

Научная статья

УДК 665.335.82

DOI: 10.17586/2310-1164-2024-17-2-10-18

Идентификация подлинности масла виноградных семян методом изотопного анализа углерода $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ EA-IRMS

В.А. Васильев¹, А.С. Реснянская^{2*}¹Донской государственной технической университет, Россия, Ростов-на-Дону²Астраханский государственный университет имени В. Н. Татищева
Россия, Астрахань, *resnyanskaya-as@yandex.ru

Аннотация. Масло виноградных семян является премиальным растительным маслом, обладающим высокой биологической активностью. Растущий спрос на продукт и расширение географии поставок увеличивают риск его фальсификации по сырью, способу производства, месту происхождения. Метод масс-спектрометрии стабильных изотопов углерода (IRMS $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) один из наиболее информативных и часто используемых в целях выявления подделок растительных масел. Соотношение изотопов $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ зависит от пути фотосинтеза, родовой и сортовой принадлежности, погодных условий, места произрастания. Показатель определен для большей части растительных масел, однако данные по маслу виноградной косточки в доступной литературе обнаружить не удалось. В работе рассмотрена возможность использования метода EA-IRMS $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ для оперативного выявления контрафактного масла. Проведен анализ отношения изотопов $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ для четырех коммерчески доступных виноградных масел. В качестве контрольного образца использовали виноградное масло прямого отжима, предоставленное компанией «Фанагория». Образец не вызывает сомнений в подлинности как по сырью, так и региону происхождения. Данная продукция получена по технологии прямого отжима без использования органических растворителей. Для образца проводили сравнение изотопного состава углерода масла и спиртовой части вина, произведенного из той же партии винограда. Показано, что отношение изотопов $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ для контрольного образца составило $-27,87(\pm 0,10)$. Для других образцов разброс значений составил от $-28,03$ до $-28,86$. Разность между показателями масла и вина в среднем составила $0,870/00$ ($0,77-0,970/00$). Показатели изотопных отношений $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ не меняются со временем и зависят от места происхождения, условий выращивания винограда и способа производства масла. Метод EA-IRMS совместно с другими методами анализа может быть использован для идентификации подлинности масла виноградной косточки, в том числе по его географическому происхождению.

Ключевые слова: масло виноградной косточки; идентификация подлинности; масс-спектрометрия с изотопным соотношением; фракционирование изотопов углерода; место происхождения

Original article

Authentication of grape seed oil by isotopic analysis of carbon $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ EA-IRMS

Vladimir A. Vasilyev¹, Anna S. Resnyanskaya^{2*}¹Don State Technical University, Rostov-on-Don, Russia²Astrakhan Tatishchev State University, Astrakhan, Russia
*resnyanskaya-as@yandex.ru

Abstract. Grape seed oil is a premium vegetable oil with high biological activity. The growing demand for the product and the expansion of the geography of supplies increase the risk of its falsification in terms of raw materials, method of production, and place of origin. The method of mass spectrometry of stable carbon isotopes (IRMS $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) is one of the most informative and often used to detect counterfeits of vegetable oils. The ratio of isotopes $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ depends on the path of photosynthesis, generic and varietal composition, weather conditions, growing place. The indicator is defined for most vegetable oils, however, data on grape seed oil could not be found in the available literature. The article considers the possibility of using the EA-IRMS $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ method for rapid detection of counterfeit oil. The ratio of $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ isotopes for four commercially available grape oils was analyzed. The direct pressing grape oil provided by the Fanagoria ART was used as a control sample. The specimen is unquestionable in both the raw material and the region of origin. This product is obtained by direct pressing technology without the use of organic solvents. For this sample, a comparison was made between the isotopic carbon composition of the oil and the alcohol portion of the wine produced from the same batch of grapes. The study showed that the isotope ratio of $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ for the reference sample was $-27.87(\pm 0.10)$. For other images, the range of values ranged from -28.03 to -28.86 . The difference between oil and wine averaged $0.870/00$ ($0.77-0.970/00$). The isotopic ratios of $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ do not change over time and depend on the place of origin,

grape cultivation conditions, and the method of oil production. The EA-IRMS method together with other analysis methods can be used to identify the authenticity of grape seed oil, including its geographical origin.

Keywords: grape seed oil; authentication; isotope-ratio mass spectrometry; carbon isotope fractionation; place of origin

Введение

Масло виноградной косточки – ценное пищевое растительное масло. Оно нашло широкое применение в качестве продукта питания премиальной группы, а также в качестве биологически активной субстанции, используемой в медицинских и рекреационных целях. Физиологический потенциал данного продукта обусловлен эффективным сочетанием ненасыщенных жирных кислот, каротина, токоферолов и токотриенолов [1].

Виноград – одна из важнейших сельскохозяйственных культур, которая возделывается на площади свыше семи миллионов гектар в десятках стран мира, поэтому сырьевая база производства масла весьма обширна и диверсифицирована по нескольким крупным регионам: Франция, Италия, Испания, Россия, Аргентина, ЮАР и др. В настоящее время в России проводится комплексная программа по развитию виноградарства и виноделия, при этом общий объем средств поддержки до 2030 года составит более 26 млрд рублей. Одним из важнейших стратегических направлений в программе является организация комплексной переработки сырья, а виноградная косточка – основной многотиражный вторичный ресурс переработки винограда. Учитывая, что в целях производства качественной продукции крупные винодельческие предприятия стремятся реализовать современные и, как следствие, дорогостоящие технологии получения виноградного масла прямого отжима без доступа воздуха (в целях иссечения окисления лабильных микрокомпонентов), себестоимость продукции так же становится относительно высокой, что увеличивает риск фальсификаций. Способы подделки могут быть разные: полная или частичная подмена сырья, замена масла прямого отжима экстракционным, недостоверные сведения о месте производства и производителе. Классические методы исследования масла виноградной семечки, такие как определение показателя преломления, йодного, кислотного и перекисного числа, числа омыления, пробы на чистоту, плотность, температура застывания являются необходимыми, но явно недостаточными [2]. Для большинства растительных масел рутинной процедурой определения подлинности является установление жирно-кислотного состава. Проблемы использования методов газожидкостной хроматографии в анализе растительных масел связаны с высокими температурами кипения составляющих их соединения и, как следствие, сложности перевода в газовое состояние при инъекции. В настоящее время проблема решается путем перевода жирных кислот в их метиловые эфиры, обладающие большей летучестью с последующим хроматографическим разделением на колонке и детектированием. В данном случае хорошие результаты получены как при использовании унитарного ПИД детектора, так и более высокотехнологичных масс-селективных систем [3–5]. Несомненным преимуществом первого является простота, надежность, хорошая воспроизводимость, низкий уровень шумов. К недостаткам можно отнести необходимость калибровки по стандартным соединениям, ограниченное число детектируемых пиков, возможность наложений и т. д. MS-детекторы более функциональны и информативны, но более сложны в обслуживании и дороги. В обоих случаях идентифицируются жирные кислоты масла косточки винограда, поэтому, зная граничные уровни их содержания для данного продукта, можно определить подлинность масла. Методы высокоэффективной жидкостной хроматографии преимущественно используются для определения отдельных липофильных компонентов в составе масел: токоферолов, токотриенолов, омега-3 жирных кислот, но редко используются для полного анализа состава [6, 7]. Группой инструментальных методов, получивших в настоящее время наибольшее распространение для выявления контрафактных растительных масел, стали подходы, основанные на определении изотопного состава легких стабильных элементов (IRMS). Выбор данных методов обусловлен их широким распространением в практике подтверждения подлинности пищевых продуктов, в том числе меда, соков, растительных масел и винодельческой продукции [8–12]. К настоящему времени в России накоплен большой опыт применения IRMS (EA и GS) методов в практической деятельности аналитических лабораторий, контролирующих качество алкогольной продукции. В большинстве работ, посвященных установлению подлинности и аутентичности

пищевых растительных масел методом IRMS, в качестве объекта исследования выступает оливковое масло как прямого отжима, так и экстракционное. Общей тенденцией в данном направлении стало выявление дискриминационных зависимостей между изотопными соотношениями $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ и $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ образцов оливкового масла, произведенного за десятилетие в различных регионах Средиземного моря, и погодными условиями, расположением региона (долгота, широта, удаленность от океана), способом получения масла, составом воды из природных источников [13–15]. Также метод широко используется для выявления пальмового масла в составе пищевых продуктов, кукурузного в составе оливкового и соевого [16, 17]. Значения $\delta^{13}\text{C}$ преимущественно зависят от типа фотосинтеза растения (C_4 ; C_3 ; CAM), но при сравнении масел, полученных из растения одного вида, важную роль начинают играть климатические и географические факторы. Математическое обоснование этого влияния показано в классических работах Фаркуара, Дж. Трoutона и К. Карда [18, 19]. В наибольшей степени этот вопрос изучен для масла оливы. Для образцов масел средиземноморских стран, полученных из оливы урожая 2016 и 2017 годов, были предложены следующие дискриминационные формулы [14]:

$$\delta^{13}\text{C}(2016) = -42,24 + 0,22 \cdot N^\circ + 0,02 \cdot W^\circ - 0,01 \cdot O + 0,22 \cdot T_{\text{ср}}^\circ + 0,01 \cdot S_o;$$

$$\delta^{13}\text{C}(2017) = -39,91 + 0,20 \cdot N^\circ + 0,02 \cdot W^\circ - 0,01 \cdot O + 0,10 \cdot T_{\text{ср}}^\circ + 0,01 \cdot S_o;$$

где N – северная широта;

W – восточная долгота;

O – количество выпавших осадков;

$T_{\text{ср}}^\circ$ – среднегодовая температура;

S_o – расстояние до океана.

В таблице 1 приводятся средние значения соотношений изотопов $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ для ряда важнейших растительных масел [20].

Таблица 1. Среднее соотношение $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ для масел из различного сырья

Table 1. Average ratio $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ for the oils from different raw materials

Масленичное сырье	$\delta^{13}\text{C}$ (‰, versus PDB)	Масленичное сырье	$\delta^{13}\text{C}$ (‰, versus PDB)
какао-масло	-28,3	арахис	27,8
кукуруза (маис)	-15,0	семена рапса	-28,6
хлопковое семя	-27,8	кунжут	-27,9
льняное семя	26,2	соевые бобы	-30,1
олива	-28,7	подсолнук	-29,1
пальма	-29,6	зародыш пшеницы	-26,0

В целях выявления фальсификаций возможно также определение изотопного состава $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ отдельных жирных кислот. Анализ жирных кислот масла камелии, маиса, оливы, арахиса подсолнечника показал, что изотопом ^{13}C в наименьшей степени истощены кислоты кукурузы при этом четкой корреляции между строением кислот и изотопными характеристиками не обнаружено [21].

По научным источникам, изотопный состав $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ для масла виноградной косточки составляет: Россия (южные регионы) $-27,6 (\pm 0,26)$; Турции $-29,51 (\pm 0,29)$; Армения $-28,91 (\pm 0,29)$; Италия $-28,10 (\pm 0,28)$ [22]. Данные по изоионному составу $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ масла виноградной косточки немногочисленны и требуют дальнейшего изучения, в том числе во взаимосвязи с вином, произведенным из той же партии винограда. В связи с этим целью исследования стало определение состава стабильных изотопов $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ коммерчески доступных образцов масла виноградной косточки. Полученные данные будут способствовать расширению использования метода EA-IRMS для подтверждения подлинности и аутентичности продукта в целях создания единого методологического подхода к идентификации подлинности и аутентичности масла виноградной косточки с помощью сочетания методов контроля жирно-кислотного состава, пула неомыляемых компонентов, EA-IRMS, спектрально флуоресцентного анализа.

Материалы и методы

Проведен анализ отношения изотопов $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ для четырех коммерчески доступных образцов виноградных масел, торговые характеристики которых приведены в таблице 2.

Таблица 2. Характеристики образцов
Table 2. Image characteristics

№ образца	Страна происхождения	Наименование
1 (масло)	Испания, регион не указан	масло виноградной косточки для кожи. Получено CO ₂ экстракцией
2 (масло)	Кыргызстан, Чуйская область, Сокулукский район	масло виноградных косточек нерафинированное
3 (масло)	Россия, Краснодарский край, Темрюкский район	масло виноградных косточек Velvet Skin нерафинированное первого холодного отжима
4 (масло)	Испания, Кордова	масло Global Village виноградное рафинированное
5 (вино)	Россия, Краснодарский край, Темрюкский район	вино ЗГУ «Кубань. Таманский полуостров» сухое белое каберне совиньон
6 (вино)	Россия, Краснодарский край, Темрюкский район	Вино ЗГУ «Кубань. Таманский полуостров» сухое красное саперави

Масло виноградных косточек нерафинированное первого холодного отжима (образец № 3) произведено ОАО АПФ «Фанагория» (Россия, Краснодарский край, Темрюкский р-н). Образец получен непосредственно от производителя. Подтверждена дата производства. Полностью задокументирована вся технологическая цепочка, начиная от входного контроля качества сырья, до розлива в потребительскую тару. Сырьем для масла послужили косточки винограда сортов «каберне», «совиньон» и «шардоне». Косточка получена в процессе производства вина ЗГУ «Кубань. Таманский полуостров» сухое белое каберне совиньон и шардоне. Подлинность образца, способ производства и аутентичность не вызывают сомнений, поэтому данный образец использовался в качестве контрольного.

Определение состава стабильных изотопов ¹³C/¹²C в образцах масла виноградной косточки проводили на современном масс-спектрометрическом комплексе для анализа стабильных изотопов IRMSDeltaV Advantage (Thermo Fisher Scientific, США—Германия), обеспечивающим прецизионный анализ отношения изотопов. В качестве устройства ввода и каталитического сжигания пробы использовали двухреакторный элементный анализатор Flash 2000 HT O/H-N/C с автоматическим устройством для подачи твердых проб, помещенных в оловянные тигли (Thermo Fisher Scientific, США—Германия). Непрерывный поток газов обеспечивался универсальным интерфейсом ConfioIV и системой подачи высокоочищенных газов. Управление комплексом, регистрация и обработка результатов измерений обеспечивалась рабочей станцией с установленным высокоуровневым программным пакетом Isodat 3.0. Значения δ¹³C рассчитывали в промилле (‰) для каждого образца. Определение δ¹³C проводили на окислительно-восстановительном реакторе. Образцы сжигались в окислительно-восстановительном кварцевом реакторе Empty Quartz Reactor 18 mm OD (Thermo Fisher Scientific, США—Германия) при температуре 1020°C в потоке кислорода и гелия до диоксида углерода. В качестве окислителей применяли химически чистые соединения оксида хрома и оксида кобальта Silvered cobaltous, в качестве восстановителя – медь Reduced copper. Газ-носитель и анализируемый CO₂ через ConfioIV поступал в ионный источник изотопного масс-спектрометра, где проводился анализ изотопных отношений. Данные ионного тока и интенсивности пика обрабатывались программным комплексом Isodat. Взвешивание проб осуществляли на лабораторных микровесах неавтоматического действия XP6 (Mettro Toledo, Швейцария). Калибровку проводили при помощи международного образца сравнения целлюлозы МАГАТЭ – IAEA-CH-3.

Образцы масла из виноградных косточек хранили в холодильнике. Перед проведением анализа их температуру доводили до 20–23°C естественным путем. Затем пробы перемешивали до однородности. Масса навески подготовленной пробы составляла 0,38–0,50 мг. Пробу помещали в оловянный тигель, который плотно и аккуратно заворачивали без потери пробы до состояния маленького квадрата. Для одного образца готовили четыре параллельных измерения. Подготовленные пробы помещали в барабан автодозатора. Перед началом работы на масс-спектрометре снимали показатели фона в таких газовых конфигурациях, как CO₂, N₂, H₂, а также измеряли фоновые значения токов, соответствующих ионам H₂O и Ag при напуске гелия. Технические параметры настройки аналитического комплекса приводятся в таблице 3.

Таблица 3. Показатели фона газовых конфигураций и фоновые значения токов
 Table 3. Gas configuration background and background values of currents

Конфигурация/реактор		Flash NCS/NC		Дата		14.12.2021, 11:15:00 PM	
игольчатый натекатель		открытый		вакуум		1.7 · 10 ⁻⁶	
		газы				ионы	
CO ₂	значение, mV	N ₂	значение, mV	H ₂	значение, mV	H ₂ O	значение, mV
44	0	28	29	2	215	18	2709
45	0	29	21	3	20	Ar	значение, mV
46	2	30	141			40	87

Перед началом измерений проводили тест на стабильность измерения изотопного состава углерода ¹³C в CO₂ референсного газа (рисунок 1).

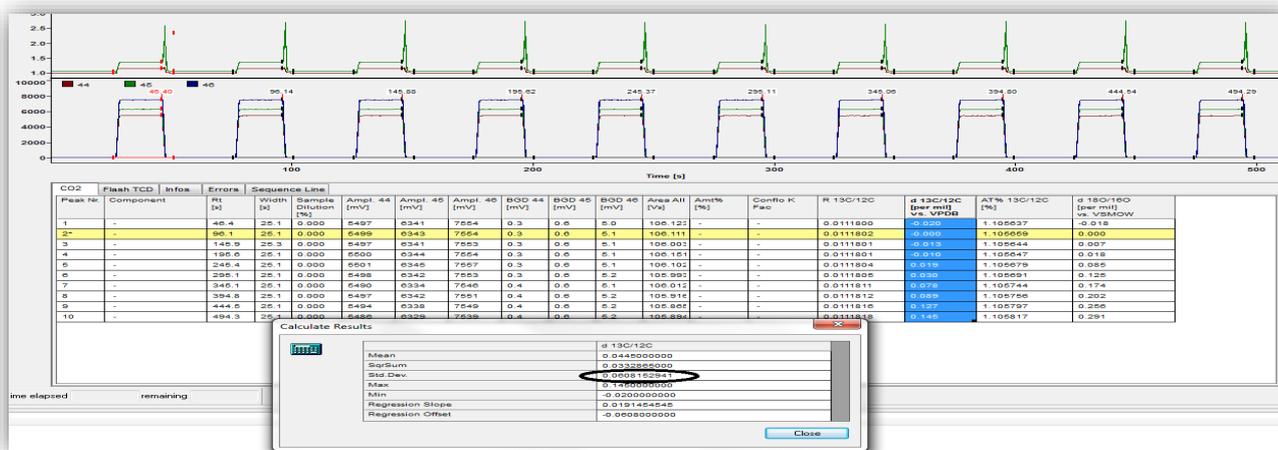


Рисунок 1 – Углерод ¹³C в CO₂ референсного газа
 Figure 1. Carbon ¹³C in CO₂ reference gas

Перед началом определения изотопного состава углерода δ¹³C в пробах проводили измерения стандартного образца сравнения целлюлозы IAEA-CH-3 в пяти параллельных измерениях, которые представлены в таблице 4. Среднеквадратичное отклонение измерений не превышает 0,15%.

Таблица 4. Результаты δ¹³ для стандартного образца сравнения целлюлозы IAEA-CH-3
 Table 4. Results of δ¹³ for standard cellulose comparison IAEA-CH-3

№ измерения	Наименование стандарта	Масса навески, мг	Значения прибора δ ¹³ C	Среднее значение	Стандартное отклонение	Паспортное значение стандарта
1	международный образец сравнения целлюлозы МАГАТЭ IAEA-CH-3	0,519	-24,66	-24,62	0,05	-24,72
2		0,668	-24,64			
3		0,415	-24,64			
4		0,446	-24,60			
5		0,421	-24,55			

Перед анализом пробу обдували потоком гелия для исключения влияния атмосферного воздуха на результаты измерений. Затем ее помещали в реактор, находящийся при температуре 1020°C, в потоке гелия и порции кислорода для увеличения температуры. Проба сжигалась, образуя газ, который потоком гелия выдувался из реактора, поступал в «ловушку для воды», и оттуда в хроматографическую колонку для отделения CO₂ от атмосферных газов. Далее газовая смесь в потоке гелия попадала в масс-

спектрометр, где происходило разделение ионов по массам (отношению массы к заряду) в магнитном анализаторе и их регистрация коллекторной системой. Для каждого образца выполнялось четыре повторности измерений. По описанной схеме анализировали четыре образца масла в одинаковых условиях в один день. В ходе измерений получены хроматограммы изотопного состава углерода в масле из виноградных косточек. На рисунке 2 представлен типичный пример хронограммы.

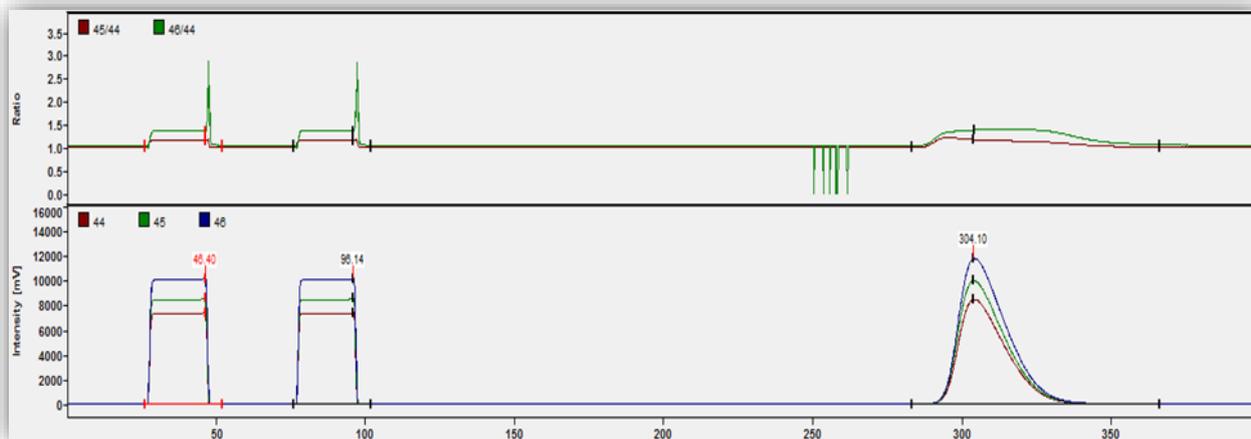


Рисунок 2 – Хроматограмма изотопного состава углерода $\delta^{13}\text{C}$ в масле из виноградных косточек
 Figure 2. Chromatogram of isotopic carbon $\delta^{13}\text{C}$ in grape seed oil

Для выявления закономерностей между изотопным составом масла виноградной косточки и вином, полученным из той же партии винограда, проведены измерения изотопного состава углерода $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ в образцах вин. Измерение проводили по стандартной методике в полном соответствии с требованиями ГОСТ 32710-2014 «Продукция алкогольная и сырье для ее производства. Метод определения отношения изотопов $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ спиртов и сахаров в винах и сулах» с привлечением стандартного математического аппарата обработки результатов.

Результаты и их обсуждение

Результаты исследования отношений стабильных изотопов кислорода $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ выражали в виде величины $\delta^{13}\text{C}$ PDB (Pee Dee Belemnite) в промилле (‰). Расчет значений осуществляли непосредственно в процессе регистрации и обработки данных программным комплексом Isodat 3.0.

Отклонения изотопного состава образца от выбранного стандарта вычисляли по формуле

$$\delta E = \frac{R_1 - R_2}{R_1} \cdot 1000, \text{‰}$$

где δE – относительное изотопное отклонение химического элемента;

R_1 – молярное отношение тяжелых и легких изотопов в исследуемом образце;

R_2 – молярное отношение тяжелых и легких изотопов в стандарте.

Результаты исследований на изотопный состав углерода $\delta^{13}\text{C}$ в масле из виноградных косточек приведены в таблице 5.

Таблица 5. Показатели изотопного состава $\delta^{13}\text{C}$ образцов
 Table 5. Isotopic composition values of $\delta^{13}\text{C}$ samples

№ образца	Наименование образцов	Среднее значение	Стандартное отклонение
1	масло	-28,03	0,10
2	масло	-28,86	0,10
3	масло	-27,87	0,10
4	масло	-28,35	0,11
5	вино (этанол)	-27,01	0,08
6	вино (этанол)	-27,00	0,08

Из приведенных в таблице данных видно, что значения $\delta^{13}\text{C}$ для всех образцов лежат в достаточно узком диапазоне от $-28,86$ до $-27,87$. Значения для российского образца масла № 3, выбранного в качестве образца сравнения, хорошо согласуются с литературными данными: $-27,87 (\pm 0,10)$ и $-27,65 (\pm 0,26)$ соответственно. Весьма близки показатели, полученные для образцов испанских масел (№ 1 и № 4) $-28,03 (\pm 0,10)$ и $-28,35 (\pm 0,10)$, небольшие различия могут быть обусловлены способом экстракции. При CO_2 экстракции используется углекислота неорганического происхождения, следовые количества могут оставаться в масле и привести к незначительному обогащению образца тяжелым изотопом углерода. Образец масла № 2 из Кыргызстана наиболее обеднен изотопом ^{13}C в сравнении с другими образцами, что обусловлено климатом Чуйской области, который близок к умеренно-холодному со среднегодовой температурой в 2022 году $9,8^\circ\text{C}$ (в Темрюкском районе этот показатель составляет $12,8^\circ\text{C}$). Как отмечалось ранее, уменьшение роста температуры приводит к снижению доли изотопа ^{13}C в образце. Образцы этанола вин № 5 и № 6 менее обеднены тяжелым изотопом углерода по сравнению с маслом – на $0,77-0,97\%$. Данная тенденция обусловлена биохимическими механизмами синтеза жирных кислот и глицерина из углеводов, полученных в процессе фотосинтеза. Все исследуемые образцы по показателю содержания изотопа ^{13}C входят в характеристические интервалы для натурального масла виноградной косточки и не содержат признаков фальсификации с использованием масел, полученных из С4 культур, прежде всего кукурузного, как наиболее распространенного.

Заключение

Метод EA-IRMS $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ является одним из наиболее развивающихся направлений выявления фальсификации премиальных растительных масел. Он хорошо вписывается в общий протокол подтверждения подлинности и места происхождения растительных масел, включающий в себя определение жирно-кислотного состава, структуры немислимых компонентов, спектрально-люминесцентные исследования, микроэлементный состав. Многие растительные масла, полученные из сельскохозяйственных культур, осуществляющих фотосинтез через промежуточное образование фосфоглицеринового альдегида (С3- путь фотосинтеза), имеют очень близкие значения изотопных отношений $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ (подсолнечное, тыквенное, масло виноградной косточки), поэтому для построения приемлемых по достоверности дискриминационных моделей необходимо расширение экспериментальных данных по изотопному составу премиальных растительных масел. В настоящее время для продукции российских производителей эти данные крайне скудны, а по некоторым позициям отсутствуют полностью. Метод не требует сложной подготовки проб, оперативен, высокопроизводителен, обладает высокой точностью, поэтому может быть использован для анализа каждой партии ценных растительных масел с внесением полученных данных в паспорт качества на товар и общую информационную базу. Изотопные отношения $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ в образцах масел стабильны и практически не меняются со временем, поэтому полученные данные могут использоваться как своеобразные «изотопные метки», позволяющие однозначно отнести масло к определенному производителю и партии товара, что особенно важно при использовании масел в качестве сырья для производства фармацевтических средств и биологически активных субстанций.

Литература

1. Reddy K.K., Grossman L., Rogers G.S. Common complementary and alternative therapies with potential use in dermatologic surgery: risks and benefits. *J Am Acad Dermatol.* 2013, V. 68, no. 4, pp. e127–e135. DOI: 10.1016/j.jaad.2011.06.030
2. Сагиндыкова Б.А., Анарбаева Р.М., Мартынова И.А. Технологические параметры, влияющие на выделение масла из семян винограда // Фармация. 2013. № 4. С. 32–34.
3. Agostini F., Bertussi R.A., Agostini G., Atti dos Santos A.C., Rossato M., Vanderlinde R. Supercritical extraction from vinification residues: fatty acids, α -tocopherol, and phenolic compounds in the oil seeds from different varieties of grape. *Scientific World Journal.* 2012, V. 2012, article 790486. DOI: 10.1100/2012/790486.
4. Глумова Н.В., Ножко Е.С., Легашева Л.А. К вопросу о качестве масла виноградных семян винограда сорта Саперави // Научные труды Южного филиала Национального университета биоресурсов и природопользования Украины «Крымский агротехнологический университет». Серия: Технические науки. 2012. № 150. С. 38–43.
5. Куркин В.А., Сазонова О.В., Росихин Д.В., Рязанова Т.К. Жирнокислотный состав масла плодов расторопши пятнистой, культивируемой в Самарской области // Химия растительного сырья. 2017. № 3. С. 101–105. DOI: 10.14258/jcrpm.2017031727

6. Malekbala M.R., Soltani S.M., Hosseini S., Babadi F.E., Malekbala R. Current technologies in the extraction, enrichment and analytical detection of tocopherols and tocotrienols: A review. *Crit Rev Food Sci Nutr*. 2017, V. 57, no. 14, pp. 2935–2942. DOI: 10.1080/10408398.2015.1020532.
7. Lane K.E., Derbyshire E.J. Omega-3 fatty acids – A review of existing and innovative delivery methods. *Crit Rev Food Sci Nutr*. 2018, V. 58, pp. 62–69. DOI: 10.1080/10408398.2014.994699
8. Elflein L., Raetzke K.-P. Improved detection of honey adulteration by measuring differences between ¹³C/¹²C stable carbon isotope ratios of protein and sugar compounds with a combination of elemental analyzer - Isotope ratio mass spectrometry and liquid chromatography – Isotope ratio mass spectrometry ($\delta^{13}\text{C}$ -EA/LC-IRMS). *Apidologie*. 2008, V. 39, no. 5, pp. 574–587. DOI: 10.1051/apido: 2008042.
9. Mantha M., Kubachka K.M., Urban J.R., Dasenbrock C.O., Chernyshev A., Mark W.A., France C., Chartrand M., Hache J., Decoeur S., Qi H. Economically motivated adulteration of lemon juice: Cavity ring down spectroscopy in comparison with isotope ratio mass spectrometry: Round-robin study. *J AOAC Int*. 2019, V. 102, no. 5, pp. 1544–1551. DOI: 10.5740/jaoacint.18-0401.
10. Camin F., Larcher R., Perini M., Bontempo L., Bertoldi D., Gagliano G., Nicolini G., Versini G. Characterisation of authentic Italian extra-virgin olive oils by stable isotope ratios of C, O and H and mineral composition. *Food Chemistry*. 2010, V. 118, pp. 901–909. DOI: 10.1016/j.foodchem.2008.04.059.
11. Kolesnov A., Tsimbalaev S., Sholz-Kulikov E.P., Geok V.N. GC-IRMS/SIRA mass-spectrometry of stable carbon isotopes ¹³C/¹²C in volatile organic compounds. *Analytica*. 2018, V. 40, pp. 264–272. DOI: 10.22184/2227-572X.2018.40.3.264.272.
12. Perini M., Strojnik L., Paolini M., Camin F. Gas chromatography combustion isotope ratio mass spectrometry for improving the detection of authenticity of grape must. *J Agric Food Chem*. 2020, V. 68, no. 11, pp. 3322–3329. DOI: 10.1021/acs.jafc.9b05952.
13. Karalis P., Poutouki A.E., Nikou T., Halabalaki M., Proestos C., Tsakalidou E., Gougoura S., Diamantopoulos G., Tassi M., Dotsika E. Isotopic traceability (¹³C and ¹⁸O) of greek olive oil. *Molecules*. 2020, V. 25, no. 24, article 5816. DOI: 10.3390/molecules25245816.
14. Jiménez-Morillo N.T., Palma V., Garcia R., Dias C.B., Cabrera M.J. Combination of stable isotope analysis and chemometrics to discriminate geoclimatically and temporally the virgin olive oils from three mediterranean countries. *Foods*. 2020, V. 9, no. 12, article 1855. DOI: 10.3390/foods9121855.
15. Portarena S., Baldacchini C., Brugnoli E. Geographical discrimination of extra-virgin olive oils from the Italian coasts by combining stable isotope data and carotenoid content within a multivariate analysis. *Food Chem*. 2017, V. 215, pp. 1–6. DOI: 10.1016/j.foodchem.2016.07.135.
16. Huang, J., Norgbey, E., Nkrumah, P.N. *et al.* Detection of corn oil in adulterated olive and soybean oil by carbon stable isotope analysis. *J of Consum Prot Food Saf*. 2017, V. 12, pp. 201–208. DOI: 10.1007/s00003-017-1097-x
17. Ловкис З.В., Почуцкая И.М., Моргунова Е.М. Научно-методические основы идентификации пальмового масла в пищевых продуктах // Известия Национальной академии наук Беларуси. Серия аграрных наук. 2019. Т. 57. № 4. С. 494–508. DOI: 10.29235/1817-7204-2019-57-4-494-508.
18. Farquhar G.D., Ehleringer J.R., Hubic K.T. Carbon isotope discrimination and photosynthesis. *Annu Rev Plant Physiol Plant Mol Biol*. 1989, V. 40, pp. 503–537. DOI: 10.1146/annurev.pp.40.060189.002443.
19. Troughton J.H., Card K.A. Temperature effects on the carbon-isotope ratio of C₃, C₄ and crassulacean-acid-metabolism (CAM) plants. *Planta*. 2004, V. 123, pp. 185–190. DOI: 10.1007/BF00383867
20. Chen S.-S., Zhong Q.-D., Yu H.-H., Huang Z.-B., Wang D.-B., Dai Q. Determination of the stable carbon isotopic composition of glycerol in vegetable oils. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*. 2016, V. 37, no. 4, pp. 359–365. DOI: 10.7538/zpxb.2016.37.04.0359
21. Guo L.-X., Liang F.-R., Liang Y., Wang J.-H. Discrimination of the adulteration of commercial vegetable oils by stable carbon isotope analysis. *Modern Food Science and Technology*. 2014, V. 30, pp. 292–296.
22. Панасюк А.Л., Свиридов Д.А., Шилкин А.А. Установление подлинности растительных масел с использованием метода изотопной масс-спектрометрии // Пищевые системы. 2022. Т. 5. № 4. С. 369–375. DOI: 10.21323/2618-9771-2022-5-4-369-375.

References

1. Reddy K.K., Grossman L., Rogers G.S. Common complementary and alternative therapies with potential use in dermatologic surgery: risks and benefits. *J Am Acad Dermatol*. 2013, V. 68, no. 4, pp. e127–e135. DOI: 10.1016/j.jaad.2011.06.030
2. Sagindykova B.A., Anarbaeva R.M., Martynova I.A. Technological parameters that influence grape seed oil separation. *Pharmacy*. 2013, no. 4, pp. 32–34. (In Russian)
3. Agostini F., Bertussi R.A., Agostini G., Atti dos Santos A.C., Rossato M., Vanderlinde R. Supercritical extraction from vinification residues: fatty acids, α -tocopherol, and phenolic compounds in the oil seeds from different varieties of grape. *Scientific World Journal*. 2012, V. 2012, article 790486. DOI: 10.1100/2012/790486
4. Glumova N.V., Nojko E.S., Legasheva L.A. To a question about the quality of grape seed oil grape Saperavi. *Nauchnye trudy Yuzhnogo filiala Natsional'nogo universiteta bioresursov i prirodopol'zovaniya Ukrainy "Krymskii agrotekhnologicheskii universitet". Seriya: Tekhnicheskie nauki*. 2012, no. 150, pp. 38–43. (In Russian)
5. Kurkin V.A., Sazonova O.V., Rosikhin D.V., Ryazanova T.K. The fatty acid composition of oil from silybum marianum, cultivated in Samara region. *Chemistry of Plant Raw Material*. 2017, no.3, pp. 101–105. DOI: 10.14258/jcpr.m.2017031727. (In Russian)

6. Malekbala M.R., Soltani S.M., Hosseini S., Babadi F.E., Malekbala R. Current technologies in the extraction, enrichment and analytical detection of tocopherols and tocotrienols: A review. *Crit Rev Food Sci Nutr.* 2017, V. 57, no. 14, pp. 2935–2942. DOI: 10.1080/10408398.2015.1020532
7. Lane K.E., Derbyshire E.J. Omega-3 fatty acids – A review of existing and innovative delivery methods. *Crit Rev Food Sci Nutr.* 2018, V. 58, pp. 62–69. DOI: 10.1080/10408398.2014.994699
8. Elflein L., Raezke K.-P. Improved detection of honey adulteration by measuring differences between $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ stable carbon isotope ratios of protein and sugar compounds with a combination of elemental analyzer - Isotope ratio mass spectrometry and liquid chromatography – Isotope ratio mass spectrometry ($\delta^{13}\text{C}$ -EA/LC-IRMS). *Apidologie.* 2008, V. 39, no. 5, pp. 574–587. DOI: 10.1051/apido: 2008042.
9. Mantha M., Kubachka K.M., Urban J.R., Dasenbrock C.O., Chernyshev A., Mark W.A., France C., Chartrand M., Hache J., Decoeur S., Qi H. Economically motivated adulteration of lemon juice: Cavity ring down spectroscopy in comparison with isotope ratio mass spectrometry: Round-robin study. *JAOC Int.* 2019, V. 102, no. 5, pp. 1544–1551. DOI: 10.5740/jaoacint.18-0401
10. Camin F., Larcher R., Perini M., Bontempo L., Bertoldi D., Gagliano G., Nicolini G., Versini G. Characterisation of authentic Italian extra-virgin olive oils by stable isotope ratios of C, O and H and mineral composition. *Food Chemistry.* 2010, V. 118, pp. 901–909. DOI: 10.1016/j.foodchem.2008.04.059
11. Kolesnov A., Tsimbalaev S., Sholz-Kulikova E.P., Geok V.N. GC-IRMS/SIRA mass-spectrometry of stable carbon isotopes $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ in volatile organic compounds. *Analytica.* 2018, V. 40, pp. 264–272. DOI: 10.22184/2227-572X.2018.40.3.264.272
12. Perini M., Strojnik L., Paolini M., Camin F. Gas chromatography combustion isotope ratio mass spectrometry for improving the detection of authenticity of grape must. *J Agric Food Chem.* 2020, V. 68, no. 11, pp. 3322–3329. DOI: 10.1021/acs.jafc.9b05952
13. Karalis P., Poutouki A.E., Nikou T., Halabalaki M., Proestos C., Tsakalidou E., Gougoura S., Diamantopoulos G., Tassi M., Dotsika E. Isotopic traceability (^{13}C and ^{18}O) of greek olive oil. *Molecules.* 2020, V. 25, no. 24, article 5816. DOI: 10.3390/molecules25245816
14. Jiménez-Morillo N.T., Palma V., Garcia R., Dias C.B., Cabrita M.J. Combination of stable isotope analysis and chemometrics to discriminate geoclimatically and temporally the virgin olive oils from three mediterranean countries. *Foods.* 2020, V. 9, no. 12, article 1855. DOI: 10.3390/foods9121855
15. Portarena S., Baldacchini C., Brugnoli E. Geographical discrimination of extra-virgin olive oils from the Italian coasts by combining stable isotope data and carotenoid content within a multivariate analysis. *Food Chem.* 2017, V. 215, pp. 1–6. DOI: 10.1016/j.foodchem.2016.07.135
16. Huang, J., Norgbey, E., Nkrumah, P.N. et al. Detection of corn oil in adulterated olive and soybean oil by carbon stable isotope analysis. *J of Consum Prot Food Saf.* 2017, V. 12, pp. 201–208. DOI: 10.1007/s00003-017-1097-x
17. Lovkis Z.V., Pochitskaya I.M., Morgunova E.M. Research and methodological basis for identification of palm oil in food. *Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Agrarian Series.* 2019, V. 57, no. 4, pp. 494–508. DOI: 10.29235/1817-7204-2019-57-4-494-508. (In Russian)
18. Farquhar G.D., Ehleringer J.R., Hubic K.T. Carbon isotope discrimination and photosynthesis. *Annu Rev Plant Physiol Plant Mol Biol.* 1989, V. 40, pp. 503–537. DOI: 10.1146/annurev.pp.40.060189.002443
19. Troughton J.H., Card K.A. Temperature effects on the carbon-isotope ratio of C_3 , C_4 and crassulacean-acid-metabolism (CAM) plants. *Planta.* 2004, V. 123, pp. 185–190. DOI: 10.1007/BF00383867
20. Chen S.-S., Zhong Q.-D., Yu H.-H., Huang Z.-B., Wang D.-B., Dai Q. Determination of the stable carbon isotopic composition of glycerol in vegetable oils. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society.* 2016, V. 37, no. 4, pp. 359–365. DOI: 10.7538/zpxb.2016.37.04.0359
21. Guo L.-X., Liang F.-R., Liang Y., Wang J.-H. Discrimination of the adulteration of commercial vegetable oils by stable carbon isotope analysis. *Modern Food Science and Technology.* 2014, V. 30, pp. 292–296.
22. Panasyuk A.L., Sviridov D.A., Shilkin A.A. Authentication of vegetable oils using isotope mass spectrometry. *Food Systems.* 2022, V. 5, no. 4, pp. 369–375. DOI 10.21323/2618-9771-2022-5-4-369-375. (In Russian)

Информация об авторах

Владимир Анатольевич Васильев – канд. хим. наук, доцент
Анна Станиславовна Реснянская – канд. хим. наук, доцент

Information about the authors

Vladimir A. Vasilyev, Ph.D. (Chem.), Associate Professor
Anna S. Resnyanskaya, Ph.D. (Chem.), Associate Professor

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов / The authors declare no conflicts of interests

Статья поступила в редакцию 07.05.2024
Одобрена после рецензирования 10.06.2024
Принята к публикации 12.06.2024

The article was submitted 07.05.2024
Approved after reviewing 10.06.2024
Accepted for publication 12.06.2024