

На правах рукописи



**РУДАКОВ Ярослав Олегович**

**РЕФЕРЕНТНЫЕ И АЛЬТЕРНАТИВНЫЕ СПОСОБЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ  
КОМПОНЕНТОВ ПРОДУКЦИИ ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ**

1.4.2. Аналитическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание учёной степени  
кандидата химических наук

Воронеж – 2025

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Воронежский государственный университет»

**Научный  
руководитель**

**Селеменев Владимир Федорович**, доктор химических наук, профессор ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», химический факультет, кафедра аналитической химии, профессор-консультант

**Официальные  
оппоненты**

**Суханов Павел Тихонович**, доктор химических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный университет инженерных технологий», факультет экологии и химической технологии, кафедра физической и аналитической химии, профессор

**Темердашев Азамат Зауалевич**, доктор химических наук, профессор, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Кубанский государственный университет», факультет химии и высоких технологий, кафедра аналитической химии, профессор


**Ведущая  
организация**

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева», г. Самара

**Защита состоится** «02» июля 2025 года в 14-00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.288.07 при Воронежском государственном университете по адресу: 394018, г. Воронеж, Университетская пл., 1, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Воронежского государственного университета и на сайте <http://www.science.vsu.ru>.

Автореферат разослан «\_\_\_» мая 2025 г.

Учёный секретарь диссертационного совета 24.2.288.07 кандидат химических наук, доцент  Столповская Надежда Владимировна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность проблемы.** При аналитическом контроле пищевой продукции наиболее часто применяют аттестованные хроматографические методики, которые отличаются высокой селективностью, например, газовой хроматографической с пламенно-ионизационным детектированием (ГХ-ПИД), однако и они нуждаются в сопровождении альтернативными, референтными методиками, когда необходимо подтвердить натуральность, подлинность и высокое качество анализируемой продукции. Метод газовой хроматомасс-спектрометрии (ГХ-МС) получил применение в последнее время как арбитражный или референтный метод анализа органических соединений самого разнообразного строения, в том числе для идентификации компонентов и контаминантов в продукции пищевой промышленности. Сочетание методик ГХ-МС с методиками ГХ-ПИД, а также с альтернативными способами анализа, такими как дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), ИК-спектрометрия (ИКС), цифровая цветометрия (ЦЦМ), существенно повышает эффективность комплексных подходов, которые необходимы для контроля качества и безопасности пищевой продукции, отличающейся сложным химическим составом. Фальсификация пищевой продукции – глобальная проблема. Разработка комплексных подходов к определению ее качества инструментальными методами, в частности методом ГХ-МС, с широким внедрением его не только в исследовательскую, но и рутинную аналитическую практику, встраивание новых разработок в комплекс аттестованных методик анализа показателей продукции является актуальной проблемой.

**Предметом исследования** являются контаминанты (вредные примеси, попадающие в организм перорально) алкогольной, масложировой продукции, химический состав этой продукции. Применение комплекса хроматографических, термических и оптических методов анализа в установлении натуральности, подлинности или фальсификации продукции, контаминации ее ксенобиотиками.

**Степень разработанности темы исследования.** ГХ-ПИД и ГХ-МС успешно используется в анализе минорных примесей ректифицированного спирта, ликеро-водочных изделий (работы Нигматуллина А.Т., Савчук С.А., Шелеховой Н.В.), в анализе пестицидов и контаминантов в растительном сырье и готовых продуктах питания (работы Амелина В.Г., Крылова А.И., Ревельского А.И.), в допинг-контроле и клиническом анализе (Темердашев А.З.). Комплекс хроматографических и других методов применяется в анализе состава многокомпонентной продукции в тех случаях, когда один метод не позволяет охватить весь спектр определяемых веществ, при этом быстрый скрининг проб продукции на идентификацию и содержание заданного вещества нередко возлагается на метод ГХ-МС.

**Цель исследований.** Разработка подходов по применению вариантов газовой хроматографии (ГХ-МС и ГХ-ПИД) в быстром скрининге контаминантов в продукции пищевой промышленности, в определении натуральности и качества масложировой продукции, проверка референтных и разработка альтернативных способов определения подлинности продукции по комплексу хроматографических, теплофизических и оптических данных.

В исследовании решались следующие **задачи:**

- подобрать условия экспрессного определения методом ГХ-МС метанола, кротонового альдегида, бисфенола А (БФА) в этаноле, водно-спиртовых растворах и экстрактах;
- выявить общие закономерности хроматографического поведения жирных кислот, триацилглицеридов растительных масел и молочного жира в условиях капиллярной ГХ-ПИД и пиролитической газовой хроматографии с масс-селективным детектором (ГХ-МС);
- сформировать базу данных по теплофизическим свойствам масложировых продуктов, проанализировать влияние химического состава масложировой продукции на ее теплофизические свойства с привлечением хроматографических данных;

- сформировать хроматографическую базу данных по жирнокислотному и триглицеридному составу различных масложировых продуктов, выполнить статистический анализ этих данных для проверки или установления диапазонов естественных колебаний химического состава и признаков натуральности масел и жиров, разработать контрольные карты и экспериментально проверить критерии подлинности многокомпонентной продукции.
- применить оптические методы (ИКС и ЦЦМ) как вспомогательные в идентификации компонентов продукции.

#### **Научная новизна работы:**

Разработаны новые способы экспрессного определения метанола, кротонового альдегида, БФА в этаноле, водно-спиртовых растворах и экстрактах методом ГХ-МС.

Впервые разработан способ анализа молочного жира и пальмового масла методом пиролитической ГХ-МС.

Разработан способ прямого определения (без дериватизации) БФА методом ГХ-МС с применением термически стабильной стационарной жидкой фазы.

Разработан способ определения пищевой добавки Е 471 (смесь моно-, диацилглицеринов) в молочном жире методом ИК-спектрии.

Установлены тесные естественные корреляции между жирными кислотами (ЖК) и триацилглицеринами (ТАГ) в молочном жире и растительных маслах, которые могут служить критериями натуральности масложировой продукции. Установлено влияние климатических факторов на состав и теплофизические свойства масла расторопши дикорастущей.

Получены данные по теплофизическим свойствам молочного жира коров разных пород, разводимых в Воронежской области, установлена взаимосвязь этих свойств с химическим составом жировой фазы молочного жира.

#### **Теоретическая значимость:**

Выявленные характеристичные корреляции важны при изучении биохимических процессов и влиянии на них генотипических (сорта или породы) и фенотипических факторов (условий выращивания или условий содержания). Соблюдение естественных корреляций является одним из четких критериев натуральности продукции. Наличие естественных корреляций принципиально применимо не только к липидам, но и к другим компонентам природного сырья (аминокислотам и углеводам).

#### **Практическая значимость:**

Разработаны способы быстрого скрининга метанола, кротонового альдегида, бисфенола А в продукции пищевой промышленности методом ГХ-МС, отличаются высокой надежностью идентификации.

Разработан комплексный подход для определения качества и безопасности, натуральности масложировой продукции с использованием методов ГХ-ПИД, ГХ-МС, ТСХ, ДСК и ИК-спектроскопии, обеспечивающий достоверный контроль качества продукции.

Разработан программно-аналитический комплекс «Система идентификации пищевых жиров и масел», апробированный на продукции, реализуемой в торговых сетях г. Воронежа, для установления подлинности или фальсификации продукции по набору хроматографических данных и другим показателям. Предложены контрольные карты, визуализирующие идентификационные зоны, ускоряющие и облегчающие процедуру идентификации по нормируемым диапазонам показателей с учетом погрешности их определения.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Условия быстрого скрининга проб спиртосодержащей продукции на содержание метанола, кротонового альдегида и БФА с методом ГХ-МС с применением абсолютной градуировки и режима SCAN.

2. Наличие корреляций в химическом составе и теплофизических характеристиках в образцах натуральных жиров и масел может служить критерием натуральности и подлинности продукции.

3. Алгоритм подтверждения подлинности или выявления фальсификации масложировой продукции по контрольным картам, включающих погрешности определения.

4. Применение бытовых смартфонов и метода ЦЦМ в определении цветного числа растительных масел, в определении БФА методом ТСХ в тест-контроле качества продукции.

**Апробация работы.** Результаты исследований доложены на следующих научных семинарах, конференциях, симпозиумах, конгрессах 2020-2024 г:

*Внутривузовские* ежегодные научные семинары и конференции ВГУ, ВГТУ (г. Воронеж, 2020-2024 г).

*Всероссийские:* XVII Всеросс. научно-практ. конф. «Проблемы практической подготовки студентов», Воронеж, 2020; Всеросс. симпозиум и школа-конференция молодых ученых. «Физико-химические методы в междисциплинарных экологических исследованиях», Москва, 2021; Всеросс. научно-практ. конф. «Инновационное предпринимательство: вопросы прикладных исследований», Воронеж, 2021; IX и X Всеросс. конф. с междунар. участием «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах» (ФАГРАН-2021, ФАГРАН-2024), Воронеж, 2021, 2024; Нац. научно-практ. конф. «Инновационное предпринимательство: проблемы и пути их решения» Воронеж, 2022; IX Всеросс. симпозиум и школа-конф. молодых ученых, приуроченный к 150-летию со дня рождения М.С. Цвета «Кинетика и динамика сорбционных процессов», Москва, 2022; IV Съезд аналитиков России, Москва, 2022; Всеросс. конф. с междунар. участием «Проблемы и инновационные решения в химической технологии» (ПИРХТ-2022), Воронеж, 2022; IV Всеросс. конф. по аналитической спектроскопии с междунар. участием, Краснодар 2023.

*Международные:* VI Междунар. научной конф. «Донецкие чтения 2021: образование, наука, инновации, культура и вызовы современности», Донецк, 2021; IX Междунар. научно-практ. конф. «Продовольственная безопасность: научное, кадровое и информационное обеспечение», Воронеж, 2023; VIII Междунар. научно-техническая конф. «Инновационные технологии в пищевой промышленности: наука, образование и производство», Воронеж 2023; XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Сочи. 2024.

**Методология и методы исследования.** Методологическая основа исследования базировалась на принципах системного подхода и включала комплекс общенаучных методов познания и методов аналитической химии. Методом ГХ-ПИД аттестованными методиками определен жирнокислотный и триглицеридный состав жиров и масел, методом ИКС найдены моно- и диглицериды в молочном жире. Методом пиролизический ГХ-МС исследованы продукты пиролиза жиров. Методом ГХ-МС проведен быстрый скрининг продукции на наличие метанола, кротонового альдегида и БФА. Измерения цветометрических характеристик различных образцов продукции и пятен ТСХ выполнен с помощью смартфонов. Статистические расчеты, построение матриц корреляций и диаграмм, контрольных карт проводили в оболочке MS Excel 2019.

**Личный вклад автора** заключается в постановке цели и теоретическом обосновании проблематики исследования, в разработке общих подходов к изучению закономерностей хроматографического поведения целевых аналитов, в систематизации, статистическом и корреляционном анализе собственных и литературных данных. В публикациях с соавторами личное участие автора в получении результатов, составляющих основу диссертационного исследования, является определяющим.

**Публикации.** По теме диссертации опубликованы 20 работ, в том числе 9 статей в периодических изданиях, рекомендованных ВАК РФ для опубликования научных трудов, 10 публикаций в изданиях, индексируемых в РИНЦ, в том числе тезисов докладов на международных, всероссийских конгрессах, симпозиумах и конференциях, получено 1 свидетельство гос. регистрации программы.

**Структура работы.** Работа состоит из введения, 6 глав, списка цитируемой литературы из 205 источников, приложения. Материал работы изложен на 163 страницах, содержит 36 рисунков, 30 таблиц, приложение с титульным листом гос. регистрации программы, актами апробации.

В **Главе 1** представлено современное состояние разработок по химическому анализу состава основных компонентов пищевой продукции, добавок и контаминантов с применением хроматографических методов. Обозначены достижения термического анализа, в частности, ДТА и ДСК, в определении качества пищевой продукции. Обобщен опыт применения ЦЦМ в контроле пищевой продукции. В **Главе 2** «Объекты и методы анализа» дано описание хроматографического оборудования, ИК-спектрофотометра и методик выполнения измерений методами ГХ, ТСХ, ДСК, ИКС и ЦЦМ, а также данные о реактивах и объектах исследований. В соответствии с требованиями ГОСТ ИСО 5725-1, образцы анализировали не менее двух раз в условиях повторяемости. **Глава 3** «Быстрый скрининг методом газовой хроматомасс-спектрометрии контаминантов в продукции пищевой промышленности» посвящена описанию способов определения метанола, кротонового альдегида и БФА с применением метода ГХ-МС в этаноле, спиртных напитках и спиртосодержащих жидкостях. В **Главе 4** «Хроматографическое определение подлинности пищевой продукции по жирно-кислотному и триглицеридному составу жировой фазы» обсуждены подходы в интерпретации хроматографических данных, их визуализации для решения экспертных задач. В **Главе 5** «Дифференциальная сканирующая калориметрия как альтернативный метод контроля качества пищевой продукции» сопоставлены хроматографические данные с результатами изучения теплофизических свойств растительных масел методом ДСК на примере биологически ценного масла расторопши (РП) и молочного жира (МЖ). **Глава 6** «Применение цифровой цветометрии в контроле качества пищевой продукции» посвящена определению с помощью смартфона цветного числа растительных масел (РМ), и применению ЦЦМ в тандеме с ТСХ в определении контаминанта БФА.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

### ***Быстрый скрининг методом газовой хромато-масс-спектрометрии контаминантов в продукции пищевой промышленности***

Метанол – токсичное соединение, его минорные количества характерны для коньячных спиртов, в меньшем количестве его следы имеются в питьевом этаноле, его содержание строго регламентируется. ПДК метанола в спиртных напитках составляет 0.5 мг/см<sup>3</sup> (СанПиН 2.3.2.1078-01). ГХ-МС стала наиболее перспективной в контроле качества и безопасности такой продукции как аперитивы, коктейли, бальзамы, джины, пунши, наливки, настойки, десертные напитки, спиртные газированные и негазированные напитки, ликеры, ром, виски, текила, спиртные зерновые дистиллированные напитки, кремы. Разработан способ экспрессного количественного определения метанола по абсолютной градуировке, идентификацию осуществляли по времени удерживания и масс-спектру. В диапазоне С=0.003-0.006% об. предел повторяемости при Р=0.95 составил 25%, в диапазоне С=0.006-0.120% об. – 19%. Время удерживания метанола по данной методике составило 5.9 мин. Анализ проводили на газовом хроматографе Agilent 8890, оснащенном капиллярной колонкой (50м×0.32мм×0.50мкм) высокой полярности HP-FFAP и рабочим диапазоном температур от 75 до 220°C и масс-селективным детектором Agilent 5977В (США). Режим программирования температуры колонки: начальная температура 75°C, изотерма 7 мин, продолжительность анализа 7 мин. Масс-спектрометрический анализ выполняли в режиме полного сканирования для скринингового анализа (SCAN). Идентификацию проводили сопоставлением полученных масс-спектров с данными библиотеки NIST 20. В качестве

реальных объектов исследования использовали спиртные напитки, приобретенные методом случайной выборки в розничных торговых точках. Диапазон сканируемых ионов 19-450 Дальтон, температура источника ионов 230°C, температура масс-анализатора 150°C, скорость потока через колонку 1.0 см<sup>3</sup>/мин. Выбрано стандартное значение для ионизации электронным ударом 70 эВ. На рис. 1 приведен пример хроматограммы реального объекта анализа – настойки горькой, а на рис.2 масс-спектр метанола. Несмотря на близкие времена удерживания этилацетата и метанола, подобранные режимы ГХ-МС позволяют определять наличие метанола в присутствии этилацетата.

Параллельные определения с применением ГХ-МС и аттестованной методикой с применением ГХ-ПИД (ГОСТ 31811-2012) наиболее эффективны в идентификации метанола. Диапазон объемных долей метанола в пересчете на безводный спирт в исследованных образцах колебался в диапазоне от 0.0005 до 0.06 % об., наибольшее содержание метанола отмечено в морсе вишни свежей (табл.1).

Для разработки методики определения кротонового альдегида (КА) в алкогольной продукции использовали другой режим: рабочий диапазон температур от 60 до 220°C, 7 мин выдержки (изотерма 100°C). Градуировка концентраций КА в диапазоне С=0.10-0.40% об. Экспериментально установлено время удерживания 5.40 мин и зарегистрирован масс-спектр КА (рис. 3,4). Предел повторяемости при Р=0.95 составил не более 20%. Исследовали образцы водок, водок особых, спиртованных соков, виски, коньяка, настоек, приобретенных методом случайной выборки в сетях розничной торговли, во всех исследованных образцах КА не обнаружен. КА – маркер денатурированного спирта.

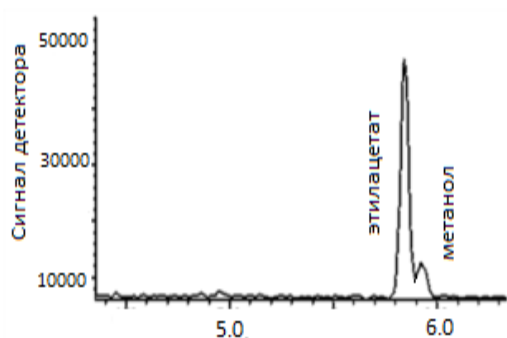


Рис. 1. Хроматограмма отгона настойки горькой

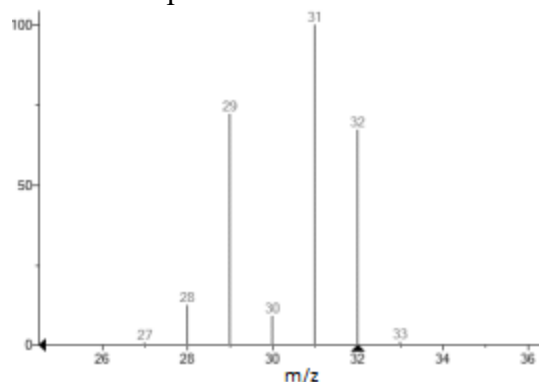


Рис. 2. Масс-спектр метанола (совпадение с библиотечным масс-спектром NIST 92%)

Таблица 1. Результаты определения метанола в спиртных напитках методом ГХ-МС

№	Наименование	Объемная доля метанола, % в пересчете на безводный спирт
1.	Ром «Bacardi», Carta Blanca	0.0058±0.0012
2.	«Морс вишни свежей спиртованный»	0.0610±0.0122
3.	Джин «Edinburgh Gin Classic»	0.0068±0.0013
4.	Виски «The Legendary Silkie, Dark Irish Whis-key»	0.0096±0.0019
5.	«Самогон Армянский», ТМ Персик	0.0347±0.0068
6.	Ликер «Fruko Schulz Amaretto»	0.0005±0.0001
7.	Коктейль «Лимон»	0.0039±0.0007
8.	Бальзам Рижский, Черный Курант	0.0052±0.0009
9.	Настойка «Сладкая Рябина на Коньяке»	0.0038±0.0008
10.	Ликер «Jagermeister»	0.0022±0.0004
11.	Настойка «Алкон древнерусский»	0.0048±0.0009
12.	Виски «Clynelish, 14 years»	0.0025±0.0005

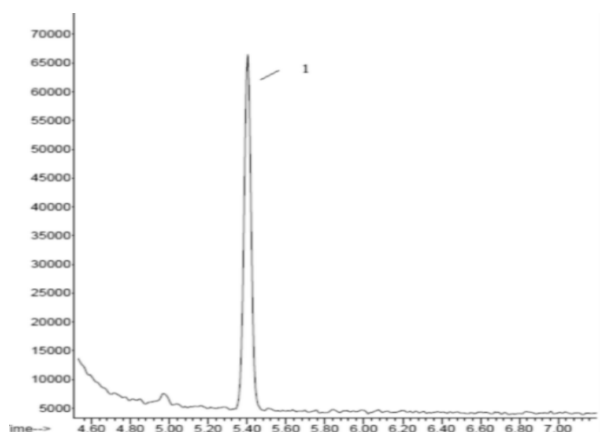


Рис. 3. Хроматограмма кротонового альдегида

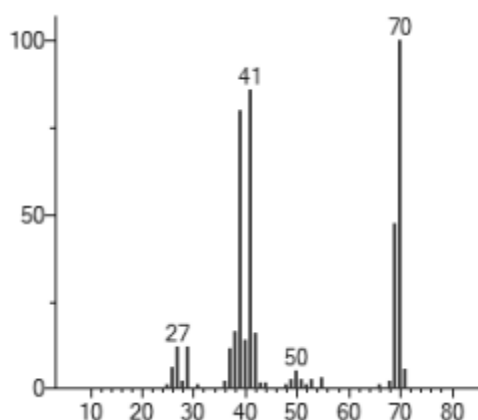


Рис.4. Масс-спектр кротонового альдегида (совпадение с библиотечным масс-спектром NIST 20 - 96%)

Для совершенствования контроля над содержанием БФА в пищевой таре, изготовленной из пластмасс или имеющей эпоксидное покрытие также использовали метод ГХ-МС. Свободный БФА может содержаться в количествах, превышающих допустимый уровень в пищевой таре. В европейских странах для пластмасс, контактирующих с пищевыми продуктами, значение миграции БФА равно 0.6 мг/кг. Исследования выполнены также на Agilent 8890, оснащенный масс-селективным детектором модели 5977В, выбрана стальная капиллярная колонка Ultra ALLOY®-5 UA5-30M-0.25F длиной 30 м. Температура испарителя 250°C, энергия ионизирующих электронов 75 эВ. Расход гелия 1.2 см<sup>3</sup>/мин. Оптимальным оказался программируемый режим в диапазоне 80-290°C со скоростью 20°C/мин, который позволил обеспечить наиболее быстрое элюирование БФА - 10.26 мин. Предложена экстракция из пластика малотоксичным этанолом, в котором БФА хорошо растворяется и прямое хроматографирование БФА (температура кипения 220°C) без дериватизации. Преимуществом выбранной колонки является возможность работы в широком температурном диапазоне с максимальной рабочей температурой 360/380°C. На модельных растворах БФА установлен линейный диапазон измеряемых концентраций С=0.2-1.8 мг/дм<sup>3</sup>. Предел повторяемости при Р=0.95 не превышал 14%. Экспериментальный масс-спектр (рис.6) совпадал с библиотечным на 98% (NIST 20). Диапазон m/z 19-600 Дальтон.

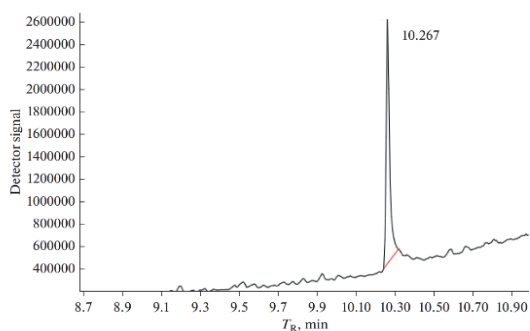


Рис. 5. Хроматограмма с пиком БФА

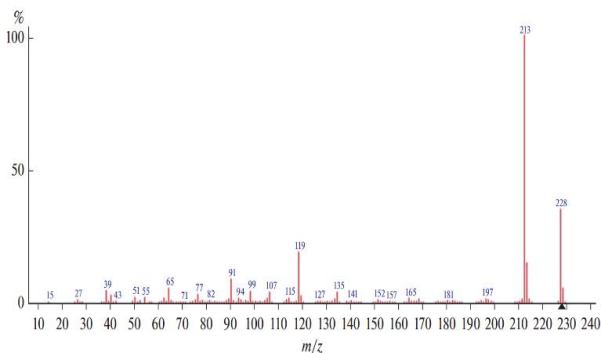


Рис.6. Масс-спектр БФА

С применением данного режима исследовали образец пластиковой бутылки с маркировкой «ВРА-free», БФА не был обнаружен; в образце эпоксидной смолы БФА был обнаружен ( $t_R = 10.263-10.273$  мин) с концентрацией около 0.25 мг/дм<sup>3</sup>. Таким образом, установлены условия для методики идентификации и количественного определения свободного БФА методом ГХ-МС в смывах и экстрактах из пластиков пищевого назначения с применением этанола в качестве растворителя-экстрагента без предварительного перевода БФА в более летучее, например, ацилированное производное.

## Алгоритм проверки подлинности масложировой продукции по контрольным картам

В разработанном программно-аналитическом комплексе «Система идентификации пищевых жиров и масел» содержится информация о составе ЖК молочного жира, ряда растительных масел и животных жиров. В нем собрана информация для 30 наименований жиров по 16 наиболее распространенным ЖК, по 2-м теплофизическим показателям ( $T_{пл.}$  и  $T_{отв.}$ ) и по показателю преломления. База данных (БД) комплекса пополняется как по ассортименту жиров, так и по показателям, их характеризующих. На рис.7,8 представлены скриншоты БД. В нормализованном варианте контрольной карты (КК) максимально допустимое значение  $K_i=100$ , минимальное - 0, то есть для визуализации и анализа экспериментальных данных автоматически строится диаграмма, на оси ординат которой отложены нормализованные значения анализируемых показателей:  $X_n=100 \times (X - X_{мин}) / (X_{макс} - X_{мин})$ , ось абсцисс является осью категорий, на которой обозначены контролируемые параметры  $K_i$ . Оператор вводит в БД наименование жира, и данные образца. Программа выстраивает КК и красным тоном отмечает, какие показатели выходят из допустимого диапазона (синий фон). КК включает возможные погрешности полученных значений  $\pm 10$  и  $\pm 20\%$ . Если анализируемый образец не входит в «прокрустово ложе» КК того или иного наименования жира в пределах погрешности определения, его следует отнести либо к другому наименованию жира, либо к фальсификату.

При изучении состава молочного жира (МЖ) использовали методики ГОСТ 31663-2012, ГОСТ 32261-2013, ГОСТ 33490-2015, ГОСТ ISO 17678-2015 и ГОСТ Р 70238-2022.

Construction of a control map

Researched sample: **Оливковое масло**

Parameter:	NORM		Sample:	Conformity:
	MIN	MAX		Yes/No
C 4:0	0	0	0	Yes
C 10:0	0	0	0	Yes
C 12:0	0	0	0	Yes
C 14:0	0	0	0	Yes
C 16:0	7	20	8	Yes
C 16:1	0,3	3,5	3	Yes
C 18:0	1,5	4,3	4,4	No
C 18:1	56	83	55	No
C 18:2	3,3	20	3	No
C 18:3	0,4	1,5	1	Yes
C 20:0	0,2	1,6	0,1	Yes
C 20:1	0,7	1,7	1,5	Yes
C 22:0	2,1	4,4	4,5	No
C 22:1	0	0,3	0,5	No
C 22:2	0	0	0,1	No
C 24:0	1,1	2,3	1	Yes
T отв	0	-6	0	Yes
T пл	0	0	0	Yes
N	1,466	1,471	1,467	Yes

Рис. 6. Скриншот БД с исследуемым образцом оливкового масла

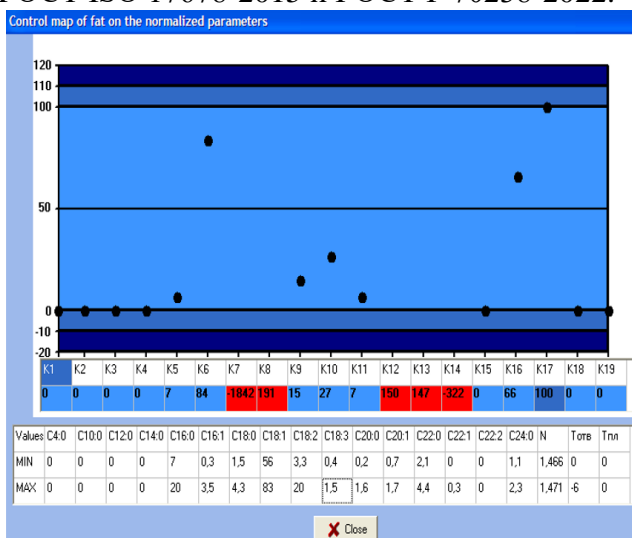


Рис. 7. Скриншот нормализованной КК оливкового масла с данными для исследуемого образца

Методом ГХ-ПИД был установлен и проанализирован состав ЖК молочного жира отдельных коров красно-пестрой, черно-пестрой, голштинской и джерсейской породы, разводимых в Воронежской области. Анализ образцов выполнен в испытательной лаборатории «Молоко» ВГАНУ «ВНИМИ» (табл.2).

Таблица 2. Жирно-кислотный состав молочного жира коров разных пород, %

ЖК	ГОСТ 32261-2013	Красно-пестрая	Голштинская	Черно-пестрая	Джерсейская
Масляная С4:0	2.4-4.2	2.32-3.45	2.10-3.50	3.30-3.50	2.98-4.00
Капроновая кислота С6:0	1.5-3.0	1.30-2.51	1.30-2.52	1.30-1.50	1.95-2.80
Каприловая кислота С8:0	1.0-2.0	0.80-1.45	0.70-1.55	0.70-1.00	1.50-1.55
Каприновая кислота С10:0	2.0-3.8	1.80-3.25	1.40-3.80	1.40-2.20	2.70-3.31
Деценовая кислота С10:1	0.2-0.4	0.24-0.52	0.29-0.40	0.20-0.21	0.31-0.40
Лауриновая кислота С12:0	2.0-4.4	2.30-3.96	1.70-4.70	1.70-1.90	3.10-4.35
Миристиновая кислота С14:0	8.0-13.0	9.50-12.08	6.80-13.10	6.80-8.00	10.88-11.19
Миристолеиновая кислота	0.6-1.5	0.71-2.00	0.70-1.90	0.70-1.10	0.96-1.40
Пальмитиновая С16:0	21.0-33.0	23.9-38.31	22.40-38.20	22.40-	22.80-34.13
Пальмитолеиновая кислота	1.5-2.4	1.20-2.97	1.90-2.50	2.00-2.20	1.58-1.71
Стеариновая кислота С18:0	8-13.5	4.54-14.74	5.80-13.20	6.90-13.20	9.45-13.40
Олеиновая кислота С18:1	20-32	17.21-31.60	15.50-36.60	20.74-	19.04-21.30
Линолевая кислота С18:2	2.2-5.5	2.00-3.91	2.10-4.00	2.70-4.00	2.43-3.48
Линоленовая кислота С18:3	до 1.5	0.05-1.44	0.30-1.00	0.80-0.90	0.24-0.60
Бегеновая кислота С22:0	до 0.1	0.02-0.30	0-0.30	0-0.10	0-0.29
Арахидиновая кислота С20:0	до 0.3	0-0.30	0.10-0.21	0.20-0.03	0.02-0.40

Найдены отклонения от норматива по отдельным ЖК. Фальсификация МЖ исключена, поскольку молоко было отобрано непосредственно в ходе эксперимента у отдельных животных. Из этого молока была получена жировая фаза в лабораторных условиях. Оказалось, что ГОСТ 32261-2013 дает несколько зауженный диапазон варьирования некоторых ЖК, т.е. не вполне учитывает индивидуальные особенности жирно-кислотного состава отдельных животных разных пород, сезон, климатические условия и рацион питания. На основании анализа полученных данных, выявлены предпосылки для проведения исследований, направленных на расширение диапазонов показателей, регламентированных нормативной документацией.

Для уточнения алгоритмов идентификации выполнили корреляционный анализ соотношений содержания ЖК в выборках различных РМ (табл. 3).

Таблица 3. Коэффициенты парной корреляции R между W(%) ЖК в РМ

ЖК	С4:0	С6:0	С8:0	С10:0	С12:0	С14:0	С16:0	С16:1	С18:0	С18:1	С18:2	С18:3
С4:0	1	0.95	0.98	0.96	-0.17	0.25	-0.64	0.14	0.14	0.14	0.41	0.54
С6:0		1	0.94	0.90	0.10	0.17	-0.65	-0.14	-0.31	-0.16	-0.38	0.57
С8:0			1	0.95	-0.13	0.21	-0.70	-0.11	-0.22	0.02	-0.50	0.31
С10:0				1	0.57	0.25	-0.71	-0.05	-0.05	-0.04	-0.08	-0.16
С12:0					1	0.57	0.11	0.94	-0.58	0.05	0.05	-0.03
С14:0						1	0.33	0.49	0.17	0.07	0.14	-0.27
С16:0							1	0.01	0.32	-0.29	0.42	-0.45
С16:1								1	0.38	0.23	-0.07	-0.13
С18:0									1	-0.45	0.45	-0.33
С18:1										1	-0.42	-0.03
С18:2											1	0.79
С18:3												1

Установлено наличие общих для РМ «природных» корреляций, которые, вероятно, обусловлены сходными биохимическими процессами синтеза жиров в растениях различных видов. В матрице линейных корреляций типа  $W_2 = aW_1 + b$  представлены значения коэффициентов парной корреляции R (табл.3). Обращает внимание тот факт, что значимые симбатные корреляции ( $R > 0.50$ ) наблюдаются преимущественно между насыщенными ЖК.

Между минорными ЖК (C4:0-C10:0) и пальмитиновой кислотой (C16:0) характерны асимбатные тренды (отрицательные значения R). Проверка внутривидовых колебаний состава, например, для льняного масла выявила такие тесные корреляции как симбатная зависимость между насыщенными кислотами  $W_{C18:0}=0.52W_{C16:0}-1.00$  ( $R=0.75$ ) и асимбатная зависимость у ненасыщенных ЖК  $W_{C18:3}=71.2-1.1W_{C18:2}$ ,  $R=-0.95$ . При увеличении содержания пальмитиновой кислоты, растет содержание стеариновой, а при увеличении доли линолевой кислоты, падает содержание линоленовой. Наибольшее влияние на состав ЖК, как и следовало ожидать, имеет генотипический фактор, в меньшей степени влияет место репродукции льна.

Для МЖ найдены отличающиеся от РМ тесные природные корреляции между каприновой, лауриновой и миристиновой ЖК. Слабо зависит от количества других кислот содержание пальмитиновой, олеиновой и полиненасыщенных кислот. Данные для других соотношений, предусмотренных ГОСТ 32261-2013, соответствуют разрешенным диапазонам. Таким образом, проведенное исследование подтверждает ранее полученные данные о наличии в молоке коров разных пород природных корреляций в соотношениях ЖК, их состав изменяется не произвольным образом, а зависит от суммы генотипических и фенотипических факторов.

Корреляционный анализ соотношений ТАГ с целью выявления характеристичных естественных корреляций, указывающих на натуральность продукта, выполнен для масла какао (МК) и коровьего молочного жира (МЖ), как наиболее часто заменяемых или фальсифицируемых продуктов. Состав ТАГ образцов МЖ найден методом ГХ-ПИД по ГОСТ ISO 17678-2015. Состав ТАГ растительного масла МК взят из ряда первоисточников. Жиры и масла могут содержать, как известно, триненасыщенные (UUU), диненасыщенные (UUS), мононенасыщенные (USS) и тринасыщенные ТАГ (SSS) (U от англ. unsaturated, а S – saturated). В жидких РМ преобладают ТАГ типа UUU и UUS, твердые при положительных температурах РМ состоят преимущественно из USS и SSS, которые имеют более высокие температуры плавления, чем ТАГ UUU и UUS.

Построение матрицы парных корреляций (табл. 4) для соотношений ТАГ в различных образцах МК выявило несколько линейных трендов со значимыми величинами коэффициента детерминации ( $R^2 \geq 0.51$ ):  $y=ax+b$  ( $n=9$ ,  $P=0.95$ ), где  $x$  и  $y$  – содержания ТАГ. Таблица 4. Линейные тренды  $y=ax+b$  и коэффициенты детерминации  $R^2$  для вариаций соотношений ТАГ в натуральном масле какао ( $n=9$ ,  $P=0.95$ )

ТАГ <sub>1</sub> /ТАГ <sub>2</sub>	Тренд	Коэффициенты детерминации R <sup>2</sup>
POS/POP	$y=0.62x-7.73$ (1)	0.83
POP/OOA	$y=-0.04x+1.98$ (2)	0.77
POS/OOO	$y=-0.15x+6.23$ (3)	0.65
POS/SOL	$y=-0.14x+5.9$ (4)	0.58
POS/POO	$y=-65x+27.4$ (5)	0.62
POS/SOO, PPP	$y=-1.17x+48.3$ (6)	0.70
SOS/MOO, MMP	$y=0.05x-0.93$ (7)	0.52
SOS/POO	$y=-0.57x+18.3$ (8)	0.72
SOS/PSL	$y=-0.16x+7.27$ (9)	0.65
POL/SOO,PPP	$y=6.36x+0.46$ (10)	0.51
POL/SSP	$y=1.75x+2.06$ (11)	0.75
POO/SOO,PPP	$y=1.35x+0.53$ (12)	0.93
SOS/SOO,PPP	$y=-0.81x+26.4$ (13)	0.75
SOS/SOA	$y=0.23x-4.05$ (14)	0.95
POO/SOA	$y=-0.25x+2.86$ (15)	0.72
PSL/SOA	$y=-0.82x+4.6$ (16)	0.71

Примечание: остатки кислот: А – арахиновой, L – линолевой, Р - пальмитиновой, О – олеиновой, S – стеариновой

Высокие значения коэффициентов детерминации  $R^2$  (табл.4) подтверждают наличие генотипического и фенотипического влияния на состав ТАГ в МК. В различных заменителях масла какао эти корреляции отсутствуют. Таким образом, найденные характеристичные корреляции могут быть использованы в качестве критериев подлинности масла какао.

Таблица 5. Триглицеридный состав коровьего молочного жира, %

Фракция ТАГ	ГОСТ ISO 17678-2015	Красно-пестрая порода	Голштинская порода	Джерсейская порода
C24	0.15-0.39	<b>0.44-0.72</b>	<b>0.49-0.50</b>	<b>0.26-0.46</b>
C26	0.51-1.05	<b>0.99-1.09</b>	0.95-0.96	0.69-1.02
C28	0.76-1.19	1.04-1.10	0.99-1.00	0.61-1.16
C30	1.27-1.78	<b>1.70-1.86</b>	1.64-1.67	<b>1.07-1.96</b>
C32	2.54-3.34	<b>3.12-3.72</b>	3.08-3.21	<b>2.34-3.77</b>
C34	4.01-8.02	<b>6.66-8.22</b>	6.46-6.68	5.77-7.64
C36	9.08-14.01	11.61-13.02	11.08-11.35	11.63-12.09
C38	11.04-15.09	11.54-13.32	11.93-13.30	12.57-13.69
C40	9.02-13.01	<b>8.40-10.3</b>	9.18-11.06	9.85-9.92
C42	6.57-7.57	<b>5.81-8.43</b>	7.05-7.36	<b>6.40-8.10</b>
C44	4.52-7.04	<b>5.18-8.28</b>	<b>6.23-7.74</b>	<b>6.11-7.87</b>
C46	5.01-6.59	<b>5.78-9.23</b>	<b>6.52-8.21</b>	<b>8.67-7.97</b>
C48	6.51-10.40	7.36-10.39	7.72-9.79	7.87-8.77
C50	8.06-12.08	9.30-10.22	9.74-10.82	9.04-11.69
C52	7.08-11.02	<b>4.66-10.72</b>	7.92-8.99	6.15-10.41
C54	2.01-4.07	<b>0.72-5.48</b>	<b>2.21-4.38</b>	<b>1.70-3.77</b>

Таблица 6. Линейные тренды между содержанием ТАГ в натуральном молочном жире,  $n=7$

ТАГ <sub>1</sub> /ТАГ <sub>2</sub>	Тренд	R	ТАГ <sub>1</sub> /ТАГ <sub>2</sub>	Тренд	R
C24/C26	$y=0.72x+0.60$	0.855	C38/C48	$y=25.63-1.33x$	-0.948
C26/C50	$y=15.33-5.48x$	-0.752	C38/C46	$y=25.35-1.24x$	-0.844
C26/C32	$y=2.87x+0.47$	0.764	C38/C40	$y=0.86x-1.19$	0.827
C26/C30	$y=1.96x-0.23$	0.880	C40/C46	$y=18.53-1.13x$	0.796
C26/C28	$y=1.35x-0.30$	0.958	C42/C44	$y=1.20x-1.68$	0.942
C28/C30	$y=1.54x+0.12$	0.977	C42/C46	$y=0.98x+0.36$	0.786
C28/C32	$y=2.40x+0.84$	0.900	C42/C52	$y=23.82-2.19x$	0.898
C28/C34	$y=3.21x+3.68$	0.731	C42/C54	$y=14.80-1.64x$	0.888
C28/C50	$y=14.45-4.41x$	-0.853	C44/C54	$y=12.94-1.44x$	-0.987
C30/C50	$y=14.88-2.90x$	-0.888	C44/C52	$y=20.69-1.82x$	-0.949
C30/C34	$y=2.30x+3.07$	0.827	C44/C48	$y=0.78x+3.15$	0.834
C30/C32	$y=1.62x+0.53$	0.965	C44/C46	$y=0.93x+0.97$	0.943
C32/C34	$y=1.53x+1.95$	0.925	C46/C48	$y=0.91x+1.82$	0.954
C32/C50	$y=15.36-1.65x$	-0.849	C46/C52	$y=21.19-1.77x$	-0.908
C32/C52	$y=20.55-3.93x$	-0.820	C46/C54	$y=13.64-1.44x$	-0.972
C34/C52	$y=25.02-2.49x$	-0.859	C48/C54	$y=14.45-1.34x$	-0.865
C34/C38	$y=18.30-0.80x$	-0.795	C48/C52	$y=22.19-1.55x$	-0.808
C34/C36	$y=0.64x+7.45$	0.790	C52/C54	$y=0.71x-2.78$	0.937

В табл. 5 приведены данные о триглицеридном составе МЖ для трех пород коров и диапазон колебаний ТАГ по ГОСТ ISO 17678-2015. Жирным шрифтом выделены данные, когда установленные ГОСТ диапазоны заужены по сравнению с найденными. В табл. 6

приведены значения коэффициентов парной корреляции R между соотношениями ТАГ, которые оказались выше, чем между соотношениями жирных кислот, входящих в состав ТАГ. Таким образом, тесные природные корреляции, впервые выявленные в данной работе между содержанием фракций ТАГ в МЖ (табл. 6), являются критерием натуральности молочного жира, а диапазоны вариаций отдельных фракций, по всей видимости, следует в ГОСТ расширять.

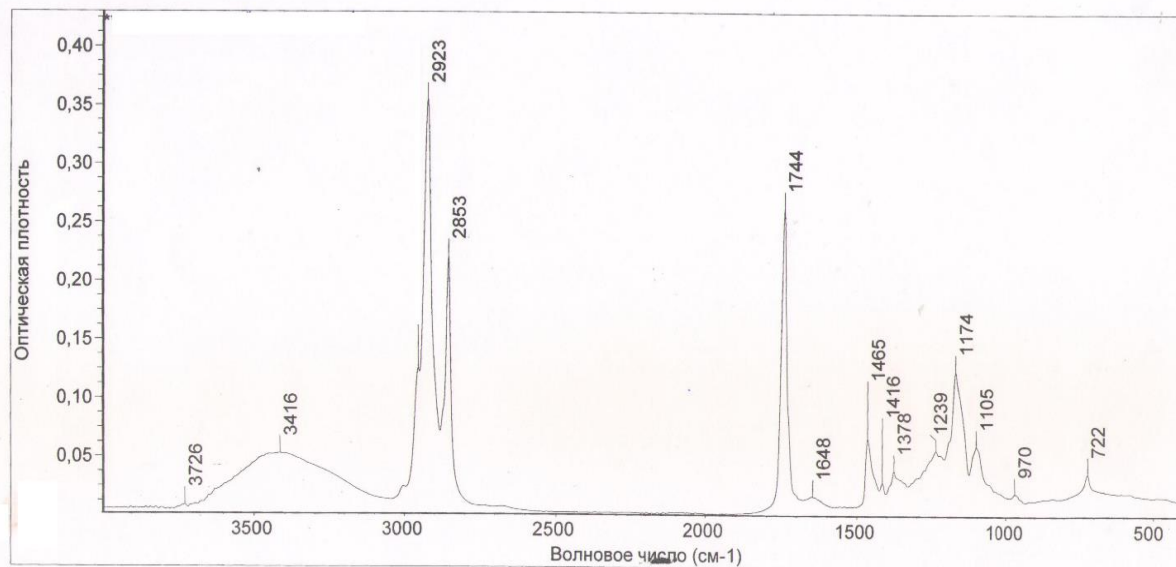


Рис. 8. ИК-спектр молочного жира из молока голштинской породы коров

Методом ИКС обнаружено присутствие в молочном жире голштинской породы и в сливочном масле, приобретенном в ретейле, моно- и диацилглицеридов. По-видимому, в кормах коров, скорее всего, содержалась кормовая (пищевая) добавка E471. Так обозначается смесь моно-, диацилглицеридов в каталогах добавок. Она безопасна, но может служить для повышения удоев и эмульгатором в сливочном масле. На рис. 8 приведен ИК-спектр МЖ, изготовленного из молока голштинской породы коров. В целом он аналогичен спектрам МЖ других пород, однако содержит полосы поглощения 3739–3726  $\text{см}^{-1}$  (валентные колебания  $\nu$  неассоциированных OH-групп); 3416–4308  $\text{см}^{-1}$  (валентные колебания  $\nu$  OH...O в спиртовых группах); 1549  $\text{см}^{-1}$  (валентные колебания в  $\beta$ -кетозфирах). Указанные максимумы отсутствуют в ИК-спектрах образцов МЖ коров других пород. Моно- и диацилглицериды не удается обнаружить по методике ГХ-ПИД по ГОСТ ISO 17678-2015, то есть, метод ИКС дает дополнительные возможности для характеристики МЖ. Таким образом, сочетание данных по ЖК, ТАГ и функционального анализа методом ИКС позволяет достоверно подтвердить подлинность или фальсификацию продукции. Если состав ЖК еще можно приблизить к натуральному, комбинируя различные жиры, то состав ТАГ не поддается подделке.

В условиях ГХ-МС (400°C печь пиролизера,  $t_{\text{исп}}$  300°C, деление потока 100:1, расход гелия 120 мл/мин, начальная температура термостата 220°C, выдержка 2 мин, рост температуры 20 град/мин до 320°C, затем выдержка 20 мин, температура интерфейса MSD 300°C) провели анализ образцов МЖ и пальмового масла. Профили хроматограмм продуктов пиролиза МЖ и пальмового масла (рис. 9 а, б) отчетливо различаются. В отличие от пиролитической ГХ-ПИД вариант ПГХ-МС позволяет по библиотеке масс-спектров идентифицировать некоторые пики (табл.7). Для расшифровки масс-спектров использовали базу данных NIST 20. Таким образом, альтернативное применение ПГХ-МС перспективно для проверки натуральности или фальсификации сливочного масла, что крайне актуально при существующем росте цен на этот продукт.

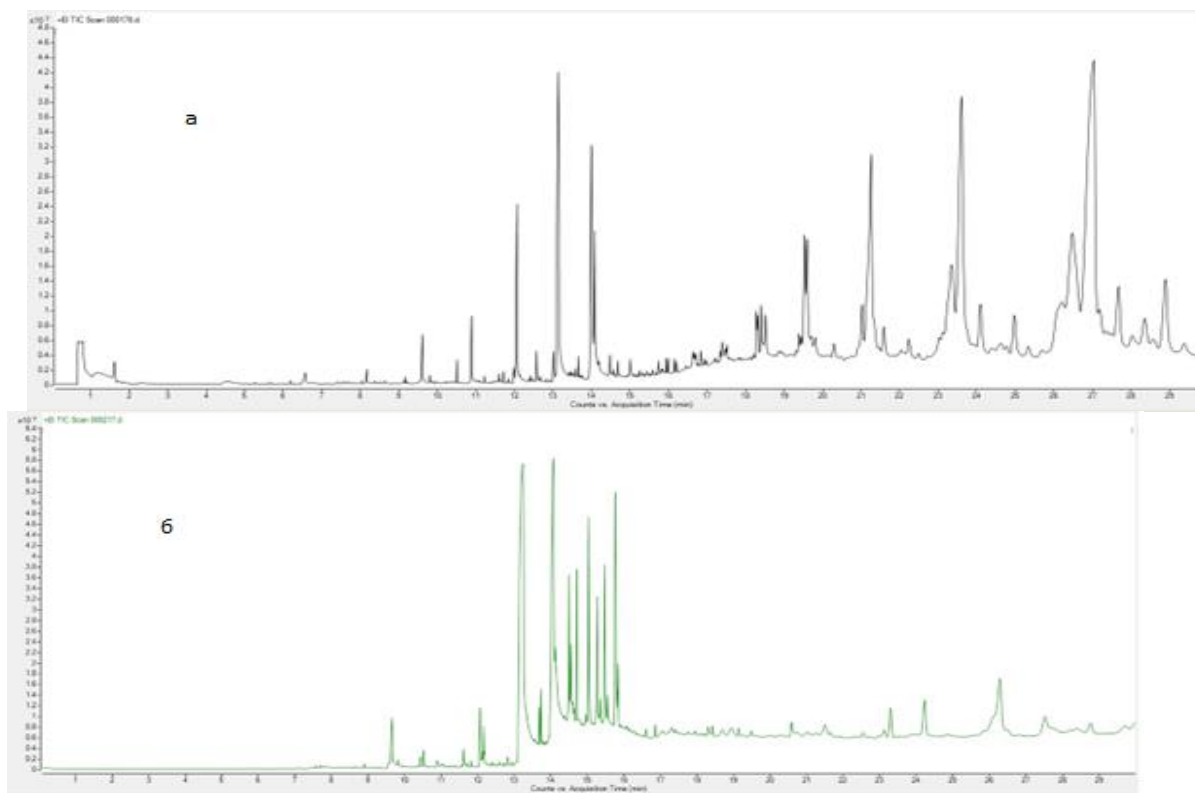


Рис.9. Пирохроматограмма а) МЖ коровы голштинской породы; б) пальмового масла

Таблица 7. Идентификация пиков на пирохроматограмме молочного жира по NIST 20

Времена удерживания, мин	Соединение	Совпадение с библиотечным спектром, %
6.509-6.587	Гексановая кислота	92
9.153-9.191	Тридекан	97
9.561-9.632	Декановая кислота	98
10.487-10.526	Пентадекан	97
10.837-10.915	Додекановая кислота	99
11.200-11.239	Тетрадеканаль	99
12.016-12.081	Тетрадекановая кислота	99
13.073-13.163	Гексадекановая кислота	99
13.941-14.032	Олеиновая кислота	99
14.051-14.116	Стеариновая кислота	99
14.667-14.699	Глицедилпальмитат	83
15.710-15.755	1,9-тетрадекадиен	93
16.818-16.857	Сквален	99
18.470-18.548	Холестерол	95

***Комплексное применение хроматографических и теплофизических данных для характеристики масложировой продукции***

Были сопоставлены хроматографические данные с результатами изучения теплофизических свойств методом ДСК на примере биологически ценного масла расторопши (РП) и МЖ. Преимуществом применения метода ДСК для контроля качества и идентификации жировой фазы является высокая чувствительность к ее составу, метод не требует больших затрат времени, реактивов и растворителей, дополнительного

лабораторного оборудования. ЖК, характерные для жирного масла РП, образуют около 20 разнообразных ТАГ (без учета положения остатков ЖК в структуре молекулы), которые группируются на 4 фракции по степени ненасыщенности: UUU, UUS, USS, и SSS. Для кривых плавления масла РП можно выделить 5 характерных эндотермических максимумов (рис.10). В качестве примера приведена термограмма одного из образцов масла РП дикорастущей и хроматограмма ТАГ. Просматривается аналогия, плавятся и элюируются первыми наиболее ненасыщенные ТАГ.

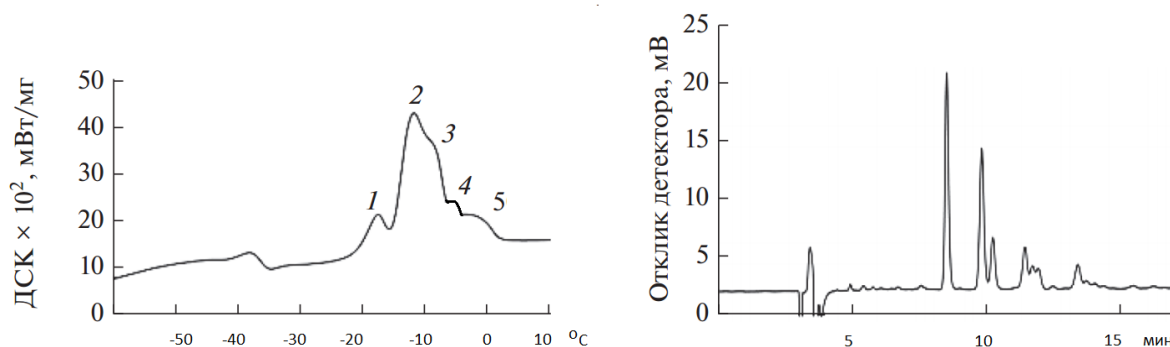


Рис.10. ДСК профиль плавления и хроматограмма ТАГ образца масла рапоропши пятнистой

В табл. 8 приведены установленные величины теплофизических характеристик исследуемых образцов РП, произрастающей в разных районах республики Дагестан: температуры максимумов пиков  $T_i$ , площади программно-разделенных пиков  $S_i$  и йодное число  $NI$ . Максимум при  $T_1$  слабо варьирует от  $-37.6$  до  $-31.1^\circ\text{C}$ , этот пик можно отнести прежде всего к фракции ТАГ UUU с наименьшими температурами плавления, в частности, он формируется за счет наличия  $L_3$ . Максимум при  $T_2$  от  $-27.6$  до  $-23.8^\circ\text{C}$  имеет наибольшую площадь. Его формирует смесь фракций UUU и UUS, в которых, согласно хроматографическим данным, присутствуют остатки линолевой кислоты –  $L_3$ ,  $L_2O$ , LOP, при этом возрастание доли LOP и LOS приводит к смещению максимума пика в область более высоких температур за счет включения в состав ТАГ остатков пальмитиновой, стеариновой и других насыщенных ЖК. Максимум при  $T_3$  смещается от  $-19.9$  до  $-14.4^\circ\text{C}$ , формируется смесью, содержащей преимущественно UUS, с примесью UUU и USS. Увеличение доли олеиновой, пальмитиновой и стеариновой кислот и суммы USS смещает максимум пика в область более высоких температур. Максимум при  $T_4$  скорее всего образуют ТАГ из фракции USS. Максимум при  $T_5$  от  $-4.7$  до  $-1.2^\circ\text{C}$  обусловлен наличием смеси ТАГ типа USS и SSS. Этот пик находится в области отрицательных температур, а значит, из-за небольшого количества ТАГ SSS, содержащих пальмитиновую, стеариновую, арахиновую и бегеновую кислоты, на термограммах исследуемых образцов жирного масла РП отсутствует пик, характеризующий «чистую» фракцию SSS.

Изучалась связь высоты над уровнем моря, типа почвы, количества осадков в год и т.д. с теплофизическими показателями масел РП, произраставшей в разных районах Дагестана. Изучение дикорастущей РП одного региона позволило исключить генотипические различия и оценить, как на кривые ДСК влияют фенотипические факторы. Выявлены тесные корреляции ( $|R| \geq 0.80$ ) как между температурами максимумов пиков  $T_i$ , или между  $S_i$ , так и между ними и отдельными климатическими условиями – высотой над уровнем моря ( $H$ ), средним содержанием гумуса в почве ( $G$ ), количеством солнечных дней ( $Q$ ) и осадков ( $D$ ) в году. Так, с повышением высоты над уровнем моря все  $T_i$  смещаются в сторону повышения, что говорит о снижении степени ненасыщенности ТАГ в этом сырье. Об этом же говорят асимбатные корреляции между  $T_i$  и йодным числом  $NI$ . Чем сильнее наблюдаемое смещение  $T_i$  в сторону положительных температур на кривых ДСК, тем

меньше йодное число образца масла. Аналогичная тенденция для  $T_i$  наблюдается с увеличением содержания гумуса в почве. Вместе с тем площади этих пиков  $S_i$  ведут себя по-разному. Так, площадь пика  $S_2$  уменьшается, при этом площади  $S_3$  и  $S_5$  растут, при смещении  $T_i$  в более положительную область, что указывает на увеличение доли ТАГ с меньшим количеством двойных связей. Величины  $T_4$  и  $T_5$ , обусловленные USS и SSS симбатно растут в масле при увеличении осадков. В то же время, чем больше солнечных дней в зоне произрастания РП, тем более низкие значения  $T_1$  и  $T_5$  наблюдались на кривых плавления, что указывает на увеличение степени ненасыщенности ТАГ, при этом заметно увеличивается площадь пика  $S_3$ , а значит растет содержание в масле ТАГ типа UUU и UUS (табл. 9). Кривые ДСК, таким образом, в какой-то мере дублируют хроматограммы ТАГ, ибо теплофизические свойства жиров лежат в основе термического анализа и хроматографического разделения ТАГ, поэтому ДСК можно считать альтернативным методом анализа жировой фазы.

Таблица 8. Значения температур максимумов эндотермических пиков  $T_i$ , их площадей  $S_i$  и йодного числа  $NI$  для образцов масла РП

Происхождение образца масла РП	$T_1$	$T_2$	$T_3$	$T_4$	$T_5$	$S_1$	$S_2$	$S_3$	$S_4$	$S_5$	$NI$
Кулинский район, Дагестан	-32.4	-25.0	-18.3	-8.9	-1.2	23.3	15.8	29.7	15.6	15.6	112
Левашинский район, Дагестан	-31.5	-24.1	-16.4	-9.3	-3.0	20.6	26	33.0	5.3	15.1	110
Сулейман Стальский район, Дагестан	-37.0	-27.6	-19.9	-13.1	-4.4	18.6	34.3	23.8	12.2	11.1	116
Кайтагский район, Дагестан	-37.2	-26.7	-19.6	-13.5	-4.7	16.7	36.3	16.1	21.8	9.1	113
Магараметский район, Дагестан	-31.1	-23.8	-16.6	-12.1	-2.6	15.3	29.4	26.3	20.5	8.5	108
Смесь образцов со всех районов Дагестана	-35.3	-25.2	-18.2	-13.1	-3.6	19.4	30.2	23.1	19.1	8.1	111

Кривые ДСК образцов МЖ представлены на рис. 11. В табл. 10 приведены количественные параметры термограмм. Процесс плавления МЖ характеризуется температурой первого пика -  $t_1$ ; температурой впадины -  $t_1'$ , температурой второго пика -  $t_2$ , температурой третьего пика -  $t_3$  и площадью под кривой  $S$  (общую теплоемкость МЖ). Найдено, что с увеличением содержания C50-C54 и C38-C40 температура  $t_3$  растет, а с увеличением содержания C42-C48 и увеличением содержания C24-C36 падает ( $R^2 \approx 0.94$ ), таким образом, этот пик  $t_3$  можно отнести к суперпозиции ТАГ с длинными насыщенными цепями USS и SSS, такими как PPP, PPO, а так же ТАГ, содержащими кроме C16:0 еще C18:0 или C20:0. Таким образом, джерсейская порода наиболее сильно отличается от других пониженным значением  $t_2$  и максимальным значением  $t_3$ , что согласуется с найденным составом ЖК и ТАГ.

Таблица 9. Линейные корреляции между максимумами температуры, площадями эндотермических пиков ( $T_i$ ,  $S_i$ ) кривых ДСК плавления масла дикорастущей РП при варьировании условий произрастания, Дагестан:  $Y = aX + b$  ( $n = 6$ ,  $P = 0.95$ ),  $H$  – высота над уровнем моря;  $G$  – среднее содержание гумуса в почве, %;  $NI$  – йодное число

$X/Y$	$Y = aX + b$	$R$	$X/Y$	$Y = aX + b$	$R$
$T_1/T_2$	$Y = 0.5X - 8.4$	0.93	$S_2/S_3$	$Y = 42.7 - 0.6X$	-0.76
$T_1/T_3$	$Y = 0.5X - 1.6$	0.92	$S_2/S_5$	$Y = 21.4 - 0.4X$	-0.77
$T_1/NI$	$Y = 84.2 - 0.8X$	-0.81	$S_3/S_5$	$Y = 0.4X - 0.3$	0.76
$T_2/T_3$	$Y = 1.0X + 5.9$	0.96	$S_3/H$	$Y = 106X - 1578$	0.79
$T_2/NI$	$Y = 67.0 - 1.8X$	-0.95	$S_3/G$	$Y = 0.1X + 2.5$	0.75
$T_3/NI$	$Y = 80.7 - 1.7X$	-0.91	$S_4/S_5$	$Y = 17.6 - 0.4X$	-0.75
$T_4/T_5$	$Y = 0.5X + 2.8$	0.82	$S_5/H$	$Y = 199X - 1122$	0.85
$T_4/H$	$Y = 354X + 5240$	0.92	$S_5/G$	$Y = 0.2X + 3.0$	0.81

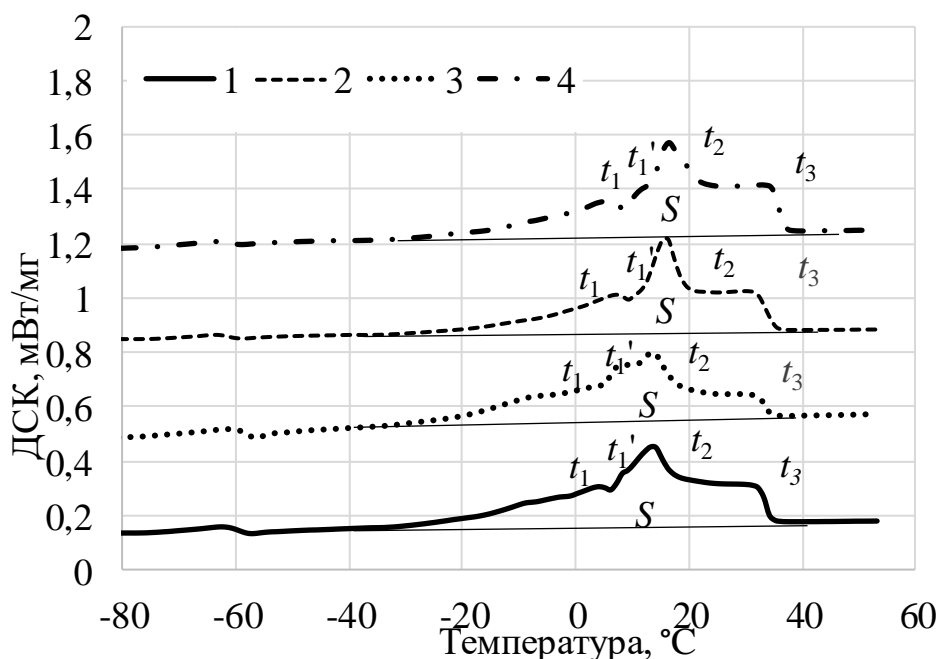


Рис.11. Кривые ДСК образцов молочного жир различных пород коров: 1 – красно-пёстрая; 2 – голштинская; 3 – черно-пестрая, 4 – джерсейская

Таблица 10. Параметры плавления образцов молочного жира

№	$t_2$ , °C	$t_3$ , °C	$t_2/t_1$	$S$ , Дж/г
1	12.3	16.7	1.36	88.7
2	10.1	16.2	1.60	94.4
3	9.6	16.4	1.71	93.2
4	8.6	18.0	2.09	93.2

Таким образом, детальный анализ комплекса данных ГЖХ, ДСК и ИКС может, по-видимому, охарактеризовать не только натуральность образца МЖ или РМ, но и в отдельных случаях различить породу скота или сорт растения, условия содержания или произрастания.

### *Применение цифровой цветометрии в контроле качества пищевой продукции*

ЦЦМ широко применяют для оценки цветовых характеристик продукции. В настоящей работе этот метод применен к определению с помощью смартфона цветного

числа  $Z$  для РМ, и в тандеме с ТСХ для определения контаминанта БФА. Зависимости интенсивности индивидуальных компонент цветности  $F_i$  в цветовой системе RGB от цветного числа  $Z$  по йодной шкале носят нелинейный характер. При этом интенсивность компонент цветности  $F_R$  и  $F_G$  в диапазоне  $Z=1-30$  меняется сравнительно слабо от 186 до 175 для  $F_R$  и от 185 до 157 для  $F_G$ . В то же время интенсивность голубой компоненты  $F_B$  резко падает от 185 до 0. Поэтому применили оценку суммы  $\Sigma F_i$ , которая также изменялась нелинейно. Для линеаризации использовали полулогарифмические анаморфозы. Еще одна проблема при использовании ЦЦМ, особенно для внелабораторных условий, это сложность обеспечения одинаковых условий освещенности при регистрации образцов. Для ее решения фотоизображение регистрировали при искусственном свете в 300 люкс, и, наряду с анализируемыми пробами в этих же условиях регистрировали параметры цветности градуировочных растворов и образца сравнения – практически бесцветного вазелинового масла медицинского (ГОСТ 3164-78), т.е. для градуировки использовали относительные значения сумм компонент цветности пробы ( $\Sigma F_i$ ) и образца сравнения ( $\Sigma F'_i$ ):  $\Sigma F_i / \Sigma F'_i$ . Количественно охарактеризованы 5 образцов РМ, применяемых в качестве БАД по йодной шкале.

Таблица 12. Параметры цветности и найденные числа  $Z$

Масло	$F_R/F'_R$	$F_G/F'_G$	$F_B/F'_B$	$\Sigma F_i / \Sigma F'_i$	$Z$ , ЦЦМ	$Z$ , визуально	$Z$ , СФ
Репейное с добавкой касторового	0.94	0.95	0.88	0.92	1.8	2-3	2.1
Абрикосовой косточки	0.95	0.96	0.90	0.93	1.7	2-3	1.9
Расторопши	0.89	0.94	0.44	0.76	7.1	5-10	7.5
Касторовое	0.97	0.98	0.91	0.95	1.4	2	1.7
Облепиховое	0.99	0.45	0.01	0.48	70.8	>30	>30
Вазелиновое (образец сравнения), $R, G, B$	182	181	186	549	1	1	1.1

Сравнение коэффициентов детерминации  $R^2$  методики ЦЦМ и спектрофотометрической методики (СФ), показывает, что СФ более точно регистрирует цветные числа, чем ЦЦМ, однако последняя пригодна для регистрации  $Z$  в более широком диапазоне, чем СФ, для нее можно использовать даже малобюджетные смартфоны. На примере цифрового цветометрического анализа пищевой добавки БАД – фолиевой кислоты, было показано, что метод пригоден и в случае применения флуоресцирующих реагентов.

Тандем ТСХ и ЦЦМ был успешно использован для определения свободного БФА в пластике с применением смартфона в качестве регистрирующего устройства. Регистрацию параметров цветности проводили в специальном боксе. Получали один хроматографический ( $R_f$ ) и один обобщенный цветометрический показатель – периметр  $P$  или площадь  $S$  лепестковой диаграммы (ЛД), построенной по 6 значениям интенсивностей компонент цветности  $F_R$  и  $F_G$  и  $F_B$ , полученных при проявлении пятен анализа двумя хромофорными реакциями: обработкой пластины парами йода (желтые пятна) и обработкой пульверизатором смесью хлорида железа (III) с феррицианидом (синие пятна). Определение проводили на тонкослойной пластине Sorbfil (Краснодар).

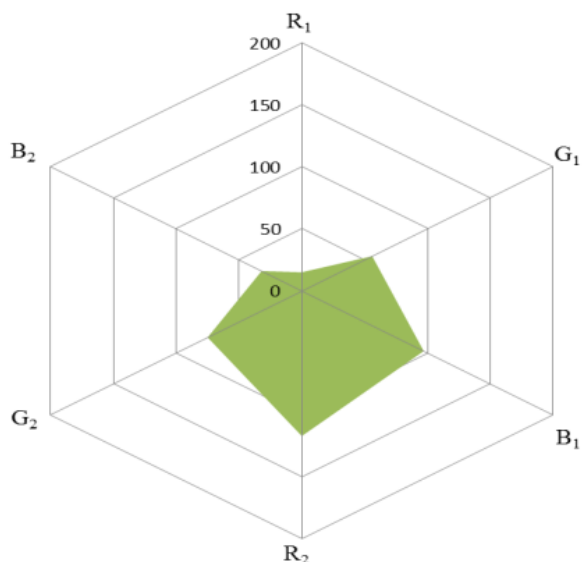


Рис. 12. Профиль ЛД для бисфенола А

Подвижной фазой служила смесь хлороформ – этилацетат – уксусная кислота, 50:50:1. Методику ТСХ бисфенола А, разработанную на модельных растворах, апробировали на реальных объектах, содержащих БФА (эпоксидной смоле и пластиковой таре марки «BFA free»). Полученные параметры цветности  $F_i$  двух реакций в виде ЛД подвергли морфометрическому анализу. Образец БФА ( $\varepsilon = 0.35$ ) сравнивали на подобие с реперным соединением фенолом ( $\varepsilon=0$ ), а по площади  $S$  или периметру  $P$  находили концентрацию БФА:  $S=[(-34.1\pm 1.2)\times C+(15.1 \pm 0.9)]\times 10^3$  и  $P=[(-7.5\pm 0.2)\times C+(5.1\pm 0.3)]\times 10^2$ , коэффициенты  $R>0.95$ . Можно использовать либо одно, либо другое уравнения. Величина  $R_f$  для БФА в выбранных условиях составила 0.73. У образца сравнения - фенола  $R_f=0.67$ . Разработанный способ ТСХ-ЦЦМ пригоден в качестве альтернативного известным способам тест-контроля БФА в полимерных материалах.

### Заключение

В ходе проведенных исследований показано, что наряду с референтными способами определения для надежной идентификации аналитов или экспресс-анализа целесообразно применение альтернативных способов, основанных на различающихся методах детектирования, например, сочетание метода ГХ-ПИД и ГХ-МС, или сочетание метода ГХ-ПИД и ДСК, ГХ-ПИД и пиролитической ГХ-МС, ГХ-ПИД и ИКС, ТСХ и ЦЦМ. Комплексный подход в анализе многокомпонентной пищевой продукции является наиболее эффективным в решении аналитических задач в области контроля качества и безопасности, подлинности и натуральности пищевой продукции. По результатам выполненной работы можно сделать следующие выводы:

1. Подобраны условия экспрессного определения метанола, кротонового альдегида, БФА в этаноле, спиртовых растворах и экстрактах методом ГХ-МС, пригодные для разработки референтных методик определения этих контаминантов. Для БФА разработан прямой способ определения без получения летучих производных методом ГХ-МС.
2. Разработаны подходы для комплексного применения хроматографических и теплофизических данных в идентификации натуральных растительных масел и молочного жира. Создан программно-аналитический комплекс «Система идентификации пищевых жиров и масел» с пополняемой и редактируемой базой данных. Анализ полученных данных показал необходимость расширить нормативные диапазоны варьирования жирно-кислотного и триглицеридного состава натурального молока коров.

3. Обнаружено наличие естественных корреляций в химическом составе жировой фазы в натуральных маслах и жирах. Найденные корреляции в триглицеридном составе масла какао, молочного жира коров предложены в качестве критериев натуральности этих продуктов.
4. Установлена взаимосвязь теплофизических параметров масла расторопши, молочного жира с триглицеридным составом этих продуктов. Показано, что способ ДСК может быть самостоятельным, альтернативным хроматографическим способом, для определения подлинности масложировой продукции.
5. Разработаны способы применения цифровой цветометрии при помощи смартфона в оценке цветного числа растительных масел и в определении методом ТСХ экотоксиканта БФА.

Рекомендации по использованию результатов работы и перспективы дальнейшей разработки темы связаны с возможностью распространения предложенного комплексного подхода и на другие объекты пищевой промышленности, в частности, экспресс-анализ методом ГХ-МС, методом ЦЦМ, в том числе в тандеме с ТСХ. ДСК перспективна для контроля качества масложировой продукции как самостоятельный метод.

#### Основные публикации по теме диссертации:

##### *Статьи в рецензируемых научных изданиях, входящих в Перечень ВАК РФ*

1. Method of gas chromatography–mass spectrometry for the determination of free bisphenol A in ethanol extracts / **Ya.O. Rudakov**, V.F. Selemenev, N.V. Shelekhova, O.B. Rudakov, A.M. Khorokhordin // Journal of Analytical Chemistry. – 2024. – V. 79, Is. 9. – P. 1289-1295.
2. Chromatographic methods for determining free bisphenol A in technical and food products / **Ya.O. Rudakov**, V.F. Selemenev, A.M. Khorokhordin, A.A. Volkov // Journal of Analytical Chemistry. – 2024. – V. 79, Is. 10. – P. 1383-1389.
3. Хроматографические подходы в контроле качества пищевой продукции по химическому составу / **Я.О. Рудаков**, В.Ф. Селеменев, Л.В. Рудакова, О.Б. Рудаков // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2024. – Т. 24, № 2. – С. 197-208.
4. Экспрессное определение метанола в спиртных напитках методом газовой хромато-масс-спектрометрии / О.Б. Рудаков, Н.В. Шелехова, **Я.О. Рудаков**, В.Ф. Селеменев, Г.Ю. Харченко // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2022. – Т. 22, № 2. – С. 116-125.
5. Экспрессное определение кротонового альдегида в спиртных напитках методом газовой хромато-масс-спектрометрии / О.Б. Рудаков, Н.В. Шелехова, **Я.О. Рудаков**, В.Ф. Селеменев, К.К. Полянский // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2022. – Т. 22, № 5. – С. 580-590.
6. Фенотипическая изменчивость аминокислотного и жирнокислотного состава листьев стевии / **Я.О. Рудаков**, О.Б. Рудаков, Л.В. Рудакова, В.Ф. Селеменев // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация. – 2022. – № 1. – С. 14-21.
7. Дифференциальная сканирующая калориметрия как метод контроля подлинности масла дикорастущей расторопши пятнистой / О.Б. Рудаков, И.А. Саранов, Ш.А. Балаева, А.Ш. Рамазанов, **Я.О. Рудаков** // Журнал аналитической химии. – 2021. – Т. 76, № 12. – С. 1137-1145.
8. Цветометрическая альтернатива флуориметрии для определения фолиевой кислоты / Л.В. Рудакова, Е.Н. Ветрова, **Я.О. Рудаков**, П.С. Шевелев // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация. – 2021. – № 2. – С. 14-19.

9. Определение подлинности масла какао по данным ВЭЖХ о триглицеридном составе / О.Б. Рудаков, Л.В. Рудакова, И.А. Саранов, М.С. Букша, **Я.О. Рудаков** // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2020. – Т. 20, № 3. – С. 393-399.

*Статьи в рецензируемых изданиях и сборниках трудов научных конференций*

10. Применение пиролитической хромато-масс-спектрометрии в контроле качества строительных полимеров и композитов / О.Б. Рудаков, А.М. Хорохордин, **Я.О. Рудаков**, Е.А. Хорохордина // Строительные материалы. – 2022. – № 8. – С. 65-69.

11. Метод дифференциально-сканирующей калориметрии в контроле качества полутвердых сыров / О.Б. Рудаков, И.А. Саранов, К.К. Полянский, **Я.О. Рудаков** // Сыроделие и маслоделие. – 2021. – № 3. – С. 39-41.

12. Аппаратурное оформление методов газовой хроматографии и капиллярного электрофореза / Н.В. Шелехова, О.Б. Рудаков, К.К. Полянский, **Я.О. Рудаков** // Химия, физика и механика материалов. – 2022. – № 1(32). – С. 104-119

13. Способ определения бисфенола А хромато-масс-спектрометрическим методом / **Я.О. Рудаков**, В.Ф. Селеменев, А.М. Хорохордин, О.Б. Рудаков, Е.А. Хорохордина // IV Всероссийская конференция по аналитической спектроскопии с международным участием: материалы конференции. Краснодар, 24–30 сентября 2023 года. – Краснодар: КубГУ, 2023. – С. 214.

14. Внелабораторный контроль цветности растительных масел методом цифровой цветометрии мобильными устройствами / **Я.О. Рудаков**, К.К. Полянский, А. Мохамед, О.Б. Рудаков // Инновационное предпринимательство: проблемы и пути их решения: Материалы Национальной научно-практической конференции, Воронеж, 27–28 мая 2022 года. – Воронеж, 2022. – С. 186-192.

15. Природные корреляции жирных кислот и аминокислот в определении подлинности животноводческой и растительной продукции / **Я.О. Рудаков**, В.Ф. Селеменев, О.Б. Рудаков // Тезисы докладов, представленных на IV Съезде аналитиков России, Москва, 26–30 сентября 2022 года. – Москва: ОНТИ ГЕОХИ РАН, 2022. – С. 501.

16. Комплексное применение ВЭЖХ, ГЖХ и ДСК в контроле подлинности животных жиров и растительных масел / О.Б. Рудаков, И.А. Саранов, **Я.О. Рудаков** // Тезисы докладов, представленных на IV Съезде аналитиков России, Москва, 26–30 сентября 2022 г. – Москва: ОНТИ ГЕОХИ РАН, 2022. – С. 502.

17. Цветометрический контроль качества фармацевтической и пищевой продукции / В.Ф. Селеменев, Л.В. Рудакова, **Я.О. Рудаков**, О.Б. Рудаков // Физико-химические методы в междисциплинарных экологических исследованиях: Всероссийский симпозиум и школа-конференция молодых ученых, Севастополь, 27 октября – 03 ноября 2021 г. – Москва: "Граница", 2021. – С. 62-63.

18. Пиролитическая хромато-масс-спектрометрия молочного жира / **Рудаков Я.О.**, Саранов И.А., Рудаков О.Б. // Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах (ФАГРАН – 2024): материалы X Всероссийской конференции с междунар. участием, посвященной 190-летию со дня рождения Д.И. Менделеева (г. Воронеж, 23 – 25 сентября 2024 г.), 2024. – С.205-207.

19. A complex of chromatographic methods and thermal analysis in fats and oils identification / I.A. Saranov, **Ya.O. Rudakov**, M. Abboud, O.B. Rudakov // XXII Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry, October 7-12, 2024, Federal Territory "Sirius", Russia. Book of abstracts in 7 volumes. V. 7. — М.: "Admiral Print" LLC, 2024. – p. 167.

*Свидетельство о гос. регистрации программы*

20. Свидетельство о гос. регистрации программы для ЭВМ № 2024619506 РФ. Программно-аналитический комплекс «Система идентификации пищевых жиров и масел»: № 2024618572: заявлено 17.04.2024: опубликовано 24.04.2024 / И.А. Саранов, **Я.О. Рудаков**, Д.Б. Паринов, К.К. Полянский.

### **Благодарности**

*Автор выражает благодарность научному руководителю д-ру хим. наук, профессору Селеменеву Владимиру Федоровичу, а также д-ру техн. наук Шелеховой Наталии Викторовне (ВНИИПБТ), д-ру хим. наук, профессору Арсену Шамсудиновичу Рамазанову (ДГУ) и канд. техн. наук Саранову Игорю Александровичу (ВГУИТ) за внимание к работе, ценные консультации на всех этапах ее выполнения и плодотворное сотрудничество.*