл, додають 20 мл дистильованої води та інтенсивно перемішують скляною паличкою. Одержану суспензію крохмалю тонким струменем (по паличці) впливають у термостійку склянку 2, що містить 400 мл дистильованої води, нагрітої до кипіння. Після цього залишки крохмалю кількісно змивають зі стінок склянки 1 у склянку 2. Вміст склянки 2 перемішують скляною паличкою, доводять до кипіння та кип'ятять упродовж 2 хв. Після чого нагрівання припиняють, охолоджений до кімнатної температури розчин крохмалю кількісно переносять у мірну колбу ємністю 1,000 л та доводять до позначки дистильованою водою. Отже, концентрація крохмалю у робочому розчині дорівнює 0,2500 г/л.

*Вибір світлофільтра.* У мірну колбу ємністю 50,0 мл вводять 4,0 мл стандартного розчину крохмалю, додають 10,0 мл розчину йоду в калій йодиді та доводять до позначки дистильованою водою. В іншій мірній колбі готують розчин порівняння, який складається з 10,0 мл розчину йоду в калій йодиді та дистильованої води. Розчини поміщають у кювету з  $l = 3,0$  см та вимірюють оптичну густину розчину за різних довжин хвиль. За результатами вимірювань визначають світлофільтр, за якого світлопоглинання сполуки йоду з крохмалем буде максимальним.

*Методика одержання градувального графіка.* Готують серію розчинів у колбах ємністю 50,0 мл згідно з інформацією, наведеною в табл. 2. Оптичну густину приготованих розчинів вимірюють стосовно холостого розчину, який не містить крохмалю ( $\lambda_{\text{max}} = 590$  нм).

Таблиця 2

Дані для побудови градууювального графіка

Table 2

Data for the construction of the calibration plot

$V_{\text{крохмалю}}$ , мл	1,0	2,0	3,5	4,0	6,0	8,0
$C_{\text{крохмалю}}$ , мг/мл	5,00	10,0	17,50	20,00	30,00	40,00
$V_{I_2/KI}$ , мл	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0

Товщину світлопоглинального шару підбирають так, щоб оптична густина розчину з найменшою концентрацією була  $\geq 0,1$ , а розчину з найбільшою концентрацією –  $\leq 0,8$ .

Методика пробопідготовки ковбасного виробу. Відбирають пробу ковбасного виробу масою 3–5 г з точністю  $\pm 0,001$  г. Наважку переносять у порцелянову ступку, додають 20 мл дистильованої води і розтирають до однорідного стану. Після цього гомогенізовану пробу кількісно переносять у мірну колбу ємністю 100,0 мл. Мірну колбу поміщають у водяну баню та кип'ячать протягом 2 хв (з моменту закипання). Після цього колбу охолоджують до кімнатної температури (під проточною водою), доводять до позначки дистилатом і старанно перемішують розчин. Відбирають 25 мл приготованого розчину в центрифужну пробірку та проводять центрифугування протягом 5 хв. Мірною піпеткою відбирають 10,0 мл центрифугату та переносять у мірну колбу ємністю 50,0 мл, додають 10,0 мл розчину йоду в калій йодиді, доводять до позначки дистильованою водою та ретельно перемішують розчин. Оптичну густина аналізованого розчину вимірюють відносно холостого розчину, який не містить крохмалю ( $\lambda_{\text{max}} = 590$  нм). Концентрацію крохмалю в аналізованому розчині розраховують за рівнянням градууювального графіка, побудованого попередньо. Якщо значення оптичної густини досліджуваного розчину є поза межами градууювального графіка, то з центрифугату повторно відбирають відповідну аліквоту (більшу чи меншу). За результатами розрахунків визначають вміст крохмалю в аналізованих зразках.

### 3. Результати досліджень та їх обговорення

Удосконалена методика фотометричного визначення крохмалю характеризується високою чутливістю визначення та широким інтервалом лінійності аналітичного сигналу; відповідний градууювальний графік зображено на рис. 1.

Метрологічні характеристики вдосконаленої методики фотометричного визначення крохмалю наведено у табл. 3.

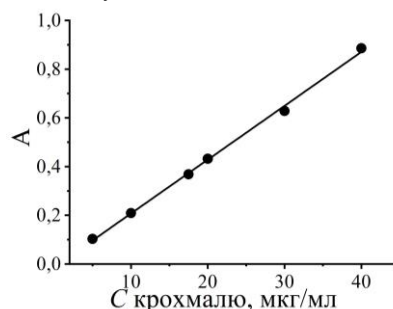


Рис. 1. Градууювальний графік для фотометричного визначення крохмалю  
( $C_{I_2/KI} = 5,0 \cdot 10^{-5}$  М;  $l = 3,0$  см;  $\lambda_{\text{max}} = 590$  нм)

Fig. 1. Calibration graph for the photometric determination of starch  
( $C_{I_2/KI} = 5,0 \cdot 10^{-5}$  M;  $l = 3,0$  cm;  $\lambda_{\text{max}} = 590$  nm)

Таблиця 3

Метрологічні характеристики методики фотометричного визначення крохмалю  
( $C_{12/KI} = 5,0 \cdot 10^{-5}$  М;  $l = 3,0$  см;  $\lambda_{\text{max.}} = 590$  нм)

Table 3

Analytical parameters of photometric determination of starch  
( $C_{12/KI} = 5.0 \cdot 10^{-5}$  M;  $l = 3.0$  cm;  $\lambda_{\text{max.}} = 590$  nm)

Межі лінійності, мкг/мл	5–40
Параметр $b \pm \Delta b$ мкг/мл	$0,0221 \pm 0,0004$
Параметр $a \pm \Delta a$ ,	$-0,014 \pm 0,011$
Коефіцієнт кореляції, R	0,99904
RSD	0,014
Межа визначення (LOQ), мкг/мл	4,98
Межа виявлення (LOD), мкг/мл	1,64

Параметри лінійної залежності обчислювали методом найменших квадратів, використовували пакет інструментів програми Origin. Межу виявлення (LOD) та межу визначення (LOQ) фотометричної методики обчислювали, відповідно, як  $3,3Sa/b$  і  $10Sa/b$ , де  $Sa$  – залишкове стандартне відхилення параметра  $a$  у рівнянні прямої лінійної залежності А–Скрохм., мг/мл;  $b$  – кутовий коефіцієнт цієї залежності [21–22].

Таблиця 4

Характеристика досліджуваних зразків

Table 4

Characteristics of the studied samples

№	Назва	Сорт	НД
1	Ковбаса варена “Лікарська”	Вищий	ДСТУ 4436:2005
2	Ковбаса варена “Прем’єра”	Перший	ТУ У 23610497.010-98
3	Ковбаса варена “Оригінальна”	Перший	ТУ У 15.1-33986992-001-2007
4	Сардельки “Соковиті”	Перший	ТУ У 15.1-30978685.018-2004
5	Сосиски “Ювілейні”	Перший	ТУ У 15.1-24615640-022:2008

*Характеристика досліджуваних об’єктів.* Для аналізу було обрано 5 зразків ковбасних виробів в одній із торговельних мереж м. Львова. У табл. 3 подано характеристику досліджуваних зразків. Після пробопідготовки зразків ковбасних виробів, зазначених у табл. 3, вміст крохмалю розраховували за рівнянням прямої градувального графіка. Отримані результати (табл. 5) засвідчили, що не всі виробники дотрималися НД під час виробництва досліджуваних ковбасних виробів за показником масова частка крохмалю. У зразку № 1 не виявлено слідів крохмалю, що підтверджує дотримання вимог ДСТУ до виробництва ковбаси вареної вищого сорту традиційного асортименту. У випадку зразків № 2, 3 та 5 вміст крохмалю не перевищував регламентованого НД вмісту. Дещо завищений вміст крохмалю визначено лише у сардельках “Соковиті” (зразок № 4), для яких відповідний показник на 22,3 % перевищує задеклароване у НД значення.

#### 4. Висновки

За вдосконаленою фотометричною методикою визначено масову частку крохмалю у 5 зразках варених ковбасних виробів вітчизняного виробництва. З’ясовано, що вміст крохмалю у зразках № 2–3, 5 не перевищує максимально допустимих значень, зазначених у відповідних нормативних документах. У зразку № 1 крохмалю не виявлено, що також відповідає вимогам до ковбасних виробів вищого гатунку. У зразку № 4 вміст крохмалю дещо перевищує допустимий вміст у відповідному НД.

Таблиця 5  
 Результати фотометричного визначення вмісту крохмалю в ковбасних виробах

Table 5

The results of the photometric determination of starch content in sausage products

№	Назва ковбасного виробу	Вміст крохмалю, %	$S_r$ , %
1	Ковбаса варена "Лікарська"	Не виявлено*	–
2	Ковбаса варена "Прем'єра"	2,00±0,05	2,4
3	Ковбаса варена "Оригінальна"	1,51 ± 0,07	1,7
4	Сардельки "Соковиті"	3,67 ± 0,09	1,0
5	Сосиски "Ювілейні"	2,02±0,10	2,0

\*Проведено повторне визначення з аліквотою центрифугату об'ємом 20,0 мл, аналітичний сигнал якісної реакції не простежувався.

Запропонована вдосконалена методика фотометричного визначення крохмалю в ковбасних виробах є простою, швидкою; не потребує трудомісткої пробопідготовки, використання дорогих та специфічних приладів і реактивів.

Методика характеризується високою чутливістю ( $LOD = 1,6$  мкг/мл) та селективністю ( $LOQ = 5,0$  мкг/мл). Ця методика може бути рекомендована для рутинного аналізу під час контролю вмісту крохмалю у м'ясопродуктах. Додатковою перевагою вдосконаленої методики є специфічність взаємодії йоду з крохмалем, унаслідок чого досягається висока селективність визначення. Крім того, використана методика є прямою, тобто за аналітичний сигнал відповідає безпосередньо визначуваний компонент, а не інша сполука, концентрація якої прямо пропорційна до концентрації крохмалю. Ця особливість методики є теж надзвичайно важливою, оскільки використання методик з попереднім гідролізом крохмалю до глюкози, що найбільш поширено в аналітичній практиці, дасть неправильний результат, якщо, наприклад, добросовісний виробник використовує в технологічному процесі звичайне молоко, яке завжди містить лактозу.

1. *Smolyar V. I.* Food Expertise // Kyiv: Zdorovia, 2005. 505 p. (in Ukrainian).
2. *Kotsyumbas I. Y., Kotsyumbas G. I., Shchebentovska O. M.* Examination of semi-finished meat and meat and vegetable cut by microstructural method (methodical recommendations). Lviv: Afisha Publishing House, 2011. 80 p. (in Ukrainian).
3. *Michalski T., Lilie F., Dosin A.* Quality Management in food industry in accordance with the European Food Code and internationally recognized standards. Lviv: PAIU, 2006. 336 p. (in Ukrainian).
4. *Klimenko M. M., Vinnikova L. G., Bereza I. G., Goncharov G. I., Pasichnyi V. M., Bal-Prilipko L. V., Kishenko I. I., Busha O. O., Tkachenko K. D.* Technology of meat and meat products. Kyiv: Vishha osvita, 2006. 640 p. (in Ukrainian).
5. *Koval O. A.* Quality of raw meat // Meat business. 2002. No. 6. P. 6–9. (in Russian).
6. *Andreev N. R.* Basics of the production of native starches (scientific aspects). Moscow: Pishchepromizdat, 2001. 282 p. (in Russian).
7. *Korzhevsky D. E., Gilyarov A. V.* Fundamentals of histological technique. St. Petersburg: SpetsLit, 2010. 96 p. (in Russian).

8. *Krishtafovich V. I.* Merchandising and examination of meat and meat-containing products. St. Petersburg.: "Lan", 2020. 432 p.
9. *Konyak I. V.* Status and prospects of sausage market development in Ukraine // *Visnyk of Chernivtsi Trade and Economic Institute. Economic Sciences.* 2012. No. 4. P. 168–174.
10. *Tkachova N. V., Havryliuk O. V.* Quality assessment of cooked sausages // *Science additional studies of NUBIP of Ukraine.* 2010
11. DSTU 4286:2004. Krokhnal kartoplianyi. Tekhnichni umovy (in Ukrainian).
12. DSTU 3976-2000. Krokhnal kukurudzianyi cukhyi. Tekhnichni umovy. Zi zminoiu No. 1(in Ukrainian).
13. DSTU 4436:2005. Kovbasy vareni, sosysky, sardelky, khliby miasni. Zahalni tekhnichni umovy (in Ukrainian).
14. DSTU 4435:2005. Kovbasy napivkopcheni. Zahalni tekhnichni umovy (in Ukrainian).
15. DSTU ISO 5554:2005. Produkty miasni. Metod vyznachennia vmistu krokhnaliu (kontrolnyi metod) (in Ukrainian).
16. *Chen L., Wenqian H., Guiyan Y., Qingyan W.* et al. Determination of starch content in single kernel using near-infrared hyperspectral images from two sides of corn seeds // *Infrared Physics & Technology.* 2020. Vol. 110. P. 103462. <https://doi.org/10.1016/j.infrared.2020.103462>
17. *Keshun L., Qian L.* Enzymatic determination of total starch and degree of starch gelatinization in various products // *Food Hydrocolloids.* 2020. Vol. 103. P. 105639. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2019.105639>
18. *Cole M., Eggleston G., Triplett A.* Analytical evaluation of current starch methods used in the international sugar industry: Part I // *Food Chem.* 2017. Vol. 228. P. 226–235. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.01.152>
19. *Velasco-Arjona A., Luquede Castro M. D.* A robotic-flow injection approach to the fully automated determination of starch in food // *Analyt. Chim. Acta.* 1996. Vol. 333, Iss. 3. P. 205–213. [https://doi.org/10.1016/0003-2670\(96\)00184-5](https://doi.org/10.1016/0003-2670(96)00184-5)
20. *Englysta K., Gouxb A., Meynier A., Quigleya M.* et al. Inter-laboratory validation of the starch digestibility method for determination of rapidly digestible and slowly digestible starch // *Food Chemistry.* 2018. Vol. 245. P. 1183–1189. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.11.037>
21. *Barwick V., Prichard E.* Terminology in Analytical Measurement – Introduction to VIM 3 // *Eurachem Guide.* 2011. 66 p.
22. *Currie L.* International recommendations offered on analytical detection and quantification concepts and nomenclature // *Anal. Chim. Acta.* 1999. Vol. 391. P. 103.

## ADVANCED METHOD FOR THE PHOTOMETRIC DETERMINATION OF STARCH IN SAUSAGE PRODUCTS

**A. Dmukhailo\*, O. Dushna, P. Rydchuk, O. Karychort**

*Ivan Franko National University of Lviv,  
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine*

*\*e-mail: andrii.dmukhailo@lnu.edu.ua*

The article highlights the main functional and technological properties of starch and their use in the production of meat products to improve organoleptic characteristics, as well as for falsification. The main requirements of the state standards of Ukraine regarding the quality and content of starch in sausages are described.

An improved method of photometric determination of starch by light absorption of a colored compound with iodine is presented, which uses measuring vessels with greater accuracy (volumetric flasks instead of test tubes), as well as increased thickness of light-absorbing layer. The method has good analytical parameters: the detection limit (LOD) is 1.6 µg/ml, and the detection limit (LOQ) is 5.0 µg/ml. Using advanced photometric techniques, the mass percentage of starch in five samples of home-made sausages (Sr = from 1.0 to 2.4 %) was determined. It was found that in the three samples the starch content does not exceed the maximum permissible values specified in the state standards of Ukraine. No starch was found in one sample, which also meets the requirements for premium sausages. Slightly inflated content of starch content was determined only in the sausage "Juicy", for which the corresponding figure is 22.3 % higher than the value declared in the state standards of Ukraine.

An improved method of photometric determination of starch in sausages is simple, fast; does not require complex sample preparation, use of expensive and specific devices and reagents. This technique can be recommended for routine analysis of control of starch content in meat products. An additional advantage of the improved method is the high specificity of the interaction of iodine with starch, which leads to high selectivity of starch determination. In addition, the method used is direct, the analytical signal is a direct reaction of the component to be determined and not another compound whose concentration is directly proportional to the concentration of starch.

*Keywords:* starch, photometry, sausages, iodine, falsification.

Стаття надійшла до редколегії 30.10.2020

Прийнята до друку 18.05.2021