

**Туртыгин Александр Владимирович**

**СКРИНИНГ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА ТРИАЦИЛГЛИЦЕРИНОВ  
В РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЛАХ И ЖИВОТНЫХ ЖИРАХ В УСЛОВИЯХ  
ОБРАЩЕННО-ФАЗОВОЙ ВЭЖХ**

02.00.02 – аналитическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание учёной степени

кандидата химических наук

Воронеж – 2020

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Белгородский государственный национальный исследовательский университет»

**Научный руководитель:** доктор химических наук, профессор  
**Дейнека Виктор Иванович**

**Официальные  
оппоненты:**

**Рудакова Людмила Васильевна,**  
доктор химических наук, доцент, ФГБОУ ВО «Воронежский государственный медицинский университет им. Н.Н. Бурденко», фармацевтический факультет, кафедра фармацевтической химии и фармацевтической технологии, заведующий

**Покровский Олег Игоревич,**  
кандидат химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, лаборатория ультразвуковой техники и технологии, старший научный сотрудник

**Ведущая организация:** Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Кубанский государственный университет», г. Краснодар

Защита состоится «17» марта 2021 г. в 14<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета Д 212.038.19 по химическим наукам при Воронежском государственном университете по адресу: 394018 г. Воронеж, Университетская пл., 1, химический факультет, ауд. 439.

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

Автореферат разослан «25» января 2021 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,  
к.х.н., доц.



Столповская Н.В.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Растительные масла представляют смесь триацилглицеринов высших жирных кислот и сопутствующих им веществ, важных для жизнедеятельности человеческого организма, которые не синтезируются *de novo*. Одним из важнейших показателей масел является набор высших жирных кислот (ВЖК), определяющих биодоступность и биоценность.

По данным Росстата, в период с 2013 г. по 2018 г. выработано растительных масел от 4,7 до 6,7 млн. тонн. При этом состав масел, равно как и себестоимость получения продукта (конечная цена), могут существенно различаться. При таком положении и развитии современного рынка возникает вполне очевидная необходимость контроля качества растительных масел, поскольку нельзя полностью исключить возможности появления фальсификации данного продукта. В связи с этим в настоящее время достаточно актуальной является задача по установлению и оперативному выявлению факта фальсификации при помощи современных аналитических методов.

Одним из важных показателей животных жиров и растительных масел является их жирнокислотный состав (ЖКС), определяющий биологическую значимость, которая зависит от набора высших жирных кислот (ВЖК), включая незаменимые. В действующих на территории РФ ГОСТ жирнокислотный состав определяют методом газовой хроматографии после переэтерификации исходных триацилглицеринов (ТАГ) (ГОСТ Р 51483-99). При этом теряется важнейшая информация о распределении радикалов ВЖК в триацилглицерине. Анализ видов ТАГ сложен вследствие многокомпонентности. Для упрощения определения состава сложных многокомпонентных смесей вводятся системы индексации, например, система «эквивалентных углеродных чисел» (ЭУЧ). Система ЭУЧ удобна в силу линейности, аддитивности и вытекающей отсюда простоты. Однако, как и все однопараметрические системы индексации она привязана к конкретному составу подвижной фазы, а в силу неэквивалентности свойств коммерческих обращённых фаз – и к торговой марке стационарной фазы. Более того,

как показывают исследования, выполненные в данной работе, параметры ЭУЧ являются функцией состава ПФ, зависят от температуры и могут изменяться при переходе к новой партии сорбента одной и той же марки.

Предлагаемый в настоящей работе двухпараметрический метод индексации удерживания ТАГ в условиях обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии (ОФ ВЭЖХ) является усовершенствованным аналитическим приёмом. Он надежен (результат определения не зависит от составов подвижных фаз, температуры и даже от марки стационарной фазы) при определении ТАГ и жирнокислотного состава масел. Он также существенно более информативен по сравнению с существующими методами, поскольку исключается разрушение исходных ТАГ при сохранении информации о распределении жирных кислот по ТАГ. Это позволило впервые создать и использовать векторную модель для оценки качества масел и установления фальсификации. При этом нет опасности разрушения ТАГ с радикалами химически лабильных жирных кислот.

**Цель диссертационной работы.** Разработать методологию определения состава триацилглицеринов (ТАГ) с применением инкрементного подхода и индексов их относительного удерживания в условиях обращенно-фазовой ВЭЖХ для оценки качества и обнаружения фальсификаций растительных масел и животных жиров.

**Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:**

1. Установление закономерностей хроматографического поведения ТАГ в условиях ОФ ВЭЖХ при изменении состава подвижной фазы, температуры разделения и марки стационарной фазы.
2. Определение ТАГ и жирнокислотного состава масел семян растений в условиях ОФ ВЭЖХ и сопоставление с результатами определения жирнокислотного состава масел методом ГЖХ метиловых эфиров. Оценка надежности инкрементного подхода.
3. Разработка двухпараметрической системы индексации удерживания ТАГ в условиях ОФ ВЭЖХ по методу анализа относительного удерживания

и сопоставление полученных данных с индексацией по эквивалентным углеродным числам.

4. Оценка прогностической функции инкрементного подхода в качественном анализе сложных смесей ТАГ и оценка роли координат точек конвергенции в неразрушающем способе определения жирнокислотного состава ТАГ.

5. Разработка качественных и количественных методов установления качества растительных масел по видовому составу ТАГ и разработка количественного критерия (векторной модели) для установления фальсификации.

#### **Научная новизна:**

1. Впервые разработан двухпараметрический способ индексации удерживания триацилглицеринов в условиях ОФ ВЭЖХ по комбинации метода относительного анализа удерживания и инкрементного подхода, параметры которого учитывают изменение состава подвижных фаз, сохраняются при различных температурах разделения. Показано, что параметры двухпараметрического способа индексации могут быть перенесены с одной марки С18 на другую, что позволяет проводить ретроанализ ранее полученных результатов по разделению ТАГ в условиях изократического элюирования. Определены параметры уравнения относительного удерживания основных ТАГ типовых растительных масел.

2. Предложена схема компьютерного расчета времен удерживания (в среде MSExcel) для 35 ТАГ компонентов масел с заданным жирнокислотным составом и предложено моделирование хроматограмм при статистическом распределении радикалов жирных кислот в ТАГ в условиях ОФ ВЭЖХ.

3. Определен ТАГ состав большого числа растительных масел и животных жиров. Некоторые из полученных результатов вошли в базу данных SOFA (Германия), <http://sofa.mri.bund.de/>. Предложено использование подсолнечного масла в качестве недорогой стандартной смеси: а) содержащей трилинолеат, используемый в качестве реперного ТАГ в предложенной модели б) для

определения основных, наиболее часто встречающихся в химии растительных масел, инкрементов.

4. Впервые предложена и экспериментально подтверждена возможность переноса инкрементных соотношений с тренировочного ряда на удерживание ТАГ при сохранении закономерностей их структурных изменений. Показана значимость точек конвергенции на картах разделения для определения строения радикалов жирных кислот – при определении числа двойных связей в составе ТАГ.

5. Впервые предложена многомерная векторная модель, построенная по площадям характеристических для исследуемых масел пиков, для количественной оценки подлинности масел, ее применимость показана на примере продукции, в изготовлении которой используется масло какао.

#### **Практическая значимость.**

Предложен простой и наиболее достоверный способ оценки качества и установления фальсификации растительных масел с использованием ОФ ВЭЖХ нативных ТАГ. Найдены источники ценных пищевых и косметических растительных масел из растений Белгородской флоры и потенциальных интродуцентов.

Разработанные методы введены в практикумы для студентов и магистрантов (и для работ аспирантов) химической и биологической специализации и при обучении студентов по программе «Криминалистические исследования» («Судебная медицина»), в курсах «Хроматографические и ионообменные методы», «Проблемы современной хроматографии», «Естественно-научные методы в судебно-криминалистическом исследовании». Разработанные методы анализа применяются в работе ООО «Флора-БАВ».

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

1. Уравнения относительного удерживания ТАГ являются наиболее надежными характеристиками для качественного анализа в двухмерной системе индексации удерживания (расхождения между расчетными и

экспериментальными значениями  $lgk(i)$  не более 0.004) в условиях ОФ ВЭЖХ. Предложенная система индексации не чувствительна к температуре разделения и может быть без изменений перенесена со стационарных фаз одного производителя на стационарные фазы некоторых других марок.

2. Компьютерный способ расчета времен удерживания ТАГ (в программе MSExcel) позволяет определять времена удерживания ТАГ с заданным жирнокислотным составом с отклонением от экспериментальных данных не более 0.002 логарифмических единиц, вносить поправочные коэффициенты на площади пиков ТАГ для количественного определения их состава.

3. Обычное подсолнечное масло, благодаря постоянству качественного состава, является доступным образцом для использования в качестве стандартной смеси для расчета базовых инкрементов для разработанной системы индексации.

4. Инкрементные соотношения, найденные для использованного «тренировочного» ряда, могут быть распространены на другие соединения с аналогичной закономерностью изменения их структуры. Контроль положения на карте разделения точек конвергенции является единственным неразрушающим хроматографическим методом для определения числа двойных связей в ТАГ и высших жирных кислотах.

5. Векторная модель, построенная по площадям характеристических пиков исследуемого масла, эффективна при определении качества масел по отклонению контрольного вектора от вектора, построенного для заведомо достоверных образцов.

**Апробация работы.** Основные результаты исследований были доложены на следующих конференциях: «Высокие технологии, фундаментальные и прикладные исследования, образование», Третья международная научно-практическая конференция «Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности», (г. Санкт-Петербург, 2007), Всероссийская конференция «Хроматография – народному хозяйству» (г. Дзержинск, 19-23 апреля 2010

года), Международная научно-практическая конференция «Актуальные проблемы химической науки, практики и образования» (г. Курск, 19-21 мая 2009 г.), III Всероссийская научно-практической конференция с международным участием, посвященная 75-летию Курского государственного медицинского университета (г. Курск, 2010), Третий съезд аналитиков России (г. Москва, 8-13 октября 2017 г.)

**Личный вклад** автора состоит в систематизации литературных данных, подготовке и проведении всех экспериментальных этапов исследования, обработке, интерпретации и оформлении полученных данных, подготовке материалов к публикации и представлении результатов исследования на конференциях. Все исследования, описанные в диссертационной работе, выполнены лично автором или в сотрудничестве с коллегами. Обсуждение результатов проведено совместно с научным руководителем.

**Публикации.** По теме диссертационной работы опубликовано 25 статей, 8 из которых в периодических изданиях, рекомендованных ВАК РФ для опубликования научных трудов, и 9 тезисов и материалов научных конференций.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, 3 глав, списка литературы из 258 источников, 5 приложений. Материал работы изложен на 208 страницах, содержит 77 рисунков, 35 таблиц.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснованы актуальность работы, выбор целей и задач исследований.

В **главе 1** диссертации дан обзор литературы, *первая часть* которого содержит информацию по липидам, их строению, биологической ценности, а также по источникам масел. *Во второй части* рассмотрены основные методы и методики определения состава масел, их преимущества и недостатки: ИК-спектроскопии, УФ-спектрофотометрии, ГЖХ, ВЭЖХ, ТСХ, масс-спектрометрии. В *третьей части* обзора литературы рассмотрено историческое развитие системы



индексации для ОФ ВЭЖХ, эмпирические и полуэмпирические модели, которые применялись и используются в настоящее время.

**В главе 2** приводится описание методов, использованных в работе, условия хроматографирования ТАГ для ОФ ВЭЖХ, составы ПФ, условия детектирования, методы экстракции, очистки, условия полного и частичного гидролиза.

**В главе 3** представлены результаты выполненных исследований по определению жирнокислотного состава ТАГ, определены уравнения относительного удерживания, параметры инкрементных соотношений; проведен анализ полученных результатов, предложены методы определения фальсификации масел, включая векторную модель.

**В параграфе 1, главы 3** приводятся исследования поведения ТАГ в ОФ ВЭЖХ линолево-олеиновых масел, в состав которых входят радикалы иных специфических жирных кислот, включая уксусную, некоторые диеновые и триеновые высшие жирные кислоты.

Масла являются многокомпонентными смесями ТАГ, проблема определения каждого компонента таких смесей может быть решена введением подходящей системы индексации. Для индексации удерживания ТАГ известна система эквивалентных углеродных чисел (ЭУЧ, ECN), построенная по типу индексов Ковача.

$$ECN(i) = q + t \cdot \lg k(i) \quad (1)$$

ЭУЧ обладает свойствами линейности и аддитивности. Шкала строится по удерживанию синтетических ТАГ на основе насыщенных жирных кислот. Однако в настоящей работе показано, что:

- 1) ECN (ЭУЧ) являются функцией состава ПФ;
- 2) изменение температуры при заданном составе ПФ приводит к изменению ЭУЧ (см. таблица 1);
- 3) ЭУЧ изменяются при смене не только марки октадецилсилановой стационарной фазы, но и партии сорбента одной и той же марки.

В нашей работе для устранения вышеперечисленных недостатков предложен метод индексации ТАГ на основе «Метода относительного анализа удерживания». В качестве реперного вещества взят трилинолеат ( $L_3$ ), который часто встречается в составе многих растительных маслах.

Таблица 1. Влияние температуры термостата колонки на ЭУЧ

| °C        | 20     | 30  | 40  | 20   | 30   | 40    | 20         | 30   | 40   | Коэффициенты уравнения прямой |        |
|-----------|--------|-----|-----|------|------|-------|------------|------|------|-------------------------------|--------|
| Вид ТАГ   | t, мин |     |     | lgk  |      |       | ECN ± 0.05 |      |      | a                             | b      |
| $L_{H_3}$ | 5.46   | 4.6 | 4   | 0.07 | -0.1 | -0.21 | 33.5       | 32.8 | 32.2 | 1.098                         | -0.134 |
| $L_3$     | 7.96   | 6.2 | 5.2 | 0.33 | 0.2  | 0.03  | 39.3       | 38.9 | 38.7 | 1.209                         | 0.112  |
| $O_3$     | 13.2   | 9.5 | 7.3 | 0.63 | 0.4  | 0.29  | 45.5       | 45.6 | 45.6 | 1.353                         | 0.379  |
| $M_3$     | 6.35   | 5.3 | 4.6 | 0.18 | 0.01 | -0.06 | 36         | 36   | 36   | 1.000                         | 0.000  |
| $M_2La$   | 7.26   | 5.9 | 5   | 0.28 | 0.1  | 0.01  | 38         | 38   | 38   | 1.070                         | 0.080  |
| $MLa_2$   | 8.35   | 6.6 | 5.5 | 0.37 | 0.2  | 0.08  | 40         | 40   | 40   | 1.133                         | 0.158  |
| $La_3$    | 9.62   | 7.5 | 6   | 0.46 | 0.3  | 0.15  | 42         | 42   | 42   | 1.182                         | 0.236  |

По данному методу удерживание любого компонента (ТАГ)  $i$  линейно зависит от удерживания реперного ТАГ ( $L_3$ ) для данной хроматографической системы:

$$\lg k_{(i)} = a \cdot \lg k_{(L_3)} + b. \quad (2)$$

Найденные в настоящей работе уравнения прямых удерживания ТАГ относительно трилинолеата ( $L_3$ ) для стационарной фазы Kromasil 100-5C18 представлены в табл. 2. В табл. 2 указаны коэффициенты  $a$  и  $b$  и доверительные интервалы ( $\Delta a$  и  $\Delta b$ ) для них, при  $P = 0.95$ ,  $n = 5$ :

$$\lg k(i) = (a \pm \Delta a) \cdot \lg k(L_3) + (b \pm \Delta b). \quad (3)$$

Преимущество предложенного способа индексации становится очевидным при переходе от одной марки октадецилсилановой стационарной фазы к другой. Часто такой переход сопровождается такими сильными изменениями, что удерживания ТАГ трудно сопоставлять, рис. 1.

Таблица 2. Исходные данные и параметры уравнения (3) для стационарной фазы Kromasil 100-5C18 при 30°C

| Тип<br>ТАГ         | Объемная доля ацетонитрила в системе ацетонитрил-ацетон, % |       |       |       |       | Параметры уравнения (3) |            |         |            |         |
|--------------------|--|-------|-------|-------|-------|-------------------------|------------|---------|------------|---------|
|                    | 10   | 15    | 20    | 25    | 30    | $a$                     | $\Delta a$ | $b$     | $\Delta b$ | $R^2$   |
| 1                  | 2  | 3     | 4     | 5     | 6     | 7                       | 8          | 9       | 10         | 11      |
| ЛН <sub>3</sub>    | -0.046   | 0.045 | 0.134 | 0.224 | 0.312 | 0.8741                  | 0.0073     | -0.2214 | 0.0031     | 0.99992 |
| ЛН <sub>2</sub> Л  | 0.036  | 0.133 | 0.225 | 0.318 | 0.412 | 0.9161                  | 0.0048     | -0.1476 | 0.0021     | 1       |
| ЛН <sub>2</sub> О  | 0.127  | 0.230 | 0.326 | 0.425 | 0.525 | 0.9684                  | 0.0067     | -0.0669 | 0.0029     | 0.99994 |
| ЛН <sub>2</sub> П  | 0.159  | 0.262 | 0.357 | 0.455 | 0.556 | 0.9671                  | 0.0074     | -0.0352 | 0.0032     | 0.99993 |
| ЛН <sub>2</sub> С  | 0.238  | 0.351 | 0.450 | 0.553 | 0.662 | 1.027                   | 0.0098     | 0.0334  | 0.0042     | 0.99989 |
| ЛНЛ <sub>2</sub>   | 0.118  | 0.220 | 0.315 | 0.413 | 0.511 | 0.958                   | 0.0024     | -0.0738 | 0.0010     | 0.99999 |
| ЛНЛО               | 0.209  | 0.318 | 0.416 | 0.520 | 0.625 | 1.0104                  | 0.0051     | 0.0069  | 0.0022     | 0.99997 |
| ЛНЛП               | 0.240  | 0.350 | 0.447 | 0.550 | 0.656 | 1.0091                  | 0.0065     | 0.0386  | 0.0028     | 0.99995 |
| ЛНЛС               | 0.320  | 0.438 | 0.540 | 0.648 | 0.762 | 1.0689                  | 0.0095     | 0.1072  | 0.0041     | 0.99991 |
| ЛНО <sub>2</sub>   | 0.300  | 0.415 | 0.517 | 0.626 | 0.738 | 1.0627                  | 0.0091     | 0.0876  | 0.0039     | 0.99991 |
| ЛНОП               | 0.332  | 0.447 | 0.549 | 0.657 | 0.769 | 1.0614                  | 0.0107     | 0.1193  | 0.0046     | 0.99988 |
| ЛНОС               | 0.412  | 0.535 | 0.641 | 0.754 | 0.875 | 1.1213                  | 0.0136     | 0.1879  | 0.0059     | 0.99982 |
| ЛНП <sub>2</sub>   | 0.363  | 0.479 | 0.580 | 0.687 | 0.801 | 1.0601                  | 0.0126     | 0.151   | 0.0054     | 0.99983 |
| ЛНПС               | 0.443  | 0.568 | 0.672 | 0.785 | 0.907 | 1.12                    | 0.0159     | 0.2196  | 0.0068     | 0.9998  |
| ЛНС <sub>2</sub>   | 0.523  | 0.656 | 0.765 | 0.883 | 1.013 | 1.1799                  | 0.0193     | 0.2882  | 0.0083     | 0.9997  |
| Л <sub>3</sub>     | 0.200  | 0.308 | 0.406 | 0.508 | 0.611 | 1                       | -          | 0       | -          | -       |
| Л <sub>2</sub> О   | 0.291  | 0.405 | 0.507 | 0.615 | 0.724 | 1.0523                  | 0.0044     | 0.0807  | 0.0019     | 0.99998 |
| Л <sub>2</sub> П   | 0.322  | 0.437 | 0.538 | 0.645 | 0.756 | 1.0511                  | 0.0064     | 0.1124  | 0.0027     | 0.99996 |
| Л <sub>2</sub> С   | 0.402  | 0.526 | 0.630 | 0.743 | 0.862 | 1.1109                  | 0.0099     | 0.1810  | 0.0042     | 0.99991 |
| ЛО <sub>2</sub>    | 0.382  | 0.503 | 0.608 | 0.721 | 0.838 | 1.1047                  | 0.0087     | 0.1614  | 0.0037     | 0.99992 |
| ЛОП                | 0.413  | 0.535 | 0.639 | 0.751 | 0.869 | 1.1034                  | 0.0106     | 0.1931  | 0.0045     | 0.99988 |
| ЛОС                | 0.493  | 0.623 | 0.731 | 0.849 | 0.975 | 1.1633                  | 0.0139     | 0.2617  | 0.0060     | 0.99982 |
| ЛП <sub>2</sub>    | 0.445  | 0.567 | 0.670 | 0.782 | 0.901 | 1.1021                  | 0.0128     | 0.2248  | 0.0055     | 0.99983 |
| ЛПС                | 0.525  | 0.655 | 0.763 | 0.879 | 1.006 | 1.162                   | 0.0162     | 0.2934  | 0.0070     | 0.99975 |
| ЛС <sub>2</sub>    | 0.604  | 0.744 | 0.855 | 0.977 | 1.112 | 1.2218                  | 0.0198     | 0.3620  | 0.0085     | 0.99966 |
| О <sub>3</sub>     | 0.473  | 0.600 | 0.709 | 0.828 | 0.951 | 1.157                   | 0.0131     | 0.2420  | 0.0056     | 0.99984 |
| Продолжение табл.2 |  |       |       |       |       |                         |            |         |            |         |
| 1                  | 2  | 3     | 4     | 5     | 6     | 7                       | 8          | 9       | 10         | 11      |
| О <sub>2</sub> Р   | 0.483  | 0.626 | 0.736 | 0.857 | 0.992 | 1.1557                  | 0.0112     | 0.2738  | 0.0061     | 0.99983 |
| О <sub>2</sub> С   | 0.565  | 0.715 | 0.829 | 0.955 | 1.097 | 1.2156                  | 0.0126     | 0.3424  | 0.0068     | 0.99975 |
| ОР <sub>2</sub>    | 0.516  | 0.658 | 0.767 | 0.887 | 1.023 | 1.1544                  | 0.0135     | 0.3055  | 0.0042     | 0.99972 |
| ОРС                | 0.598  | 0.748 | 0.860 | 0.985 | 1.128 | 1.2143                  | 0.0164     | 0.3741  | 0.0071     | 0.99964 |
| ОС <sub>2</sub>    | 0.681  | 0.837 | 0.953 | 1.083 | 1.233 | 1.2742                  | 0.0172     | 0.4427  | 0.0076     | 0.99963 |
| Р <sub>3</sub>     | 0.549  | 0.691 | 0.799 | 0.918 | 1.053 | 1.1532                  | 0.0181     | 0.3373  | 0.0063     | 0.99954 |
| Р <sub>2</sub> С   | 0.631  | 0.780 | 0.892 | 1.016 | 1.159 | 1.213                   | 0.0183     | 0.4058  | 0.0076     | 0.99953 |
| РС <sub>2</sub>    | 0.714  | 0.869 | 0.985 | 1.114 | 1.264 | 1.2729                  | 0.0189     | 0.4744  | 0.0083     | 0.99938 |
| С <sub>3</sub>     | 0.796  | 0.958 | 1.078 | 1.211 | 1.369 | 1.3328                  | 0.0192     | 0.543   | 0.0091     | 0.99934 |

В то же время наши исследования показали: уравнения относительного удерживания (3), найденные для стационарной фазы Kromasil 100-5C18, применимы и к колонкам со стационарными фазами марок ReproSil-Pur C18-AQ; Lichrosphere 100RP-C18; Nucleosil100 C18; Equisil ODS C18, Диасфер C18, табл.3. Относительное удерживание для них предсказывается с погрешностью не более 0.004 логарифмических единиц (лог. ед.).

Об удерживании на разных стационарных фазах можно судить по различию логарифма фактора удерживания между расчетным и практическими значениями полученных данных для различных марок стационарных фаз C18.

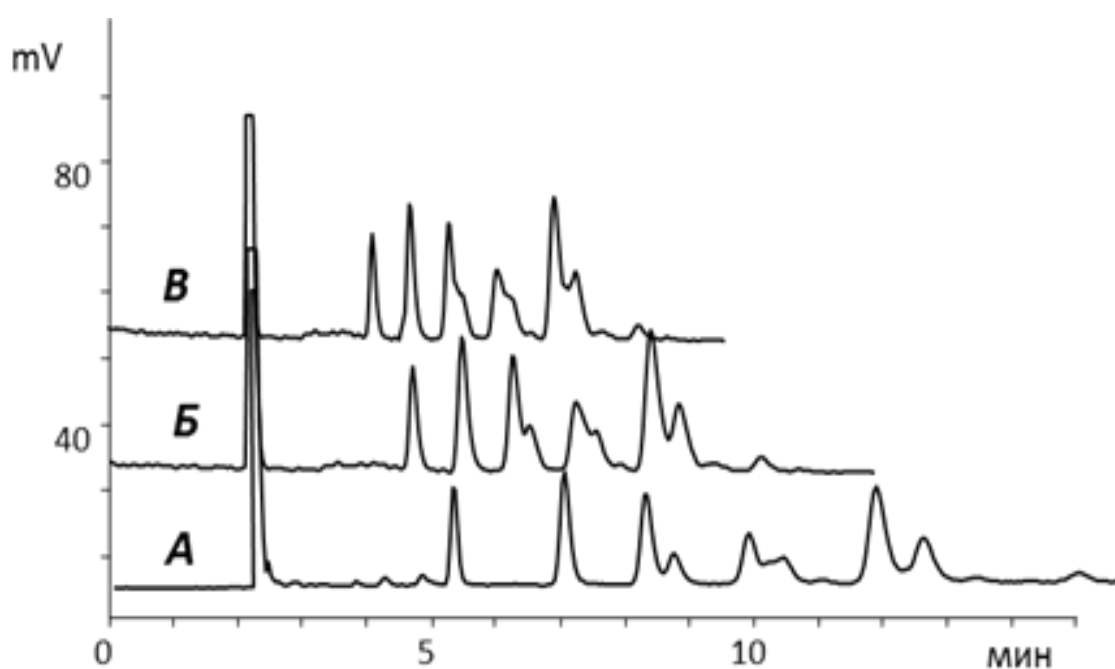


Рис. 1. Хроматограммы смеси растительных масел ПФ 10 об% ацетонитрила в ацетоне (1 мл/мин) на колонках 250×4.6 мм: А- Kromasil 100-5C18; Б- ReproSil-PurC18-AQ; В-Lichrosphere 100RP-C18)

Значения логарифма факторов удерживания представлены в табл. 3 при использовании уравнений, найденных для стационарной фазы Kromasil 100-5C18. Абсолютное отклонение метода незначительно: не более 0,004 логарифмические ед., табл. 3.

Таблица 3. Применимость уравнений из табл. 2 для предсказания логарифмов факторов удерживания ТАГ на колонках с другими марками стационарной фазы в подвижных фазах системы ацетон - ацетонитрил

| №<br>п/п                      | Вид<br>ТАГ                             | lgk(эксп.)<br>при объемной доле<br>CH <sub>3</sub> CN, % |       |       | lgk (расч.)<br>при объемной доле<br>CH <sub>3</sub> CN, % |       |       | lgk (расч.) - lgk(эксп.)<br>при объемной доле<br>CH <sub>3</sub> CN, % |        |        |
|-------------------------------|--|--|-------|-------|---|-------|-------|--|--------|--------|
|                               |  | 10   | 15    | 25    | 10  | 15    | 25    | 10   | 15     | 25     |
| Reposil-Pur C18-AQ, 5 мкм     |  |  |       |       |   |       |       |  |        |        |
| 1                             | Л <sub>3</sub>                         | 0.070  | 0.256 | 0.560 |   |       |       |  |        |        |
| 2                             | Л <sub>2</sub> О                       | 0.154  | 0.351 | 0.670 | 0.154   | 0.350 | 0.670 | 0.000  | 0.000  | 0.000  |
| 3                             | ЛО <sub>2</sub>                        | 0.238  | 0.445 | 0.781 | 0.238   | 0.444 | 0.780 | 0.001  | -0.001 | -0.002 |
| 4                             | О <sub>3</sub>                         | 0.322  | 0.540 | 0.894 | 0.323   | 0.538 | 0.890 | 0.001  | -0.001 | -0.004 |
|                               | объемная доля<br>CH <sub>3</sub> CN, % | 20   | 25    | 30    | 20  | 25    | 30    | 20   | 25     | 30     |
| Lichrosphere 100 RP-18, 5 мкм |  |  |       |       |   |       |       |  |        |        |
| 5                             | Л <sub>3</sub>                         | 0.474  | 0.534 | 0.601 |   |       |       |  |        |        |
| 6                             | Л <sub>2</sub> О                       | 0.581  | 0.644 | 0.715 | 0.579   | 0.643 | 0.713 | -0.002   | -0.001 | -0.002 |
| 7                             | ЛО <sub>2</sub>                        | 0.689  | 0.755 | 0.828 | 0.684   | 0.752 | 0.825 | -0.004   | -0.003 | -0.003 |
| 8                             | О <sub>3</sub>                         | 0.794  | 0.863 | 0.940 | 0.790   | 0.860 | 0.937 | -0.004   | -0.003 | -0.003 |
| Nucleosil 100 C18, 5 мкм      |  |  |       |       |   |       |       |  |        |        |
| 9                             | Л <sub>3</sub>                         | 0.323  | 0.443 | 0.546 |   |       |       |  |        |        |
| 10                            | Л <sub>2</sub> О                       | 0.421  | 0.549 | 0.657 | 0.420   | 0.546 | 0.655 | -0.001   | -0.002 | -0.002 |
| 11                            | ЛО <sub>2</sub>                        | 0.519  | 0.654 | 0.768 | 0.518   | 0.650 | 0.765 | -0.001   | -0.004 | -0.003 |
| 12                            | О <sub>3</sub>                         | 0.617  | 0.758 | 0.877 | 0.615   | 0.754 | 0.874 | -0.002   | -0.004 | -0.003 |
| Equisil ODS C18, 5 мкм        |  |  |       |       |   |       |       |  |        |        |
| 13                            | Л <sub>3</sub>                         | 0.258  | 0.354 | 0.472 |   |       |       |  |        |        |
| 14                            | Л <sub>2</sub> О                       | 0.351  | 0.453 | 0.575 | 0.352   | 0.453 | 0.577 | 0.001  | 0.000  | 0.002  |
| 15                            | ЛО <sub>2</sub>                        | 0.445  | 0.552 | 0.679 | 0.446   | 0.553 | 0.683 | 0.002  | 0.001  | 0.004  |
| 16                            | О <sub>3</sub>                         | 0.539  | 0.651 | 0.792 | 0.540   | 0.652 | 0.788 | 0.002  | 0.001  | -0.004 |

Изменение температуры в диапазоне от 20 до 40 °С также не приводит к отклонению экспериментальных точек от найденной зависимости, рис. 2.

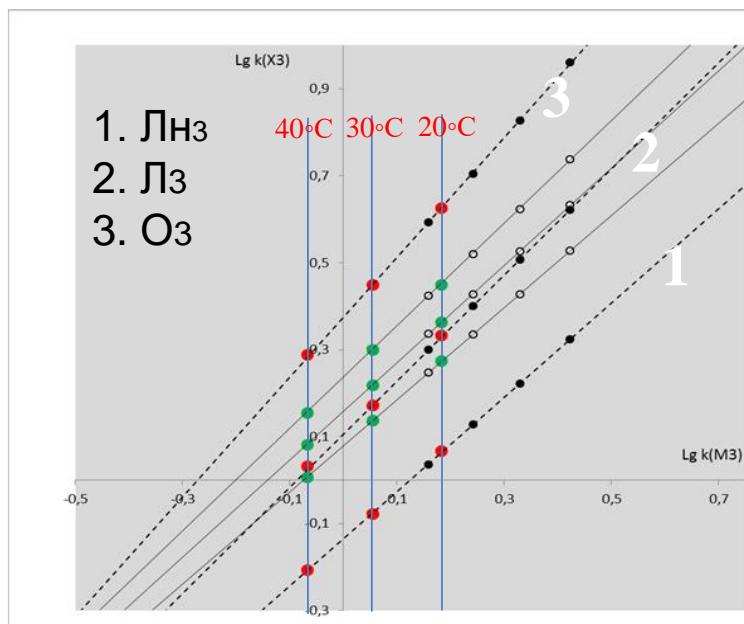


Рис. 2. Карта разделения ТАГ

Красные точки на этих прямых - удерживания  $L_{n3}$ ,  $L_3$ ,  $O_3$  относительно  $M_3$  в составе ПФ - 10% ацетонитрила в ацетоне при температурах 20, 30, 40 °С соответственно.

Это показывает степень надежности двухпараметрической системы индексации удерживания, выполненной по предложенному методу. Отметим, что изменение параметров  $a$  и  $b$  одинаковое при одинаковом изменении структуры ТАГ, это доказывает, что инкрементные зависимости сохраняются в любом диапазоне подвижных и стационарных фаз.

Такая схема позволяет легко моделировать удерживание ТАГ любых масел в простой математической модели. Она была реализована в MSExcel, в рабочий лист которой заносится экспериментально определенные для использованных хроматографических условий удерживание реперного соединения,  $L_3$ , и мертвое время,  $t_0$ . Для выбранного набора жирнокислотных радикалов рассчитываются необходимые инкременты (по уравнениям относительного удерживания) и автоматически происходит расчёт логарифмов фактора удерживания всех возможных составов ТАГ для 35 комбинаций ЖКС. Перечет на времена удерживания позволяет сопоставить полученные результаты с экспериментально найденными. Программа дополнена введением поправочных коэффициентов на экспериментально найденные площади пиков ТАГ и позволяет рассчитать жирнокислотный состав масла.

Карта разделения имеет и другое очень важное применение - аппроксимация прямолинейных зависимостей на предельно сильные элюенты (в нижнюю

левую координатную четверть) обнаруживает существование точек конвергенции – точек при гипотетических составах ПФ, в которых времена удерживания всех членов одного гомологического ряда оказываются одинаковыми. Можно предположить, что в этих условиях свойства стационарных и подвижных фаз оказываются эквивалентными. В таком случае коэффициенты распределения ТАГ между стационарной и подвижной фазами окажутся равными 1 (а логарифм фактора удерживания будет равен логарифму фазового соотношения). Это объясняет постоянство ординат точек для компонентов одного гомологического ряда, но специфические свойства стационарной фазы дифференцируют абсциссы точек различных гомологических рядов: точка конвергенции для ТАГ смещается вправо при добавлении каждой двойной связи. Именно различие координат точек конвергенции для различных гомологических рядов и является причиной неэффективности любых точечных систем индексации (типа индексов Ковача) для ВЭЖХ.

По карте разделения, с учетом координаты точки конвергенции для синтетических ТАГ, можно подсчитать число двойных связей в ТАГ по удалению точки конвергенции от найденной для ТАГ с радикалами высших насыщенных жирных кислот (крайняя слева точка) рис. 3. Эффективность такой идентификации ТАГ была подтверждена анализом методом ВЭЖХ с масс-спектрометрическим детектированием. Использование данного подхода позволило определить состав ТАГ в маслах бересклета и уточнить в случае древогубцев, в состав которых входит уксусная кислота.

**В параграфе 2, главы 3** рассмотрены структурные и функциональные изменения жирных кислот в гомологических рядах, их инкрементные зависимости.

В полуэмпирических моделях расчета зависимости удерживания от структуры особый интерес вызывают аддитивные модели, в которых некоторое свойство вещества (например, параметр удерживания в ОФ ВЭЖХ) рассчитывается как свойство базовой структуры, к которым добавлены вклады функциональных групп.

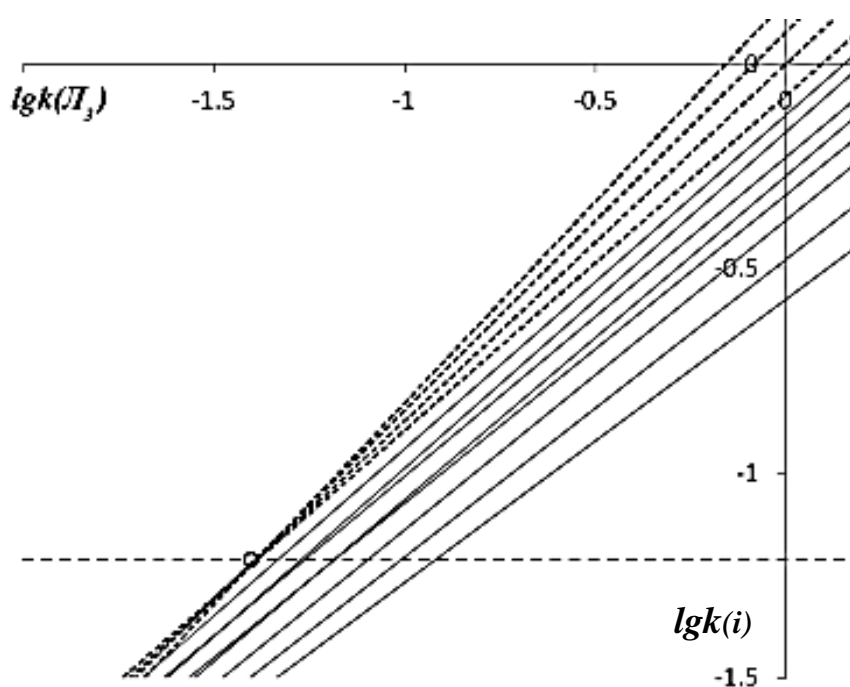


Рис. 3. Аппроксимация линий трендов на предельно сильные элюенты на карте разделения ТАГ.

В хроматографии удобным в этом отношении параметром является логарифм фактора удерживания как величина пропорциональная термодинамическим характеристикам переноса вещества из подвижной фазы на стационарную. Предложенная система индексации основана на инкрементном подходе, позволяющем определять логарифмы факторов удерживания видов ТАГ с погрешностью, не превышающей 0.004 лог. ед. Вариант относительного удерживания основан на численном значении удерживания реперного соединения в выбранных хроматографических условиях. Анализ ТАГ подсолнечных масел различных производителей показал, что все они имеют близкий хроматографический профиль, в масле легко идентифицируются основные ТАГ: Л<sub>3</sub>, Л<sub>2</sub>О, Л<sub>2</sub>П, ЛО<sub>2</sub>, рис. 4. Это позволяет определить три базовых инкремента:

$$\Delta(L \rightarrow O) = 0.105 \quad \Delta(O \rightarrow П) = 0.030 \quad \Delta(П \rightarrow C) = 0.095$$

Однако в последнее время появляются сорта подсолнечника с увеличенной долей олеиновой кислоты в своем составе, что проявляется на хроматограмме по относительному увеличению площадей пиков Л<sub>2</sub>О, ЛО<sub>2</sub> и О<sub>3</sub>.



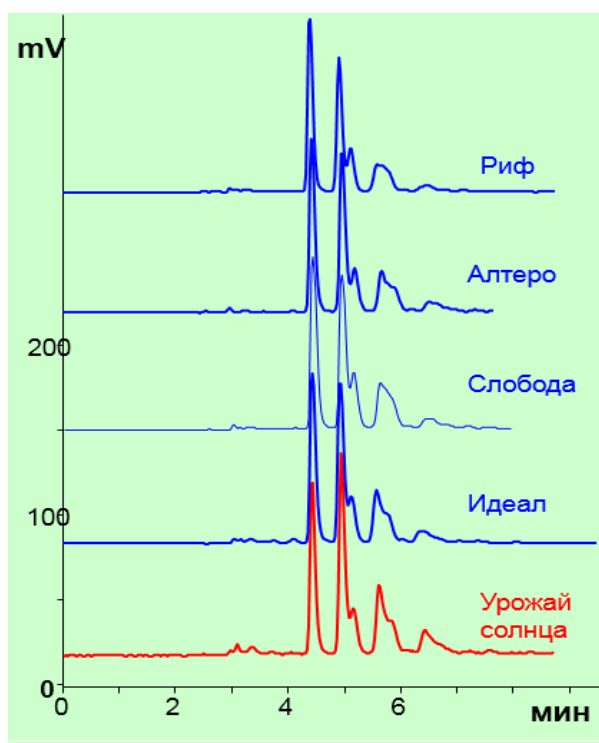


Рис. 4. Хроматограммы типичных подсолнечных масел различных производителей

При контроле состава масла методом ГЖХ (при определении метиловых эфиров жирных кислот) этот эффект может трактоваться (и трактуется производителем!) как добавка оливкового масла к подсолнечному – см. хроматограмма подсолнечного масла «Урожай солнца» рис. 4.

В работе особо подчеркивается: инкрементный подход может быть распространен за пределы тренировочного ряда,

использованного при расчете инкрементов. Так, например, в ряду О – А – Э происходит одинаковое последовательное изменение структуры - добавление двух метиленовых групп в цепь между карбоксильной группой и двойной связью, при этом каждому такому изменению соответствует практически равные значения инкрементов – по 0.081 (для элюента, содержащего 10 об.% ацетонитрила). Данная величина заметно меньше по сравнению с инкрементом: замены пальмитиновой на стеариновую кислоту:  $\Delta(\Pi \rightarrow C) = 0.092$ . Разность инкрементов составляет  $0.092 - 0.081 = 0.011$  (лог. ед.), что соответствует инкременту на перемещение двух метиленовых групп из внутренней части молекулы во внешнюю.

Петрозелиновая кислота ( $C_{18:1}^{6Z}$ ) является структурным изомером олеиновой кислоты ( $C_{18:1}^{9Z}$ ) и может быть получена путём перемещением трех метиленовых групп из внутренней во внешнюю часть, то есть в соответствие с вышеизложенным может быть рассчитан соответствующий инкремент:  $\Delta(O \rightarrow \text{Пе}) = 3 \cdot 0.011/2 = 0.0165$ .

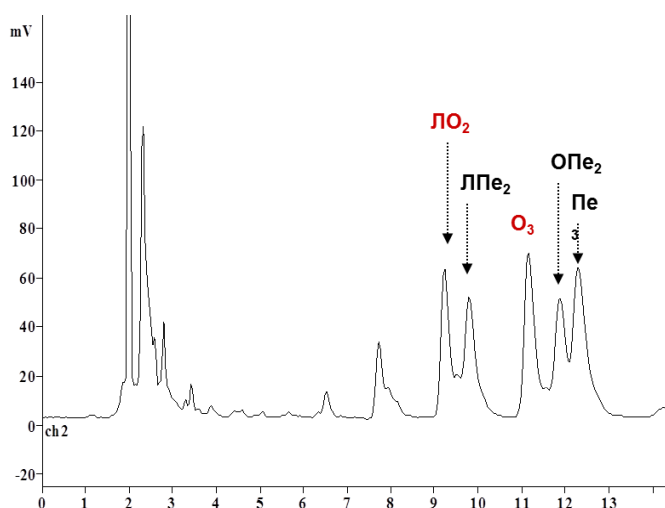


Рис.5. Разделение триацилглицеринов смеси масел семян моркови и фундука

Расчетное значение инкремента соответствует экспериментально установленному параметру - для масла семян моркови, к которому добавлено масло фундука, рис. 5. Аналогично может быть рассчитан инкремент замены пальмитолеиновой кислоты на олеиновую, необходимый для определения качества облепихового масла.

**В параграфе 3, главы 3** рассмотрены различные способы определения фальсификации масел на примере масла облепихи, сливочного масла и масла какао в шоколаде и в шоколадной продукции.

### 1. Масло облепихи.

Масло облепихи относят к числу наиболее дорогих масел. Характерная особенность масла мякоти плодов облепихи – присутствие в ТАГ значительных количеств радикалов пальмитолеиновой (9-цис-гексадеценовой, C16:1<sup>9Z</sup>, По) и вакценовой (11-цис-октадекаеновой, C18:1<sup>11Z</sup>) кислот. При наличии масла облепихи в экстракте появляется пара специфических пиков после триацилглицерина состава Л<sub>2</sub>П и группа пиков в диапазоне от ЛОП до О<sub>3</sub>. В фальсифицированных образцах этих пиков нет. Хроматограммы масел мякоти плодов облепихи всех шести исследованных сортов практически не различались между собой, в то время как окраска плодов изменялась от желтой до оранжево-красной. Различие же в хроматограммах коммерчески доступных облепиховых масел было значительным. В образцах продукции ЗАО «Алтайвитамины» и «Катунь Олеум» на фоне масла олеиново-линолевого доля масла мякоти плодов облепихи составляла 30-50 %; около 20 % - в продукции (ООО НПФ «Алтайский букет»), а в

четырёх образцах «Облепихового масла» найдены лишь образцы подсолнечного масла.

## **2. Масло сливочное.**

Нами для определения фальсификации сливочных масел был использован метод сравнения хроматографических профилей, известный под названием «метод отпечатков пальцев». Этот метод позволяет оценить изменение жирнокислотного состава исследуемого масла и в том числе устанавливать фальсификацию масел, не расшифровывая состав основных триацилглицеринов.

В процессе работы были исследованы более 50 сливочных масел разных стран и производителей. За основу в качестве сравнения было использовано масло, полученное из коровьего молока. Результаты анализа показали, что триацилглицериновый профиль масел оказался очень похожим для различных производителей разных стран. В то же время в ряде случаев обнаружались отклонения, которые могут быть связаны с добавлением пальмового масла в образец.

## **3. Масло какао (шоколад и шоколадная продукция).**

При исследовании около 80 сортов шоколада и кондитерских изделий разных стран и производителей для количественной оценки содержания масла какао в продукте была разработана «векторная модель». Масло какао состоит в основном из 3-х специфических ТАГ: ОП<sub>2</sub>, ОПС, ОС<sub>2</sub>- в строго определенном соотношении между собой. В результате выполненных исследований было установлено, что масляные компоненты всех исследованных образцов шоколада содержали именно масло какао (если на этикетке не было указано другое масло). Иная ситуация наблюдается при анализе масла какао в шоколадных конфетах. В конфетах масла отчетливо различаются по хроматографическому профилю от масла какао:

1. по иному соотношению площадей основных пиков, характерных для масла какао, что указывает на использование (или добавки) искусственно приготовленных заменителей масла какао;

2. по принципиально иному хроматографическому профилю (в некоторых образцах была обнаружена замена масла какао на масло типа кокосового);
3. по характерным для продуктов гидрирования традиционных маргаринов с широкими, вследствие соэлюирования индивидуальных компонентов, группами пиков ТАГ с близкими эквивалентными углеродными числами.

Разработанный нами метод с использованием векторной модели определения качества масла в исследуемом продукте предназначен для решения спорных вопросов, в которых метод отпечатков пальцев не может быть использован для однозначного решения.

Данный метод предполагает построение схемы, в которой в трехмерном пространстве базисные векторы соответствуют долям трех основных ТАГ масла какао:  $0x$  – ОП<sub>2</sub>,  $0y$  – ОПС и  $0z$  – ОС<sub>2</sub>) строится реперный вектор, по заведомо достоверному образцу, затем строится другой вектор - с координатами, соответствующими доле площадей этих пиков в исследуемом образце масла.

Степень несовпадения двух векторов может быть оценена по углу между ними, определяемому по формуле:

$$\phi = \arccos \frac{x_i x_0 + y_i y_0 + z_i z_0}{\sqrt{(x_i^2 + y_i^2 + z_i^2) \cdot (x_0^2 + y_0^2 + z_0^2)}}. \quad (4)$$

Однако состав ТАГ может зависеть от внешних факторов и технологии получения масла. При этом для образцов масел какао различных производителей был найден максимальный угол отклонения от реперного вектора - меньше 6 градусов. Поэтому превышение угла в 6 градусов было предложено использовать в качестве краевого условия применимости метода.

#### **В заключительной части работы сделаны следующие выводы:**

1. В работе показаны преимущества двухпараметрического способа индексации удерживания ТАГ, основанного на использовании метода относительного анализа удерживания и инкрементного подхода. Экспериментально определены параметры относительного удерживания ТАГ, необходимые для расчета удерживания компонентов многих растительных масел. Найденные

параметры применимы в широких диапазонах составов подвижных фаз системы «ацетон - ацетонитрил», не зависят от температуры и могут быть перенесены на стационарные C18 фазы различных производителей.

2. Компьютерный способ расчета времен удерживания ТАГ (в программе MS Excel) позволяет определять времена удерживания ТАГ с заданным жирнокислотным составом, с отклонением от экспериментальных данным не более 0.004 логарифмических единиц. При этом результаты компьютерного расчета жирнокислотного состава масел совпадают с результатами определения жирнокислотного состава методом ГЖХ метиловых эфиров.

3. Впервые определен ТАГ состав ряда растительных масел и животных жиров (результаты включены в базу данных SOFA (Германия)). Показано, что обычное подсолнечное масло, благодаря постоянству качественного состава, является доступным образцом для использования в качестве стандартной смеси для расчета базовых инкрементов для разработанной системы индексации.

4. Эффективность подхода при переносе инкрементных соотношений с «тренировочного ряда» на другие соединения с аналогичным изменением структуры показана на примере расчета параметров удерживания ТАГ, содержащих петрозелиновую и пальмитолеиновую ВЖК. Смещение точек конвергенции вправо по оси абсцисс при увеличении степени ненасыщенности ТАГ позволяет выполнять неразрушающий хроматографический подсчет числа двойных связей в ТАГ и для ВЖК.

5. Показана эффективность предложенной векторной модели, построенной по площадям характеристических пиков масла какао, при определении качества шоколада и шоколадных конфет.

#### **Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:**

1. Дейнека В. И. Использование MS Excel для обработки неразделенных пиков на хроматограммах / В. И. Дейнека, А. В. Туртыгин, Ван Ань Нгуен, Е. Ю. Олейниц, Л. А. Дейнека // Сорбционные и хроматографические процессы. - 2020. - Т. 20. № 2. - С. 249 - 256.

2. Дейнека В. И. Использование MS Excel при обработке пиков триацилглицеринов на хроматограммах растительных масел / В. И. Дейнека, А. В. Туртыгин, Ван Ань Нгуен, Е. Ю. Олейниц, Л. А. Дейнека // Сорбционные и хроматографические процессы. - 2020. - Т. 20. № 2. - С. 257 - 265.
3. Дейнека В. И. Сопоставление эффективности методов ГЖХ и ВЭЖХ при дифференциации растительных масел, содержащих изомеры октадекатриеновых кислот / В. И. Дейнека А. В. Туртыгин, Л. А. Дейнека // Аналитика и контроль. - 2016. - Т. 20, № 4. - С. 314 - 319.
4. Туртыгин А. В. Определение моноацетил-диацилглицеролов масел семян растений семейства Celastraceae / А. В. Туртыгин, В. И. Дейнека, Л. А. Дейнека, Н. А. Трусов, М. Ю. Третьяков // Аналитика и контроль. - 2012. - Т. 16. № 1. - С. 91 - 95.
5. Туртыгин А. В. Определение состава триацилглицеринов в маслах семян граната методами обращенно-фазовой ВЭЖХ и спектрофотометрии / А. В. Туртыгин, В. И. Дейнека, Л. А. Дейнека // Журнал аналитической химии. – 2013. – Т. 68. № 6. - С. 619 – 624.
6. Индина И. В. Обращенно-фазовая ВЭЖХ в определении подлинности масла какао в шоколаде / И. В. Индина, А. В. Туртыгин, В. И. Дейнека, Л. А. Дейнека // Сорбционные и хроматографические процессы. - 2013. - Т.13. Вып.1. - С. 23 - 32.
7. Дейнека В. И. Использование обращенно-фазовой ВЭЖХ в установлении подлинности жиров и масел / В. И. Дейнека, Л. А. Дейнека, И. П. Анисимович, В. А Перистый, Туртыгин А. В. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. - 2008. - Т.74. №3. - С. 15 - 19.
8. Дейнека В. И. Метод относительного анализа удерживании: обращенно-фазовая ВЭЖХ триглицеридов / В. И. Дейнека, Л. А. Дейнека, А. В. Туртыгин // Сорбционные и хроматографические процессы. - 2008. - Т.8. - Вып. 3. - С. 465 - 477.
9. Туртыгин А. В. Обращенно-фазовая ВЭЖХ как метод установления подлинности растительных масел [Текст] / А. В. Туртыгин, В. И. Дейнека // Высокие технологии, фундаментальные и прикладные исследования, образование. Т. 8: Сборник трудов Третьей международной научно-практической конференции «Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности». Изд. «Политехн. Ун-та».- 2007. - Санкт-Петербург. - С. 175 - 176.
10. Дейнека В. И. Обращенно-фазовая ВЭЖХ в определении подлинности и установлении фальсификации масел и жиров. / В. И. Дейнека Л. А. Дейнека, И. П. Анисимович,

- А. В. Туртыгин // Всероссийский симпозиум «Хроматография в химическом анализе и физико-химических исследованиях». - 2007. - Москва-Клязьма. - С. 207.
11. Лиманская И.Н. Исследование масел семян растений семейства тыквенные / И. Н. Лиманская, А. В. Туртыгин, В. И. Дейнека, Л. А. Дейнека // Актуальные проблемы химической науки, практики и образования [Текст]: сборник статей Международной научно - практической конференции. - 2009. - Курск. - С. 128 - 131.
  12. Туртыгин А. В. ВЭЖХ липидов с уникальным метаболизмом: триглицериды с радикалами масляной и уксусной кислот / А. В. Туртыгин, В. И. Дейнека, Л. А. Дейнека // Всероссийская конференция «Хроматография – народному хозяйству». - 2010. - Дзержинск. ООО «Издательская группа «Граница»». - С. 97.
  13. Шенцева М. Е. Определение токоферолов в растительных маслах / М. Е. Шенцева, А. В. Туртыгин, Л. А. Дейнека, В. И. Дейнека // Фитодизайн в современных условиях: материалы Межд. Научно-практ. конф. – 2010. - Белгород: Изд-во «БелГУ». - С. 403 - 406
  14. Третьяков М. Ю. Исследование масел семян двух видов катальпы из заповедника «Белогорье» / М. Ю. Третьяков, М. В. Арбузова, А. В. Туртыгин, В. И. Дейнека // Биотехнология и биомедицинская инженерия. Сборник трудов III Всероссийской научно-практической конференции с международным участием, посвященной 75-летию Курского государственного медицинского университета. - 2010. - Курск. - С. 309 - 312.
  15. Дейнека В. И. Особенности сорбции аналитов на обращенных стационарных фазах: точка конвергенции / В. И. Дейнека, Л. А. Дейнека, А. Н. Чулков, А. В. Туртыгин, И. П. Блинова // Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах (ФАГРАН-2012): материалы VI Всероссийской конференции. - 2012. - Воронеж. - С. 208.
  16. Туртыгин А. В. Индексация удерживания три-, ди- и моноацилглицеролов в растительных маслах и животных жирах / А. В. Туртыгин, В. И. Дейнека // Третий съезд аналитиков России. - 2017. - Москва. - С. -145.
  17. Туртыгин А. В. Каталитическое превращение триглицеридов масла *momordica Charantia* в сорбционно-десорбционных процессах на природных глинах. / А. В. Туртыгин // Всероссийская конференция с элементами научной школы для молодежи: «Нано - и супрамолекулярная химия в сорбционных и ионообменных процессах». - 2010. - Белгород. - С. 147 - 149.
  18. Дейнека В. И. Применение обращено-фазовой ВЭЖХ с рефрактометрическим детектированием для обнаружения фальсификации сливочного масла. / В. И. Дейнека,

- Л. А. Дейнека, И. П. Анисимович, А. В. Туртыгин // Методы оценки соответствия. – 2007. - № 6. - С. 10 - 11.
19. Дейнека В. И. Исследование триглицеридного и жирнокислотного состава масел семян винограда / В. И. Дейнека, А. В. Туртыгин, Л. А. Дейнека, В. Н. Сорокопудов // Научные ведомости БелГУ. Серия: Естественные науки. - 2008. - №3(43). Вып.6. - С. 159 - 163.
20. Дейнека В. И. Каротиноиды лепестков цветков *ChelidoniummajusL* / В. И. Дейнека, М. Ю. Третьяков, Н. А. Шаркунова, А. В. Туртыгин, В. Н. Сорокопудов // Научные ведомости БелГУ. Серия: Естественные науки. - 2008. - №7(47). Вып.7. - С. 79 - 84.
21. Дейнека В. И. Триглицериды масел семян некоторых хвойных растений / В. И. Дейнека, В. С. Ефимова, А. В. Туртыгин, В. Н. Сорокопудов // Научные ведомости БелГУ. Серия: Естественные науки. - 2007. - №5(36). Вып.5. - С. 129 - 133.
22. Туртыгин А. В. Масла с конъюгированными двойными связями: масла косточек вишен и родственных родов семейства Rosaceae / А.В. Туртыгин, И. П. Анисимович, Л. А. Дейнека, В. И. Дейнека и др. // Научные ведомости БелГУ С. Естественные науки. - 2010. - № 21 (92). Выпуск 13. - С. 135 - 142.
23. Дейнека В.И. Обращенно-фазовая ВЭЖХ триацилглицеролов масел таману и ши / В. И. Дейнека, Л. А. Дейнека, А. В. Туртыгин // Масложировая промышленность. - 2008. - №1. - С. 17 - 19.
24. Дейнека В. И. Обращенно-фазовая ВЭЖХ триацилглицеролов масел черного тмина и аргана / В. И. Дейнека, Л. А. Дейнека, А. В. Туртыгин, И. П. Анисимович // Масложировая промышленность. - 2010. - №1. - С. 26 - 27.
25. Дейнека В. И. Масла с радикалами сопряженных двойных связей: биологическая активность и перспективы производства / В. И. Дейнека, А. В. Туртыгин, М. Ю. Третьяков, Доан Хоанг Жанг, В. К. Тохтарь, Л. А. Дейнека // Масложировая промышленность. - 2011. – Т. 5. - С. 8 - 12.

*Работы №№1-8 опубликованы в журналах, рекомендованных ВАК РФ для опубликования научных результатов*