

DOI: <https://doi.org/10.21323/2618-9771-2022-5-4-369-375>



Поступила: 27.10.2022

Поступила после рецензирования: 30.11.2022

Принята в печать: 05.12.2022

© Панасюк А. Л., Свиридов Д. А., Шилкин А. А., 2022

<https://www.fsjour.com/jour>

Научная статья

Open access

УСТАНОВЛЕНИЕ ПОДЛИННОСТИ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА ИЗОТОПНОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

Панасюк А. Л., Свиридов Д. А.*, Шилкин А. А.

Всероссийский научно-исследовательский институт пивоваренной, безалкогольной и винодельческой промышленности, Москва, Россия

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:

растительные масла, изотопная масс-спектрометрия, изотопы углерода, кислорода, водорода, идентификация, место происхождения, фальсификация

АННОТАЦИЯ

Масла растительного происхождения играют важную роль в рационе питания человека. От вида перерабатываемого сырья в значительной степени зависят как физиологическая ценность продукта, так и его стоимость. В связи с этим установление вида растительного сырья, используемого для производства растительных масел, является важным направлением исследований при идентификации данного вида продукции. На сегодняшний день одним из наиболее информативных методов оценки подлинности растительного сырья является метод изотопной масс-спектрометрии. Исследовано 30 образцов растительных масел, произведенных из различного сырья и мест происхождения (Италия, Греция, Испания, Турция, Армения, Россия, Словения). В образцах измеряли значения изотопных отношений углерода, кислорода и водорода. Показано, что образцы кукурузного масла (C4 тип фотосинтеза) характеризуются наиболее высокими значениями показателя $\delta^{15}\text{C}$, от минус 17,00‰ до минус 17,73‰. Остальные исследуемые образцы растительных масел были произведены из C3-растений (масло виноградных семян, оливковое, льняное, кунжутное, тыквенное, горчичное, подсолнечное и др.). Для них значения $\delta^{15}\text{C}$ лежат в диапазоне от минус 26,60‰ до минус 31,14‰. Таким образом, метод изотопной масс-спектрометрии позволяет выявить внесение кукурузного масла в продукт, произведенный из растений с C3 типом фотосинтеза, даже в небольших количествах. Также при помощи этого способа возможно установить внесение дешевых масел в кукурузное. Значения показателей $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^2\text{H}$ в значительной степени зависят от года урожая и климатических особенностей региона произрастания сырья. Так, значения изотопных характеристик $\delta^{18}\text{O}$ структурных компонентов образцов масел из виноградных семян, произведенных в Турции, Армении и Италии, имеют значительные различия ($19,40 \pm 0,77\%$, $16,55 \pm 0,66\%$ и $23,29 \pm 0,93\%$ соответственно). Значения изотопных характеристик водорода $\delta^2\text{H}$ образца из Армении отличались от значений образцов из Турции и Италии в сторону большего содержания «легких» изотопов (минус $189,86 \pm 1,13\%$, минус $163,17 \pm 0,97\%$ и минус $160,72 \pm 0,97\%$ соответственно). Проведение ежегодного мониторинга этих значений, создание базы данных, а также использование статистических методов анализа позволит в перспективе проводить идентификацию растительных масел по месту их географического происхождения с высокой степенью достоверности.

ФИНАНСИРОВАНИЕ: Статья подготовлена в рамках выполнения исследований по государственному заданию № FNEN-2019-042 Федерального научного центра пищевых систем им. В. М. Горбатова Российской академии наук.

Received 27.10.2022

Accepted in revised 30.11.2022

Accepted for publication 05.12.2022

© Panasyuk A. L., Sviridov D. A., Shilkin A. A., 2022

Available online at <https://www.fsjour.com/jour>

Original scientific article

Open access

AUTHENTICATION OF VEGETABLE OILS USING ISOTOPE MASS SPECTROMETRY

Alexander L. Panasyuk, Dmitriy A. Sviridov*, Aleksey A. Shilkin

All-Russian Scientific Research Institute of Brewing, Beverage and Wine Industry, Moscow, Russia

KEY WORDS:

vegetable oils, isotope mass spectrometry, carbon isotopes, oxygen, hydrogen, identification, place of origin, falsification

ABSTRACT

Vegetable oils play an important role in the human diet. Both the physiological value of the product and its cost largely depend on the type of processed raw materials. In this regard, the establishment of the type of vegetable raw materials used for the production of vegetable oils is an important area of research in the identification of this product type. To date, one of the most informative methods for assessing the authenticity of plant raw materials is the method of isotope mass spectrometry. Thirty samples of vegetable oils produced from various raw materials and places of origin (Italy, Greece, Spain, Turkey, Armenia, Russia, Slovenia) were studied. The isotopic ratios of carbon, oxygen and hydrogen were measured in the samples. It is shown that the samples of corn oil (C4 type of photosynthesis) are characterized by the highest values of the indicator $\delta^{15}\text{C}$, from -17.00% to -17.73% . The rest of the studied samples of vegetable oils were produced from C3 plants (grape seed oil, olive, linseed, sesame, pumpkin, mustard, sunflower, etc.). For them, the values of $\delta^{15}\text{C}$ lie in the range from -26.60% to -31.14% . Thus, the method of isotope mass spectrometry makes it possible to detect the introduction of corn oil into a product produced from plants with C3 type of photosynthesis, even in small quantities. In addition, this method enables

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Панасюк, А. Л., Свиридов, Д. А., Шилкин, А. А. (2022). Установление подлинности растительных масел с использованием метода изотопной масс-спектрометрии. *Пищевые системы*, 5(4), 369-375. <https://doi.org/10.21323/2618-9771-2022-5-4-369-375>

FOR CITATION: Panasyuk, A. L., Sviridov, D. A., Shilkin, A. A. (2022). Authentication of vegetable oils using isotope mass spectrometry. *Food Systems*, 5(4), 369-375. <https://doi.org/10.21323/2618-9771-2022-5-4-369-375>

establishing the introduction of cheap oils into corn oil. The values of the indicators $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$ largely depend on the year of harvest and the climatic characteristics of the region where the raw materials grow. Thus, the values of the isotopic characteristics of the $\delta^{18}\text{O}$ structural components of the oil samples from grape seeds produced in Turkey, Armenia and Italy have significant differences ($19.40 \pm 0.77\text{‰}$, $16.55 \pm 0.66\text{‰}$ and $23.29 \pm 0.93\text{‰}$, respectively). The values of the isotopic characteristics of hydrogen $\delta^2\text{H}$ of the sample from Armenia differed from the values of the samples from Turkey and Italy in the direction of a higher content of “light” isotopes ($-189.86 \pm 1.13\text{‰}$, $-163.17 \pm 0.97\text{‰}$ and $-160.72 \pm 0.97\text{‰}$, respectively). The annual monitoring of these values, the creation of a database, as well as the use of statistical analysis methods will allow in the future identifying vegetable oils by their geographical origin with a high degree of reliability.

FUNDING: The article was published as part of the research topic No. FNEN-0585-2019-042 of the state assignment of the V. M. Gorbатов Federal Research Center for Food Systems of RAS.

1. Введение

Масложировая промышленность занимает ведущее место среди отраслей, перерабатывающих растительное сырье, по объемам его переработки, многообразию и особенностям получаемой продукции. Значительная часть этого объема представлена растительными маслами, среди которых лидером является подсолнечное масло, так как в России наиболее распространенным масличным сырьем являются семена подсолнечника. Продукты масложирового производства являются неотъемлемой частью рациона питания человека. По рекомендации Всемирной Организации Здравоохранения, калорийность рациона должна быть обеспечена жирами на 15–30% [1]. Растительные масла играют особенно важную роль в формировании рациона питания. В своем составе они содержат ряд полиненасыщенных жирных кислот, в том числе омега-3 и омега-6, витамины групп А и Е, фитостерин и другие соединения, обладающие высокой биологической активностью. Широкое распространение на потребительском рынке получили масла, произведенные из семян подсолнечника, кукурузы, рапса, льна, кедрового ореха, кунжута, винограда, тыквы, плодов оливы, облепихи, косточек абрикоса, персика и других культур.

Контроль качества и безопасности продуктов питания имеет важное значение в обеспечении здоровья населения. В связи с этим достаточно остро стоит вопрос о способах подтверждения подлинности растительных масел из различного сырья. От вида перерабатываемого сырья в значительной степени зависит жирнокислотный состав, а также доля ненасыщенных кислот и неомыляемых соединений, что непосредственно влияет на физиологическую ценность продукта. Помимо этого, стоимость растительного масла также обуславливается выбором сырья. В связи с этим наиболее распространенным способом фальсификации является внесение недобросовестными производителями в готовую продукцию масел из более дешевого сырья. В итоге на прилавки попадают продукты питания ненадлежащего качества. Использование дешевого сырья в пищевой промышленности по-прежнему остается серьезной проблемой как в России, так и во всем мире [2]. Так, например, фальсификация импортного оливкового масла является обычной практикой и серьезной проблемой для регулирующих органов и потребителей по всему миру [3]. Оливковое масло достаточно дорогостоящее из-за особенностей процесса его производства. В связи с этим недобросовестные производители с целью получения прибыли подменяют оливковое масло более дешевыми маслами, в том числе кукурузным. Такой продукт не отвечает заявленным свойствам и может нанести вред потребителю. Особым спросом пользуются растительные масла с контролируемой, региональной принадлежностью, благодаря их высокому качеству, обусловленному географическими условиями региона и строго регламентированной технологией производства [4]. Часто потребители отдают предпочтение иностранным продуктам, и непра-

вильно указанное место производство продукта может позволить продавать товар за более высокую цену. В этом случае неправильная маркировка товара вводит потребителей в заблуждение, а также лишает добросовестных производителей части прибыли.

Как правило, в основе способа идентификации растительных масел лежат различия в качественном и количественном содержании жирных кислот, входящих в их состав. Определение физико-химических показателей, таких как кислотное число, йодное число, перекисное число и других характеристик, определяемых путем химического анализа, в настоящее время недостаточно для оценки натуральности и качества растительных масел. Наиболее распространенный на сегодняшний день способ идентификации растительных масел основан на различиях в качественном и количественном содержании жирных кислот, входящих в их состав. В соответствии с действующей на территории Российской Федерации нормативной документацией ГОСТ 30623–2018¹, различают следующие группы растительных масел в зависимости от их жирно-кислотного состава:

- масла, содержащие низкомолекулярные жирные кислоты C_6 – C_{12} более 2% (кокосовое, масло бабассу);
- масла с высоким содержанием эруковой кислоты $\text{C}_{22:1}$ (рапсовое, горчичное и др.);
- масла, содержащие линоленовую кислоту от 2% до 20% (соевое, пшеничное);
- масла с массовой долей пальмитиновой кислоты более 17% (хлопковое, пальмовое и др.);
- масла с максимальной массовой долей олеиновой кислоты (рисовое, оливковое и др.);
- масло с близкими массовыми долями олеиновой и линолевой кислот (кунжутное, вишневое);
- масла с максимальной массовой долей линолевой кислоты (кукурузное, виноградное и др.);
- масла с содержанием линоленовой кислоты более 20% (льняное, рыжиковое).

Метод газожидкостной хроматографии является основным при идентификации продукции по ее жирнокислотному составу [5–7]. Он позволяет регистрировать в маслах до 35 различных жирных кислот и устанавливать наличие примесей посторонних масел на уровне выше 10% [8,9]. Однако в ряде случаев провести идентификацию с использованием указанного метода не представляется возможным ввиду схожести жирнокислотного состава ряда масел из различных видов сырья. В связи с этим для достоверной идентификации растительных масел необходимо использовать другие инструментальные методы анализа. В мировой практике для идентификации различных продуктов питания широкое распространение получили исследования изотоп-

¹ ГОСТ 30623–2018 «Масла растительные и продукты со смешанным составом жирной фазы. Метод обнаружения фальсификации». Москва: Стандартинформ, 2018. — 20 с.

ных характеристик элементов в составе продукта с использованием метода изотопной масс-спектрометрии. Методы определения отношений стабильных изотопов биофильных элементов применяются при идентификации сырья и готовой продукции в винодельческой, мясной, молочной промышленности, при идентификации меда и других продуктов, в том числе и растительных масел [10]. Особенности распределения стабильных изотопов биофильных элементов в пищевой продукции связаны с процессами фракционирования, то есть с изменением соотношения «легких» и «тяжелых» изотопов в ходе биологических и геохимических процессов [11–15].

В настоящее время различают C3- и C4-пути фиксации атмосферного диоксида углерода, а также фотосинтез по типу толстянковых растений (С3М-метаболизм и фотодыхание). C3-путь фиксации диоксида углерода характерен для растений, в которых ассимиляция CO₂ протекает по циклу Кальвина, состоящему из трех основных этапов: карбоксилирование, восстановление и регенерация акцептора CO₂. В качестве первичных продуктов цикла Кальвина выступают трехуглеродные соединения, например, 3-фосфоглицериновая кислота (3-ФГК), 3-фосфоглицериновый альдегид (3-ФГА) и фосфодиоксиацетон (ФДА). C3-путь фиксации атмосферного диоксида углерода является основным для высших растений (например, для цитрусовых деревьев, ягод, яблочных и грушевых деревьев и др.). 85% всех растений относятся к C3-типу. Около 500 видов покрытосеменных культур ассимилируют CO₂ по C4-пути. В данных растениях фотосинтез осуществляется по так называемому циклу Хетча и Слэка, первичными продуктами фиксации диоксида углерода и восстановления в котором являются четырехуглеродные соединения, например, яблочная и аспарагиновая кислоты. К C4-растениям относится ряд культурных растений преимущественно тропического и субтропического происхождения: кукуруза, просо, сорго, сахарный тростник. Как правило, это высокопродуктивные растения, устойчиво осуществляющие фотосинтез при значительных повышениях температуры и в засушливых условиях. Значительная разница изотопной сигнатуры C3- и C4-растений (и в получаемом при их переработке или преобразовании углеводе во всех формах) открывает широкие возможности для исследований [16,17].

Как правило, методы подтверждения географического места происхождения растительного масла включают в себя выявление «отпечатков пальцев» с использованием инструментальных и статистических методов анализа. Исследования показали, что достоверная идентификация географической принадлежности образцов возможна лишь в некоторых случаях между конкретными хозяйствами ввиду уникальных климатических условий регионов и особенностей возделывания сельскохозяйственной культуры [18]. С целью увеличения точности идентификации растительных масел по месту их географического происхождения, статистическая модель исследования может быть усилена данными изотопных характеристик отдельно взятых жирных кислот, в том числе линолевой, олеиновой, пальмитиновой и стеариновой, а также данными состава фенольных соединений, макро- и микроэлементного профиля продукта [19–21]. Идентификация продукции по месту ее географического происхождения предполагает сбор базы данных и ее аналитическую обработку. Использование методов статистического анализа позволяет выявить взаимосвязи между полученными значениями и оценить вклад каждого из них в математическую модель. При идентификации оливковых масел чаще всего применяют дисперсионный анализ (ANOVA), метод главных компонент

(PCA), линейный дискриминантный анализ (LDA), метод опорных векторов (SVM), кластерный анализ (HCA), искусственные нейронные сети (CP-ANN) и методы машинного обучения [22–25].

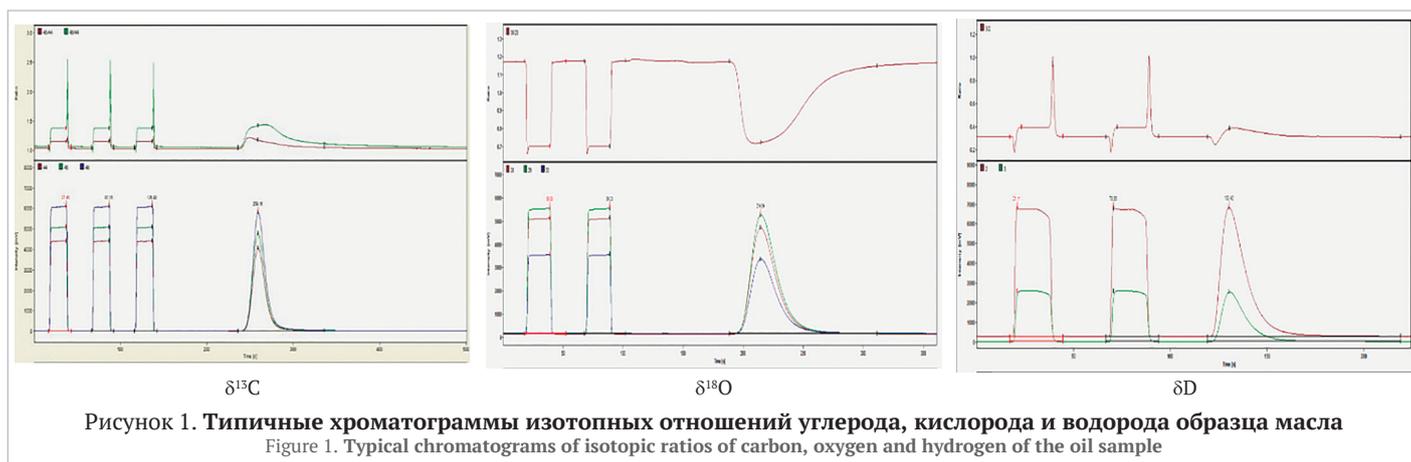
Подводя итоги, необходимо отметить, что, несмотря на актуальность проблемы, за последнее время опубликовано относительно небольшое общее количество научных работ по вопросу идентификации растительных масел. Отечественные работы, как правило, направлены на выявление примесей в растительных маслах с использованием метода газовой хроматографии как основного. Большинство зарубежных работ освещают способы подтверждения географического места происхождения масла, с применением метода изотопной масс-спектрометрии, который является наиболее информативным. Таким образом, основная задача данного исследования состояла в изучении изотопных характеристик углерода, кислорода и водорода структурных элементов масел из различных видов сырья с целью выявления критериальных параметров, позволяющих подтвердить подлинность продукта.

2. Материалы и методы

Объектами исследования являлись 30 образцов растительных масел, произведенных из различного сырья и в различных географических регионах.

Состав стабильных изотопов углерода в образцах определяли на аналитическом комплексе, состоящем из: двухреакторного элементного анализатора органических и неорганических объектов Flash 2000, оснащенного автосамплером для работы с твердыми пробами; универсального интерфейса ConFloIV; масс-спектрометра для анализа стабильных изотопов легких элементов IRMS DeltaV Advantage; системы подачи газов высокой очистки; специализированной рабочей станции для управления изотопным исследованием; регистрации и обработки результатов измерения с помощью высокоуровневого программного пакета Isodat 3.0. (Thermo Fisher Scientific, США — Германия). Измерение значений $\delta^{13}\text{C}$ проводилось с использованием окислительно-восстановительного реактора. Пробу в количестве 1 мкл исследуемого образца вносили в оловянную капсулу с помощью микропипетки. Капсулу герметично закрывали с помощью пинцета. Для каждого образца подготавливали 3 капсулы, помещали в автосамплер для твердых проб и выполняли три последовательных определения. Капсулированные образцы сжигались в окислительно-восстановительном реакторе при температуре 1000 °C в потоке кислорода и газа-носителя (гелия) до диоксида углерода. В качестве окислителя использовали химически чистые соединения Cr₂O₃ и CuO, в качестве восстановителя — металлическую медь (Cu). CO₂ через интерфейс ConFlow поступал в ионный источник изотопного масс-спектрометра, где проводился анализ изотопных отношений. Данные ионного тока и интенсивности пика обрабатывались программным комплексом ISODAT. Значения $\delta^{13}\text{C}$ рассчитывались в промилле (‰) для каждого образца. В качестве стандарта использовался международный стандарт кофеина IAEA-600.

В случае анализа соотношения изотопов водорода и кислорода применяли аналогичную пробоподготовку. Измерение значений δD , $\delta^{18}\text{O}$ проводилось с использованием пиролизного реактора с графитовым наполнителем. Пробы капсулировались в серебряные капсулы. Капсулированные образцы подвергались пиролизу в реакторе при температуре 1400 °C. При измерении значений $\delta^{18}\text{O}$ в качестве газа сравнения задействуется химически чистый CO, при измерении значений δD — химически чистый H₂. Анализ изотоп-



ных отношений и обработка данных проходит аналогичным образом. В качестве стандартов использовались международные стандарты воды МАГАТЭ: VSMOW2 и SLAP2. Примеры полученных хроматограмм представлены на Рисунке 1.

3. Результаты и обсуждение

В рамках проведенной работы были отобраны 30 товарных образцов растительных масел из различного сырья и различных географических мест происхождения. В них были изучены показатели изотопных отношений $\delta^{15}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ и δD . Результаты представлены в Таблице 1.

Из Таблицы 1 видно, что значения исследуемых показателей в некоторых случаях различаются для исследуемых образцов, в зависимости от вида используемого сырья и места происхождения. Значения показателя $\delta^{15}\text{C}$ в наибольшей степени определяют именно ботанические факторы, среди которых особенно важным является тип фотосинтеза, протекающий в растении. Образцы кукурузного масла № 21–23 характеризуются наиболее высокими значениями показателя $\delta^{15}\text{C}$ (от минус 17,00‰ до минус 17,73‰) относительно других образцов. Такие значения характерны для продукции, произведенной из растений с C4 типом фотосинтеза, к которым и относится кукуруза. Остальные исследуемые образцы растительных масел произведены из C3-растений, для них значения $\delta^{15}\text{C}$ лежат в диапазоне от минус 26,60‰ до минус 31,14‰. Схожий интервал значений $\delta^{15}\text{C}$ для масел из C3-растений был выявлен белорусскими исследователями [16].

В связи с этим внесение кукурузного масла в продукт, произведенный из растений с C3 типом фотосинтеза (масло виноградных семян, оливковое, льняное и др.), даже в небольших количествах (5% и более) возможно выявить с помощью метода изотопной масс-спектрометрии и анализа значений показателя $\delta^{15}\text{C}$, что подтверждается литературными данными [13]. И наоборот, данный метод позволяет установить добавление более дешевых масел в кукурузное. При этом значения $\delta^{15}\text{C}$ образцов, произведенных из C3-растений, лежат в достаточно узком для идентификации диапазоне. Так, достоверно распознать фальсификат, приготовленный с внесением, например, подсолнечного масла в масло из виноградных семян, только на основе значений изотопных характеристик не представляется возможным. В этом случае показатель $\delta^{15}\text{C}$ может быть использован в качестве дополнительного критерия при идентификации образца с помощью других инструментальных методов анализа.

Значения показателей изотопных характеристик кислорода $\delta^{18}\text{O}$ и водорода $\delta^2\text{H}$ растительных масел в значительной степени зависят от года урожая и климатических факто-

Таблица 1. Значения изотопных характеристик углерода, кислорода и водорода растительных масел из различного сырья

Table 1. Values of isotopic characteristics of carbon, oxygen and hydrogen of the vegetable oils from different raw materials

№	Наименование	Страна происхождения	$\delta^{15}\text{C}$, ‰	$\delta^{18}\text{O}$, ‰	$\delta^2\text{H}$, ‰
1	Масло оливковое	Италия	-31,14±0,31	23,57±0,94	-146,55±0,87
2	Масло оливковое	Италия	-30,83±0,3	20,43±0,81	-148,01±0,88
3	Масло оливковое	Италия	-29,70±0,29	23,66±0,94	-152,23±0,91
4	Масло оливковое	Италия	-30,61±0,3	25,67±0,94	-146,02±0,87
5	Масло оливковое	Италия	-30,64±0,3	25,99±1,02	-145,05±0,87
6	Масло оливковое	Италия	-30,58±0,3	24,34±0,97	-151,31±0,9
7	Масло оливковое	Италия	-29,95±0,29	25,35±1,01	-146,82±0,87
8	Масло оливковое	Италия	-30,14±0,3	25,62±1,02	-150,60±0,9
9	Масло оливковое	Греция	-28,42±0,28	24,41±0,97	-150,11±0,9
10	Масло оливковое	Греция	-30,03±0,3	24,54±0,9	-146,45±0,87
11	Масло оливковое	Греция	-30,74±0,3	22,50±0,9	-150,37±0,9
12	Масло оливковое	Испания	-30,44±0,3	22,59±0,9	-145,63±0,87
13	Масло виноградных семян	не указана	-28,43±0,28	27,26±1,09	-144,18±0,86
14	Масло виноградных семян	Турция	-29,51±0,29	19,40±0,77	-163,17±0,97
15	Масло виноградных семян	Армения	-28,91±0,28	16,55±0,66	-189,86±1,13
16	Масло виноградных семян	Италия	-28,10±0,28	23,29±0,93	-160,72±0,97
17	Масло виноградных семян	Италия	-26,60±0,26	22,03±0,89	-160,64±0,97
18	Масло виноградных семян	Россия	-27,61±0,27	20,71±0,82	-160,06±0,97
19	Масло виноградных семян	Россия	-27,65±0,26	18,66±0,74	-177,39±1,06
20	Масло льняное	Россия	-30,07±0,3	23,36±0,93	-215,38±1,29
21	Масло кукурузное	Россия	-17,00±0,17	20,60±0,82	-171,37±1,02
22	Масло кукурузное	Россия	-17,73±0,17	19,68±0,78	-191,15±1,14
23	Масло кукурузное	Россия	-17,29±0,17	21,37±0,85	-172,63±1,03
24	Масло кунжутное	не указана	-30,68±0,3	13,90±0,55	-210,20±1,26
25	Масло тыквенное	Словения	-28,00±0,28	16,01±0,64	-180,10±1,08
26	Масло тыквенно-подсолнечное	Россия	-28,02±0,28	17,31±0,69	-190,52±1,14
27	Масло горчичное	Россия	-28,37±0,31	27,00±1,08	-186,00±1,11
28	Масло персиковое	Россия	-29,16±0,31	21,56±0,86	-176,66±1,02
29	Масло подсолнечно-оливковое	Россия	-27,94±0,31	23,19±0,92	-186,51±1,11
30	Масло подсолнечное	Россия	-29,07±0,29	21,05±0,84	-190,18±1,14

ров, среди которых среднегодовая температура, количество осадков в период вегетации растения и другие. В ряде случаев такая зависимость может обуславливать значимые различия в значениях этих показателей для образцов, произведенных в разных географических районах. Так, значения изотопных характеристик кислорода масел из виноградных семян образцов № 14, 15, 16, произведенных в Турции (19,40%), Армении (16,55%) и Италии (23,29%), имеют значительные различия. По значениям изотопных характеристик водорода образец № 15 из Армении (– 189,86%) отличается от образцов из Турции (– 163,17%) и Италии (– 160,72%) в сторону большего содержания «легких» изотопов. При этом значения изотопных характеристик углерода, кислорода и водорода, которые были получены для образцов оливковых масел, произведенных в Италии (№ 1–8), входят в аналогичный диапазон, установленный итальянскими исследователями [22]. При широком географическом охвате и достаточной выборке образцов значения показателей $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^2\text{H}$ могут войти в основу статистической модели, позволяющей проводить классификацию растительных масел по регионам произрастания сырья.

В мировой практике исследования, направленные на идентификацию растительных масел по географическому месту их производства, получили широкое распространение. Особенно это касается стран-производителей оливкового масла с защищенным наименованием места происхождения. Изотопный состав кислорода и водорода структурных компонентов растения в значительной мере зависит от соответствующих характеристик используемой воды, которые, в свою очередь, связаны с уникальными геоклиматическими факторами отдельно взятого региона. При этом необходимо учитывать, что метеорологические характеристики в рамках одного региона меняются в различной степени из

года в год, что обуславливает дрейф значений изотопных характеристик кислорода и водорода структурных компонентов растений продуктов их переработки. В связи с этим достоверная идентификация продукции по географическому месту происхождения возможна при достаточной выборке образцов, а также при ежегодном мониторинге значений исследуемых параметров.

4. Заключение

Метод изотопной масс-спектрометрии является мощным инструментом при установлении подлинности растительных масел. Показано, что образцы кукурузного масла (C4 тип фотосинтеза) характеризуются более высокими значениями показателя $\delta^{13}\text{C}\%$ относительно образцов растительных масел, произведенных из C3-растений (масло виноградных семян, оливковое, льняное, кунжутное, тыквенное, горчичное, подсолнечное и др.). Значения показателя $\delta^{13}\text{C}$ позволяют достоверно выявить внесение масел из C4-растений в масла из C3-растений, и наоборот, даже в небольших количествах. Также показатель $\delta^{13}\text{C}$ может быть использован в качестве дополнительного критерия при идентификации образца с помощью других инструментальных методов анализа. Значения показателей $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^2\text{H}$ в заметной степени зависят от года урожая и климатических особенностей региона произрастания сырья. Было установлено, что значения изотопных характеристик кислорода и водорода структурных компонентов масел, произведенных в разных странах, в некоторых случаях значительно отличаются друг от друга. Проведение ежегодного мониторинга этих значений, создание базы данных, а также использование статистических методов анализа позволит проводить идентификацию растительных масел по месту их географического происхождения с высокой степенью достоверности.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Ильина Г. Г., Ламоткин С. А., Колногоров К. П., Скаковский Е. Д. (2014). Идентификация состава растительных масел хроматографическими и спектральными методами. *Труды БГТУ. № 4. Химия, технология органических веществ и биотехнология*, 4(168), 207–210.
- Kalivas, J. H., Georgiou, C. A., Moira, M., Tsafaras, I., Petrakis, E. A., Mousdis, G. A. (2014). Food adulteration analysis without laboratory prepared or determined reference food adulterant values. *Food Chemistry*, 148, 289–293. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.10.065>
- Olmo-García, L., Polari, J. J., Li, X., Bajoub, A., Fernandez-Gutierrez, A., Wang, S. C. et al. (2018). Deep insight into the minor fraction of virgin olive oil by using LC–MS and GC–MS multi-class methodologies. *Food Chemistry*, 261, 184–193. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.04.006>
- Tena, N., Aparicio-Ruiz, R., Koidis, A., García-González, D. L. (2017). Analytical tools in authenticity and traceability of olive oil. Chapter in a book: *Food traceability and authenticity*. CRC Press, 2017. <https://doi.org/10.1201/9781351228435-13>
- Monasterio, R. P., Olmo-García, L., Bajoub, A., Fernandez-Gutierrez, A., Carrasco-Pancorbo, A. (2017). Phenolic compounds profiling of virgin olive oils from different varieties cultivated in Mendoza, Argentina, by using liquid chromatography-mass spectrometry. *Journal of Agriculture Food Chemistry*, 65(37), 8184–8195. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.7b02664>
- Sanchez de Medina, V., Miho, H., Melliou, E., Magiatis, P., Priego-Capote, F., Luque de Castro, M.D. (2017). Quantitative method for determination of oleocanthal and oleacein in virgin olive oils by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Talanta*, 162, 24–31. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.09.056>
- Bajoub, A., Medina-Rodríguez, S., Gomez-Romero, M., Ajal, E. A., Bagur-Gonzalez, M. G., Fernandez-Gutierrez, A. et al. (2017). Assessing the varietal origin of extra-virgin olive oil using liquid chromatography fingerprints of phenolic compound, data fusion and chemometrics. *Food Chemistry*, 215, 245–255. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.07.140>
- Рабина, О. А., Морозов, С. В., Степанова, Е. Н. (2009). Разработка ароматизированных функциональных масложировых продуктов. *Масложировая промышленность*, 6, 20–21.
- Olmo-García, L., Bajoub, A., Monasterio, R. P., Fernández-Gutiérrez, A., Carrasco-Pancorbo, A. (2017). Metabolic profiling approach to determine phenolic compounds of virgin olive oil by direct injection and liquid chromatography coupled to mass spectrometry. *Food Chemistry*, 231, 374–385. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.03.139>
- Oganesyants, L. A., Panasyuk, A. L., Kuzmina, E. I., Sviridov, D. A. (2020). Modern analysis methods use in order to establish the geographic origin of food products. *Food Systems*, 3(1), 4–9. <https://doi.org/10.21323/2618-9771-2020-3-1-4-9>
- Chernukha, I., Yurchak, Z., Kuzmina, E. (2018). Study on the meat isotopic composition for origin identification. *Potravinarstvo Slovak Journal of Food Sciences*, 12(1), 262–266. <https://doi.org/10.5219/906>
- Горбунова Н. А. (2018). Возможности использования стабильных изотопов для идентификации географического происхождения мяса и мясных продуктов. Обзор. *Теория и практика переработки мяса*, 3(1), 46–58. <https://doi.org/10.21323/2414-438X-2018-3-1-46-58>
- Huang, J., Norgbey, P. N., Nkrumah, P. A., Opoku, P. A., Apreku, T. O. (2017). Detection of corn oil in adulterated olive and soybean oil by carbon stable isotope analysis. *Journal of Consumer Protection and Food Safety*, 12, 201–208. <https://doi.org/10.1007/s00003-017-1097-x>
- Paolini, M., Bontempo, L., Camin, F. (2017). Compound-specific $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^2\text{H}$ analysis of olive oil fatty acids. *Talanta*, 174, 38–45. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.05.080>
- Camin, F., Bontempo, L. (2017). Edible Vegetable Oils: Stable Isotopes as a Guide to Authenticity and Origin. Chapter in a book: *Food Forensics*. CRC Press, 2017. <https://doi.org/10.1201/978135151649-12>
- Ловкис З. В., Почижкая И. М., Моргунова Е. М. (2019). Научно-методические основы идентификации пальмового масла в пищевых продуктах. *Известия Национальной академии наук Беларуси. Серия аграрных наук*, 57(4), 494–508. <https://doi.org/10.29235/1817-7204-2019-57-4-494-508>
- Portarena, S., Baldacchini, C., Brugnoli, E. (2017). Geographical discrimination of extra-virgin olive oils from the Italian coasts by combining stable isotope data and carotenoid content within a multivariate analysis. *Food Chemistry*, 215, 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.07.155>
- Bontempo, L., Paolini, M., Franceschi, P., Ziller, L., García-González, D. L., Camin, F. (2019). Characterisation and attempted differentiation of European and extra-European olive oils using stable isotope ratio analysis. *Food Chemistry*, 276, 782–789. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.10.077>

19. Camin, F., Larcher, R., Nicolini, G., Bontempo, L., Bertoldi, D., Perini, M., et al. (2010). Isotopic and elemental data for tracing the origin of European olive oils. *Journal of Agriculture Food Chemistry*, 58(1), 570–577. <https://doi.org/10.1021/jf902814s>
20. Faberi, A., Marianella, R.M., Fuselli, F., La Mantia, A., Ciardiello, F., Montesano, C. et al. (2014). Fatty acid composition and $\delta^{13}\text{C}$ of bulk and individual fatty acids as marker for authenticating Italian PDO/PGI extra virgin olive oils by means of isotopic ratio mass spectrometry. *Journal of Mass Spectrometry*, 49(9), 840–849. <https://doi.org/10.1002/jms.3399>
21. Portarena, S., Baldacchini, C., Brugnoli, E. (2017). Geographical discrimination of extra-virgin olive oils from the Italian coasts by combining stable isotope data and carotenoid content within a multivariate analysis. *Food Chemistry*, 215, 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.07.135>
22. Bontempo, L., Camin, F., Larcher, R., Nicolini, G., Perini, M., Rossmann, A. (2009). Coast and year effect on H, O and C stable isotope ratios of Tyrrhenian and Adriatic Italian olive oils. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 23(7), 1043–1048. <https://doi.org/10.1002/rcm.3968>
23. Kalogiouri, N. P., Aalizadeh, R., Dasenaki, M. E., Thomaidis, N. S. (2020). Application of High Resolution Mass Spectrometric methods coupled with chemometric techniques in olive oil authenticity studies- A review. *Analytica Chimica Acta*, 1134, 150–173. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2020.07.029>
24. Kalogiouri, N. P., Aalizadeh, R., Thomaidis, N. S. (2018). Application of an advanced and wide scope non-target screening workflow with LC-ESI-QTOF-MS and chemometrics for the classification of the Greek olive oil varieties. *Food Chemistry*, 256, 53–61. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.02.101>
25. Bajoub, A., Medina-Rodríguez, S., Gomez-Romero, M., Ajal, E. A., Bagur-González, M. G., Fernández-Gutiérrez, A. et al. (2017). Assessing the varietal origin of extra-virgin olive oil using liquid chromatography fingerprints of phenolic compound, data fusion and chemometrics. *Food Chemistry*, 215, 245–255. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.07.140>

REFERENCES

1. Il'ina, G. G., Lamotkin, S. A., Kolnogorov, K. P., Skakovskii, E. D. (2014). Identification of the composition of vegetable oils by chromatographic and spectral methods. *Proceedings of BSTU. No. 4. Chemistry, Technology of Organic Substances and Biotechnology*, 4(168), 207–210. (In Russian)
2. Kalivas, J. H., Georgiou, C. A., Moira, M., Tsafaras, I., Petrakis, E. A., Mousdis, G. A. (2014). Food adulteration analysis without laboratory prepared or determined reference food adulterant values. *Food Chemistry*, 148, 289–293. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.10.065>
3. Olmo-García, L., Polari, J. J., Li, X., Bajoub, A., Fernandez-Gutierrez, A., Wang, S. C. et al. (2018). Deep insight into the minor fraction of virgin olive oil by using LC-MS and GC-MS multi. *Food Chemistry*, 261, 184–193. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.04.006>
4. Tena, N., Aparicio-Ruiz, R., Koidis, A., García-González, D. L. (2017). Analytical tools in authenticity and traceability of olive oil. Chapter in a book: Food traceability and authenticity. CRC Press, 2017. <https://doi.org/10.1201/9781351228435-13>
5. Monasterio, R. P., Olmo-García, L., Bajoub, A., Fernandez-Gutierrez, A., Carrasco-Pancorbo, A. (2017). Phenolic compounds profiling of virgin olive oils from different varieties cultivated in Mendoza, Argentina, by using liquid chromatography-mass spectrometry. *Journal of Agriculture Food Chemistry*, 65(37), 8184–8195. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.7b02664>
6. Sanchez de Medina, V., Miho, H., Melliou, E., Magiatis, P., Priego-Capote, F., Luque de Castro, M.D. (2017). Quantitative method for determination of oleocanthal and oleacein in virgin olive oils by liquid chromatography-tandem mass spectrometry, *Talanta*, 162, 24–31. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.09.056>
7. Bajoub, A., Medina-Rodríguez, S., Gomez-Romero, M., Ajal, E.A., Bagur-Gonzalez, M.G., Fernandez-Gutierrez, A. et al. (2017). Assessing the varietal origin of extra-virgin olive oil using liquid chromatography fingerprints of phenolic compound, data fusion and chemometrics. *Food Chemistry*, 215, 245–255. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.07.140>
8. Rabina, O. A., Morozov, S. V., Stepanova, E. N. (2009). Development of the flavoured functional fatty products. *Fat and Oil Industry*, 6, 20–21. (In Russian)
9. Olmo-García, L., Bajoub, A., Monasterio, R. P., Fernández-Gutiérrez, A., Carrasco-Pancorbo, A. (2017). Metabolic profiling approach to determine phenolic compounds of virgin olive oil by direct injection and liquid chromatography coupled to mass spectrometry. *Food Chemistry*, 231, 374–385. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.03.139>
10. Oganesyants, L. A., Panasyuk, A. L., Kuzmina, E. I., Sviridov, D. A. (2020). Modern analysis methods use in order to establish the geographic origin of food products. *Food Systems*, 3(1), 4–9. <https://doi.org/10.21323/2618-9771-2020-3-1-4-9>
11. Chernukha, I., Yurchak, Z., Kuzmina, E. (2018) Study on the meat isotopic composition for origin identification. *Potravinarstvo Slovak Journal of Food Sciences*, 12(1), 62–266. <https://doi.org/10.5219/906>
12. Gorbunova, N. A. (2018). The possibility of using stable isotopes to identify the geographical origin of meat and meat products. Review. *Theory and Practice of Meat Processing*. 3(1), 46–58. <https://doi.org/10.21323/2414-438X-2018-3-1-46-58>. (In Russian)
13. Huang, J., Norgbey, P. N., Nkrumah, P. A., Opoku, P. A., Apreku, T. O. (2017). Detection of corn oil in adulterated olive and soybean oil by carbon stable isotope analysis. *Journal of Consumer Protection and Food Safety*, 12, 201–208. <https://doi.org/10.1007/s00003-017-1097-x>
14. Paolini, M., Bontempo, L., Camin, F. (2017). Compound-specific $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^2\text{H}$ analysis of olive oil fatty acids. *Talanta*, 174, 38–43. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.05.080>
15. Camin, F., Bontempo, L. (2017). Edible Vegetable Oils: Stable Isotopes as a Guide to Authenticity and Origin. Chapter in a book: Food Forensics. CRC Press, 2017. <https://doi.org/10.1201/978135151649-12>
16. Lovkis, Z. V., Pochitskaya, I. M., Morgunova, E. M. (2019). Research and methodological basis for identification of palm oil in food. *Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus Agrarian Series*, 57(4), 494–508. <https://doi.org/10.29235/1817-7204-2019-57-4-494-508> (In Russian)
17. Portarena, S., Baldacchini, C., Brugnoli, E. (2017). Geographical discrimination of extra-virgin olive oils from the Italian coasts by combining stable isotope data and carotenoid content within a multivariate analysis. *Food Chemistry*, 215, 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.07.135>
18. Bontempo, L., Paolini, M., Franceschi, P., Ziller, L., García-González, D. L., Camin, F. (2019). Characterisation and attempted differentiation of European and extra-European olive oils using stable isotope ratio analysis. *Food Chemistry*, 276, 782–789. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.10.077>
19. Camin, F., Larcher, R., Nicolini, G., Bontempo, L., Bertoldi, D., Perini, M., et al. (2010). Isotopic and elemental data for tracing the origin of European olive oils. *Journal of Agriculture Food Chemistry*, 58(1), 570–577. <https://doi.org/10.1021/jf902814s>
20. Faberi, A., Marianella, R.M., Fuselli, F., La Mantia, A., Ciardiello, F., Montesano, C., et al. (2014). Fatty acid composition and $\delta^{13}\text{C}$ of bulk and individual fatty acids as marker for authenticating Italian PDO/PGI extra virgin olive oils by means of isotopic ratio mass spectrometry. *Journal of Mass Spectrometry*, 49(9), 840–849. <https://doi.org/10.1002/jms.3399>
21. Portarena, S., Baldacchini, C., Brugnoli, E. (2017). Geographical discrimination of extra-virgin olive oils from the Italian coasts by combining stable isotope data and carotenoid content within a multivariate analysis. *Food Chemistry*, 215, 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.07.135>
22. Bontempo, L., Camin, F., Larcher, R., Nicolini, G., Perini, M., Rossmann, A. (2009). Coast and year effect on H, O and C stable isotope ratios of Tyrrhenian and Adriatic Italian olive oils. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 23(7), 1043–1048. <https://doi.org/10.1002/rcm.3968>
23. Kalogiouri, N. P., Aalizadeh, R., Dasenaki, M. E., Thomaidis, N. S. (2020). Application of High Resolution Mass Spectrometric methods coupled with chemometric techniques in olive oil authenticity studies- A review. *Analytica Chimica Acta*, 1134, 150–173. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2020.07.029>
24. Kalogiouri, N. P., Aalizadeh, R., Thomaidis, N. S. (2018). Application of an advanced and wide scope non-target screening workflow with LC-ESI-QTOF-MS and chemometrics for the classification of the Greek olive oil varieties. *Food Chemistry*, 256, 53–61. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.02.101>
25. Bajoub, A., Medina-Rodríguez, S., Gomez-Romero, M., Ajal, E. A., Bagur-González, M. G., Fernández-Gutiérrez, A., et al. (2017). Assessing the varietal origin of extra-virgin olive oil using liquid chromatography fingerprints of phenolic compound, data fusion and chemometrics. *Food Chemistry*, 215, 245–255. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.07.140>

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ	AUTHOR INFORMATION
Принадлежность к организации	Affiliation
<p>Панасюк Александр Львович — доктор технических наук, профессор, заместитель директора по научной работе, Всероссийский научно-исследовательский институт пивоваренной, безалкогольной и винодельческой промышленности Адрес: 119021, Москва, ул. Россолимо, д. 7 Тел.: +7-499-246-76-38 E-mail: alpanasyuk@mail.ru ORCID: https://orcid.org/0000-0002-5502-7951</p>	<p>Alexander L. Panasyuk, Doctor of Technical Sciences, Professor, Deputy Director, All-Russian Scientific Research Institute of Brewing, Beverage and Wine Industry 7, Rossolimo Str., Moscow, Russia, 119021 Tel.: +7-499-246-76-38 E-mail: alpanasyuk@mail.ru ORCID: https://orcid.org/0000-0002-5502-7951</p>
<p>Свиридов Дмитрий Александрович — кандидат технических наук, старший научный сотрудник, лаборатория технологии виноградных и плодовых вин, Всероссийский научно-исследовательский институт пивоваренной, безалкогольной и винодельческой промышленности Адрес: 119021, Москва, ул. Россолимо, д. 7 Тел.: +7-499-246-63-10 E-mail: labvin@yandex.ru ORCID: https://orcid.org/0000-0001-8367-3523 * автор для контактов</p>	<p>Dmitriy A. Sviridov, Candidate of Technical Sciences, Senior Researcher, Laboratory of Technology of Grape and Fruit Wines, All-Russian Scientific Research Institute of Brewing, Beverage and Wine Industry 7, Rossolimo Str., Moscow, Russia, 119021 Tel.: +7-499-246-63-10 E-mail: labvin@yandex.ru ORCID: https://orcid.org/0000-0001-8367-3523 * corresponding author</p>
<p>Шилкин Алексей Александрович — младший научный сотрудник, лаборатория технологии виноградных и плодовых вин, Всероссийский научно-исследовательский институт пивоваренной, безалкогольной и винодельческой промышленности Адрес: 119021, Москва, ул. Россолимо, д. 7 Тел.: +7-499-246-63-10 E-mail: labvin@yandex.ru ORCID: https://orcid.org/0000-0003-1223-0703</p>	<p>Aleksey A. Shilkin, Junior Researcher, Laboratory of Technology of Grape and Fruit Wines, All-Russian Scientific Research Institute of Brewing, Beverage and Wine Industry 7, Rossolimo Str., Moscow, Russia, 119021 Tel.: +7-499246-63-10 E-mail: labvin@yandex.ru ORCID: https://orcid.org/0000-0003-1223-0703</p>
Критерии авторства	Contribution
Авторы в равных долях имеют отношение к написанию рукописи и одинаково несут ответственность за плагиат.	Authors equally relevant to the writing of the manuscript, and equally responsible for plagiarism.
Конфликт интересов	Conflict of interest
Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.	The authors declare no conflict of interest.