

Volume 1, Issue 4, 2018

ПИЩЕВЫЕ СИСТЕМЫ
ПИЩЕВЫЕ СИСТЕМЫ

ПИЩЕВЫЕ СИСТЕМЫ FOOD SYSTEMS

An international science journal

FOOD SYSTEMS
FOOD SYSTEMS
FOOD SYSTEMS
FOOD SYSTEMS
FOOD SYSTEMS
FOOD SYSTEMS
FOOD SYSTEMS
FOOD SYSTEMS
FOOD SYSTEMS
FOOD SYSTEMS

ISSN 2618-9771 (Print)

ISSN 2618-7272 (On line)

<http://www.fsjour.com>

Федеральное агентство научных организаций

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Федеральный научный центр пищевых систем им. В.М. Горбатова» РАН

ПИЩЕВЫЕ СИСТЕМЫ FOOD SYSTEMS

Учредитель и издатель

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Федеральный научный центр пищевых систем им. В.М. Горбатова» РАН

Главный редактор

Кузнецова Оксана Александровна — Доктор технических наук, Врио директора ФГБНУ «Федеральный научный центр пищевых систем им. В.М. Горбатова» РАН, Москва, Россия

Заместитель Главного редактора

Лисицын Андрей Борисович — Доктор технических наук, профессор, Академик РАН, научный руководитель ФГБНУ «Федеральный научный центр пищевых систем им. В.М. Горбатова» РАН, Москва, Россия

Научный редактор

Горбунова Наталия Анатольевна — Кандидат технических наук, ученый секретарь, ФГБНУ «Федеральный научный центр пищевых систем им. В.М. Горбатова» РАН, Москва, Россия

Научный редактор

Банникова Анна Владимировна — Доктор технических наук, Заведующий учебно-научно-испытательной лабораторией, ФГБОУ ВО «Саратовский государственный аграрный университет имени Н.И. Вавилова», Саратов, Россия

Выпускающий редактор

Захаров Александр Николаевич — Кандидат технических наук, старший научный сотрудник, заведующий редакционно-издательским отделом, ФГБНУ «Федеральный научный центр пищевых систем им. В.М. Горбатова» РАН, Москва, Россия

АДРЕС РЕДАКЦИИ И ТИПОГРАФИИ:

109316, Россия, Москва, Талалихина, 26,
Федеральный научный центр пищевых систем им. В.М. Горбатова РАН.
www.fsjour.com

Журнал зарегистрирован в Роскомнадзоре

Регистрационные данные:

ПИ № ФС77-71610 от 13.11.2017

ЭЛ № ФС 77-72022 от 26.12.2017

Периодичность — 4 номера в год.

Издается с 2018 года.

Подписано в печать 28.12.2018

Тираж 300 экз. Заказ № 246

Типография ФНЦПС.

© ФНЦПС, 2018

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Абрамова Любовь Сергеевна — доктор технических наук, профессор, помощник директора ФГБНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт рыбного хозяйства и океанографии», Москва, Россия
Баженова Баяна Анатольевна — доктор технических наук, доцент, профессор кафедры «Технология мясных и консервированных продуктов» ФГБОУ ВО «Восточно-Сибирский университет технологии и управления», Улан-Удэ, Россия

Галстян Арам Генрихович — доктор технических наук, профессор РАН, член-корреспондент РАН, заведующий Межотраслевым научно-техническим центром мониторинга качества пищевых продуктов, Всероссийский научно-исследовательский институт пивоваренной, безалкогольной и винодельческой промышленности — филиал Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный научный центр пищевых систем им. В.М. Горбатова» РАН, Москва, Россия
Горлов Иван Федорович — доктор сельскохозяйственных наук, профессор, академик РАН, Научный руководитель ФГБНУ «Поволжский научно-исследовательский институт производства и переработки мясомолочной продукции», Волгоград, Россия

Донник Ирина Михайловна — доктор биологических наук, профессор, Академик РАН, Вице-президент РАН, Москва, Россия
Евдокимов Иван Алексеевич — доктор технических наук, профессор, Заведующий кафедрой «Технология молока и молочных продуктов» ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет» Ставрополь, Россия

Ежкова Галина Олеговна — доктор биологических наук, профессор, заведующий кафедрой «Технология мясных и молочных продуктов» ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Казань, Россия
Замаратская Галия — кандидат технических наук, доцент, Научный работник Шведского университета аграрных наук, Упсала, Швеция
Иванкин Андрей Николаевич — доктор химических наук, профессор, Заведующий кафедрой «Химия», Мытищинский филиал Московского государственного технического университета им. Н.Э. Баумана, Мытищи, Московская область, Россия

Кочеткова Алла Алексеевна — доктор технических наук, профессор, Руководитель лаборатории пищевых биотехнологий и специализированных продуктов, ФГБНУ «Федеральный исследовательский центр питания, биотехнологии и безопасности пищи», Москва, Россия
Машенцева Наталья Геннадиевна — доктор технических наук, доцент, профессор РАН, заведующий кафедрой «Биотехнология и технология продуктов биорганотического синтеза» ФГБОУ ВО «Московский государственный университет пищевых производств», Москва, Россия

Мирошников Сергей Александрович — доктор биологических наук, профессор, Директор ФГБНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт мясного скотоводства», Оренбург, Россия

Римарева Любовь Вячеславовна — доктор технических наук, профессор, Академик РАН, Заместитель директора Всероссийского научно-исследовательского института пищевой биотехнологии — филиал ФГБНУ «Федеральный исследовательский центр питания, биотехнологии и безопасности пищи», Москва, Россия

Настасиевич Иван — доктор, адъюнкт-директор, Институт гигиены и технологии мяса, Белград, Сербия

Петров Андрей Николаевич — доктор технических наук, профессор, Академик РАН, Директор Всероссийский научно-исследовательский институт технологии консервирования — филиал Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный научный центр пищевых систем им. В.М. Горбатова» РАН, Видное, Московская область, Россия

Просеков Александр Юрьевич — доктор технических наук, профессор, профессор РАН, Ректор ФГБОУ ВО «Кемеровский государственный университет», Кемерово, Россия

Ребезов Максим Борисович — доктор сельскохозяйственных наук, профессор, Заведующий кафедрой прикладной биотехнологии ФГАОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)», Челябинск, Россия
Такеда Широ — адъюнкт- профессор, Профессор лаборатории науки о пище, Институт ветеринарной медицины, Университет Азабу, Сагами-хара, Япония

Тимошенко Николай Васильевич — доктор технических наук, профессор, Заведующий кафедрой технология хранения и переработки животноводческой продукции, ФГБОУ ВО «Кубанский государственный аграрный университет», Краснодар, Россия

Чернуха Ирина Михайловна — доктор технических наук, профессор, член-корреспондент РАН, Руководитель научного направления ФГБНУ «Федеральный научный центр пищевых систем им. В.М. Горбатова» РАН, Москва, Россия

Швегеле Фреди — доктор, Директор Института Макса Рубнера, Кульмбах, Федеративная Республика Германия

Federal Agency of Scientific Organizations
(FANO of Russia)

V.M. Gorbatov Federal Research Center for Food
Systems of Russian Academy of Sciences
(Gorbatov Research Center for Food Systems)

ПИЩЕВЫЕ СИСТЕМЫ FOOD SYSTEMS

Founder and publisher:

V.M. Gorbatov Federal Research Center for Food
Systems of Russian Academy of Sciences

Editor-in-Chief:

Oxana A. Kuznetsova, doctor of technical sciences,
Director of V.M. Gorbatov Federal Research Center
for Food Systems of Russian Academy of Sciences,
Moscow, Russia

Deputy Editor-in-Chief:

Andrey B. Lisitsyn, doctor of technical sciences,
professor, Academician of RAS, Scientific supervisor
Of V.M. Gorbatov Federal Research Center
for Food Systems of Russian Academy of Sciences,
Moscow, Russia

Science editor:

Natalia A. Gorbunova, candidate
of technical sciences, Academic Secretary of
V.M. Gorbatov Federal Research Center for Food
Systems of Russian Academy of Sciences, Moscow,
Russia

Science editor:

Anna V. Bannikova, doctor of technical sciences,
Head of the educational-scientific-testing laboratory,
Saratov State Vavilov Agrarian University, Saratov,
Russia

Production editor:

Aleksandr N. Zakharov, candidate of technical
sciences, senior research worker, Head of the Editorial
and Publishing Department of V.M. Gorbatov Federal
Research Center for Food Systems of Russian Academy
of Sciences», Moscow, Russia

PRINTING OFFICE:

109316, Talalikhina str. 26, Moscow, Russia,
Gorbatov Research Center for Food Systems.
www.fsjour.com

The journal is registered in ROSKOMNADZOR.

Registration data:

ПН № ФС77-71610 from 13.11.2017

ЭЛ № ФС 77-72022 from 26.12.2017

Frequency — 4 issues a year.

Published in 2018.

Signed print 28.12.2018

Circulation — 300 copies. Order № 246

Printing house — FNCPS.

© FNCPS, 2018

ISSN 2618-9771 (Print)
ISSN 2618-7272 (Online)

EDITORIAL BOARD

Liubov S. Abramova, doctor of technical sciences, professor, assistant director of Russian Federation Research Institute of Fishery and Oceanography, Moscow, Russia

Baiana A. Bazhenova, doctor of technical sciences, docent, professor of the chair «Meat and canned product technology» of East Siberia State University of Technology and Management, Ulan-Ude, Russia

Aram G. Galstyan, Doctor of Technical Science, Professor of RAS, Corresponding Member of RAS, Head of the Interbranch Scientific and Technical Center for Food Quality Monitoring of All-Russian Scientific Research Institute of Brewing, Beverage and Wine Industry — Branch of V.M. Gorbatov Federal Research Center for Food Systems of RAS, Moscow, Russia

Ivan F. Gorlov, doctor of agricultural sciences, professor, academician of RAS, Scientific supervisor of Povolzhskiy Research Institute of Production and Processing of Meat and Dairy Products, Volgograd, Russia

Irina M. Donnik, doctor of biological sciences, professor, academician of RAS, Vice president of RAS, Moscow, Russia

Ivan A. Evdokimov, doctor of technical sciences, professor, Head of the chair «Technology of milk and dairy products» of North-Caucasus Federal University, Stavropol, Russia

Galina O. Ezhkova, doctor of biological sciences, professor, the head of the chair «Technology of meat and dairy products» of Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia

Galia Zamaratskaya, candidate of technical sciences, docent, research worker, the Swedish University of Agricultural Sciences, Uppsala, Sweden

Andrey N. Ivankin, doctor of Chemical Sciences, professor, the head of the chair of Chemistry of Mytishchi branch of Bauman Moscow State Technical University, Mytishchi, Moscow region, Russia

Alla A. Kochetkova, doctor of technical sciences, professor, the head of the «Laboratory of food biotechnologies and specialized products», Federal Research Centre of nutrition, biotechnology and food safety, Moscow, Russia

Natal'ya G. Mashentseva, doctor of technical sciences, professor RAS, the head of the chair of Biotechnology and Technology of Products of Bioorganic Synthesis of Moscow State University of Food Production, Moscow, Russia

Sergey A. Miroshnikov, doctor of biological sciences, professor, director of The All-Russian Research Institute of Beef Cattle, Orenburg, Russia

Liubov V. Rimareva, doctor of technical sciences, professor, academician of RAS, deputy director of The All-Russian Scientific Research Institute of Food Biotechnology — branch Federal Research Centre of nutrition, biotechnology and food safety, Moscow, Russia

Nastasijevic Ivan, doctor, Associate Director of the Institute of Meat Hygiene and Technology, Belgrad, Serbia

Andrey N. Petrov, doctor of technical sciences, professor, academician of RAS, Director of All-Russian Research Institute of Canning Technology — Branch of V.M. Gorbatov Federal Research Center for Food Systems of RAS, Vidnoe, Moscow region, Russia

Aleksandr Yu. Prosekov, doctor of technical sciences, professor, professor of RAS, Rector of Kemerovo State University, Kemerovo, Russia

Maxim B. Rebezov, doctor of agricultural sciences, professor, the head of the chair of Applied Biotechnology of South Ural State University (national research university), Chelyabinsk, Russia

ShiroTakeda, associate Professor, Laboratory of Food Science School of Veterinary Medicine, Azabu University, Sagamihara, Japan

Nikolai V. Timoshenko, doctor of technical sciences, professor, the head of the chair «Technology of storage and processing of animal products» of the Kuban State Agrarian University, Krasnodar, Russia

Irina M. Chernukha, doctor of technical sciences, professor, corresponding members of RAS, head of the scientific direction of V.M. Gorbatov Federal Research Center for Food Systems of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

Fredi Schwagele, doctor, Director of Max Rubner-Institut, Kulmbach, Germany.

СОДЕРЖАНИЕ

Чернуха И.М., Котенкова Е.А.
АНАЛИЗ ЖИРНОКИСЛОТНОГО
СОСТАВА СЫВОРОТКИ КРОВИ
ЛАБОРАТОРНЫХ КРЫС С МОДЕЛЬЮ
ГИПЕРЛИПИДЕМИИ ПРИ ПРИМЕНЕНИИ
ФУНКЦИОНАЛЬНОГО ПИЩЕВОГО
ПРОДУКТА..... 4

Тарасюк В.Т., Строкова Н.Е.,
Сажнев Н.А., Прокопенко А.В.,
Кильдеева Н.Р.
ИЗУЧЕНИЯ ВЛИЯНИЯ ОБЛУЧЕНИЯ
НА СТРУКТУРУ И ПОВЕРХНОСТЬ
ПЛЕНОЧНОГО МАТЕРИАЛА ПОЛИАМИД/
ПОЛИЭТИЛЕН/ ЭТИЛЕНВИНИЛАЦЕТАТ
НА УСТАНОВКЕ УЭЛР-10-10-40..... 10

Почицкая И.М., Лактионова А.П.,
Рослик В.Л.
ИССЛЕДОВАНИЕ
АРОМАТОБРАЗУЮЩИХ
КОМПОНЕНТОВ СЫЧУЖНЫХ СЫРОВ..... 19

Утьянов Д.А., Куликовский А.В.,
Вострикова Н.Л., Иванкин А.Н.
К ВОПРОСУ ОПРЕДЕЛЕНИЯ
РАСТИТЕЛЬНЫХ ЖИРОВ
В ПИЩЕВОЙ ПРОДУКЦИИ..... 27

CONTENTS

Irina M. Chernukha,
Elena A. Kotenkova
INFLUENCE
OF FUNCTIONAL FOOD
PRODUCT ON SERUM FATTY
ACID COMPOSITION
IN HYPERLIPIDEMIC RATS..... 4

Venera T.Tarasyuk, Natalia E. Strokov,
Nikita A. Sazhnev, Aleksandr V. Prokopenko,
Natalia R. Kil'deeva
STUDY OF FAST ELECTRON IRRADIATION
EFFECT ON THE STRUCTURE AND SURFACE
OF POLYAMIDE/POLYETHYLENE/ETHYLENE
VINYL ACETATE FILM MATERIAL USING
THE UELR-10-10-40 PLANT 10

Irina M. Pochitskaya, Anna P. Laktionova,
Valentina L. Roslik
RESEARCH
OF AROMA FORMED COMPONENTS
OF RENNET CHEESES..... 19

Dmitry A. Utyanov, Andrey V. Kulikovskii,
Nataliya L. Vostrikova, Andrey N. Ivankin
DETERMINATION
OF VEGETABLE FATS
IN FOOD PRODUCTS..... 27

УДК/UDC: 616.153.915:57.084.1:641.56

DOI 10.21323/2618-9771-2018-1-4-4-9

Оригинальная научная статья

АНАЛИЗ ЖИРНОКИСЛОТНОГО СОСТАВА СЫВОРОТКИ КРОВИ ЛАБОРАТОРНЫХ КРЫС С МОДЕЛЮ ГИПЕРЛИПИДЕМИИ ПРИ ПРИМЕНЕНИИ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО ПИЩЕВОГО ПРОДУКТА

Чернуха И.М., Котенкова Е.А.*

Федеральный научный центр пищевых систем им. В.М. Горбатова РАН, Москва, Россия

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:*сердца, аорты, гиперлипидемия, крысы, жирнокислотный состав, индекс атерогенности*

Особое место в интенсивно разрастающемся ассортименте пищевой продукции занимают продукты специализированного и функционального назначения, в том числе для отдельных категорий граждан. Помимо подтверждения их биокорректирующих свойств важна их сбалансированность по белкам, жирам и углеводам, наличие эссенциальных нутриентов. Разработанные консервы фаршевые на основе сердец и аорт свиней характеризовались высоким содержанием белка ($17,53 \pm 0,95\%$), при достаточно низком содержании жира ($3,82 \pm 0,13\%$), индекс атерогенности составил всего 0,43. В эксперименте *in vivo* было показано, что внесение консервов фаршевых в течение 42 суток в рацион крыс с моделью алиментарной гиперлипидемии способствовало снижению относительного содержания насыщенных жирных кислот на 21,1% ($P < 0,05$), преимущественно за счет уменьшения содержания пальмитиновой жирной кислоты на 42,0% ($P < 0,05$). Мононенасыщенные жирные кислоты также были снижены на 26,9% ($P < 0,05$), полиненасыщенные жирные кислоты, напротив, увеличилось 79,6% ($P < 0,05$) по сравнению с контролем. Отмеченные модификации жирнокислотного состава сыворотки крови животных опытной группы привели к снижению индекса атерогенности на 43,3% ($P < 0,05$). Выявленная положительная динамика восстановления липидного обмена у крыс с гиперлипидемией позволяет рекомендовать разработанный продукт в качестве компонента диетотерапии, сопутствующей к основному лечению, для лиц, состоящих в группе риска развития сердечно-сосудистых заболеваний, в частности, за счет выявленных дислипидемий.

Original scientific paper

INFLUENCE OF FUNCTIONAL FOOD PRODUCT ON SERUM FATTY ACID COMPOSITION IN HYPERLIPIDEMIC RATS

Irina M. Chernukha, Elena A. Kotenkova*

V.M. Gorbатов Federal Research Center for Food Systems of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:*heart, aorta, hyperlipidemia, rats, fatty acid composition, atherogenic index*

A special area in the rapidly growing range of food products is occupied by specialized and functional products, especially for certain categories of citizens. In addition to confirming their biocorrective properties, it's necessary to balance protein, fat and carbohydrates contents as well as the availability of essential nutrients. The developed meat product based on porcine hearts and aorta was characterized by a high protein content ($17.53 \pm 0.95\%$), with a low fat content ($3.82 \pm 0.13\%$), the atherogenic index was 0.43. According to *in vivo* study results, it was shown that the introduction of developed product during 42 days into the diet of hyperlipidemic rats lead to a decrease in the relative content of saturated fatty acids by 21.1% ($P < 0.05$), mainly due to palmitic fatty acid reduction by 42.0% ($P < 0.05$). Monounsaturated fatty acids were also reduced by 26.9% ($P < 0.05$), polyunsaturated fatty acids, on the contrary, increased by 79.6% ($P < 0.05$) compared with the control. The observed modifications of serum fatty acid composition resulted in the reduction of atherogenic index by 43.3% ($P < 0.05$). The revealed positive dynamics of lipid metabolism recovery in hyperlipidemic rats makes it possible to recommend the developed product as a component of diet therapy, concomitant to the main treatment, for persons with risk of cardiovascular diseases, in particular, due to dyslipidemias.

1. Введение

Прогрессивные технологии интенсивно внедряются в пищевую отрасль, среди которых особое место занимают направления эффективной переработки сельскохозяйственной продукции и создание безопасных и качественных продуктов питания, в том числе продуктов специализированного и функционального назначения. В результате многочисленных исследований сегодня используют такие подходы, как модификация рецептур за счет дополнительного внесения биологически активных ингредиентов растительного и животного происхождения, а также технологии, предусматривающие сохранение или накопление биоактивных пептидов, нативно содержащихся в сырье или образующимся в процессе обработки [1,2,3,4,5,6,7,8,9,10]. Особую актуаль-

ность приобретает изучение вторичных продуктов убоя как источников активных биологических последовательностей, способных нормализовать соответствующие метаболические нарушения, и разработка на их основе технологии специализированных и функциональных продуктов.

При разработке продуктов функционального и специализированного назначения, помимо обоснования их биокорректирующих свойств, чрезвычайно важным является оценка адекватности их состава в соответствии с медико-биологическими рекомендациями [11,12]. Так, продукты, предназначенные для профилактики и терапии сердечно-сосудистых заболеваний, обязаны содержать 10–15% белка, не более 10% жира, из которого не более 2% холестерина, сбалансированный жирнокислотный состав, при этом доля

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Чернуха И.М., Котенкова Е.А. Анализ жирнокислотного состава сыворотки крови лабораторных крыс с моделью гиперлипидемии при применении функционального пищевого продукта. *Пищевые системы*. 2018; 1(4): 4–9. DOI: 10.21323/2618-9771-2018-1-4-4-9

FOR CITATION: Chernukha I.M., Kotenkova E.A.. Influence of functional food product on serum fatty acid composition in hyperlipidemic rats *Food systems*. 2018; 1(4): 4–9. (In Russ.). DOI: 10.21323/2618-9771-2018-1-4-4-9

насыщенных жирных кислот (НЖК) от общей калорийности рациона не должна превышать 10 %, доля мононенасыщенных жирных кислот (МНЖК) — 15 %, доля полиненасыщенных жирных кислот (ПНЖК) должна составлять от 7 до 9 % [12,13], т.е. НЖК/МНЖК/ПНЖК (1:1:1) существенно повышает терапевтическую эффективность проводимого комплексного лечения пациентов [14].

В многочисленных исследованиях была показана зависимость риска развития гиперлипидемии от избыточного потребления продуктов с высоким содержанием насыщенных ЖК, транс-ЖК и холестерина, что приводит к увеличению атерогенных фракций липопротеинов (ЛП), циркулирующих в крови и подвергающихся окислению, которые затем способствуют развитию атеросклероза. Поэтому коррекция питания может существенно снизить риск развития дислипидемий, скорректировать состав циркулирующих в крови жиров в составе ЛП и, как следствие, снизить риск развития сердечно-сосудистых заболеваний.

В настоящем исследовании рассмотрено влияние длительного потребления разработанного продукта на ЖК состав сыворотки крови, состав ЛП крови и изменения индекса атерогенности (ИА), исходя из соотношения ЛП и ЖК, определенных в сыворотке крови крыс с моделью алиментарной гиперлипидемии.

2. Материалы и методы

Объектом исследования являлись консервы фаршевые, выработанные на ЗАО «Йошкар-Олинский мясокомбинат» (рецептурный состав: сердца свиней — 64,4 %, аорты свиней — 26,0 %, крахмал — 3,0 %, поваренная соль — 0,4 %, вода до 100 %). Технология производства включала следующие стадии: измельчение сердец на волчке (размер частиц 2–3 мм), выдерживание полученного фарша в посоле (12 ч); измельчение аорт на волчке (размер частиц 2–3 мм), их гомогенизация на куттере (скорость ножевого вала 3000 об/мин, 6–8 мин); далее фарш из сердец с соком количественно переносили в куттер и повторно гомогенизировали с фаршем из аорт (3000 об/мин, 3–4 мин), добавляя крахмал, соль и воду. Готовый фарш фасовали в банки из ламистера и стерилизовали при $(115 \pm 2)^\circ\text{C}$, давлении $(0,23 \pm 0,02)$ МПа в течение 40 мин.

Исследование химического состава консервов проводили в соответствии со стандартными методиками.

Для оценки эффективности консервов фаршевых на 20 крысах-самцах стока Wistar массой 350 ± 20 г, произвольно разделенных на 2 группы, моделировали экспериментальную гиперлипидемию [15], по окончании моделирования животных 2 группы (контроль, $n=10$) переводили на общепитварный рацион (ОВР), 3 группы — опыт ($n=10$), получали фаршевые консервы (8 г /голову) в составе ОВР. 1 группа состояла из интактных крыс ($n=10$), содержащихся при сходных условиях. Эксперимент длился на протяжении 42 суток. По истечении эксперимента животных усыпляли в камере для эвтаназии (VETtech, Великобритания), проводили забор крови для биохимических исследований и определения жирнокислотного состава сыворотки крови.

Содержание общего холестерина (ХС), холестерина липопротеинов высокой (ХС ЛПВП) и низкой (ХС ЛПНП) плотности, триглицеридов (ТГ) определяли на автоматическом анализаторе BioChem FC-360 (HTI, США) в соответствии с методиками, приложенными к реактивам (HTI, США). Индекс атерогенности (ИАХс) рассчитывали по формуле: $\text{ИАХс} = (\text{ХС} - \text{ХС ЛПВП}) / \text{ХС ЛПВП}$.

Выделение липидов из сыворотки крови экспериментальных животных и разработанного продукта осуществляли экстракцией хлороформ/метанолом по методу Фолча.

Чистоту выделенных липидов проверяли методом тонкослойной хроматографии. Определение состава жирных кислот проводили на газовом хроматографе HP 6890 фирмы «Hewlett Packard». Описание методов изложено в «Руководстве по методам анализа качества и безопасности пищевых продуктов» [16], а также в монографии «Методы практической биотехнологии. Анализ компонентов и микропримесей в мясных и других пищевых продуктах» [17]. По полученным результатам определяли содержание пальмитиновой и олеиновой кислот, количество насыщенных (НЖК), моно- (МНЖК) и полиненасыщенных (ПНЖК) жирных кислот. Расчет индекса атерогенности (ИАЖк) сыворотки крови и консервов фаршевых осуществляли по формуле, приведенной Ulbriht T.L.V. и Southgate D.A.T., (1991) [18]:

$$\text{ИАЖк} = (\text{C12} + \text{C14} + \text{C16} + \text{Транс ЖК}) : (\text{ПНЖК} + \text{C18:1} + \text{другие МНЖК})$$

Статистический анализ проводили с использованием программы STATISTICA 10. Результаты представлялись в виде «среднее значение $\pm$ средняя ошибка» ($M \pm SE$). Статистическая достоверность рассчитывалась с применением однопараметрического ANOVA теста с применением критерия Тьюки при уровне значимости 0,05.

3. Результаты и обсуждение

Химический состав, приведенный в Табл. 1, показал, что в консервах фаршевых отмечено высокое содержание белка при достаточно низком содержании жира, доля углеводов незначительна и составляет менее 3 %. Индекс атерогенности (ИА) составил 0,43, что ниже среднего ИА рациона человека, равного 0,74, по данным Лисицына А.Б. и др. (2011) на 41,9 %, а также ниже ИА таких продуктов, как баранина (0,97), говядина (0,79), свинина (0,52) и мясо птицы (0,50) [19].

Таблица 1
Химический состав фаршевых консервов

Наименование показателя	Значение показателя
Массовая доля белка, %	$17,53 \pm 0,95$
Массовая доля жира, %	$3,82 \pm 0,13$
Массовая доля натрия хлорида, %	$0,305 \pm 0,015$
Массовая доля крахмала, %	$2,35 \pm 0,25$
Энергетическая ценность в 100 г продукта, кал/кДж	$104,5 \pm 2,64 / 437,5 \pm 11,1$
Индекс атерогенности, отн. ед.	0,43
Σ ПНЖК и Σ МНЖК, %	$14,48 \pm 2,58$
Σ НЖК / Σ (МНЖК + ПНЖК), отн. ед.	0,83

При проведении биологического эксперимента было выявлено, что на 42 сутки после отмены проатерогенной диеты у контрольных животных (группа 2) концентрация ХС и ТГ в сыворотке крови превышала интактный уровень (группа 1) на 35,8 % ($P < 0,05$) и 17,0 % ($P > 0,05$), ИАХс был увеличен на 59,5 % ($P < 0,05$). Внесение в рацион животных фаршевых консервов (группа 3) приводило к снижению в сыворотке крови концентрации ХС (на 31,8 %, $P < 0,05$) и ТГ (на 28,2 %, $P > 0,05$) по сравнению с показателями контрольных крыс (группа 2), ИАХс был снижен на 41,3 % ($P < 0,05$).

Результаты определения жирнокислотного состава сыворотки крови крыс приведены в таблице 2. У интактных животных (группа 1) и крыс, потреблявших разработанный продукт в течение 42 суток (группа 3), количество иденти-

Таблица 2

Результаты определения жирнокислотного состава сыворотки крови экспериментальных крыс

№ группы	Всего, г/100 г	% от суммы идентифицированных ЖК					ИАжк
		C16:0	C18:1n9c	НЖК	МНЖК	ПНЖК	
1	93,2 ± 1,7 ^б	18,3 ± 0,5 ^{б,г}	23,0 ± 1,0 ^{б,г}	35,1 ± 0,4 ^{б,г}	35,8 ± 1,0 ^б	29,1 ± 0,6 ^{б,г}	0,30 ± 0,01 ^б
2	74,3 ± 1,1 ^а	14,5 ± 0,7 ^{а,г}	25,9 ± 0,2 ^{а,г}	40,7 ± 0,7 ^{а,г}	36,4 ± 0,4 ^б	23,0 ± 0,9 ^{а,г}	0,30 ± 0,01 ^б
3	92,4 ± 1,6 ^б	8,4 ± 0,2 ^{б,а}	12,4 ± 0,4 ^{б,а}	32,1 ± 0,5 ^{б,а}	26,6 ± 0,7 ^а	41,3 ± 0,9 ^{б,а}	0,17 ± 0,00 ^а

а-б, в-г, д-е — достоверные отличия между экспериментальными группами (P < 0,05)

фидированных ЖК было достаточно высоким и превышало 90 %. У контрольных животных (группа 2), напротив, количество идентифицированных ЖК было снижено на 20,3 % (P < 0,05) по сравнению с интактом (группа 1).

Несмотря на длительное содержание животных на проатерогенной диете, у контрольных животных (группа 2) не наблюдалось изменения ИАжк, однако доля НЖК была увеличена на 16,0% (P < 0,05) по сравнению с интактом (группа 1), несмотря на снижение содержания пальмитиновой ЖК на 20,8 % (P < 0,05). Общее содержание МНЖК статистически значимо не изменялось, однако доля олеиновой ЖК увеличилась на 12,6 % (P < 0,05), уровень ПНЖК, напротив, снизился на 21,0 % (P < 0,05). Стоит также отметить, что количество идентифицированных ЖК в контрольной группе животных было на 20,3 % (P < 0,05) ниже интактного.

В состав неидентифицированных в сыворотке крови ЖК могут входить кислоты в виде транс-изомеров или иных модификациях, которые, в свою очередь, могут способствовать увеличению общего ИАжк, но не были определены ввиду их отсутствия в базе прибора при выполнении физико-химического анализа. Отмеченное наблюдение может объяснить отсутствие изменения ИАжк сыворотки крови крыс, которые длительное время содержались на проатерогенной диете (Табл. 2).

Внесение в рацион животных консервов фаршевых в течение 42 суток способствовало снижению относительного содержания НЖК (группа 3) по сравнению с контролем (группа 2) на 21,1 % (P < 0,05), преимущественно за счет уменьшения содержания пальмитиновой ЖК на 42,0 % (P < 0,05). МНЖК также были снижены на 26,9 % (P < 0,05) в основном за счет уменьшения доли олеиновой кислоты более чем в 2 раза (P < 0,05). Относительное же содержание ПНЖК, напротив, увеличилось 79,6 % (P < 0,05) по сравнению с контролем. Отмеченные модификации жирнокислотного состава сыворотки крови животных опытной группы, потреблявших в составе ОВР разработанных продукт (группа 3), результировались в итоговое снижение ИАжк на 43,3 % (P < 0,05).

При анализе соотношения НЖК:(МНЖК+ПНЖК) сыворотки крови экспериментальных животных, были получены следующие значения: группа 1 (интакт) — 1:1,85; группа 2 (контроль) — 1:1,46; группа 3 (продукт) — 1:2,12. При подсчете соотношения НЖК:МНЖК были получены следующие значения: группа 1 (интакт) — 1:1,02; группа 2 (контроль) — 1:0,89; группа 3 (продукт) — 1:0,83.

Таким образом, основной вклад в снижение ИАжк, почитанного по формуле Ulbriht T.L.V. и Southgate D.A.T., (1991), вносило уменьшение доли пальмитиновой кислоты в сыворотке крови опытных животных на фоне увеличения ПНЖК [18]. Отмеченное наблюдение напрямую связано с риском возникновения последующего атеросклероза. Так, согласно результатам исследования Титова В.Н. (2012) отмечалось, что изоформы триглицеридов, содержащих много пальмитиновой кислоты, способствуют их накоплению в адипоцитах, что, в свою очередь, ведет к увеличению в крови безлигандных и высокоатерогенных ЛПНП с плотностью ЛПОНП [20].

4. Заключение

Разработанные консервы фаршевые характеризуются сбалансированным составом — высоким содержанием белка (17,53 ± 0,95 %), при достаточно низком содержании жира (3,82 ± 0,13 %), индекс атерогенности продукта составил 0,43. По результатам биологического эксперимента отмечено, что на 42 сутки после отмены проатерогенной диеты у контрольных животных (группа 2) ИАжк был увеличен на 59,5 % (P < 0,05), однако ИАжк не отличался от интактного уровня (группа 1). Тем не менее, количество идентифицированных ЖК у контрольных животных было на 20,3 % (P < 0,05) ниже интактного значения, причем среди неидентифицированных ЖК могут присутствовать кислоты в виде транс-изомеров или иных модификациях, которые могли бы способствовать увеличению ИАжк, но не были определены ввиду их отсутствия в базе прибора при выполнении физико-химического анализа.

Внесение в рацион животных фаршевых консервов (группа 3) приводило к снижению в сыворотке крови концентрации ХС (на 31,8 %, P < 0,05) и ТГ (на 28,2 %, P > 0,05) по сравнению с показателями контрольных крыс (группа 2), ИАжк был снижен на 41,3 % (P < 0,05). ИАжк также был снижен на 43,3 % (P < 0,05) по сравнению с контролем (группа 2), преимущественно, за счет уменьшения содержания пальмитиновой ЖК на 42,0 % (P < 0,05). Наблюдалась модификация соотношения МНЖК и ПНЖК за счет длительного употребления разработанного продукта в сторону увеличения относительного содержания ПНЖК.

Благодарности

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 16-16-10073).

1. Introduction

Progressive technologies are intensively introduced into the food industry, among which a special place are occupied by the effective processing technologies of agricultural raw materials as well as creation of safe and quality foods, including specialized and functional products. According to result of numerous studies, nowadays various approaches are implemented, such as recipe modification by adding bioactive ingredients of plant and animal origin, as well as technologies that provide the pres-

ervation or accumulation of bioactive peptides, which are naturally presented in the raw material or formed during processing [1,2,3,4,5,6,7,8,9,10]. The study of by-products of slaughter as sources of active biological sequences that can normalize metabolic disorders, and the development of specialized technology on their basis and functional products, is especially relevant.

During the developing of the functional and specialized products, besides confirmation of their bio-corrective properties, assessing the adequacy of their composition in accordance with

bio-medical recommendations is extremely important [11,12]. Thus, products, intended for the prevention and treatment of cardiovascular diseases, are required to contain 10–15 % of protein, not more than 10 % of fat, from which is not more than 2 % of cholesterol. Fatty acid composition should be also balanced, the proportion of saturated fatty acids (SFA) from the total caloric intake should not exceed 10%, monounsaturated fatty acids (MUFA)–15 %, polyunsaturated fatty acids (PUFA) should be from 7 to 9 % [12,13], therefore SFA/MUFA/PUFA (1:1:1) significantly increases the therapeutic effectiveness of complex treatment for patients [14].

In numerous studies there was shown the dependence of hyperlipidemia development due to excessive consumption of products with a high content of SFA, trans-FA and cholesterol, which lead to the increase of lipoproteins (LP) atherogenic fractions circulating in the blood and subjected to oxidation, which then contribute to the development of atherosclerosis. Therefore the correction of nutrition can significantly reduce the risk of dyslipidemia, adjust the composition of fats as a part of LP circulating in the blood and, as a consequence, to reduce the risk of cardiovascular diseases.

In the present study there was examined the effect of prolonged consumption of the developed product on the serum FA and LP composition, and change of atherogenic index (AI) calculated according to LP and FA content, determined in serum of hyperlipidemic rats.

2. Materials and methods

The object of the study was canned minced product produced on ZAO «Yoshkar-Olinskiy myasokombinat» (recipe composition: pigs hearts — 64.4 %, pigs aorta — 26.0 %, starch — 3.0 %, salt — 0.4 %, water up to 100 %). The production technology included the following stages: porcine hearts were chopped with a particle size of 2–3 mm and salted for 12 h; porcine aortas were chopped with a particle size of 2–3 mm and homogenized in cutter at 3000 rpm for 6–8 min; then, the minced hearts with juice was quantitatively transferred to the cutter and re-homogenized with minced aorta (3000 rpm, 3–4 min), adding starch, salt and water. The finished minced mixture was packed into lamister and sterilized at (115±2) °C under the pressure (0.23±0.02) MPa during 40 min.

The study of the chemical composition of product was carried out in accordance with standard methods.

To assess the effectiveness of product 20 male *Wistar* rats with weight 350±20 g were randomly divided into 2 groups, modeled experimental hyperlipidemia [15]. At the end of the modeling group 2 animals (control, n=10) were got a standard chow (SC), group 3 — experiment (n=10) were got a product (8 g /head) mixed with SC. Group 1 was consisted from intact rats (n=10), which were kept under similar conditions. The experiment lasted during 42 days. After the experiment animals were euthanized in chamber (VETtech, UK), blood samples for biochemical studies and determination of serum FA composition were taken.

The content of total cholesterol (TCL), cholesterol high-density lipoproteins (CL HDL) and low-density lipoproteins (CL LDL), triglyceride (TG) were determined on automatic analyzer BioChem FC-360 (HTI, USA) in accordance with the methods, applied to the reagents (HTI, USA). Atherogenic index (AI_{CL}) was calculated according the formula: $AI_{CL} = (TCL - CL\ HDL) / CL\ HDL$.

The isolation of lipids from the serum of experimental animals and the developed product were carried out by chloroform/methanol extraction according to the Folch method. The purity of the isolated lipids was tested by thin-layer chromatography. Determination of the composition of fatty acids was carried out on a gas chromatograph HP 6890 company «Hewlett Packard». The description of the methods is stated in the «Guide to methods of analysis of food quality and safety» [16], also in the mono-

graph «Methods of practical biotechnology. Analysis of components and micro-impurities in meat and other food products» [17]. According to the obtained results there were determined the contents of palmitic and oleic acids, amounts of saturated (SFA), mono- (MUFA) and polyunsaturated (PUFA) fatty acids. Calculation of atherogenic index (AI_{FA}) of serum and product was performed according to the formula, given Ulbriht T. L. V. and Southgate D. A. T., (1991) [18]:

$$AI_{FA} = (C12 + C14 + C16 + \text{Trans-FA}) : (\text{PUFA} + 18:1 + \text{other MUFA})$$

Statistical analysis was performed using the program STATISTICA 10. The results were presented as «middle value ± standard error» ($M \pm SD$). Statistical validity was calculated using ANOVA with the Tukey test at a significance level of 0.05.

3. Results and discussion

The chemical composition is presented in the Table 1. It was shown, that in product was characterized by the high protein content with low fat content, the proportion of carbohydrates was less than 3 %. The atherogenic index (AI) was 0.43, which was lower than the average human diet, equaled to 0.74, according to the data of Lisitsyn, A.B. and others (2011) by 41.9 %, and also below AI of such products, as lamb (0.97), beef (0.79), pork (0.52) and poultry (0.50) [19].

Table 1

Chemical composition of developed product

Name of indicator	Value of indicator
Protein, %	17.53±0.95
Fat, %	3.82±0.13
Sodium chloride, %	0.305±0.015
Starch, %	2.35±0.25
Energy value per 100 g of product, kcal/kJ	104.5±2.64 / 437.5±11.1
Atherogenic index, r.u.	0.43
Σ PUFA and Σ MUFA, %	14.48±2.58
Σ SFA / Σ (MUFA + PUFA), r.u.	0.83

According to results of biological experiment, it was revealed, that on the 42nd day after the cancellation of the proatherogenic diet in control animals (group 2) the concentration of TCL and TG in serum exceeded the intact level (group 1) by 35.8 % ($P < 0.05$) and 17.0 % ($P < 0.05$), the AI_{CL} was increased by 59.5 % ($P < 0.05$). The introduction of product into the diet of animals (group 3) led to the decrease in serum concentrations of TCL (by 31.8 %, $P < 0.05$) and TG (by 28.2 %, $P < 0.05$) compared with the control rats (group 2), AI_{CL} was reduced by 41.3 % ($P < 0.05$).

Results of determination of serum fatty acid composition are presented in table 2. In intact animals (group 1) and rats, consumed the developed product during 42 days (group 3), the number of identified FA was high enough and exceeded 90 %. In control animals (group 2), on contrary, the number of identified FA was reduced by 20.3 % ($P < 0.05$) in comparison with the intact (group 1).

Despite on the long-term consumption of proatherogenic diet, in control animals (group 2) there was no change in AI_{FA} , but the proportion of SFA was increased by 16.0 % ($P < 0.05$) in compare with intact (group 1), while palmitic FA content was reduced by 20.8 % ($P < 0.05$). The total content of MUFA was not significantly changed, however, the proportion of oleic FA was increased on 12.6 % ($P < 0.05$), the level of PUFA, on contrary, reduced by 21.0 % ($P < 0.05$). It should also be noted that the number of identified FA in the control group of animals was by 20.3 % ($P < 0.05$) lower than intact.

Table 2

Results of determination of serum fatty acid composition of experimental rats

№ group	Total, g/100 g	% from the amount identified FA					AI _{FA}
		C16:0	C18:1n9c	SFA	MUFA	PUFA	
1	93.2 ± 1.7 ^b	18.3 ± 0.5 ^{b,d}	23.0 ± 1.0 ^{b,d}	35.1 ± 0.4 ^{b,d}	35.8 ± 1.0 ^b	29.1 ± 0.6 ^{b,d}	0.30 ± 0.01 ^b
2	74.3 ± 1.1 ^a	14.5 ± 0.7 ^{a,d}	25.9 ± 0.2 ^{a,d}	40.7 ± 0.7 ^{a,d}	36.4 ± 0.4 ^b	23.0 ± 0.9 ^{a,d}	0.30 ± 0.01 ^b
3	92.4 ± 1.6 ^b	8.4 ± 0.2 ^{b,c}	12.4 ± 0.4 ^{b,c}	32.1 ± 0.5 ^{b,c}	26.6 ± 0.7 ^a	41.3 ± 0.9 ^{b,c}	0.17 ± 0.00 ^a

^{a-b, c-d} — significant differences between the experimental groups ($P < 0.05$)

The composition of unidentified serum FA may include acids in the form of trans-isomers or other modifications, which may contribute to an increase in the total AI_{FA}, but have not been determined due to the lack of base device when performing physical and chemical analysis. Marked observation may explain the absence of changes in the serum AI_{FA} of rats, which were kept on a proatherogenic diet for a long time (Table 2).

The introduction of prduct into the diet of animals within 42 days contributed to a decrease in the relative content of SFA (group 3) compared with the control (group 2) by 21.1% ($P < 0.05$), mainly due to a decrease in the content of palmitic FA by 42.0% ($P < 0.05$). MUFA were also reduced on 26.9% ($P < 0.05$) mainly due to a more than 2-fold decrease in the share of oleic acid ($P < 0.05$). The relative content of PUFA, on contrary, increased by 79.6% ($P < 0.05$) in compare with the control. The noted modifications of serum FA composition of animals in the experimental group consuming the developed product (group 3) as a part of SC were resulted in the final reduction of AI_{FA} by 43.3% ($P < 0.05$).

The ratio of serum SFA:(MUFA+PUFA) of experimental animals was calculated: group 1 (intact) — 1:1.85; group 2 (control) — 1:1.46; group 3 (product) — 1:2.12. The ratio SFA:MUFA was also calculated: group 1 (intact) — 1:1.02; group 2 (control) — 1:0.89; group 3 (product) — 1:0.83.

Thus, the main contribution to the decrease in the AI_{FA}, calculated according to Ulbriht T.L.V. and Southgate D.A.T., (1991), was due to decrease in the proportion of palmitic acid in the serum of the experimental animals. This observation is directly related to the risk of subsequent atherosclerosis. So, according to Titov V.N. (2012), it was noted, that the isoforms of triglycerides containing a lot of palmitic acid, contribute to

their accumulation in adipocytes, which leads to the increase in the blood of non-ligand and high-atherogenic low-density lipoproteins (LDL) with a density of very low-density lipoprotein (VLDL) [20].

4. Conclusion

The developed product is characterized by a balanced composition — high protein content ($17.53 \pm 0.95\%$), with a low fat content ($3.82 \pm 0.13\%$), the AI of the product was 0.43. According to the results of the biological experiment, it was noted that on the 42nd day after the cancellation of the proatherogenic diet in control animals (group 2) the AI_{CL} was increased on 59.5% ($P < 0.05$), but the AI_{FA} did not differ from the intact level (group 1). However, the number of identified FA in the control animals was on 20.3% ($P < 0.05$) lower than the intact value, and among the unidentified FA may be trans-isomers or acid in other modifications that could contribute to an increase in AI_{FA}, but were not determined due to the lack of base device when performing physico-chemical analysis.

The introduction a product into the diet of animals (group 3) led to the decrease in serum concentrations of TCL (by 31.8%, $P < 0.05$) and TG (by 28.2%, $P > 0.05$) in compare with the control rats (group 2), AI_{CL} was reduced by 41.3% ($P < 0.05$). AI_{FA} was also reduced by 43.3% ($P < 0.05$) in compare with control (group 2), mainly due to the decrease in the content of palmitic FA by 42.0% ($P < 0.05$). Observed modification of MUFA and PUFA ratio was due to the long-term consumption of developed product, as well as increasing of PUFA relative content.

Acknowledgements

This work was supported by the Russian Science Foundation (project No. 16–16–10073).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Тутельян, В.А., Хавинсон, В.Х., Рыжак, Г.А., Линькова, Н.С. (2014). Короткие пептиды как компоненты питания: молекулярные основы регуляции гомеостаза. *Успехи современной биологии*, 134(3), 227–235.
- Хавинсон, В.Х., Чалисова, Н.И., Линькова, Н.С., Халимов, Р.И., Ничик, Т.Е. (2015). Зависимость тканеспецифического действия пептидов от количества аминокислот, входящих в их состав. *Фундаментальные исследования*, 2–3, 497–503.
- Hui, Y.H. (2012). *Handbook of Meat and Meat Processing*, 2nd ed. USA, Taylor & Francis Group. — 1000 p. ISBN 9781439836835.
- Mine, Y., Shahidi, F. (2006). *Nutraceutical Science and Technology* (Book 4). *Nutraceutical Proteins and Peptides in Health and Disease*. USA: Taylor & Francis Group. — 688 p. ISBN 9780824753542
- Lafarga, T., Hayes, M. (2014). Bioactive peptides from meat muscle and by-products: generation, functionality and application as functional ingredients. *Meat science*, 98(2), 227–239.
- Udenigwe, C.C., Howard, A. (2013). Meat proteome as source of functional biopeptides. *Food Research International*, 54(1), 1021–1032.
- Weiss, J., Gibis, M., Schuh, V., Salminen, H. (2010). Advances in ingredient and processing systems for meat and meat products. *Meat Science*, 86(1), 196–213.
- Кочеткова, А.А., Воробьева, В.М., Воробьева, И.С., Саркисян, В.А., Зорина, Е.Е., Шатнюк, Л.Н., Михеева, Г.А., Юдина, А.В. (2016). Теоретические и практические аспекты разработки специализированных пищевых продуктов для диетотерапии при сердечно-сосудистых заболеваниях. *Пищевая промышленность*, 8, 8–12.
- Fagerberg, L., Hallstrom, B.M., Oksvold, P., Kampf, C., Djureinovic, D., Odeberg, J., Habuka, M., Tahmasebpoor, S., Danielsson, A., Edlund, K., Asplund, A., Sjostedt, E., Lundberg, E., Szgyarto, C.A.-K., Skogs, M., Ottosson Takanen, J., Berling, H., Tegel, H., Mulder, J., Nilsson, P., Sventen, J.M., Lindskog, C., Danielsson, F., Mardinoglu, A., Sivertsson, A., Von Feilitzen, K., Forsberg, M., Zwahlen, M., Olsson, I., Navani, S., Huss, M., Nielsen, J., Ponten, F., Uhlen, M. (2014). Analysis of the Human Tissue-specific Expression by Genome-wide Integration of Transcriptomics and Antibody-based Proteomics. *Molecular and Cellular Proteomics*, 13(2), 397–406.
- Чугунов, А.О. (2010). Неизвестные пептиды. *Наука и жизнь*, 10, 26–32.
- Чернуха, И.М., Федюлова, Л.В., Дыдыкин, А.С. (2014). Безопасные и полезные продукты как главный фактор, определяющий качество жизни. *Все о мясе*, 2, 20–22.
- Гладких, Н.М., Федюлова, Л.В. (2017). Биологическая ценность фаршевых консервов специализированного назначения. *Все о мясе*, 3, 28–31.
- Погожева, А.В. (2004). Основы рациональной диетотерапии при сердечно-сосудистых заболеваниях. *Клиническая диетология*, 2, 17–29.
- Патиева, А.М., Патиева С.В., Величко В.А. (2012). Жирнокислотный состав шпика свиной датской породы. *Вестник НГИЭИ*, 8(15), 69–82.
- Патент № 2524127. Способ моделирования атеросклероза. Лисицын А.Б., Чернуха И.М., Котенкова Е.А., Федюлова Л.В. Оpubl. 30.05.2014.
- Скурихин, И.М., Тутельян, В.А. (1998). Руководство по методам анализа качества и безопасности пищевых продуктов, М, Брандес-Медицина. — 341 с. ISBN 5–225–02777–6

17. Лисицын, А.Б., Иванкин, А.Н., Неклюдов, А.Д. (2002). Методы практической биотехнологии. М, ВНИИМП, – 402 с.
18. Ulbricht, T.L.V., Southgate, D.A.T. (1991). Coronary heart disease: seven dietary factors. *The Lancet*, 338(8773), 985–992.
19. Лисицын, А.Б., Чернуха, И.М., Кузнецова, Т.Г., Орлова, О.Н., Мкртчян, В.С. (2011). Химический состав мяса: Справочные таблицы общего химического, аминокислотного, жирнокислотного,

- витаминого, макро- и микроэлементного составов и пищевой (энергетической и биологической) ценности мяса. М, ВНИИМП. — 104 с.
20. Титов, В.Н. (2012). Высокое содержание пальмитиновой жирной кислоты в пище — основная причина повышения холестерина липопротеинов низкой плотности и атероматоза интимы артерий. *Атеросклероз и дислипидемии*, 3(8), 48–57.

REFERENCES

1. Tutelian, V.A., Khavinson, V.Kh., Ryzhak, G.A., Linkova, N.S. (2014). Short Peptides as Components of Nutrition: Molecular Bases of Homeostasis Regulation. *Advances in Current Biology*, 134(3), 227–235. (in Russian)
2. Khavinson, V.H., Chalisova, N.I., Linkova, N.S., Khalimov, R.I., Nichik, T.E. (2015). The dependence of tissue-specific peptides activity on the number of amino acids in the peptides. *Fundamental research*, 2–3, 497–503. (in Russian)
3. Hui, Y.H. (2012). Handbook of Meat and Meat Processing, 2nd ed. USA, Taylor & Francis Group. — 1000 p. ISBN 9781439836835.
4. Mine, Y., Shahidi, F. (2006). Nutraceutical Science and Technology (Book 4). Nutraceutical Proteins and Peptides in Health and Disease. USA: Taylor & Francis Group. — 688 p. ISBN 9780824753542
5. Lafarga, T., Hayes, M. (2014). Bioactive peptides from meat muscle and by-products: generation, functionality and application as functional ingredients. *Meat science*, 98(2), 227–239.
6. Udenigwe, C.C., Howard, A. (2013). Meat proteome as source of functional biopeptides. *Food Research International*, 54(1), 1021–1032.
7. Weiss, J., Gibis, M., Schuh, V., Salminen, H. (2010). Advances in ingredient and processing systems for meat and meat products. *Meat Science*, 86(1), 196–213.
8. Kochetkova, A.A., Vorobyova, V.M., Vorobyova, I.S., Sarkisyan, V.A., Zorina, E.E., Shatnyuk, L.N., Mikheeva, G.A., Yudina, A.V. (2016). Theoretical and Practical Aspects of the Specialized Food for Diet Therapy in Cardiovascular Diseases Development. *Food Industry*, 8, 8–12. (in Russian)
9. Fagerberg, L., Hallstrom, B.M., Oksvold, P., Kampf, C., Djureinovic, D., Odeberg, J., Habuka, M., Tahmasebpour, S., Danielsson, A., Edlund, K., Asplund, A., Sjostedt, E., Lundberg, E., Szgyarto, C.A.-K., Skogs, M., Ottosson Takanen, J., Berling, H., Tegel, H., Mulder, J., Nilsson, P., Schwenk, J.M., Lindskog, C., Danielsson, F., Mardinoglu, A., Sivertsson, A., Von Feilitzen, K., Forsberg, M., Zwahlen, M., Olsson, I., Navani, S., Huss, M., Nielsen, J., Ponten, F., Uhlen, M. (2014). Analysis of the Human Tissue-specific Expression by Genome-wide Integration of Transcriptomics and Antibody-based Proteomics. *Molecular and Cellular Proteomics*, 13(2), 397–406.
10. Chugunov, A. O. (2010) Unknown peptides. *Nauka i zhizn*, 10, 26–32. (in Russian)
11. Chernukha, I.M., Fedulova, L.V., Dydykin, A.S. (2014). Safe and useful products as the main factor determining the quality of life. *Vsyo o myase*, 2, 20–22. (in Russian)
12. Gladikh, N.M., Fedulova, L.V. (2017). Biological value of canned minced meat specialized. *Vsyo o myase*, 3, 28–31. (in Russian)
13. Pogozheva, A.V. (2004). Fundamentals of rational diet therapy for cardiovascular diseases. *Klinicheskaya dietologiya*, 2, 17–29. (in Russian)
14. Patieva, A.M., Patieva, S.V., Velichko, V.A. (2012). Fat-acid content of bacon of pigs of danish breed. *Herald NGEL*, 8(15), 69–82. (in Russian)
15. Lisitsyn, A.B., Chernukha, I.M., Kotenkova, E.A., Fedulova, L.V. Sposob modelirovaniya ateroskleroza. Patent RF, no. 2524127. 2014 (in Russian)
16. Skurikhin, I. M., Tutelyan, V. A. (1998). Guide to methods of analysis of food quality and safety. M: Brandes-Medicine. –341 p. ISBN 5–225–02777–6 (in Russian)
17. Lisitsyn, A.B., Ivankin, A.N., Neklyudov, A.D. (2002). Methods of practical biotechnology. M: VNIIMP. –402 p. (In Russian)
18. Ulbricht, T.L.V., Southgate, D.A.T. (1991) Coronary heart disease: seven dietary factors. *The Lancet*, 338(8773), 985–992.
19. Lisitsyn, A.B., Chernukha, I.M., Kuznetsova, T.G., Orlova, O.N., Mkrtyan, V.S. (2011). Chemical composition of meat: Reference tables of the General chemical, amino acid, fatty acid, vitamin, macro — and microelement compositions and food (energy and biological) value of meat. M: VNIIMP. — 104p. (in Russian)
20. Titov, V.N. (2012). High dietary content of palmitic fatty acid is the major cause of increase in low-density lipoprotein cholesterol and arterial intima atheromatosis. *Aterosklerozy i dislipidemii*, 3(8), 48–57. (in Russian)

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ	AUTHOR INFORMATION
Принадлежность к организации	Affiliation
Чернуха Ирина Михайловна — доктор технических наук, профессор, ведущий научный сотрудник Экспериментальной клиники-лаборатории биологически активных веществ животного происхождения, Всероссийский научно-исследовательский институт мясной промышленности имени В.М. Горбатова 109316, г. Москва, ул. Талалихина, 26 Тел.: +7–495–676–63–21 E-mail: imcher@inbox.ru Котенкова Елена Александровна — кандидат технических наук, старший научный сотрудник, Экспериментальная клиника — лаборатория биологически активных веществ животного происхождения, Федеральный научный центр пищевых систем им. В.М. Горбатова РАН 109316, г. Москва, ул. Талалихина, 26 Тел.: +7–495–676–92–11 E-mail: lazovlena92@yandex.ru *автор для переписки	Irina M. Chernukha — doctor of technical sciences, professor, leading research scientist of Experimental clinic — laboratory «Biologically active substances of an animal origin», V.M. Gorbato Federal Research Center for Food Systems of Russian Academy of Sciences 109316, Moscow, Talalikhina str., 26 Tel.: +7 –495–676–63–21 E-mail: imcher@inbox.ru Elena A. Kotenkova — candidate of technical sciences, senior research scientist, Experimental clinic-laboratory «Biologically active substances of an animal origin», V.M. Gorbato Federal Research Center for Food Systems of Russian Academy of Sciences, 109316, Moscow, Talalikhina str., 26 Tel.: +7–495–676–92–11 E-mail: lazovlena92@yandex.ru *corresponding author
Критерии авторства	Contribution
Авторы в равных долях имеют отношение к написанию рукописи и одинаково несут ответственность за плагиат	Authors are 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
Поступила 14.09.2018	Received 14.09.2018

УДК/UDC: 664+621.798:742.2

DOI 10.21323/2618-9771-2018-1-4-10-18

Оригинальная научная статья

ИЗУЧЕНИЯ ВЛИЯНИЯ ОБЛУЧЕНИЯ НА СТРУКТУРУ И ПОВЕРХНОСТЬ ПЛЕНОЧНОГО МАТЕРИАЛА ПОЛИАМИД/ПОЛИЭТИЛЕН/ ЭТИЛЕНВИНИЛАЦЕТАТ НА УСТАНОВКЕ УЭЛР-10-10-40

Тарасюк В.Т.^{1*}, Строкова Н.Е.², Сажнев Н.А.³, Прокопенко А.В.¹, Кильдеева Н.Р.³¹ Всероссийский научно-исследовательский институт технологии консервирования — филиал Федерального научного центра пищевых систем им. В.М. Горбатова РАН, Москва, Россия² Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия³ Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина, Москва, Россия**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:***полиамид, полиэтилен, этиленвинилацетат, быстрые электроны, ИК-спектры, электро-лучевая обработка, радиационно-технологическая установка, радиационное облучение*

Исследовали радиационное воздействие на пленочный материал ПА/РЕ/Ева толщиной 55 мкм на радиационно-технологической установке (РТУ) с ускорителем УЭЛР-10-10-40 на 10 МэВ в ФМБЦ им. Бурназяна. Полимерные пленки облучали дозами от 0 до 18 кГр. Изучение ИК спектров показало, что пленка ПА/РЕ/Ева при обработке быстрыми электронами с дозой до 18 кГр УЭЛР 10-10-40 с мощностью 10 МэВ на установке происходит изменение количества функциональных -CH₃ и -NH- групп до 0,0060 отн. ед. в ИК-спектрах при дозах облучения от 12 до 18 кГр, что приводит к деградации образца и его сшивки одновременно. Методом конфокальной лазерной микроскопии продемонстрировано, что после облучения в образце ПА/РЕ/Ева дозами 18 кГр поверхность пленки становится гладкой в ПА-слое и в Ева-слое, и отмечается точечное истощение образца. Данные характеристики могут повлечь за собой изменение барьерных свойств пленочного материала и в свою очередь повлиять на сроки хранения продуктов питания в упаковочном образце.

Original scientific paper

STUDY OF FAST ELECTRON IRRADIATION EFFECT ON THE STRUCTURE AND SURFACE OF POLYAMIDE/ POLYETHYLENE/ETHYLENE VINYL ACETATE FILM MATERIAL USING THE UELR-10-10-40 PLANT

Venera T.Tarasjuk^{1*}, Natalia E. Strokova², Nikita A. Sazhnev³, Aleksandr V. Prokopenko¹, Natalia R. Kil'deeva³¹ All-Russian Research Institute of Canning Technology — Branch of V.M. Gorbato Federal Research Center for Food Systems of RAS, Moscow, Russia² M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia³ A.N. Kosygin Russian State University, Moscow, Russia**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:***polyamide, polyethylene, ethylene vinyl acetate (Eva), fast electrons, IR spectra, electron beam treatment, radiation processing plant, irradiation effect*

Radiation effect on the PA/PE/Eva film material with a thickness of 55 μm was investigated at the Burnazyan Center using radiation processing plant (RPP) with the UELR-10-10-40 accelerator at 10 MeV. Polymer films were irradiated with doses of 0 to 18 kGy. The study of IR spectra showed that when processing the PA/PE/Eva film with fast electrons with a dose of up to 18 kGy using the UELR10-10-40 plant with a power of 10 MeV the number of functional -CH₃ and -NH- groups in the IR spectra changes to 0.0060 relative units with radiation doses of 12 to 18 kGy, which leads to degradation of the sample and its crosslinking simultaneously. Using confocal laser microscopy, it was demonstrated that after irradiation of PA/PE/Eva sample with doses of 18 kGy, the surface of the film becomes smooth in PA layer and in Eva layer, and a spot thinning of the sample occurs. These characteristics may cause a change in the barrier properties of the film material and affect the shelf life of food in a packaging.

1. Введение

Радиационные технологии в пищевой промышленности используют для достижения максимального эффекта стерилизации с низкими эксплуатационными расходами, при точном дозировании излучения, высокой степени эффективности и производительности. В промышленности для поддержания эффекта стерилизации и увеличения срока хранения пищевых продуктов часто проводят радиационную стерилизацию в упаковке [1,2,3].

В основном используются многослойные пленочные материалы различного состава [4]. Наиболее распространен-

ные упаковочные материалы с количеством слоёв от 2 до 5. Комбинируя несколько слоев разных полимеров, производитель может создать пленочных материалов с заданными свойствами для каждого вида сельскохозяйственной продукции с учетом дыхательные процессы. Наиболее часто используют адгезивы с целью повышения барьерных свойств и прочности пленки. По проницаемости упаковочные материала с адгезивами Ева (этиленвинилацетат) и EVON (сополимер этилена и винилового спирта) приближаются к пленкам имеющий алюминиевый слой. Одним из способов увеличения сроков хранения является создание условий,

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Тарасюк В.Т., Строкова Н.Е., Сажнев Н.А., Прокопенко А.В., Кильдеева Н.Р. Изучения влияния облучения на структуру и поверхность пленочного материала полиамид/полиэтилен/ этиленвинилацетат на установке УЭЛР-10-10-40. *Пищевые системы*. 2018;1(4): 10-18. DOI: 10.21323/2618-9771-2018-1-4-10-18

FOR CITATION: Tarasyuk V.T., Strokova N. E., Sazhnev N. A., Prokopenko A.V., Kil'deeva N. R. Study of fast electron irradiation effect on the structure and surface of polyamide/polyethylene/ethylene vinyl acetate film material using the UELR-10-10-40 plant. *Food systems*. 2018; 1(4): 10-18. (In Russ.). DOI: 10.21323/2618-9771-2018-1-4-10-18

исключающих окисление и увлажнение продукции приводящие к размножению микроорганизмов [5].

Во время стерилизации физическими методами происходит подавление роста микроорганизмов [6], но в тоже время и в полимерных материалах могут одновременно проходить процесс сшивания и деградации с последующим процессом окисления и появлением таких функциональных групп как: $-C=O$, $-OH$, $-O-O-H$, $-C-O-O-C-$ [7,8]. Структура поверхности полимерного материала под действием облучения изменяется и формируются различные рельефы в виде ряби, неровности гранулярного типа, и сквозных отверстий. Данное явление используют для изготовления полимерных микропористых мембран [9,10,11].

Целью настоящей работы является изучение поверхности структуры полимерного материала от доз облучения и изменение количества функциональных групп в ИК-спектрах до и после облучения быстрыми электронами.

2. Материалы и методы

Исследована полимерная упаковочная пленка полиамид/полиэтилен/ этиленвинилацетат (РА/РЕ/Eva), толщиной 55 мкм, фирмы Freshpack Solutions (Марка TopFRESH CV 55). Эта пленка используется для хранения овощей и фруктов и имеет необходимые показатели газо-и паропроницаемости [1].

Облучение проводилось в Федеральном медицинском биофизическом центре им. А. И. Бурназяна на радиационно-технологической установке (РТУ) с ускорителем УЭЛР-10-10-40 на 10 МэВ, средний ток пучка — 253 мкА; скорость конвейера — 1,9 м/мин (2,0 отн.ед.), максимальная средняя мощность пучка электронов — 10 кВт, диапазон регулирования энергии электронов 8–10 МэВ, максимальная амплитуда импульса тока пучка 0,25 А, частота следования импульсов электронного тока 25–3001/с, размер поля облучения продукции 40×2 см, равномерность поля облучения в развертке $\pm 5\%$, частота сканирования электронного пучка 1–10 Гц, стабильность тока пучка $\pm 2,5\%$, стабильность энергии электронов $\pm 2,5\%$, со скоростью от 0,6 до 1,9 м/мин (от 0,7 до 2,0 отн. ед.) в горизонтальном развернутом пучке ускорителя.

Реальные дозы облучения по показаниям детекторов представлены с расширенной неопределенностью с коэффициента охвата 2 (для доверительной вероятности $P = 0.95$). Расширенная неопределенность рассчитывалась в соответствии с Р50.2.038–2004 ГСИ. «Измерения прямые однократные. Оценивание погрешностей и неопределенности результата измерений».

Для проведения дозиметрии облучения образцов дозами 3 и 6 кГр использовались детекторы СО ПД(Э)-1/10 — стандартные образцы утвержденного типа ГСО 8916–2007 поглощенной дозы фотонного и электронного излучений (сополимер с 4-диэтиламиноазобензоловым красителем), партия № 16.03, а для облучения в дозах 9, 12, 15, 18 кГр использовались детекторы СО ПД(Ф)Р 5/50- государственный стандартный образец поглощенной дозы фотонного и электронного излучений в воде в диапазоне 5–50 кГр (партия № 156.254).

ИК-спектры образцов снимали на УФМС-1201 (Россия) в МГУ им. М. В. Ломоносова. Спектральный диапазон прибора 400–4000 см^{-1} ; спектральное разрешение — 1 см^{-1} ; источник инфракрасного потока-нихром; ИК — приемник потока-пироэлектрический. Образцы пленки помещают в экспериментальную ячейку перпендикулярно световому потоку. ИК спектр поглощения полимерной упаковочной пленки регистрируется до и после облучения.

Структуру поверхности пленок исследовали на сканирующем зондовом микроскопе Solver P47-PRO фирмы NT MDT. В качестве зонда используется наноразмерное острие,

располагающееся на конце упругой консоли (кантилевер). Разностный сигнал между верхней и нижней половиной фотодиода ($\sim 0,02$). Разностный сигнал между левой и правой половинами фотодиода ($\sim 0,02$). Суммарный сигнал, поступающий со всех четырех секций фотодиода, пропорциональный интенсивности лазерного излучения, отраженного от кантилевера 22,13. Частота движения подложки: 0,54 Hz. Обратная связь/давление иглы кантилевера на образец — от 0,266 до 0,310.

3. Результаты и обсуждение

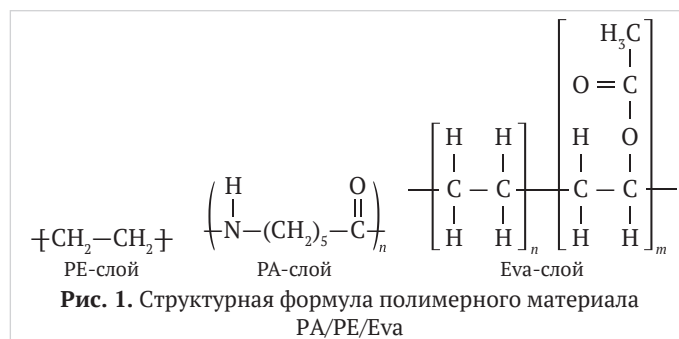
Образцы РА/РЕ/Eva обрабатывали быстрыми электронами на установке УЭЛР-10–10–40 на 10 МэВ дозами от 3 до 18 кГр. Установленные дозы облучения и реальные дозы облучения образцов по показаниям детекторов в контрольных точках представлены в Табл. 1.

Таблица 1

Поглощенные дозы быстрых электронов на установке УЭЛР-10-10-40

Установленная доза, кГр	Фактические дозы, кГр	
	Доза на выходе пучка	D, поглощенная доза, кГр
3	$3,0 \pm 0,3$	$3,2 \pm 0,3$
6	$5,8 \pm 0,5$	$6,2 \pm 0,6$
9	$8,3 \pm 1,1$	$8,3 \pm 0,7$
12	$11,5 \pm 1,2$	$11,5 \pm 1,1$
15	$14,1 \pm 2,6$	$14,1 \pm 1,3$
18	$16,7 \pm 1,4$	$17,3 \pm 1,4$

После облучения образцы исследовались методом ИК-спектроскопии для изучения структуры образца РА/РЕ/Eva состоящий из слоев, представленных на Рис. 1.



В инфракрасной области спектра от 400 до 4500 см^{-1} имеются характерные основные интенсивные полосы поглощения для РЕ-слоя относящиеся к валентным ($2820\text{--}2980 \text{ см}^{-1}$) и деформационным (1480 см^{-1} , $725\text{--}740 \text{ см}^{-1}$) колебаниям $-CH_2-$ групп, полосы поглощения относящиеся к деформационным колебаниям $-CH_3$ групп наблюдаются в области $1380\text{--}1370 \text{ см}^{-1}$. Характерные полосы поглощения для РА-слоя: деформационные колебания связи $N-H$ в области 3040 см^{-1} , $1550\text{--}1570 \text{ см}^{-1}$ и деформационные колебания карбонильной группы в области $1620\text{--}1680 \text{ см}^{-1}$. Характерные полосы поглощения для Eva-слоя: колебания связи сложноэфирной функциональной группы ($-COO-$) в области 2340 см^{-1} . Наиболее характерные частоты поглощения функциональных групп образца представлены в Табл. 2.

После облучения изучалась интенсивность полос поглощения основных функциональных групп (Табл. 3).

Из Табл. 3 видно, что интенсивность полос функциональных групп в образце РА/РЕ/Eva под влиянием быстрых электронов при дозах от 3 до 18 кГр уменьшается, данные представлены в Табл. 4.

Таблица 2

Характерные полосы поглощения в ИК-спектрах образца PA/PE/Eva

Функциональные группы	Характерные полосы поглощения, см ⁻¹			
	PE-слой	PA-слой	Eva-слой	PA/PE/Eva
Валентные колебания				
-CH ₂ -	2820–2980 (с.)		2820–2980 (с.)	
-C=O		1623–1680 (с.) 2020 (сл.)		
-C-O-C-		1120 (с.) 1257–1275 (с.)	1120 (с.) 1257–1275 (с.)	
-COO-			2340 (сл.)	2340 (сл.)
-CH-			3268–3338 (с.)	3268–3338 (с.)
Деформационные колебания				
-CH ₂ -	1480 (с.) 725–740 (с.)		1480 (с.) 725–740 (с.)	718–733 (с.)
-NH-		3085 (с.)		
-CH ₃	1380–1371 (с.)		1380–1371 (с.)	1170 (с.)

Таблица 3

Результаты интенсивности полос поглощения в зависимости от доз быстрых электронов в образце PA/PE/Eva

Частота поглощения, см ⁻¹	Функциональные группы	Интенсивность полос поглощения, отн.ед. ± Δх						
		Доза облучения кГр						
		0	3	6	9	12	15	18
1371–1366	-CH ₃	0,1655 ± 0,0056	0,1625 ± 0,0033	0,1638 ± 0,0031	0,1609 ± 0,0024	0,1595 ± 0,0017	0,1627 ± 0,0018	0,1648 ± 0,0026
2340	-COO-	0,8053 ± 0,0071	0,8039 ± 0,0071	0,8068 ± 0,0036	0,7954 ± 0,0241	0,7988 ± 0,0216	0,7939 ± 0,0325	0,8072 ± 0,0047
3085	-NH-	0,2797 ± 0,0072	0,2789 ± 0,0042	0,2792 ± 0,0037	0,2777 ± 0,0031	0,2763 ± 0,0025	0,2807 ± 0,0029	0,2852 ± 0,0040

Таблица 4

Изменение интенсивности полос поглощения в зависимости от доз быстрых электронов в образце PA/PE/Eva

Частота поглощения, см ⁻¹	Функциональные группы	Изменение интенсивности полос поглощения после облучения, отн.ед./Δх					
		Доза облучения кГр					
		3	6	9	12	15	18
1371–1366	-CH ₃	-0,0030/ 0,0033	-0,0017/ 0,0031	-0,0046/ 0,0024	-0,0060/ 0,0017	-0,0028/ 0,0018	-0,0007/ 0,0026
2340	-COO-	-0,0014/ 0,0071	0,0015/ 0,0036	-0,0099/ 0,0241	-0,0065/ 0,0216	-0,0114/ 0,0325	0,0019/ 0,0047
3085	-NH-	-0,0008/ 0,0042	-0,0005/ 0,0037	-0,0020/ 0,0031	-0,0034/ 0,0025	0,0010/ 0,0029	0,0055/ 0,0040

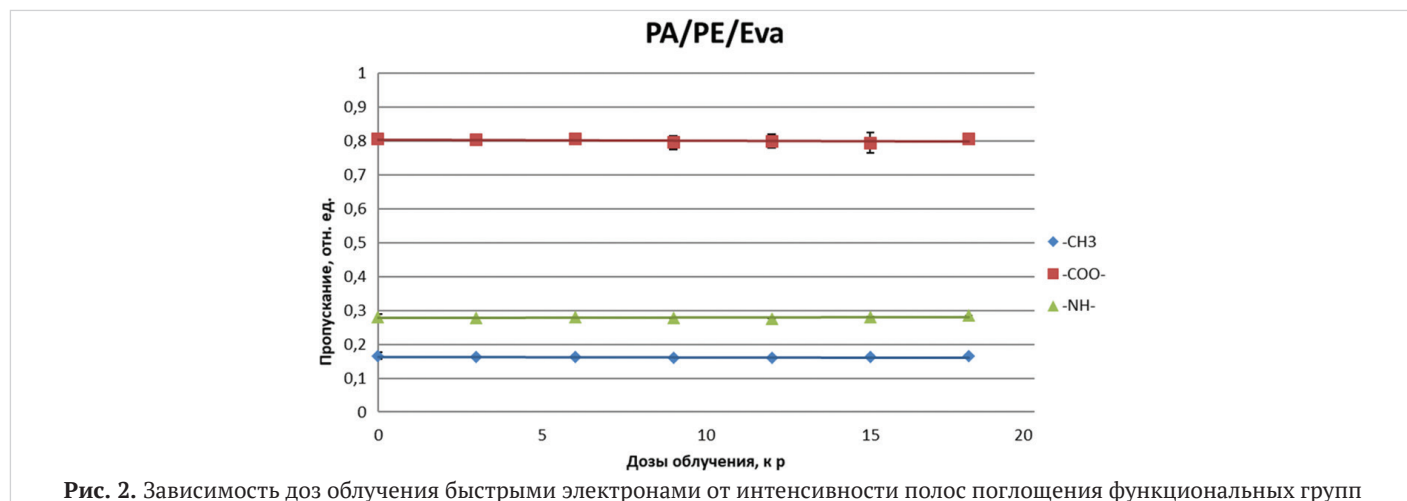
где «-» интенсивность полос уменьшилось по отношению с не облучённым образцом;

«+» интенсивность полос увеличилось по отношению с не облучённым образцом.

Из Табл. 4 видно, что при облучении образца дозами до 9 кГр изменение функциональных групп не происходит. При увеличении дозы облучения от 9 до 15 кГр наблюдается уменьшение -CH₃ группы, что свидетельствует о процессе сшивки в образце и разрушение PA-слоя.

На основе полученных данных были построены зависимости интенсивности полос поглощения в образце PA/PE/Eva (Рис. 2) облучённые на установке УЭЛР 10–10–40.

Результаты воспроизведения интенсивности полос поглощения функциональных групп показывают мини-



мальную дисперсию, что свидетельствует об равномерном облучении всего образца при дозах до 9 кГр и при 18 кГр (Рис. 2 и Табл. 3 и 4), методику облучения при дозах 9–15 кГр необходимо скорректировать и воспроизвести результаты.

Результаты сканирующей зондовой микроскопии показали, что структура поверхности РА-слоя в образце РА/РЕ до облучения на поверхности полимерной пленки (50×50 мкм) имеет бугристую шероховатую поверхность (Табл. 5). При более детальном рассмотрении образца (10×10 мкм) отмечаются углубления, их можно отнести к технологии производства пленки. После облучения дозами 18 кГр структура поверхности РА-слоя становится более гладкой.

Исследуя поверхность слоя Eva в образце РА/РЕ/Eva до облучения при разрешении микроскопа 50×50 мкм имеются шероховатость в виде «волн» (углубления в диаметре около 1 мкм а выступ рельефа около 0,5 мкм) явно выражено при детальном рассмотрении при разрешении микроскопа 10×10 мкм. После облучения поверхность слоя Eva становится более ровной и гладкой, появляются углубления диаметром до 2 мкм.

При измерении толщины пленочного материала с внутреннего слоя Eva минимальное значение углублений в диаметре составляет более 1 мкм (Рис. 3), что свидетельствует об точечном истощении толщины образца после облучения быстрыми электронами дозой 18 кГр.

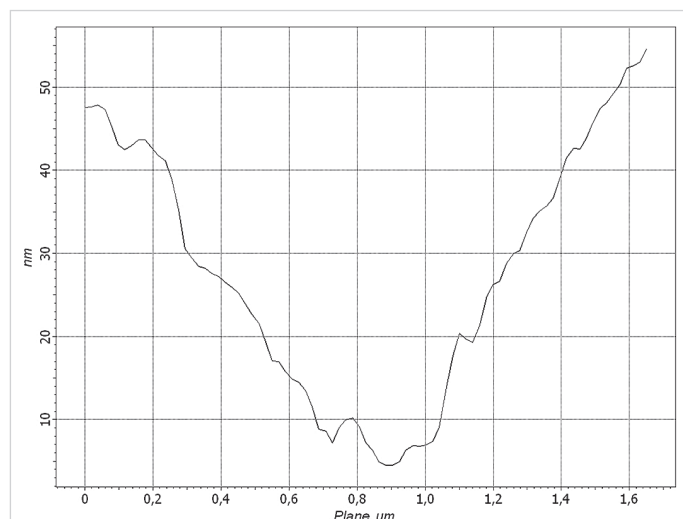


Рис. 3. Изменение глубины поверхности полимерного материала РА/РЕ/Eva после облучения быстрыми электронами при дозе 18 кГр на установке УЭЛР-10-10-40

4. Выводы

В работе показано, что образец РА/РЕ/Eva равномерно обрабатывается быстрыми электронами. В результате стерилизации происходит изменение количества функциональных $-CH_3$ и $-NH-$ групп до 0,0060 отн. ед. в ИК-спектрах при дозах облучения 12 и 18 кГр, что приводит к деградации образца и его сшивки одновременно (в области разрыва — отверстия/углубления). Методом конфокальной лазерной микроскопии продемонстрировано, что после облучения в образце РА/РЕ/Eva дозами 18 кГр поверхность пленки становится гладкой в РА-слое и в Eva-слое, а так же в Eva-слое появляются углубления диаметром до 2 мкм. Сроки хранения продуктов питания в образце после стерилизации будут корректироваться с учётом полученных результатов.

Таблица 5

Структура поверхности образца РА/РЕ/Eva до и после облучения

Разрешение микроскопа, мкм	Dose, kGy	
	0	18
РА — слой		
50×50		
25×25		
10×10		
5×5		
Eva — слой		
50×50		
25×25		
10×10		
5×5		

5. Благодарности

Авторы благодарят старшего научного сотрудника лаборатории процессов и оборудования консервного производства, Всероссийского научно-исследовательского института технологии консервирования Филипповича В.П. и кандидата технических наук, старшего научного сотруд-

ника Федеральный медицинский биофизический центр им. А.И. Бурназяна Гордеева А.В за помощь и консультацию при выполнении данной работы.

Исследование поверхности пленок методом конфокальной лазерной микроскопии выполнено при финансовой поддержке Фонда РФФИ, проект № 18-33-00324.

1. Introduction

Radiation technologies in food industry are used to achieve maximum sterilization effect with low operating costs, while ensuring accurate dosing of radiation, high degree of efficiency and productivity. In industry, to maintain sterilization effect and increase shelf life of food products, radiation sterilization is often carried out in packages [1,2,3].

Multilayer film materials of different composition are commonly used [4]. The most common packaging materials have 2 to 5 layers. Combining several layers of different polymers, manufacturer may create film materials with desired properties for each type of agricultural products, taking into account breathing processes. Adhesives are often used to increase film barrier properties and strength. Permeability properties of packaging materials with Eva (ethylene-vinyl acetate) and EVON (ethylene/vinyl alcohol copolymer) adhesives are close to those of films with aluminum layer. One of the ways to increase the shelf life is to create conditions that exclude oxidation and wetting of products leading to the growth of microorganisms [5].

During sterilization by physical methods, the growth of microorganisms is suppressed [6], but at the same time, crosslinking and degradation processes may occur in polymeric materials with the subsequent oxidation and formation of such functional groups as $-C=O$, $-OH$, $-O-O-H$, $-C-O-O-C-$ [7, 8]. The structure of polymeric material surface changes under the action of irradiation and various reliefs are formed such as ripples, irregularities of the granular type, and through holes. This phenomenon is used for the manufacture of polymer microporous membranes [9,10,11].

The purpose of this work is to study the surface structure of the polymer material depending on radiation doses and change in the number of functional groups in IR spectra before and after irradiation with fast electrons.

2. Materials and methods

Polyamide/polyethylene/ethylene vinyl acetate (PA/PE/Eva) packaging film with a thickness of 55 μm manufactured by Fresh-pack Solutions (TopFRESH CV 55) was investigated. This film is used to store vegetables and fruits and has necessary properties of gas and vapor permeability [1].

Irradiation was carried out at the A.I. Burnazyan Federal Medical Biophysics Center using radiation processing plant (RPP) with the UELR-10-10-40 accelerator at 10 MeV; the average beam current was 253 μA ; conveyor speed was 1.9 m/min (2.0 relative units); maximum average power of the electron beam was 10 kW; the range of electron energy adjustment was 8 to 10 MeV, maximum amplitude of the beam current pulse was 0.25 A; pulse repetition rate of electron current was 25/s to 3001/s; size of the irradiation field was 40 x 2 cm; uniformity of the irradiation field in the scan was $\pm 5\%$; scanning frequency of the electron beam was 1 to 10 Hz; stability of the beam current was $\pm 2.5\%$, stability of the electron energy was $\pm 2.5\%$ with a speed of 0.6 to 1.9 m/min (0.7 to 2.0 relative units) in a horizontal unfolded beam of the accelerator.

Actual radiation doses according to the indications of detectors are presented with an expanded uncertainty with a coverage ratio of 2 (for a confidence probability $P = 0.95$). Expanded un-

certainty was calculated in accordance with the State System for Ensuring Uniform Measurement R50.2.038-2004. «Direct non-repeated measurements. Estimation of errors and uncertainty of the measurement result».

For dosimetry of sample irradiation with doses of 3 and 6 kGy, SO PD(E)-1/10 detectors were used, i.e. GSO 8916-2007 approved type standard samples of the absorbed dose of photon and electronic radiation (copolymer with 4-diethylaminoazobenzene dye), batch No. 16.03, and for irradiation with doses of 9, 12, 15, and 18 kGy, SO PD(F)R-5/50 detectors were used, i.e. the state standard sample of the absorbed dose of photon and electron radiation in water in the range of 5 to 50 kGy (batch No. 156.254).

IR spectra of the samples were measured on UFMS-1201 (Russia) at M.V. Lomonosov Moscow State University. The spectral range of the instrument is 400 to 4000 cm^{-1} ; spectral resolution is 1 cm^{-1} ; infrared source is nichrome; IR flux receiver is of pyroelectric type. Film samples are placed in an experimental cell perpendicular to the light flux. IR absorption spectrum of polymer packaging film is recorded before and after irradiation.

The surface structure of the films was examined with a Solver P47-PRO scanning probe microscope by NT MDT. The probe is a nano-sized tip located at the end of elastic cantilever. The difference signal between the upper and lower half of the photodiode is ~ 0.02 . The difference signal between the left and right halves of the photodiode is ~ 0.02 . The total signal from all four sections of the photodiode is proportional to the intensity of laser radiation reflected from the cantilever and is equal to 22.13. The frequency of substrate movement is 0.54 Hz. Feedback/cantilever needle pressure on the sample is 0.266 to 0.310.

3. Results and discussion

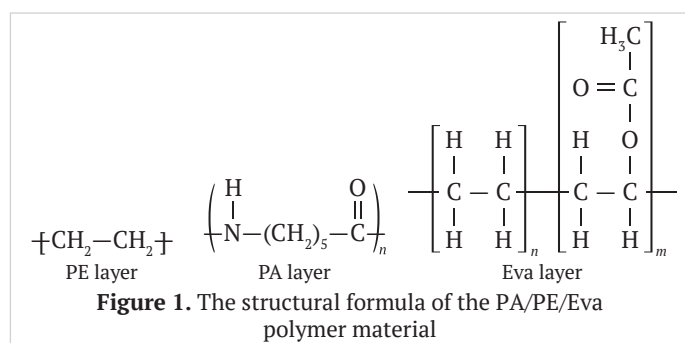
PA/PE/Eva samples were treated with fast electrons on the UELR-10-10-40 plant at 10 MeV with doses of 3 to 18 kGy. Specified doses and actual doses of sample irradiation according to the indications of detectors at the control points are presented in Table 1.

Table 1
Absorbed doses of fast electrons at the UELR-10-10-40 plant

Specified dose, kGy	Actual doses, kGy	
	Dose at beam output	D, absorbed dose, kGy
3	3.0 $\pm$ 0.3	3.2 $\pm$ 0.3
6	5.8 $\pm$ 0.5	6.2 $\pm$ 0.6
9	8.3 $\pm$ 1.1	8.3 $\pm$ 0.7
12	11.5 $\pm$ 1.2	11.5 $\pm$ 1.1
15	14.1 $\pm$ 2.6	14.1 $\pm$ 1.3
18	16.7 $\pm$ 1.4	17.3 $\pm$ 1.4

After irradiation, the samples were examined by IR spectroscopy to study the structure of PA/PE/Eva sample consisting of the layers shown in Figure 1.

In the infrared region of the spectrum from 400 to 4500 cm^{-1} , there are main characteristic intense absorption bands for the PE layer related to stretch vibrations (2820 to 2980 cm^{-1}) and deformation vibrations (1480 cm^{-1} , 725 to 740 cm^{-1}) of $-CH_2-$ groups. Absorption bands related to deformation vibrations



of $-\text{CH}_3$ groups are observed in the region of 1380 to 1370 cm^{-1} . The characteristic absorption bands for the PA layer are the following: deformation vibrations of the N-H bond in the region of 3040 cm^{-1} , 1550 to 1570 cm^{-1} , and deformation vibrations of the carbonyl group in the region of 1620 to 1680 cm^{-1} . Characteristic absorption bands for the Eva layer are the following: vibrations of the ester functional group bond ($-\text{COO}-$) in the region of 2340 cm^{-1} . The most characteristic absorption frequencies of the functional groups in the sample are presented in Table 2.

After irradiation, the intensity of the absorption bands of the main functional groups was studied (Table 3).

Table 3 shows that the intensity of the bands of functional groups in the PA/PE/Eva sample treated with fast electrons at doses of 3 to 18 kGy decreases. The data are presented in Table 4.

Table 4 shows that when the sample is irradiated with doses below 9 kGy , the functional groups do not change. As the irradiation dose increases from 9 to 15 kGy , a decrease in $-\text{CH}_3$ group is observed, which indicates the crosslinking process in the sample and the destruction of the PA layer.

Based on the data obtained, the dependences were constructed for the intensity of the absorption bands in the PA/PE/Eva sample (Figure 2) irradiated using the UELR-10-10-40 plant.

The results of the intensity reproduction for the absorption bands of functional groups show minimal dispersion, which indicates uniform irradiation of the entire sample at doses below 9 kGy and at 18 kGy (Figure 2 and Table 3 and 4). The method of irradiation with doses of 9 to 15 kGy needs to be corrected to reproduce the results.

The results of scanning probe microscopy ($50 \times 50\text{ }\mu\text{m}$) showed that, before irradiation of polymer film surface, the surface structure of the RA layer in the PA/PE sample is rough and uneven (Table 5). With a more detailed examination of the

Characteristic absorption bands in IR spectra of the PA/PE/Eva sample

Functional groups	Characteristic absorption bands, cm^{-1}			
	PE layer	PA layer	Eva layer	PA/PE/Eva
Stretch vibrations				
$-\text{CH}_2-$	2820–2980 (s)		2820–2980 (s)	
$-\text{C}=\text{O}$		1623–1680 (s) 2020 (sl)		
$-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$		1120 (s) 1257–1275 (s)	1120 (s) 1257–1275 (s)	
$-\text{COO}-$			2340 (сл.)	2340 (sl)
$-\text{CH}-$			3268–3338 (s)	3268–3338 (s)
Deformation vibrations				
$-\text{CH}_2-$	1480 (s) 725–740 (s)		1480 (s) 725–740 (s)	718–733 (s)
$-\text{NH}-$		3085 (s)		
$-\text{CH}_3$	1380–1371 (s)		1380–1371 (s)	1170 (s)

Table 2

Intensity of the absorption bands depending on the doses of fast electrons in the PA/PE/Eva sample

Absorption frequency, cm^{-1}	Functional groups	Intensity of the absorption bands, relative units $\pm \Delta x$						
		Irradiation dose, kGy						
		0	3	6	9	12	15	18
1371–1366	$-\text{CH}_3$	0.1655 ± 0.0056	0.1625 ± 0.0033	0.1638 ± 0.0031	0.1609 ± 0.0024	0.1595 ± 0.0017	0.1627 ± 0.0018	0.1648 ± 0.0026
2340	$-\text{COO}-$	0.8053 ± 0.0071	0.8039 ± 0.0071	0.8068 ± 0.0036	0.7954 ± 0.0241	0.7988 ± 0.0216	0.7939 ± 0.0325	0.8072 ± 0.0047
3085	$-\text{NH}-$	0.2797 ± 0.0072	0.2789 ± 0.0042	0.2792 ± 0.0037	0.2777 ± 0.0031	0.2763 ± 0.0025	0.2807 ± 0.0029	0.2852 ± 0.0040

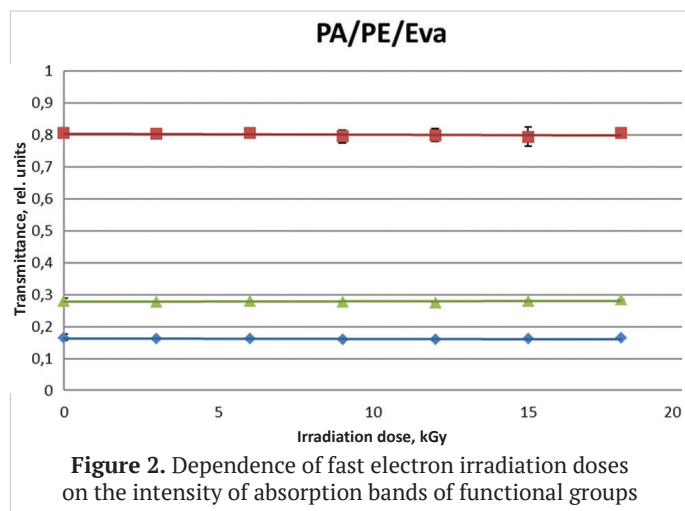
Table 3

Changes in intensity of the absorption bands depending on the doses of fast electrons in the PA/PE/Eva sample

Absorption frequency, cm^{-1}	Functional groups	Changes in intensity of the absorption bands after irradiation, relative units/ Δx					
		Irradiation dose, kGy					
		3	6	9	12	15	18
1371–1366	$-\text{CH}_3$	$-0.0030/0.0033$	$-0.0017/0.0031$	$-0.0046/0.0024$	$-0.0060/0.0017$	$-0.0028/0.0018$	$-0.0007/0.0026$
2340	$-\text{COO}-$	$-0.0014/0.0071$	$0.0015/0.0036$	$-0.0099/0.0241$	$-0.0065/0.0216$	$-0.0114/0.0325$	$0.0019/0.0047$
3085	$-\text{NH}-$	$-0.0008/0.0042$	$-0.0005/0.0037$	$-0.0020/0.0031$	$-0.0034/0.0025$	$0.0010/0.0029$	$0.0055/0.0040$

Table 4

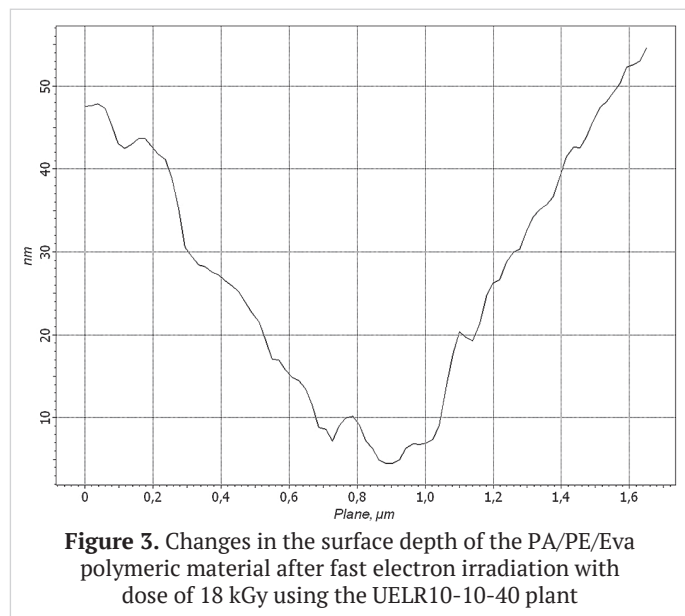
where «-» indicates that the intensity of the bands decreased in comparison with the non-irradiated sample;
«+» indicates that the intensity of the bands increased in comparison with the non-irradiated sample.



sample ($10 \times 10 \mu\text{m}$) cavities are noted, that can be attributed to the technology of film production. After irradiation with doses of 18 kGy, the surface structure of the RA layer becomes smoother.

Investigation of the surface of the Eva layer in the PA/PE/Eva sample prior to irradiation with a microscope resolution of $50 \times 50 \mu\text{m}$ revealed irregularities in the form of «waves» (cavities of about $1 \mu\text{m}$ in diameter, and elevations of about $0.5 \mu\text{m}$), which are clearly expressed upon detailed examination with a microscope resolution of 10×10 microns. After irradiation, the surface of the Eva layer becomes more even and smooth, and cavities with a diameter of up to $2 \mu\text{m}$ appear.

When measuring the film thickness in the inner Eva layer, the minimum diameter of cavities is more than $1 \mu\text{m}$ (Figure 3), which indicates a spot thinning of the sample after fast electron irradiation with dose of 18 kGy.



4. Conclusions

The work shows that the PA/PE/Eva sample is uniformly treated with fast electrons. As a result of sterilization, number of functional $-\text{CH}_3$ and $-\text{NH}$ -groups changes up to 0.0060 relative units in IR spectra with radiation doses of 12 and 18 kGy. This leads to degradation and simultaneous crosslinking of the sample (in the area of rupture there are holes/cavities). Using confocal laser microscopy, it was demonstrated that after irradiation of the PA/PE/Eva sample with doses of 18 kGy, film surface becomes smooth in the PA layer and in the Eva layer, and in the

Table 5

The surface structure of the PA/PE/Eva sample before and after irradiation

Microscope resolution, μm	Dose, kGy	
	0	18
PA layer		
50×50		
25×25		
10×10		
5×5		
Eva layer		
50×50		
25×25		
10×10		
5×5		

Eva layer cavities appear with a diameter of 2 μm . The shelf life of food in the sample of packaging film after sterilization will be adjusted based on the results obtained.

5. Acknowledgement

The authors thank V.P. Filippovich, the senior research scientist, Laboratory of canning industry processes and equipment,

All-Russian Research Institute of Canning Technology, and A.V. Gordeev, candidate of technical sciences, senior research scientist, A.I. Burnazyan Federal Medical Biophysics Center, for help and advice in performing this work.

The study of film surface by the method of confocal laser microscopy was carried out with the financial support of the Russian Foundation for Basic Research, project no. 18–33–00324.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Тарасюк, В.Т., Филиппович, В.П., Прокопенко, А.В., Строкова, Н.Е., Егоркин, А.В., Часовских, А.В. (2017). Изучение структуры трехкомпонентного полимерного материала под влиянием γ -облучения. *Теория и практика переработки мяса*, 2(2), 37–42.
2. Дроздова, Н.А., Дыдыкин, А.С., Горбунова, Н.А., Семенова, А.А. (2017). Применение ионизирующего и неионизирующего излучения в пищевой промышленности. *Все о мясе*, 1, 16–20.
3. Исамов, Н.Н., Санжарова, Н.И., Кобылко, В.О., Козьмин, Г.В., Павлов, А.Н., Губарева, О.С., Полякова, И.В., Урс, Н.В., Алешкина, Е.Н. (2017). Применение радиационных технологий для обеспечения безопасности продуктов животного происхождения. *Все о мясе*, 1, 11–15.
4. Гельфанд, С.Ю., Петров, А.Н., Филиппович, В.П., Завьялов, М.А., Прокопенко, А.В. (2013). Современные аспекты радиационной обработки пищевых продуктов. *Хранение и переработка сельхозсырья*, 2, 25–31.
5. Гурьева, К.Б., Сумелиди, Ю.О., Магаюмова, О.Н., Голованова, А.Н., Белецкий, Л.С., Акулинцева, А.В. (2015). Применение современной полимерной упаковки для защиты от влияния внешних факторов и увеличения сроков хранения гречневой крупы. *Биотехносфера*, 3(39), 54–58.
6. Gracheva, A.Y., Zav'yalov, M.A., Ilyukhina, N.V., Kukhto, V.A., Tarasyuk, V.T., Filippovich, V.P., Egorin, A.V., Chasovskikh, A.V., Pavlov, Y.S., Prokopenko, A.V., Strokov, N.E., Artem'ev, S.A., Polyakova, S.P. (2016). Enhancement of Efficiency of Storage and Processing of Food Raw Materials Using Radiation Technologies. *Physics of Atomic Nuclei*, 79 (14), 1682–1687.
7. Bellamy, L. G. (1980). The Infrared spectra of complex molecules: Volume Two Advances in Infrared Group Frequencies. London and New York: Chapman and hall. — pp. 295. ISBN 978–94–011–6522–8
8. Бовей, Ф. (1959). Действие ионизирующих излучений на природные и синтетические полимеры. М, Издательство иностранной литературы. — 295 с.
9. Митрофанов, А.В., Карбань, О.В., Сугоняко, А., Любомска, М. (2009). Исследование поверхности пленок из полиэтилентерефталата, модифицированных вакуумно-ультрафиолетовым облучением на воздухе. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, 7, 30–35
10. Харченко, А.А., Бринкевич, Д.И., Бринкевич, С.Д., Лукашевич, М.Г., Оджаев, В.Б. (2015). Радиационная модификация поверхности полимеров. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, 4, 60–65.
11. Аристов, В.Ф., Бучин, Э.Ю., Постников, А.В. (2002). Новая технология изготовления полимерных микропористых мембран. *Письма в журнал технической физики*, 28(14), 64–68.

REFERENCES

1. Tarasyuk, V.T., Filippovich, V.P., Prokopenko, A.V., Strokov, N.E., Egorin, A.V., Chasovskikh, A.V. (2017). Study structure of three-component polymeric material under influence of γ -irradiation. *Theory and practice of meat processing*, 2(2), 37–42. (in Russian)
2. Drozdova, N.A., Dydykin, A.S., Gorbunova, N.A., Semenova, A.A. (2017). Using ionizing and non-ionizing radiation in food industry. *Vsyo o myase*, 1, 16–20. (in Russian)
3. Isamov, N.N., Sanzharova, N.I., Kobylko, V.O., Kozmin, G.V., Pavlov, A.N., Gubareva, O.S., Polyakova, I.V., Ursu, N.V., Aleshkina, E.N. (2017). Using radiation technologies to provide safety of foods of animal origin. *Vsyo o myase*, 1, 11–15. (in Russian)
4. Gelfand, S.Yu., Petrov, A.N., Filippovich, V.P., Zav'yalov, M.A., Prokopenko, A.V. (2013). Modern aspects of radiation processing of food products. *Storage and processing of farm products*, 2, 25–31. (in Russian)
5. Gureva, K.B., Sumelidi, Yu. O., Magayumova, O.N., Golovanova, A.N., Beletskiy, S.L., Akulintseva A.V. (2015). The use of modern plastic packaging to protect from the influence of external factors and increase the shelf life of buckwheat. *Biotechnosfera*, 3(30), 54–58. (in Russian)
6. Gracheva, A.Y., Zav'yalov, M.A., Ilyukhina, N.V., Kukhto, V.A., Tarasyuk, V.T., Filippovich, V.P., Egorin, A.V., Chasovskikh, A.V., Pavlov, Y.S., Prokopenko, A.V., Strokov, N.E., Artem'ev, S.A., Polyakova, S.P. (2016). Enhancement of Efficiency of Storage and Processing of Food Raw Materials Using Radiation Technologies. *Physics of Atomic Nuclei*, 79 (14), 1682–1687.
7. Bellamy, L. G. (1980). The Infrared spectra of complex molecules: Volume Two Advances in Infrared Group Frequencies. London and New York: Chapman and hall. — pp. 295. ISBN 978–94–011–6522–8
8. Bovey, F. (1959). The effects of ionizing radiation on natural and synthetic high polymers. Moscow: Foreign literature. — 295 p. (in Russian)
9. Mitrofanov, A.V., Karban, O. V., Sugonyako, A., Lubomska, M. (2009). Investigation of Polyethyleneterephthalate Surface Modified by Deep UV Irradiation in Air. *Journal of Surface Investigation. X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 7, 30–35. (in Russian)
10. Harchenko, A.A., Brinkevich, D.I., Brinkevich, S.D., Lukashevich, M.G., Odzhaev, V.B. (2015). Radiation Modification of Polymer Surfaces. *Journal of Surface Investigation. X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 4, 60–65. (in Russian)
11. Aristov, V.F., Buchin, E. Yu., Postnikov, A.V. (2002). New manufacturing technology of polymeric microporous membranes. *Technical Physics Letters*, 28(14), 64–68. (in Russian)

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ	AUTHOR INFORMATION
Принадлежность к организации	Affiliation
Тарасюк Венера Тахировна — кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник, Отдел применения тары в консервной промышленности, Всероссийский научно-исследовательский институт технологии консервирования — филиал Федерального научного центра пищевых систем им. В.М. Горбатова РАН 142703, Московская область, г. Видное, Школьная, 78 Тел.: +7-926-541-43-73 E-mail: merkuri_venera@list.ru * автор для переписки	Tarasyuk Venera Tahirovna — candidate of chemistry sciences, leading research scientist, Department of application of containers in the canning industry, All-Russian Research Institute of Canning Technology — Branch of V.M. Gorbatov Federal Research Center for Food Systems of RAS 142703, Moscow region, Vidnoe, Skolnaya str., 78 Tel.: +7-926-541-43-73 E-mail: merkuri_venera@list.ru * corresponding author
Строкова Наталья Евгеньевна — младший научный сотрудник, Научно-исследовательская лаборатория КГЭ химического факультета, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова. 119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3. Тел.: +7-495-939-33-21 E-mail: natalia.strokova@gmail.com	Natalia E. Strokova — junior research scientist, Research laboratory of KGE, Chemistry Department, M.V. Lomonosov Moscow State University 119991, Moscow, Leninskie gory, 1, building 3 Tel.: +7-495-939-33-21 E-mail: natalia.strokova@gmail.com
Сажнев Никита Александрович — аспирант, инженер кафедры Химии и технологии полимерных материалов и нанокмпозитов, Российский государственный университет имени А.Н.Косыгина 117997, г. Москва, ул. Садовническая, д. 33, стр.1. Тел.: +7-965-260-65-09 E-mail: nsazhnev@mail.ru	Nikita A. Sazhnev — graduate student, engineer Department of Chemistry and Technology of Polymer Materials and Nanocomposites, A.N. Kosygin Russian State University 117997, Moscow, Sadovnicheskaya Str. 33(1) Tel.: +7-965-260-65-09 E-mail: nsazhnev@mail.ru
Прокопенко Александр Валерьевич — кандидат технических наук, доцент, старший научный сотрудник лаборатории процессов и оборудования консервного производства, Всероссийский научно-исследовательский институт технологии консервирования — филиал Федерального научного центра пищевых систем им. В.М. Горбатова РАН 142703, Московская область, г. Видное, Школьная, 78 Тел.: +7-916-552-82-26 E-mail: pav14@mail.ru	Aleksandr V. Prokopenko — candidate of technical sciences, docent, leading researcher scientist laboratory processes and equipment canning production, All-Russian Research Institute of Canning Technology — Branch of V.M. Gorbatov Federal Research Center for Food Systems of RAS 142703, Moscow region, Vidnoe, Skolnaya str., 78 Tel.: +7-926-541-43-73 E-mail: pav14@mail.ru
Кильдеева Наталия Рустемовна — доктор химических наук, профессор, заведующая кафедрой химии и технологии полимерных материалов и нанокмпозитов, Российский государственный университет имени А.Н.Косыгина 117997, г. Москва, ул. Садовническая, д. 33, стр.1. Тел.: +7-916-944-27-37 E-mail: kildeeva@mail.ru	Nataliya R. Kil'deeva — doctor of chemistry sciences, professor, Head of the Department of Chemistry and Technology of Polymer Materials and Nanocomposites, A.N. Kosygin Russian State University 117997, Moscow, Sadovnicheskaya Str. 33(1) Tel.: +7-916-944-27-37 E-mail: kildeeva@mail.ru
Критерии авторства	Contribution
Авторы в равных долях имеют отношение к написанию рукописи и одинаково несут ответственность за плагиат	Authors are 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
Поступила 16.10.2018	Received 16.10.2018

УДК/UDC: 637.354

DOI 10.21323/2618-9771-2018-1-4-19-26

Оригинальная научная статья

ИССЛЕДОВАНИЕ АРОМАТОБРАЗУЮЩИХ КОМПОНЕНТОВ СЫЧУЖНЫХ СЫРОВ

Почицкая И.М.,* Лактионова А.П., Рослик В.Л.

Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по продовольствию, Минск, Республика Беларусь

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:*сыр, аромат, вкус, дескрипторы, твердофазная экстракция, летучие компоненты*

Представлены результаты исследования компонентного состава летучих соединений сычужных сыров. Пробоподготовку выполняли, используя твердофазный микроэкстрактор фирмы Supelco, включающий специальный волоконный материал покрытый слоем дивинилбензол-карбоксен-полидиметилсилоксана «DVB/Carboxen/PDMS StableFlesh™». Методом газовой хроматографии с масс-селективным детектированием было обнаружено около 400 ароматобразующих компонентов, среди которых идентифицировано 39 соединений, составляющих основу вкусоароматического профиля сыров. Основными дескрипторами аромата для всех сыров являются: пропионовая, масляная и капроновая кислоты, ацетон, метиламил-кетон, 2-нонанон, лимонен. Установлено, что профиль летучих компонентов для сыров, различного срока созревания имеет существенные отличия. Так, для полутвердых сыров, изготовленных с использованием пропионовых микроорганизмов наиболее характерными компонентами являются кислоты — пропионовая и масляная, а также соединения терпенового ряда о-цимен и β-пинен. Для полутвердых сыров голландской группы (формуемых из пласта), со сроками созревания от 20 суток до 3 месяцев, наиболее значимыми являются терпеновые соединения и эфиры, тогда как для сверхтвердых сыров со сроком созревания более года основными компонентами, влияющими на ароматический профиль являются масляная и капроновая кислоты, 2-гептанон и лимонен. Полутвердые и твердые сыры со сроками созревания от 3 до 6 месяцев характеризуются повышенным содержанием кислот — капроновой и масляной, а также наличием таких ароматных веществ, как лимонен и уксусный эфир гексильной кислоты (гексилацетат). Полутвердые сыры, формуемые насыпью, со сроками созревания от 10 суток до 3 месяцев содержат ацетон, капроновую кислоту, а также в значительных количествах тот же лимонен и гексилацетат.

Original scientific paper

RESEARCH OF AROMA FORMED COMPONENTS OF RENNET CHEESES

Irina M. Pochitskaya,* Anna P. Laktionova, Valentina L. Roslik

The Scientific-Practical Center for Foodstuffs of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:*cheese, flavor, taste, descriptors, solid phase extraction, volatile components*

The results of the study of the composition of volatile compounds of rennet cheeses are presented. Sample preparation was performed using Supelco's solid-phase microextractor, including a special fiber material coated with a layer of divinylbenzene-carboxene-polydimethylsiloxane «DVB / Carboxen / PDMS StableFlesh™». Using gas chromatography with mass-selective detection, about 400 aroma-forming components were detected, among which 39 compounds were identified, which form the basis of the flavor profile of cheeses. The main flavor descriptors for all cheeses are: propionic, butyric, and caproic acids, acetone, methyl amyl ketone, 2-nonanone, and limonene. It has been established that the profile of volatile components for cheeses various ripening periods, has significant differences. Thus, for semi-hard cheeses made using propionic acid microorganisms, the most characteristic components are acids — propionic and butyric, as well as compounds of the terpene series o-cymene and β-pinene. For semi-hard cheeses of the Dutch group (formed from the layer), with maturities from 20 days to 3 months, the terpene compounds and esters are the most significant, whereas for superhard cheeses with a maturity of more than a year, the main components affecting the aromatic profile are butyric and caproic acids, 2-heptanone and limonene. Semi-hard and hard cheeses with ripening periods from 3 to 6 months are characterized by a high content of caproic and butyric acids, as well as by the presence of such aromatic substances as limonene and acetic acid ethyl acetate (hexyl acetate). Semi-hard cheeses, which are molded in bulk, with maturities from 10 days to 3 months contain acetone, caproic acid, as well as significant quantities of the same limonene and hexylacetate.

1. Введение

Среди молочных продуктов важное место занимают сыры — продукты, получаемые путем свертывания молока и последующей длительной обработкой полученного сгустка, в ходе которого удаляется влага. Обработка завершается формированием сырной массы и посолкой полученных головок. Свои свойства сыр приобретает только после длительного процесса созревания в сырных подвалах, где созданы условия для накопления сырной массы вкусовых и ароматических веществ.

Популярность сыров объясняется их высокой биологической и питательной ценностью, которая обусловлена удачным сочетанием незаменимых аминокислот, высоким

содержанием кальция и широкой гаммой микроэлементов, легкоусвояемой формой молочного жира, приятным вкусовым букетом [1].

В настоящее время ассортимент вырабатываемых сыров довольно широк. Все многообразие вырабатываемых сыров предлагается классифицировать по следующим признакам: тип исходного сырья и его свойства; состав микрофлоры, участвующей в производстве сыра; параметры и условия проведения технологического процесса; состав и свойства готового продукта. Из всего ассортимента сыров можно выделить две наиболее значимые и распространенные группы сыров: твердые сычужные сыры с высокой

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Почицкая И.М., Лактионова А.П., Рослик В.Л. Исследование ароматобразующих компонентов сычужных сыров. *Пищевые системы*. 2018; 1(4): 19–26. DOI: 10.21323/2618-9771-2018-1-4-19-26

FOR CITATION: Pochitskaya I.M., Laktionova A.P., Roslik V.L. Research of aroma formed components of rennet cheeses. *Food systems*. 2018; 1(4): 19–26. (In Russ.). DOI: 10.21323/2618-9771-2018-1-4-19-26

и низкой температурой второго нагревания и полутвердые сычужные сыры.

В Республике Беларусь сыр производят ряд молокоперерабатывающих предприятиях, среди которых можно выделить ОАО «Слуцкий сыродельный комбинат», ОАО «Березовский сыродельный завод», ОАО «Маслосырзавод» г. Кобрин, ОАО «Маслосырзавод» г. Барановичи, ОАО «Брестский молочный комбинат» и многие другие.

В настоящее время, когда на белорусском рынке представлено значительное количество импортной продукции задачей первостепенной важности является повышение конкурентоспособности отечественных сыров. Решение данной задачи будет способствовать улучшению качества вырабатываемых сыров, увеличению объемов производства, более полному удовлетворению растущих потребностей населения и их потребительских предпочтений [2,3,4].

Несмотря на то, что природа вкуса и запаха различных молочных продуктов имеет одну основу, каждый молочный продукт имеет специфические особенности этих показателей [5].

На формирование аромата и вкуса сыра оказывают влияющие следующие факторы [6]:

- ❑ химический состав молока и микрофлора, регулирующая процесс созревания (различные ферменты, включая нативные молока) [7,8,9];
- ❑ видовой состав культур микроорганизмов закваски (например, молочнокислые закваски, имеющие протолитическую активность) [10], который влияет также на кислотность, pH, содержание общих сухих веществ (в том числе жира, белка и водорастворимых азотистых фракций) и степень созревания сыра [11];
- ❑ количество и вид сычужного фермента;
- ❑ температура и продолжительность созревания.

Такие компоненты, как белок и жир, составляющие в сыре основу, создают общий вкусовой фон, более или менее одинаковый для всех сыров [12]. С течением времени в сырах увеличивается количество продуктов распада белков сырной массы и органолептические свойства сыров изменяются. Вначале этого процесса сыр приобретает необходимые выраженность и типичность вкуса, характеризующие его зрелость, а затем наступает ухудшение вкуса, запаха, консистенции и других показателей (т.к. по мере созревания сыра концентрация вкусо- и ароматобразующих веществ изменяется).

Некоторые компоненты вкусового букета играют более значительную роль в создании вкуса и аромата сыра, чем остальные вещества. Так, например, в сырах содержатся масляная, валериановая и в небольших количествах капроновая, каприловая и каприновой кислоты. По мере созревания сыров общее количество летучих кислот в них увеличивается. В различных сырах качество и количество летучих кислот продолжает увеличиваться и после полного созревания сыра. Избыточное количество их приводит к ухудшению вкуса сыра.

Цель работы заключалась в исследовании ароматобразующих соединений полутвердых и твердых сычужных сыров для установления наиболее характерных компонентов, ответственных за формирование органолептических свойств сыров, произведенных в Республике Беларусь.

2. Материалы и методы

Исследования проводились в Республиканском контрольно-испытательном комплексе по качеству и безопасности продуктов питания РУП «Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по продовольствию».

Были исследованы 23 образца сыра белорусских производителей с массовой долей жира от 45 до 52 %.

Объекты исследования были разделены на 5 групп, исходя из особенностей производства сыров. Деление на группы представлено в Табл. 1.

Таблица 1

Объекты исследования		
№ группы	Характеристика группы	Наименование сыра
1	Полутвердые сыры, изготовленные с использованием пропионовых кислотных микроорганизмов	Emmental Elite, 45 % Маасдам де люкс, 46 % Фрибуржуа, 50 % Ланбергольд, 52 %
2	Полутвердые сыры голландской группы (формуемые из пласта) (сроки созревания от 20 суток до 3 месяцев)	Голландский, 45 % Гауда, 50 %
3	Полутвердые сыры, формуемые насыпью (сроки созревания от 10 суток до 3 месяцев)	Александрийский, 45 % Беларусь экстра, 46 % Oltter cheese, 50 % Владимирский, 50 % Российский особый, 50 % Российский молодой, 50 %
4	Полутвердые и твердые сыры со сроками созревания от 3 до 6 месяцев	Старый Амстердам, 45 % Рочестер, 45 % Пармезан Old, 45 % Пармезан de люкс, 45 % Vilno, 45 % Грювер особый, 50 % Гройцер экстра, 50 % Знатный, 50 % Гройцер зрелый, 50 % Мегад, 50 %
5	Сверхтвердый сыр со сроком созревания более года	Новогрудские Дары, 45 %

Исследование состава сыров на содержание ароматобразующих компонентов осуществляли методом газовой хроматографии с масс-селективным детектированием с использованием системы Agilent Technologies 7010 B / 5975 B. Разделение компонентов проводили на капиллярной колонке DB-5MS длиной 30 м с внутренним диаметром 0,25 мм и толщиной плёнки неподвижной фазы 0,25 мкм. Условия проведения анализа: начальная температура колонки — 40 °C (2 мин); нагревание колонки со скоростью 10 °C/мин до температуры 240 °C; выдержка 8 минут; температура инжекторов — 260 °C; температура детектора 280 °C; скорость потока газа носителя (гелий) — 0,5 мл/мин. Масс-спектры регистрировались в диапазоне 40–500 m/z, энергия ионизации 70 eV, температура ионного источника 200 °C, температура интерфейса 250 °C.

Регистрацию хроматограммы в режиме полного ионного тока начинали после окончания десорбции и 2-минутной задержки для исключения из хроматограммы пиков легколетучих компонентов. После регистрации хроматограмма интегрировалась для определения площадей пиков. Рассчитывалась суммарная площадь всех идентифицированных пиков и для каждого компонента — относительная интенсивность пика (относительно суммы площадей всех пиков). По временам удерживания выбирались точки на хроматограмме, по которым восстанавливались экспериментальные масс-спектры из файла данных для данной хроматограммы. Экспериментальные масс-спектры, восстановленные таким образом для каждого пика хроматограммы, использовались для поиска и их сравнения со спектрами библиотеки масс-спектров и их структурных формул NIST14.L. По совпадению экспериментальных спектров с библиотечными (в пределах 5–10 %) осуществлялась идентификация соединений в паровоздушном пространстве анализируемой пробы, а по относительным площадям пиков хроматограммы оценивалось относительное содержание идентифицированных соединений.

Экстракцию летучих компонентов осуществляли с применением микротвердофазного экстрактора Supelco™, каталожный номер № 57330-U. Пробу сыра предварительно измельченную на кусочки (10 г) помещали в флакон на 40 мл и закрывали крышкой с резиновой мембраной, легко прокалываемой шприцем. Флакон с образцом помещали в термостат, нагретый до 40 °С и выдерживали 10 минут для установления постоянной температуры и равновесного состояния между образцом и паровоздушной фазой над ним. Затем через мембрану в паровоздушное пространство флакона вводили иглу шприца твердофазного микроэкстрактора и выдвигали из неё волокно с адсорбентом таким образом, чтобы оно не касалось поверхности образца и стенок сосуда. Шприц микроэкстрактора с открытым волокном выдерживали во флаконе 30 минут, затем волокно задвигали внутрь иглы шприца и устройство вынимали из флакона.

Для десорбции компонентов шприц твердофазного микроэкстрактора вводили в систему ввода хромато-масс-спектрометра (нагретую до 250 °С), выдерживали в системе ввода 3 минуты до окончания десорбции компонентов, затем волокно задвигали внутрь иглы шприца и вынимали устройство из системы ввода.

3. Результаты и обсуждение

В ходе исследования было выявлено более 400 летучих соединений в исследованных образцах сыра. Из которых 39 соединений вносят основной вклад в формирование ароматического профиля пяти групп исследованных сыров.

В состав вкусового букета сыра входят органические летучие и нелетучие кислоты, спирты, эфиры, амины, фенольные и фурановые соединения и другие вещества [13].

Среднее содержание компонентов по группам сыров представлено на Рис. 1.

Так, например, в сырах содержатся пропионовая, масляная, валериановая, капроновая кислоты и в меньших количествах каприловая и каприновая кислоты. По мере созревания сыров общее количество летучих кислот в них увеличивается. В различных сырах качество и количество летучих кислот продолжает увеличиваться и после полного созревания сыра. Избыточное количество их приводит к ухудшению вкуса сыра.

Максимальное содержание кислот характерно для полутвердых сыров, изготовленных с использованием пропионовокислых микроорганизмов; полутвердых и твердых сыров со сроками созревания от 3 до 6 месяцев и для сверхтвердых сыров со сроком созревания более года, т.е. для

сыров 1, 4 и 5 групп, соответственно. Для первой группы характерно преобладание пропионовой кислоты, в некоторых образцах содержание этой кислоты может достигать до 64 % среди летучих компонентов (Emmental Elite), тогда как масляной содержится в среднем 11,5 % и её содержание в сырах первой группы не превышает 29 % (Фрибуржуа). В то же время для сыров 4 и 5 групп среднее содержание масляной кислоты порядка 30 % (максимальное её содержание в сыре — Мегард — 41 %). Наибольшее содержание капроновой кислоты было обнаружено в сверхтвердых сырах со сроком созревания более года (5 группа) и составило 32 % (Новогрудские Дары). Масляная кислота имеет неприятный и сильный запах, тем не менее, наличие ее в высококачественных зрелых сырах создает, очевидно, в общем комплексе вкусовых и ароматических веществ необходимый букет сыра.

По мнению ряда исследователей [12,14] диацетил в значительной мере определяет вкус и запах пищевых продуктов, полученных в результате ферментации. Он является составной частью вкусовых и ароматических веществ сыра, масляный аромат его вызывается именно диацетилом. В сырах может содержаться также ацетоин. Ацетоин и диацетил образуются при развитии в сыре пропионовокислых и ароматобразующих бактерий, причём, наличие только ацетоина говорит о незавершенности этого процесса.

Исследуемые образцы сыров отличаются незначительным содержанием ацетоина. В образцах сыров первой группы диацетила и ацетоина не обнаружено, следовательно, можно предположить, что пропионовокислые бактерии в первую очередь способствуют образованию в большом количестве пропионовой кислоты (сыры Emmental Elite и Масдам де люкс — средняя концентрация 60 %).

Сыры пятой группы (Реджанито) также не содержат ацетоина и имеют специфический состав, обусловленный долгим сроком созревания (1 год), что находит свое отражение в терпком вкусе.

В сырах второй группы ацетоин обнаружен только в одном образце (Гауда), в других образцах он отсутствует, что, вероятно, вызвано незначительным сроком созревания.

В третьей группе мы наблюдаем обратную картину: лишь один образец (Беларусь экстра) не содержит ацетоин, в то время как все остальные характеризуются высокими показателями содержания этого вещества (до 28 %). Можно говорить о типичной выраженности и специфическом аромате, свойственном полутвердым сырам белорусских производителей.

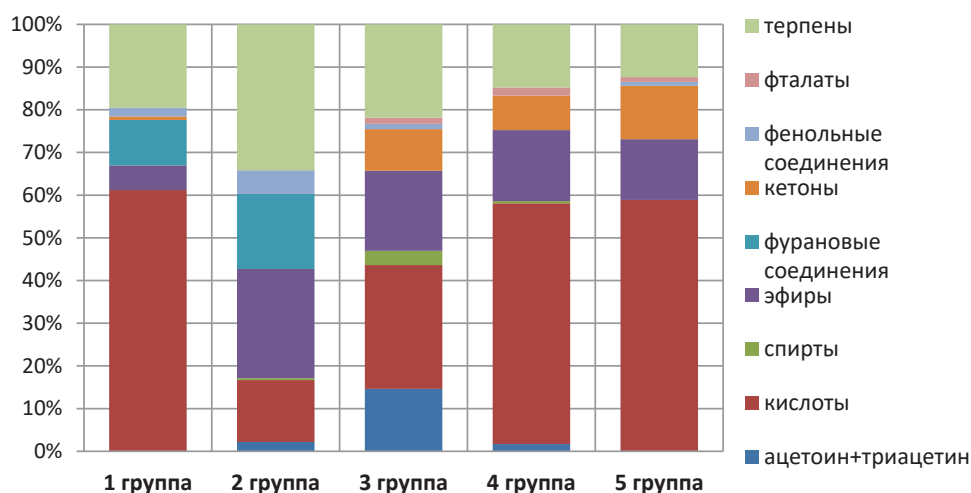


Рис. 1. Содержание компонентов по группам сыров

Из десяти образцов четвертой группы ацетоин обнаружен только в половине, причём в трех из них его содержание составляет меньше 1 %, а в оставшихся двух не превышает 10 %. Полученные данные подтверждаются отсутствием масляного привкуса в этих сырах.

Значительную роль в образовании вкусового букета сыров могут играть продукты глубокого химического превращения молочного жира, в результате которого образуются кетоны и альдегиды. Эти вещества имеют сильно выраженные вкус и запах и могут в значительной мере определять свойства сыров. Минимальное содержание кетонов в исследуемых образцах свидетельствует об их свежести и выражается в отсутствии резкого аромата и особого вкуса, присущего плесневелым сырам, в которых содержание кетонов и альдегидов является преобладающим [15].

Содержание кетонов в исследуемых образцах не превышает 15 % и сильно зависит от срока созревания: чем дольше срок созревания, тем большее количество кетонов обнаружено. Так, максимальное количество кетонов (больше 12,5 %) обнаружено в образцах 5 группы (Реджанино), 4 группы (срок созревания более 6 месяцев — Грювер особый).

В целом, первая и вторая группы характеризуется наименьшим содержанием кетонов — до 1 % (обнаружены только в образцах Маасдам де люкс и Фрибуржуа). Среднее содержание кетонов в третьей и четвертой группах не ниже 3 %. Метиламилкетон и 2-нонанон были обнаружены во всех исследуемых сырах в значимых концентрациях.

Спирты и эфиры в сырах обладают значительной интенсивностью вкуса и запаха. Например, молочный аромат образуется при гармоничном сочетании летучих кислот, ди-ацетила и эфиров. Последние образуются при молочнокислом брожении при наличии спирта и летучих кислот [16,17]. По этой причине особенно сильно выраженный молочный аромат и вкус будет присущ следующим образцам сыров: 2 группа — Голландский и Гауда, 3 группа — Александрийский и Российский особый, 4 группы — Рочестер и Грювер особый, в которых содержание эфиров находится в диапазоне 17 — 42 %. В образовании букета сыра большая роль принадлежит бутилацетату, гексилцетату и этилацетату.

Остаточное количество спиртов свидетельствует о том, что брожение прошло не до конца, и это, вероятнее всего, скажется на вкусоароматическом букете сыров Беларусь экстра и Ламбергольд (3 и 1 группы, соответственно) в сравнении с остальными образцами. Образцы первой и второй групп вообще не содержат спиртов, что является однознач-

ным показателем качества и завершенности процесса брожения [18].

Специфический оттенок копченого вкуса и аромата придает продукту фенольные соединения, терпены и фураны. Отличительная особенность образцов 4 группы состоит в том, что сыры этой группы вообще не содержат фенольных и фурановых соединений, что отражается на исключительно мягком молочном аромате (среднее содержание терпенов 15 %).

Классический вкус и аромат, который характеризуется средним содержанием терпеновых, фурановых соединений (10 — 25 %), и фенольных (до 5 %) соединений, присущ всем образцам 1, 2, 3 и 5 групп.

4. Выводы

Таким образом, исследование ароматобразующих соединений полутвердых и твердых сычужных сыров, произведенных в Республике Беларусь позволило установить наиболее характерные компоненты, ответственные за формирование их органолептических свойств. Всего было установлено более 400 летучих соединений, из которых 39 соединений вносят основной вклад в формирование аромата сыра, такие как пропионовая, масляная и капроновая кислоты, ацетоин, метиламилкетон, 2-нонанон, лимонен.

Так, для полутвердых сыров, изготовленных с использованием пропионовокислых микроорганизмов наиболее характерными компонентами являются кислоты — пропионовая и масляная, а также соединения терпенового ряда о-цимен и β-пинен. Для полутвердых сыров голландской группы (формуемых из пласта), со сроками созревания от 20 суток до 3 месяцев, наиболее значимыми являются терпеновые соединения и эфиры, тогда как для сверхтвердых сыров со сроком созревания более года основными компонентами, влияющими на ароматический профиль являются масляная и капроновая кислоты, 2-гептанон и лимонен. Полутвердые и твердые сыры со сроками созревания от 3 до 6 месяцев характеризуются повышенным содержанием кислот — капроновой и масляной, а также содержанием лимонена и гексилацетата. Полутвердые сыры, формуемые насыпью, со сроками созревания от 10 суток до 3 месяцев содержат ацетоин, лимонен капроновую кислоту и гексилацетат в значительных количествах.

Данные исследования ароматобразующих компонентов полутвердых и твердых сычужных сыров, произведенных в Республике Беларусь, позволят повысить конкурентоспособность отечественной продукции.

1. Introduction

An important place among dairy products is occupied by cheeses — products obtained by coagulating milk and subsequent long-term processing where moisture has been removed resulting in a clot. Processing is ended with formation of cheese mass and salting of obtained wheels of cheese. Cheese gains its properties only after a long-term process of ripening in cheese cellars, where the conditions are created for accumulation of taste and aroma properties of cheese mass.

The popularity of cheeses is due to their high biological and nutritional value, which is due to the successful combination of essential amino acids, high calcium content and a wide range of microelements, easily assimilated form of milk fat, pleasant taste and flavor [1].

Currently, the range of cheeses produced is quite wide. It is proposed to classify all the variety of cheeses produced according to the following criteria: type of raw material and its prop-

erties; the composition of the microflora involved in the production of cheese; parameters and conditions of the process; composition and properties of the finished product. From the entire range of cheeses, two most significant and widespread groups of cheeses can be distinguished: hard rennet cheeses with high and low temperatures of the second heating and semi-hard rennet cheeses.

In the Republic of Belarus, cheese is produced by a number of milk-processing enterprises such as Slutsk Cheese Factory, Berezovsky Cheese Factory, Kobrin Butter and cheese Factory, Baranovich Butter and cheese Factory, Brest Dairy Plant and etc.

At present time the primary task is to increase the competitiveness of domestic cheeses when a significant amount of imported products are presented on the Belarusian market. The solution of this task will help to improve the quality of the cheeses produced, increase production, more fully meet the growing needs of the population and their consumer preferences [2,3,4].

Despite the fact that the nature of taste and flavor of various dairy products has one basis, each dairy product has specific features of these indicators [5].

The following factors influence the formation of flavor and taste of cheese [6]:

- ❑ chemical composition of milk and microflora which regulates the maturation process (various enzymes, including native milk) [7, 8, 9];
- ❑ the species composition of cultures of starter microorganisms (for example, lactic ferments with protolytic activity) [10] which also affects the acidity, pH, total solids content (including fat, protein and water-soluble nitrogenous fractions) and the degree of cheese maturation [11];
- ❑ amount and type of rennet;
- ❑ temperature and duration of ripening.

Components such as protein and fat form the basis of cheese create a common taste background which is more or less the same for all cheeses [12]. Over the time, the amount of products after the degradation of protein in the cheese mass increases in the cheeses, and the sensory properties of cheeses change. At the beginning of this process, the cheese acquires the required intensity and typicality of taste which characterizes its maturity, and then the deterioration of taste, smell, texture and other indicators has occurred (as the concentration of flavoring and aroma-forming substances changes as cheese matures).

Some components of the flavor bouquet play a more significant role in creating the taste and aroma of cheese than other substances. For example, cheeses contain butyric, valeric and small quantities of caproic, caprylic and capric acids. As the cheese ripens, the total amount of volatile acids increases. In various cheeses the quality and quantity of volatile acids continues to increase even after the cheese has fully matured. Excessive amount of them leads to a deterioration of the taste of cheese.

The aim of the work was to study the aroma compounds of semi-solid and hard rennet cheeses to determine the most characteristic components responsible for the formation of sensory properties of cheeses produced in the Republic of Belarus.

2. Materials and methods

The studies were conducted in the Republican control and testing complex on quality and food safety, The Scientific-Practical Center for Foodstuffs of the National Academy of Sciences of Belarus.

23 samples of Belarusian cheese were studied with a fat content from 45 to 52 %.

The objects of study were divided into 5 groups based on the characteristics of the production of cheeses. The division into groups is presented in Table 1.

The study of the composition of cheeses for the content of aroma-forming components was carried out using gas chromatography with mass-selective detection (Agilent Technologies 7010 B / 5975 B system). Components were separated on a DB-5MS capillary column with a length of 30 m, inner diameter of 0.25 mm and film thickness of a fixed phase being 0.25 microns. Conditions for the analysis: the initial temperature of the column is 40 °C (2 min); heating the column at a rate of 10 °C / min to a temperature of 240 °C; exposure 8 minutes; temperature of injectors — 260 °C; detector temperature 280 °C; the flow rate of carrier gas (helium) is 0.5 ml/min. Mass spectra were recorded in the range of 40–500 m/z, ionization energy — 70 eV, ion source temperature 200 °C, interface temperature 250 °C.

The chromatogram registration in the full ion current mode was started after the end of desorption and a 2-minute delay in order to exclude peaks from the chromatogram of volatile components. The chromatogram was integrated to determine the

peak areas after the registration. The total area of all identified peaks and the relative intensity of the peak for each component were calculated (relatively to the sum of all peaks areas). The retention points were selected on the chromatogram which were restored from the data on experimental mass spectra. The experimental mass spectra thus were reconstructed for each peak of the chromatogram and used to search and compare them with the mass spectra and their structural formulas NIST14.L. By coincidence of the experimental spectra with the control ones (within 5–10 %) the compounds were identified in the vapor-space of the sample being analyzed, and the relative content of the identified compounds was evaluated from the relative peak areas of the chromatogram.

Table 1

Objects of study		
Nº of group	Characterization of group	Cheese Name
1	Semi-hard cheeses made using propionic acid microorganisms	Emmental Elite, 45 % Maasdam de Luxe, 46 % Friburgois, 50 % Lanbergold, 52 %
2	Semi-hard cheeses of the Dutch group (formed from the reservoir) (ripening period from 20 days to 3 months)	Dutch, 45 % Gouda, 50 %
3	Semi-hard cheeses, molded in bulk (ripening period from 10 days to 3 months)	Alexandria, 45 % Belarus extra, 46 % Olter cheese, 50 % Vladimirsky, 50 % Russian special, 50 % Russian young, 50 %
4	Semi-hard and hard cheeses with ripening periods of 3 to 6 months	Old Amsterdam, 45 % Rochester, 45 % Parmesan Old, 45 % Parmesan de lux, 45 % Vilno, 45 % Gruver special, 50 % Groutser extra, 50 % Notable, 50 % Groutser mature, 50 % Megard, 50 %
5	Superhard cheese with a maturity of more than a year	Novogrudskie Dary, 45

Extraction of volatile components was carried out using a Supelco™ solid phase microextraction (SPME), catalog number No. 57330-U. Sample of cheese previously crushed into pieces (10 g) was placed in a 40 ml vial and closed with a lid with a rubber membrane easily pierced by a syringe. The bottle with the sample was placed in a thermostat heated to 40 °C and held for 10 minutes to establish a constant temperature and equilibrium between the sample and headspace. Then, a needle of a solidphase microextractor syringe was inserted into the vapor space of the vial through the membrane. The fiber with adsorbent was pushed out in such way that it did not touch the surface of the sample and vessel walls. The solid phase microextraction arrow with open fiber was kept in the vial for 30 minutes, then the fiber was pushed inside the syringe needle and the device was removed from the vial.

To desorb the components, a solid-phase microextractor syringe was introduced into the chromat-mass spectrometer injection system (heated to 250 °C), kept in the injection system for 3 minutes before the end of the components desorption, then the fiber was pushed inside the syringe needle and removed from the input system.

3. Results and discussion

During the study there were more than 400 volatile compounds found in the samples of cheese. From all these compounds, 39 make the main contribution in the formation of the aromatic profile of one from five groups of cheeses.

The composition of the flavor bouquet of cheese includes organic volatile and non-volatile acids, alcohols, ethers, amines, phenolic and furan compounds and other substances [13].

The average content of components by cheese groups is shown in Figure 1.

For example, cheeses contain propionic, butyric, valeric, caproic acids and caprylic and capric acids in smaller quantities. As the cheese ripens, the total amount of volatile acids in them increases. In various cheeses the quality and quantity of volatile acids continues to increase even after the cheese has fully matured. Excessive amount of them leads to a deterioration of cheese's taste.

The maximum acid content was found to be in semi-hard cheeses made using propionic acid microorganisms, semi-hard and hard cheeses with ripening periods of 3 to 6 months and for superhard cheeses with a maturity of more than a year, i.e. for cheeses 1, 4 and 5 groups, respectively. The first group is characterized by the predominance of propionic acid, in some samples its content can reach up to 64 % among volatile components (Emmental Elite), whereas the quantity of butyric acid was an average of 11.5 % and its content in cheeses of the first group does not exceed 29 % (Friburcouia). At the same time for cheeses of 4 and 5 groups the average content of butyric acid was about 30% (its maximum in cheese of Megard – 41 %). The highest content of caproic acid was found to be 32 % in superhard cheeses with a ripening term of more than a year (group 5, Novogrudskie Dary). Butyric acid has an unpleasant and strong flavour, however its presence in high-quality mature cheeses obviously creates the general complex of flavoring and aromatic substances which is the necessary bouquet of cheese.

According to a number of researchers [12,14], diacetyl largely determines the taste and flavour of food products obtained as a result of fermentation. It is an integral part of the flavoring and aromatic substances of cheese, but oily aroma is caused by diacetyl. Cheese may also contain acetoin. Acetoin and diacetyl are formed during the development of propionic acid and aroma-therapeutic bacteria in cheese, and the presence of only acetoin indicates that this process is incomplete.

The investigated samples of cheeses are characterised by a low content of acetoin. Diacetyl and acetoin were not detected in the samples of cheeses of the first group, therefore it can be assumed that propionic acid bacteria primarily contribute to the formation of a large amount of propionic acid (Emmental Elite and Maasdam deluxes cheeses – an average concentration of 60 %).

Cheeses of the fifth group (Reganito) also do not contain acetoin and have a specific composition due to the long ripening period (1 year), which is resulting in the harsh taste.

In the cheeses of the second group acetoin is found in only one sample (Gouda), in other samples it was absent which is probably due to a slight ripening period.

In the third group, we see the opposite figure: only one sample (Belarus Extra) does not contain acetoin, while all the others are characterized by high levels of this substance (up to 28 %). We can talk about the typical severity and specific aroma characteristic of semi-hard cheeses of Belarusian producers.

Acetoin was found only in half of ten samples of the fourth group, its content was less than 1% in three of them, whereas in the remaining two it does not exceed 10%. The data obtained were confirmed by the absence of oily flavor in these cheeses.

The products of the deep chemical transformation of milk fat include ketones and aldehydes which can play a significant role in the formation of the flavor bouquet of cheeses. These substances have a certain taste and flavour and can largely determine the properties of cheeses. The minimum content of ketones in the studied samples indicates the freshness of cheese and absence of a sharp aroma and special taste which are inherent in moldy cheeses where the content of ketones and aldehydes is predominant [15].

The content of ketones in the samples under study does not exceed 15% and strongly depends on the ripening period: the longer the term of ripening, the greater the amount of ketones found. Thus, the maximum amount of ketones (more than 12.5%) was found in samples of group 5 (Reganito), group 4 (ripening period of more than 6 months – a special Gruver).

In general, the first and second groups are characterized by the lowest content of ketones – up to 1% (found only in samples of Maasdam de lux and Friburgeal). The average content of ketones in the third and fourth groups is not lower than 3%. Methyl amyl ketone and 2-nonanon were detected in all the studied cheeses in significant concentrations.

Alcohols and esters in cheeses have a significant intensity of taste and flavour. For example, the milky aroma is formed by the harmonious combination of volatile acids, diacetyl and esters. The bottom are formed during lactic fermentation in the presence of alcohol and volatile acids [16,17]. For this reason, the following samples of cheeses have a particularly pronounced milky aroma and taste: group 2 – Dutch and Gouda, group 3 – Alex-andria and Russian Special, group 4 – Rochester and Gruver, in which the content of esters is in the range of 17 – 42 % . Butyl

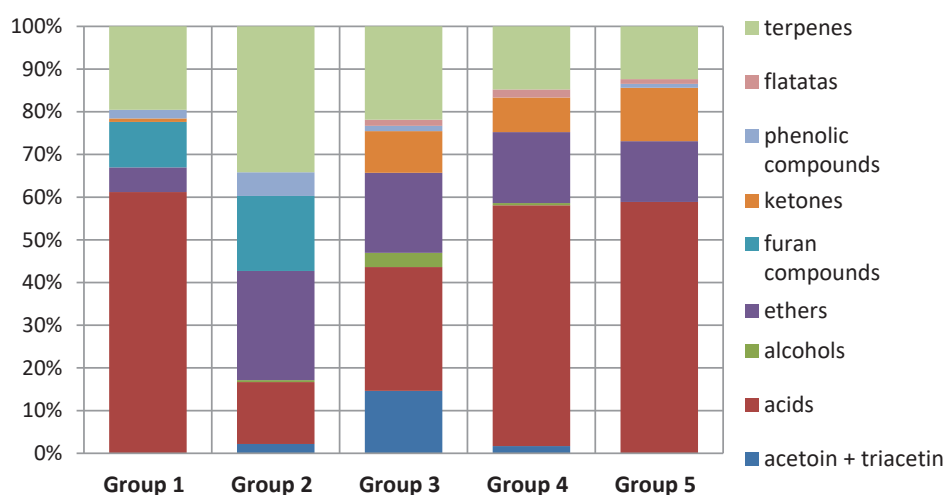


Figure 1. The content of the components according to the groups of cheeses

acetate, hexyl acetate and ethyl acetate play a large role in the formation of a bouquet of cheese.

The residual amount of alcohols suggests that fermentation did not go to the end, and this is likely to affect the flavor bouquet of Belarus Extra and Lambergold cheeses (3 and 1 groups, respectively) in comparison with the other samples. Samples of the first and second groups do not contain alcohols at all which is an unambiguous indicator of the quality and completeness of the fermentation process [18].

Phenolic compounds, terpenes and furans provide the specific shade of smoked taste and aroma. A distinctive feature of samples of group 4 is that the cheeses of this group do not contain phenolic and furan compounds at all, which is reflected in an exceptionally soft milky flavor (average content of terpenes is 15 %).

The classic taste and aroma which is characterized by an average content of terpene, furan (10 — 25 %) and phenolic (up to 5 %) compounds is inherent in all samples of 1, 2, 3 and 5 groups.

4. Conclusions

Thus, the study of aroma compounds of semi-solid and hard rennet cheeses produced in the Republic of Belarus made it possible to establish the most characteristic components respon-

sible for the formation of their sensory properties. In total, more than 400 volatile compounds were found from which 39 compounds make the main contribution to the formation of cheese flavor, such as propionic, butyric and caproic acids, acetoin, methyl amyl ketone, 2-nonanone and limonene.

Therefore, propionic and butyric acids as well as terpenic compounds (o-cymene and β -pinene) are the most characteristic components for semi-solid cheeses made using propionic acid microorganisms. For semi-solid cheeses of the Dutch group (formed from the reservoir) with maturities from 20 days to 3 months the most significant are terpene compounds and ethers, whereas for superhard cheeses with a maturation period of more than a year the main components affecting the aroma profile are butyric and hexanoic acids, 2-heptanone and limonene. Semi-hard and hard cheeses with ripening periods from 3 to 6 months are characterized by a high content of hexanoic and butyric acids as well as limonene and hexyl acetate. Semi-hard cheeses which are molded in bulk with ripening periods from 10 days to 3 months contain acetoin, limonene, caproic acid and hexyl acetate in significant quantities.

The research data on the aromatherapy components of semi-solid and hard rennet cheeses produced in the Republic of Belarus will improve the competitiveness of domestic products.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Rashidinejad, A., Bremer, P., Birch, J., Oey, I. (2017). Nutrients in Cheese and Their Effect on Health and Disease. Book Chapter. Nutrients in Dairy and their Implications on Health and Disease. 177–192 p.
- Боровская, А.В. (2009). Исследование и разработка технологии полутвердого сычужного сыра. Автореф. канд. техн. наук. Кемерово, КемТИПП. — 24 с.
- Лисин, П.А. (2009). Исследование физико-химических процессов производства сыра с целью интенсификации технологии и повышения качества продукции. Автореф. канд. техн. наук. Кемерово, КемТИПП. — 48 с.
- Давыдова, Е. А., Заболоцкая, Т. А. (2017). Влияние молочного сырья на формирование пороков в сырах, вырабатываемых с применением пропионовокислых бактерий. *Переработка и хранения сельскохозяйственной продукции*, 45–47. [Электронный ресурс: <http://rep.bsatu.by/bitstream/doc/513/5/Davydova-E-A-Vliyanie-molochnoogo-syrya-na-formirovanie-porokov-v-syrah-vyrabatyvaemyh-s-primeneniem-propionovokislyh-bakterij.pdf>. Дата обращения 15.11.2018]
- Zabaleta, L., Gourrat, K., Barron, L.J.R., Albisu, M., Guichard, E. (2016). Identification of odour-active compounds in ewes' raw milk commercial cheeses with sensory defects. *International Dairy Journal*, 58, 23–30.
- Fox, P. F., Guinee, Timothy P., Cogan, Timothy M., McSweeney, Paul L. H. (2017). Fundamentals of cheese science. New York: Springer. — C. 388. ISBN 9781489976796
- Diezhandino, I., Fernández, D., González, L., McSweeney, P.L.H., Fresno, J.M. (2015). Microbiological, physico-chemical and proteolytic changes in a Spanish blue cheese during ripening (Valdeón cheese). *Food chemistry*, 168, 134–141.
- Ozturkoglu, B., Figge, M.J., Houbraken, J., de Vries, R.P. (2016). The diversity and evolution of microbiota in traditional Turkish Divle Cave cheese during ripening. *International Dairy Journal*, 58, 50–53.
- Arenas, R., González, L., Sacristán, N., Tornadijo, M.E., Fresno, J.M. (2015). Compositional and biochemical changes in Genesoso cheese, a Spanish raw cow's in a hard cheese model. *Food Science and Technology International*, 24(1), 67–77.
- Sieuwert, S., Bron, P.A., Smid, E.J. (2018). Mutually stimulating interactions between lactic acid bacteria and *Saccharomyces cerevisiae* in sourdough fermentation. *LWT — Food Science and Technology*, 90, 201–206.
- Edalatian, M. R., Habibi Najafi, M. B., Koocheki, A. (2015). Evaluation of chemical and microbial properties of Iranian white cheese using kefir, yogurt and commercial cheese culture as a starter. *Journal of Food and Bioprocess Engineering*, 1(1), 27–37.
- Bertuzzi, A.S., McSweeney, P.L.H., Rea, M.C., Kilcawley, K.N. (2018). Detection of Volatile Compounds of Cheese and Their Contribution to the Flavor Profile of Surface-Ripened Cheese. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 17(2), 371–390.
- Ávila, M., Gómez-Torres, N., Delgado, D., Gaya, P., Garde, S. (2017). Effect of high-pressure treatments on proteolysis, volatile compounds, texture, colour, and sensory characteristics of semi-hard raw ewe milk cheese. *Food Research International*, 100, 595–602.
- Niimi, J., Eddy, A.I., Overington, A.R., Silcock, P., Bremer, P.J., Delahunty, C.M. (2015). Sensory interactions between cheese aroma and taste. *Journal of sensory studies*, 30(3), 247–257.
- Cuffia, F., Bergamini, C.V., Wolf, I.V., Hynes, E.R., Perotti, M.C. (2018). Characterization of volatile compounds produced by *Lactobacillus helveticus* strains in a hard cheese model. *Food Science and Technology International*, 24(1), 67–77.
- Holland, R., Liu, S.-Q., Crow, V.L., Delabre, M.-L., Lubbers, M., Bennett, M., Norris, G. (2005). Esterases of lactic acid bacteria and cheese flavour: Milk fat hydrolysis, alcoholysis and esterification. *International Dairy Journal*, 15(6–9), 711–718.
- Fröhlich-Wyder, M.-T., Bisig, W., Guggisberg, D., (...), Turgay, M., Wechsler, D. (2017). Cheeses with propionic acid fermentation (Book Chapter). *Cheese: Chemistry, Physics and Microbiology: Fourth Edition*, 889–910.
- Andić S., Tunçtürk Y., Boran G. (2014). Chapter 28. Changes in Volatile Compounds of Cheese. — pp. 231–239. In book: Preedy, V. Processing and Impact on Active Components in Food. Academic Press. — 724 p.
- Rashidinejad, A., Bremer, P., Birch, J., Oey, I. (2017). Nutrients in Cheese and Their Effect on Health and Disease. Book Chapter. Nutrients in Dairy and their Implications on Health and Disease. — 2018. — C. 177–192.
- Borovskaya, A.V. (2009). Research and development of semi-hard rennet cheese technology. The Author's Dissertation Abstract of the Doctor of Technical Science. Kemerovo: Kemerovo Technological Institute of Food Industry. — 24 c. (in Russian)
- Lisin, P.A. (2009). The Author's Dissertation Abstract of the Doctor of Technical Science. Kemerovo: Kemerovo Technological Institute of Food Industry. — 44 c. (in Russian)
- Davydova E. A., Zabolotskaya, T. A. (2017). The influence of raw milk on the formation of defects in cheeses produced using propionic acid bacteria. *Processing and quality management of agricultural products*, 45–47. [Electronic resource: <http://rep.bsatu.by/bitstream/doc/513/5/Davydova-E-A-Vliyanie-molochnoogo-syrya-na-formirovanie-porokov-v-syrah-vyrabatyvaemyh-s-primeneniem-propionovokislyh-bakterij.pdf>. Access date 15.11.2018] (in Russian)
- Zabaleta, L., Gourrat, K., Barron, L.J.R., Albisu, M., Guichard, E. (2016). Identification of odour-active compounds in ewes' raw milk commercial cheeses with sensory defects. *International Dairy Journal*, 58, 23–30.
- Fox, P. F., Guinee, Timothy P., Cogan, Timothy M., McSweeney, Paul L. H. (2017). Fundamentals of cheese science. New York: Springer. — C. 388. ISBN 9781489976796
- Diezhandino, I., Fernández, D., González, L., McSweeney, P.L.H., Fresno, J.M. (2015). Microbiological, physico-chemical and proteolytic changes

REFERENCES

- in a Spanish blue cheese during ripening (Valdeón cheese). *Food chemistry*, 168, 134–141.
8. Ozturkoglu Budak, S., Figge, M.J., Houbaken, J., de Vries, R.P. (2016). The diversity and evolution of microbiota in traditional Turkish Divle Cave cheese during ripening. *International Dairy Journal*, 58, 50–53.
 9. Arenas, R., González, L., Sacristán, N., Tornadijo, M.E., Fresno, J.M. (2015). Compositional and biochemical changes in Genetoso cheese, a Spanish raw cow's milk variety, during ripening. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 95(4), 851–859.
 10. Sieuwerts, S., Bron, P.A., Smid, E.J. (2018). Mutually stimulating interactions between lactic acid bacteria and *Saccharomyces cerevisiae* in sourdough fermentation. *LWT — Food Science and Technology*, 90, 201–206.
 11. Edalatian, M. R., Habibi Najafi, M. B., Koocheki, A. (2015). Evaluation of chemical and microbial properties of Iranian white cheese using kefir, yogurt and commercial cheese culture as a starter. *Journal of Food and Bioprocess Engineering*, 1(1), 27–37.
 12. Bertuzzi, A.S., McSweeney, P.L.H., Rea, M.C., Kilcawley, K.N. (2018). Detection of Volatile Compounds of Cheese and Their Contribution to the Flavor Profile of Surface-Ripened Cheese. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 17(2), 371–390.
 13. Ávila, M., Gómez-Torres, N., Delgado, D., Gaya, P., Garde, S. (2017). Effect of high-pressure treatments on proteolysis, volatile compounds, texture, colour, and sensory characteristics of semi-hard raw ewe milk cheese. *Food Research International*, 100, 595–602.
 14. Niimi, J., Eddy, A.I., Overington, A.R., Silcock, P., Bremer, P.J., Delahunty, C.M. (2015). Sensory interactions between cheese aroma and taste. *Journal of sensory studies*, 30(3), 247–257.
 15. Cuffia, F., Bergamini, C.V., Wolf, I.V., Hynes, E.R., Perotti, M.C. (2018). Characterization of volatile compounds produced by *Lactobacillus helveticus* strains in a hard cheese model. *Food Science and Technology International*, 24(1), 67–77.
 16. Holland, R., Liu, S.-Q., Crow, V.L., Delabre, M.-L., Lubbers, M., Bennett, M., Norris, G. (2005). Esterases of lactic acid bacteria and cheese flavour: Milk fat hydrolysis, alcoholysis and esterification. *International Dairy Journal*, 15(6–9), 711–718.
 17. Fröhlich-Wyder, M.-T., Bisig, W., Guggisberg, D., (...), Turgay, M., Wechsler, D. (2017). Cheeses with propionic acid fermentation (Book Chapter). *Cheese: Chemistry, Physics and Microbiology: Fourth Edition*, 889–910.
 18. Andiç S., Tunçtürk Y., Boran G. (2014). Chapter 28. Changes in Volatile Compounds of Cheese. –pp. 231–239. In book: Preedy, V. Processing and Impact on Active Components in Food. Academic Press. — 724 p.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ	AUTHOR INFORMATION
Принадлежность к организации	Affiliation
Почицкая Ирина Михайловна — кандидат сельскохозяйственных наук, начальник Республиканского контрольно-испытательного комплекса по качеству и безопасности продуктов питания, Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по продовольствию 220037, Беларусь, Минск, ул. Козлова, 29 Тел.: +375–17–294–36–04 E-mail: pochitskaja@yandex.ru *автор для переписки Лактионова Анна Павловна, инженер-химик лаборатории хроматографических исследований Республиканского контрольно-испытательного комплекса по качеству и безопасности продуктов питания, Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по продовольствию 220037, Беларусь, Минск, ул. Козлова, 29 Тел.: +375–29–642–44–46 E-mail: laktionova.anna@tut.by Рослик Валентина Лолиевна — заведующая лабораторией хроматографических исследований Республиканского контрольно-испытательного комплекса по качеству и безопасности продуктов питания, Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по продовольствию 220037, Беларусь, Минск, ул. Козлова, 29 Тел.: +375–29–369–81–26 E-mail: valentina.roslik@mail.ru	Irina M. Pochitskaya — candidate of agricultural sciences, head of Republican control and testing complex on quality and food safety, The Scientific-Practical Center for Foodstuffs of the National Academy of Sciences of Belarus 220037, Belarus, Minsk, Kozlova str., 29 Tel.: +375–17–294–36–04 E-mail: pochitskaja@yandex.ru *corresponding author Anna P. Laktionova — chemical engineer at the chromatographic research laboratory Republican control and testing complex on quality and food safety, The Scientific-Practical Center for Foodstuffs of the National Academy of Sciences of Belarus 220037, Belarus, Minsk, Kozlova str., 29 Tel.: +375–29–642–44–46 E-mail: laktionova.anna@tut.by Valentina L. Roslik — Head of Chromatographic Research Laboratory Republican control and testing complex on quality and food safety, The Scientific-Practical Center for Foodstuffs of the National Academy of Sciences of Belarus 220037, Belarus, Minsk, Kozlova str., 29 Tel.: +375–29–369–81–26 E-mail: valentina.roslik@mail.ru
Критерии авторства	Contribution
Авторы в равных долях имеют отношение к написанию рукописи и одинаково несут ответственность за плагиат	Authors are 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
Поступила 02.10.2018	Received 02.10.2018

УДК/UDC: 664:665.3

DOI 10.21323/2618-9771-2018-1-4-27-41

Оригинальная научная статья

К ВОПРОСУ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАСТИТЕЛЬНЫХ ЖИРОВ В ПИЩЕВОЙ ПРОДУКЦИИ

Утьянов Д.А.,^{1*} Куликовский А.В.,¹ Вострикова Н.Л.,¹ Иванкин А.Н.^{1,2}¹ Федеральный научный центр пищевых систем им. В.М. Горбатова РАН, Москва, Россия² Московский государственный технический университет (национальный исследовательский университет)
им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:***жирно-кислотный состав,
пищевая продукция,
растительные жиры,
животные жиры, холестерин,
фитостерины*

Ужесточающийся контроль за качеством и безопасностью пищевой продукции приводит к расширению списка нормируемых показателей и нормативной базы методов исследований. Несмотря на отсутствие установленных норм и требований к жирно-кислотному составу (ЖКС) мясной продукции и содержанию в ней растительных жиров, были разработаны методики определения ЖКС и жиров растительного происхождения. Приведенные подходы к подготовке проб позволяют максимально быстро и эффективно экстрагировать из образца анализируемые вещества, а возможности современного аналитического оборудования позволяют определять даже в следовые количества. Нижний предел определения растительных жиров составляет от 1,0 мг/кг. Ионизация электронным ударом, при котором молекула определяемого вещества распадается на характерные дочерний ионы, а так же использование библиотеки масс-спектров исключают получение недостоверных или ложноположительных результатов.

Original scientific paper

DETERMINATION OF VEGETABLE FATS IN FOOD PRODUCTS

Dmitry A. Utyanov,^{*1} Andrey V. Kulikovskii,¹ Nataliya L. Vostrikova,¹ Andrey N. Ivankin^{1,2}¹ V.M. Gorbato Federal Research Center for Food Systems of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia² Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russia**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:***fat-acid composition, food
products, vegetable fats, animal
fats, cholesterol, phytosterols*

Tightening control over the quality and safety of food products leads to an expansion of the list of standardized indicators and the regulatory framework of research methods. Despite the lack of established standards and requirements for fatty acid composition (FAC) of meat products and the content of vegetable fats in it, methods have been developed for determining FAC and vegetable fats. The presented approaches to sample preparation make it possible to extract analytes from a sample as quickly and efficiently as possible, and the capabilities of modern analytical equipment make it possible to determine even trace amounts. The lower limit of determination of vegetable fats is 1.0 mg / kg. Ionization by electron impact, in which the molecule of the analyte breaks down into characteristic daughter ions, as well as the use of a library of mass spectra exclude obtaining false or false-positive results.

1. Введение

В настоящее время жировая фаза пищевых продуктов исследуется с помощью различных методов хроматографии (высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ), газовая хроматография (ГХ), метод хромато-масс-спектрометрии, оптической спектроскопии, флуоресцентного и дифференциально-термического анализа). Однако наиболее оптимальной является метод газовой хроматографии ввиду его высокой чувствительности и степени автоматизации [1].

Тенденции европейской лабораторной практики в области фальсификации и безопасности продуктов питания, свидетельствуют о постоянном расширении списка контролируемых показателей. Развитие аналитической аппаратуры не только не снимает проблему качества выполняемых анализов, но, напротив, предъявляет все более высокие требования во всех аспектах проведения анализов. Это относится как к процессу пробоподготовки, так и к приборной идентификации. Особенно активно в настоящее время развиваются и внедряются в практику аналитических лабораторий методы с масс-спектрометрической идентификацией, появляются новые источники ионизации. Основными преимуществами хромато-масс-спек-

трометрии являются: чувствительность; селективность; высокая достоверность результатов; простота пробоподготовки; возможность анализа разных классов соединений; возможность библиотечного поиска неизвестных соединений. Данные методы и в частности газовая хромато-масс-спектрометрия активно используется и в практике отечественных лабораторий [2].

Возможности анализа разных классов соединений особенно актуальны для исследований в области фальсификации продукции животного происхождения растительной продукцией. Так при фальсификации продукции растительными жирами в нее попадают фитостерины — стерин растительного происхождения. И, несмотря на существующие свидетельства о том, что они способны уменьшать уровень холестерина у человека, существует ряд исследований, доказывающих их неоднозначное влияние на организм человека, в частности фитостерины увеличивают риск появления сердечно-сосудистых заболеваний.

Поэтому, учитывая учащающиеся случаи добавления растительных жиров в животную продукцию в том числе с целью фальсификации, необходимы методы качественного и количественного обнаружения фитостеринов и определения жирно-кислотного состава продукта.

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Утьянов Д.А., Куликовский А.В., Вострикова Н.Л., Иванкин А.Н. К вопросу определения растительных жиров в пищевой продукции. Пищевые системы. 2018; 1(4): 27–41. DOI: 10.21323/2618-9771-2018-1-4-27-41

FOR CITATION: Utyanov D.A., Kulikovskii A.V., Vostrikova N.L., Ivankin A.N. Determination of vegetable fats in food products. Food systems. 2018; 1(4): 27–41. (In Russ.). DOI: 10.21323/2618-9771-2018-1-4-27-41

2. Материалы и методы

Жирно-кислотный состав (ЖКС) продукта и содержание фитостерина определяли на газовом хроматографе HP 7890A Agilent Technologies (USA) с капиллярной колонкой HP-5MS диаметром 0,25 мм, длиной 30 м, с толщиной слоя неподвижной фазы 0,25 мкм с масс-селективным детектором (МСД) 5975C VLMSD Agilent Technologies (USA).

Подготовка проб для определения ЖК состава молочных продуктов проводилась по ГОСТ 31665–2012 «Масла растительные и жиры животные. Получение метиловых эфиров жирных кислот».

Подготовка проб для определения ЖК состава мясных продуктов проводилась по ГОСТ Р 55483–2013 «Мясо и мясные продукты. Определение жирно-кислотного состава методом газовой хроматографии».

Навеску образца 1 г обрабатывали в течение 8 часов смесью 12 мл хлороформа с 10 мл метанола в присутствии 1 %-ного раствора KCl для растворения химических компонентов, экстракт фильтровали через бумагу. 1 мл экстракта, содержащего около 0,1 г сухого остатка смешивали с 5 мл 15 %-ного раствора ацетилхлорида в метаноле, выдерживали в течение 2 ч при 100 °С в герметично запаиваемой стеклянной ампуле в атмосфере аргона и нейтрализовали добавлением насыщенного раствора КОН в метаноле до pH раствора 5,0–6,0. К смеси добавляли 3 мл насыщенного водного раствора NaCl и 6 мл гексана, оставляли на 30 мин и отбирали для анализа 0,5 мл из прозрачного гексанового слоя, содержащего метилированные и неметилованные формы анализируемых веществ.

Для анализа стерина используется подготовка проб, позволяющая полностью гидролизовать жир в продукте, а для экстракции стерина из гидролизата используется диэтиловый эфир, т.к. стерин по химической природе является полярными спиртами. Упаривание эфира на ротаторном испарителе (Heidolph Laborota 4003 control, скорость вращения от 20 до 270 об/мин, моторизированный подъем бани до 140 мм со скоростью 18 мм/сек, мощность нагрева 1300 Вт, температура нагрева бани от 20 до 180 °С, объем бани 1200 см³) и перерастворение в меньшем объеме позволяет сконцентрировать следовые количества стерина.

Подготовка пробы осуществлялась следующим образом. Отбирали 1 мл экстрагированного [3] жира и 10 мл КОН в метаноле. Проводят гидролиз на водяной бане в течение 10–15 минут при температуре 80 °С. После гидролиза в центрифужную пробирку добавляют 30 мл дистиллированной воды и 20 мл эфира, перемешивают, сливают в делительную воронку вместимостью 500 см³ и дают отстояться. При метилировании в таких условиях стерин не разрушается, а переходит в эфирный раствор вместе с метиловыми эфирами. После расслаивания нижний водно-спиртовой слой сливают в коническую колбу и помещают в еще одну делительную воронку с добавлением 20 мл эфира. Встряхивают и дают отстояться. Верхний эфирный слой присоединяют к эфирному экстракту в первой делительной воронке. Эфирный экстракт промывают дистиллированной водой порциями по 50 см³, отбрасывая нижний водный слой, повторяя данную процедуру трижды. Промытый эфирный экстракт фильтруют в круглодонную колбу вместимостью 250 см³ через складчатый фильтр со слоем безводного сернокислого натрия (10–15 г), помещенный в коническую воронку. Эфир выпаривают на ротаторном испарителе при температуре не выше 30 °С под вакуумом. Сухой остаток растворяют в 1 мл метанола и переносят в флакон.

Условия хроматографирования на капиллярной колонке HP-5MS: газ-носитель — гелий, скорость потока 1 мл/мин, температура инжектора в режиме без деления потока 250 °С,

начальная температура термостата колонки 100 °С в течение 2 мин, программируемый нагрев от 100 °С до 290 °С со скоростью 20 °С/мин, изотерма при температуре 290 °С до 25 мин, время анализа компонентов 25 мин, объем автоматически вводимой пробы 1 мкл. Параметры идентификации: температура источников ионов 230 °С, температура квадруполя 150 °С, энергия электронов 70 эВ, детектирование в режиме сканирования полного масс-спектра в диапазоне масс от 33 до 1050 атомных единиц массы (а.е.м.).

Для расчета содержания веществ использовали автоматическую базу поиска и идентификации данных хромато-масс-спектрометрии NIST08 MS Library [4] с вероятностью соотношения пиков более 80 %. Результаты определения обрабатывали с использованием методов математической статистики.

3. Результаты и обсуждение.

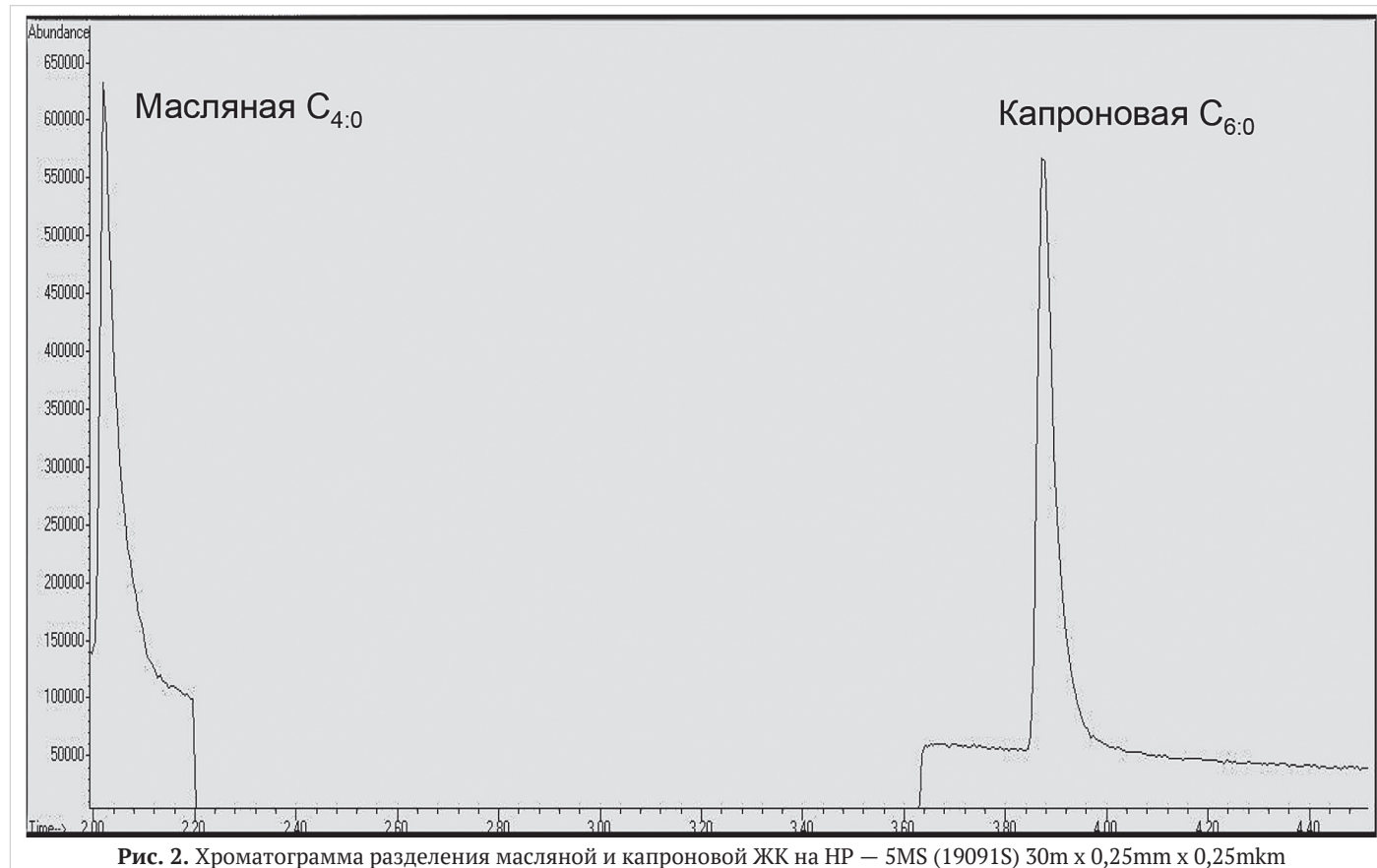
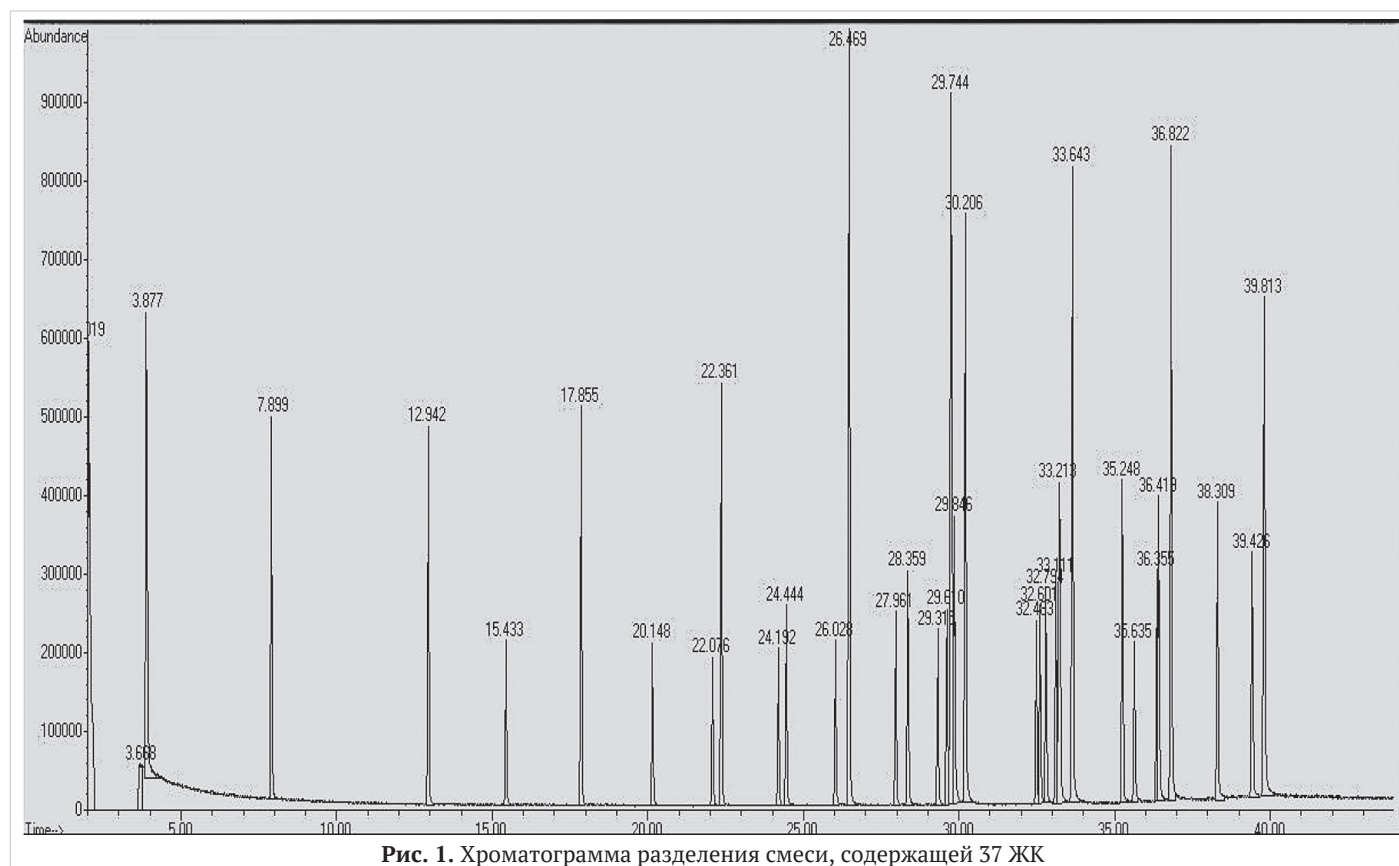
На Рис. 1 представлена хроматограмма разделения градуировочной смеси Supelco 37 FAME Mix, содержащей 37 жирных кислот (ЖК). Как видно из представленной хроматограммы селективное разделение 37 ЖК возможно в течение более чем 40 мин. При этом зная порядок выхода для анализа ЖК не требуется наличие индивидуальных ЖК.

При анализе ЖКС существует проблема определения в первую очередь низкомолекулярных наиболее летучих ЖК, таких как масляная и капроновая [5]. Масляная ЖК имеет температуру кипения ниже, чем используемый для перерастворения гексан. Вследствие чего сначала на хроматограмме выходит масляная кислота, после гексан и капроновая кислота, но т.к. пик гексана наиболее интенсивный в период его выхода необходимо отключить детектор, а после включить снова. Особенно это касается масс-спектрометрической идентификации ЖК, т.к. выход растворителя на работающем детекторе способен вывести из строя филамент масс-спектрометра (Рис. 2).

Помимо этого при анализе ЖКС имеется две критические пары разделения ЖК, а именно линолевая и олеиновая и олеиновая и ее изомер элаидиновая. Увеличение времени анализа до 45 мин и использование более плавного температурного градиента печи газового хроматографа позволяет решить данную проблему. На Рис. 3 представлена хроматограмма полного разделения линолевой и олеиновой ЖК. Для скринингового анализа ЖКС возможно уменьшение времени анализа за счет значительно более резкого температурного градиента печи хроматографа. В таком случае возможно проведение анализа 37 ЖК за 20 мин. Однако это влияет на качество измерения и воспроизводимость результата.

Так в случае анализа 37 ЖК значительно хуже идет разделение критической пары линолевая и олеиновая. Транс-изомер элаидиновая не делится от олеиновой и может быть посчитана только по сумме. Таким образом данный метод не позволяет обнаружить транс-изомеры ЖК, однако имеет право на существование так как позволяет быстро определить фальсификацию молочного жира коровьего молока по ЖКС [6]. Для целей нормирования маргариновой продукции и растительных жиров по ЖКС рекомендуется к применению метод разделения ЖК за 45 мин.

Так как жирные кислоты в нативном виде содержатся в форме триглицеридов, необходим гидролиз пробы и последующее метилирование для придания летучести ЖК. Для подготовки проб по определению ЖКС возможно использование трех видов метилирования. ГОСТ 31665–2012 «Масла растительные и жиры животные. Получение метиловых эфиров жирных кислот» предполагает метилирование метилатом натрия или метанольным раствором гидроксида калия [7]. ГОСТ Р 55483–2013 «Мясо и мясные продукты,



Определение жирно-кислотного состава методом газовой хроматографии» позволяет проводить метилирование с использованием ацетилхлорида [8]. Метилирование метилатом натрия позволит определить, путем переэтерификации, жирнокислотный состав лишь тех ЖК, которые

связаны с глицерином, а вот свободные ЖК нужно метилировать отдельно. Поэтому получение метиловых эфиров жирных кислот из триглицеридов переэтерификацией с метанольным раствором гидроксида калия является оптимальным [9,10].

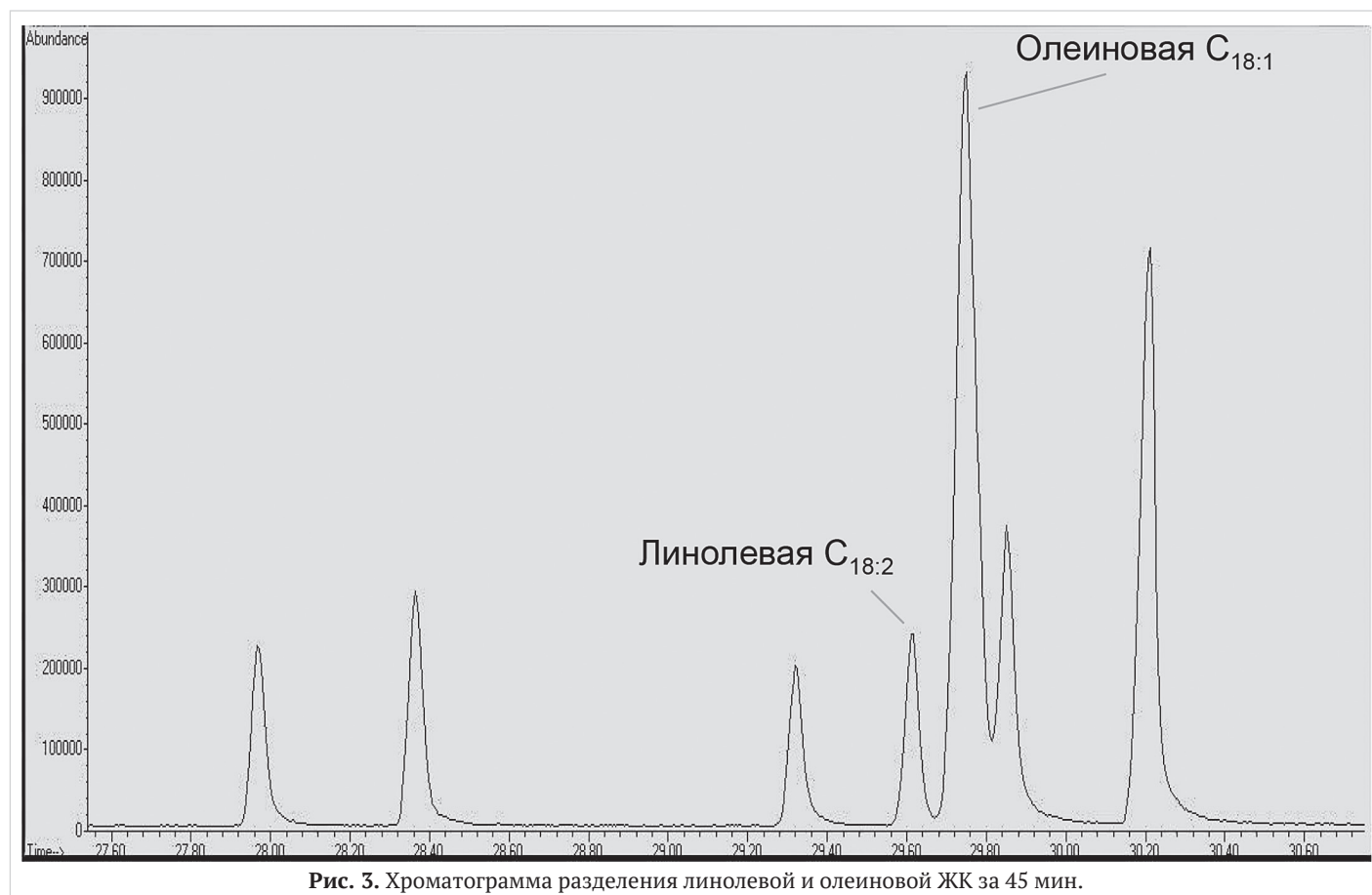


Рис. 3. Хроматограмма разделения линолевой и олеиновой ЖК за 45 мин.

Использование в составе продукта растительных жиров и масел безусловно влияет на ЖКС. Наиболее характерно это выражено для низкомолекулярных ЖК и таких ЖК, которые являются индикатором фальсификации. В первую очередь это миристиновая и линолевая. Дело в том, что при фальсификации молочной продукции растительными маслами доля миристиновой неуклонно уменьшается, а доля линолевой увеличивается пропорционально количеству растительного компонента. Однако эта тенденция не характерна для лауриновой ЖК, так при фальсификации кокосовым маслом ее доля будет расти, а при фальсификации пальмовым падать. Поэтому наиболее индикаторными будут именно миристиновая и линолевая ЖК [11].

В Табл. 1 представлен ЖКС для продукта с содержанием растительных жиров более 20 %. Как видно тенденция по увеличению линолевой и уменьшению миристиновой ЖК сохраняется. Исходя из приведенных данных видно, что замена молочного жира на жиры немолочного происхождения оказывает существенное влияние на ЖКС. При этом изменения касаются всех основных жирных кислот.

В Табл. 2 представлен ЖКС продукта с содержанием растительных жиров более 90 %. Доля миристиновой менее 1 %, при этом доля линолевой близка к содержанию пальмитиновой и олеиновой (около 30 %).

В Табл. 3 представлен пример корреляции ЖКС и содержания стерина. Тенденция по содержанию миристиновой ЖК/линолевой ЖК/β-ситостерина сохраняется. Таким образом доказано, что при фальсификации молочной продукции растительными маслами доля миристиновой неуклонно уменьшается, а доля линолевой увеличивается пропорционально количеству растительного компонента. Объективно установлено, что наличие β-ситостерина более 2 % от доли холестерина говорит о присутствии растительных жиров и масел в продукте.

Таблица 1

Жирнокислотный состав молочного продукта фальсифицированного растительными жирами в сравнении с установленными нормами

Наименование показателя	Фактические значения	Жирнокислотный состав молочного жира коровьего молока по ГОСТ 32261–2013
Жирнокислотный состав (массовая доля % от суммы жирных кислот)		
Масляная C _{4:0}	0,1	2,4–4,2
Капроновая C _{6:0}	0,13	1,5–3,0
Каприловая C _{8:0}	0,05	1,0–2,0
Каприновая C _{10:0}	0,11	2,0–3,8
Деценная C _{10:1}	0,02	0,2–0,4
Лауриновая C _{12:0}	0,4	2,0–4,4
Миристиновая C _{14:0}	2,76	8,0–13,0
Миристолеиновая C _{14:1}	0,03	0,6–1,5
Пальмитиновая C _{16:0}	39,6	21,0–33,0
Пальмитолеиновая C _{16:1}	0,35	1,5–2,4
Стеариновая C _{18:0}	7,71	8,0–13,5
Олеиновая C _{18:1}	36,01	20,0–32,0
Линолевая C _{18:2}	12,57	2,2–5,5
Линоленовая C _{18:3}	0,04	До 1,5
Арахидовая C _{20:0}	0,08	До 0,3
Бегеновая C _{22:0}	0,04	До 0,1

Таблица 2
ЖКС молочного продукта с содержанием растительных жиров более 90 %

Наименование показателя	Фактические значения	Жирнокислотный состав молочного жира коровьего молока по ГОСТ 32261–2013
Жирнокислотный состав (массовая доля % от суммы жирных кислот)		
Масляная C _{4:0}	0,12	2,4–4,2
Капроновая C _{6:0}	0,11	1,5–3,0
Каприловая C _{8:0}	0,03	1,0–2,0
Каприновая C _{10:0}	0,22	2,0–3,8
Деценовая C _{10:1}	0	0,2–0,4
Лауриновая C _{12:0}	1,21	2,0–4,4
Миристиновая C _{14:0}	0,84	8,0–13,0
Миристолеиновая C _{14:1}	0,1	0,6–1,5
Пальмитиновая C _{16:0}	29,57	21,0–33,0
Пальмитолеиновая C _{16:1}	0,1	1,5–2,4
Стеариновая C _{18:0}	5,41	8,0–13,5
Олеиновая C _{18:1}	34,28	20,0–32,0
Линолевая C _{18:2}	27,56	2,2–5,5
Линоленовая C _{18:3}	0,03	До 1,5
Арахидовая C _{20:0}	0,29	До 0,3
Бегеновая C _{22:0}	0,13	До 0,1

Таблица 3
Корреляция ЖКС и содержания фитостерина в молочном продукте

Миристиновая C _{14:0}	5,39	2,76	0,84
Линолевая C _{18:2} *	7,4	12,57	27,56
β-ситостерин	4,61	16,15	71,72

Таким образом, определив ЖКС и соотношение жирных кислот, можно сделать вывод о качестве молочного продукта, сравнив полученные результаты со справочными данными из стандартов на продукцию. Допустимы даже не-

большие отклонения от приведенных норм, так как сырье животного происхождения не может быть стабильным по своим показателям в принципе, но вот серьезные отклонения будут свидетельствовать о низком качестве продукции или о возможной фальсификации растительными жирами.

Аналогичная ситуация и с ЖКС растительных масел. В соответствующих стандартах на продукцию зачастую приведены справочные данные о ЖКС, поэтому сравнив полученные результаты со справочными можно судить о качестве масла [12]. При серьезных несоответствиях можно предположить было ли это масло фальсифицировано, а при доскональном сравнении с ЖКС других масел, возможно практически точно определить каким маслом был фальсифицирован исследуемый продукт.

Если, определив ЖКС продукта животного происхождения, есть подозрения о фальсификации его растительными жирами, следует подтвердить это исследованием продукта на содержание в нем фитостерина.

На Рис. 4 показана хроматограмма образца с присутствием фитостерина. При использовании неселективного ПИД детектора возможно наложение длиннопочечных ЖК на пики ситостерина/ кампестерина/ стигматерина. Однако в случае использования газовой хромато-масс-спектрометрии (МС-детектора) ложноположительные и ложноотрицательные результаты исключены. Наличие масс-спектра (целевых и подтверждающих ионов) делает идентификацию качественной и значительно упрощает процедуру подготовки проб, исключая предварительную дериватизацию дигитонном.

Применительно к фитостеринам идентификация по библиотечным масс-спектрам исключает возможность ошибки.

При ионизации электронным ударом (Electron Ionization, EI) в 70 эВ молекула распадается на несколько характерных частей, что даёт дополнительные возможности идентификации и исследования структуры неизвестных веществ. Фрагментация ионов происходит за счет того, что энергия электронов значительно превышает энергию химической связи. Химия фрагментации ионов при электронной фрагментации хорошо изучена, поэтому, зная массы фрагментов и их интенсивности можно предсказать первоначальную структуру вещества. Масс-спектры, полученные с помощью метода электронной ионизации хорошо воспроизводимы, поэтому на сегодняшний день существуют библиотеки (например, NIST), с эталонными масс-спектрами более чем для 210 000 веществ (библиотека NIST11/2011/EPA/NIH) при использовании метода ионизации электронным ударом, зна-



Рис. 4. Хроматограмма образца с фитостеринами

чительно облегчающие качественный анализ. Масс-спектр является уникальным «отпечатком пальца» искомого вещества и исключает ошибки при анализе. Возможности разделения, однозначность качественного анализа делает оптимальной техникой для исследования фитостеринов метод газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС).

На Рис. 5 представлена хроматограмма образца молочного жира, а так же масс-спектры полученного холестерина и из базы данных. Растительные стерины (фитостерины) на хроматограмме не обнаружены, что свидетельствует об отсутствии фальсификации молочного продукта растительными жирами и маслами. Как видно соответствие по ионам холестерина на уровне 99 %. Совпадение масс-спектра более чем на 70 % говорит о качественной идентификации вещества. Высокая чувствительность, возможность хроматографического разделения и качественной идентификации искомого холестерина и фитостеринов, даже в случае присутствия органических примесей в экстракте, позволяет практически полностью исключить ошибки при проведении анализа, и рекомендовать ГХ-МС как достоверный и высокоточный метод идентификации растительных жиров в пищевых продуктах.

На сегодняшний день, масс-спектрометрия является самым мощным, чувствительным, информативным и быстрым методом анализа состава, структуры и количества химических соединений. Широкое внедрение масс-спектрометрических методов в практику контроля качества пищевой продукции позволит выйти на новый инновационный уровень аналитического контроля продуктов питания, что даст производителям полную уверенность в безопасности своего продукта.

Что касается обязательности норм жирно-кислотного состава пищевой продукции, то в наше время обязательными для соблюдения они могут быть только, если установлены в технических регламентах Таможенного Союза. В регламентах такие нормы отсутствуют, в основном информация о ЖКС продукта приведена в качестве справочного приложения в национальном (ГОСТ Р) или межгосударственном (ГОСТ) стандарте на соответствующий продукт или на метод определения ЖКС в этой продукции, что тоже не делает эти нормы обязательными, т.к., не вдаваясь в подробности, в соответствии со 162-ФЗ «О стандартизации в Российской Федерации» все стандарты пищевой отрасли применяются на добровольной основе.

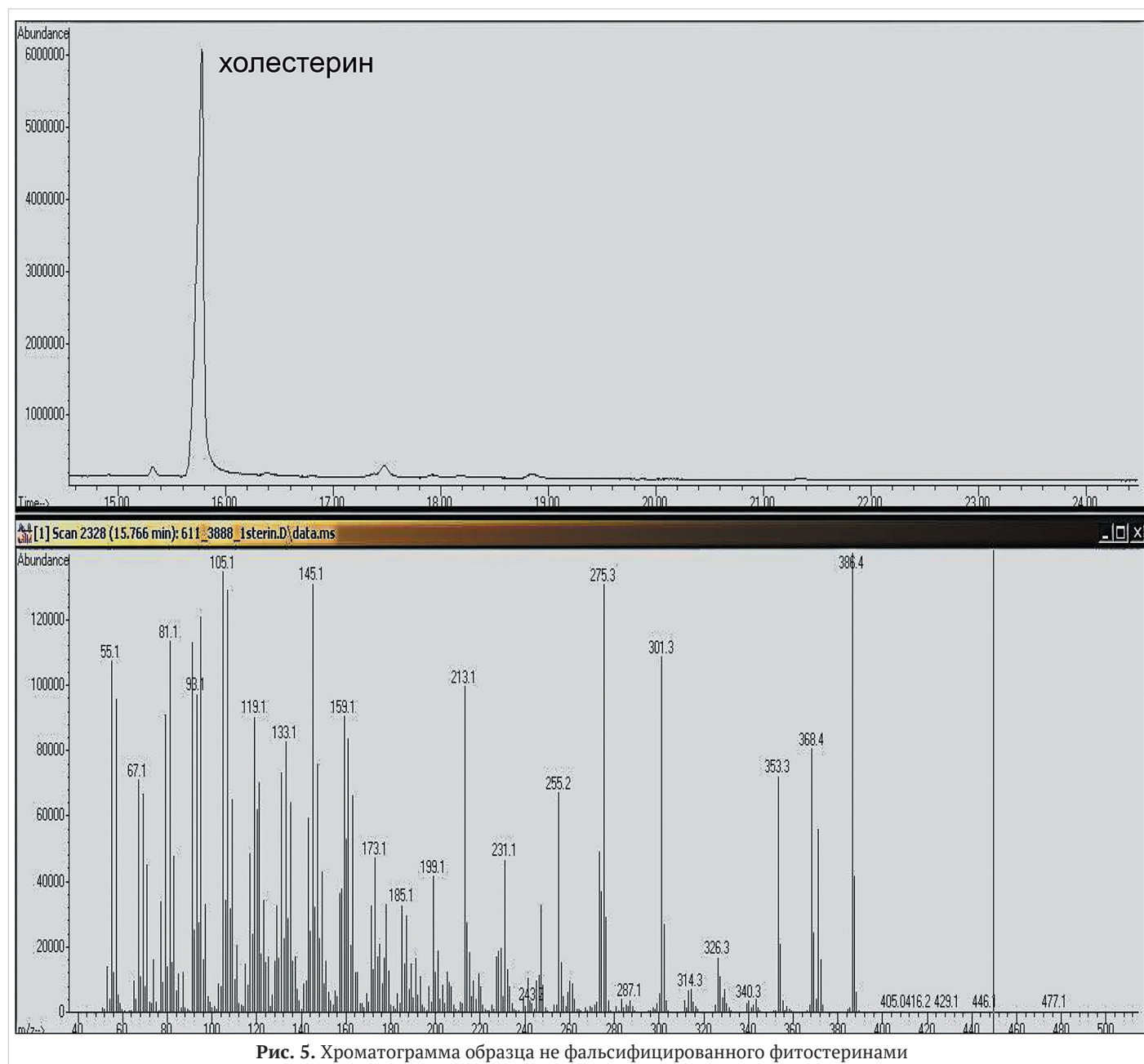


Рис. 5. Хроматограмма образца не фальсифицированного фитостеринами

Отчасти такая ситуация возникла из-за того, что ЖКС продукта невозможно стандартизировать в принципе. Например, ЖКС мяса и мясной продукции, который можно определить по ГОСТ Р 55483–2013 «Мясо и мясные продукты. Определение жирно-кислотного состава методом газовой хроматографии», будет зависеть от множества факторов, основным из которых является вид животного, к второстепенным же можно отнести породу животного, возраст, корм, которым его откармливали и тому подобное. Согласно справочному приложению вышеупомянутого стандарта, в котором, к сожалению, приведен ЖКС жиров только баранины, свинины и говядины, можно сказать, что ЖКС жиров этих животных может сильно отличаться, несмотря на крайне усредненные значения. Основные отличия заключаются в содержании пальмитиновой, олеиновой, стеариновой и линолевой кислот.

Отсутствие нормативных (обязательных) требований к ЖКС приемлемо для мяса и мясной продукции, где ЖКС не является основной характеристикой качества, какой он является для молочной продукции, ведь по ЖКС можно судить не только о качестве молочного продукта, по нему можно предположить, была ли продукция фальсифицирована растительными жирами.

Для примера рассмотрим межгосударственный стандарт ГОСТ 32261–2013 «Масло сливочное. Технические условия». Согласно приложению В стандарта в молочном жире коровьего молока нормируются жирные кислоты, приведенные в Табл. 4.

Таблица 4

Жирно-кислотный состав молочного жира коровьего молока [13]

Наименование жирной кислоты по тривиальной номенклатуре	Массовая доля жирной кислоты, % от суммы жирных кислот
Масляная	2,4–4,2
Капроновая	1,5–3,0
Каприловая	1,0–2,0
Каприновая	2,0–3,8
Деценовая	0,2–0,4
Лауриновая	2,0–4,4
Миристиновая	8,0–13,0
Миристолеиновая	0,6–1,5
Пальмитиновая	21,0–33,0
Пальмитолеиновая	1,5–2,4
Стеариновая	8,0–13,5
Олеиновая	20,0–32,0
Линолевая	2,2–5,5
Линоленовая	До 1,5
Арахидовая	До 0,3
Бегеновая	До 0,1
Прочие	4,0–6,5

Учитывая, что ЖКС приведен молочного жира коровьего молока справедливо говорить, что аналогичные требования должны быть и к ЖКС другой молочной продукции, например, сметана, творог и др. Это подтверждается нормами ЖКС, приведенными в ГОСТ 31453–2013 «Творог. Технические условия» и ГОСТ 31452–2012 «Сметана. Технические условия». Однако в стандартах на творог и молоко

не нормируются прочие жирные кислоты. Прочие жирные кислоты не нормируются также и в ГОСТ Р 52253–2004 «Масло и паста масляная из коровьего молока. Общие технические условия», стандарт требования, которого можно назвать условно обязательными для соблюдения, что очень важно, т.к. ЖКС продукции рассчитывается методом нормализации, а это значит, не учет каких-либо обнаруженных жирных кислот повлияет на итоговое значение нормируемых. Поэтому при следующих изменениях или пересмотре этих стандартов, их целесообразно дополнить нормами прочих жирных кислот.

Помимо содержания в молочной продукции перечисленных жирных кислот, важно также и их соотношение (Табл. 5).

Таблица 5

Соотношения метиловых эфиров жирных кислот молочного жира

Соотношения метиловых эфиров жирных кислот молочного жира	Границы соотношения массовых долей метиловых эфиров жирных кислот в молочном жире
Пальмитиновой к лауриновой	от 5,8 до 14,5
Стеариновой к лауриновой	от 1,9 до 5,9
Олеиновой к миристиновой	от 1,6 до 3,6
Линолевой к миристиновой	от 0,1 до 0,5
Суммы олеиновой и линолевой к лауриновой, миристиновой, пальмитиновой и стеариновой	от 0,4 до 0,7

5. Выводы

Сотрудниками ФНЦ пищевых систем был разработан национальный стандарт определению ЖКС мясной продукции — ГОСТ Р 55483–2013 «Мясо и мясные продукты. Определение жирно-кислотного состава методом газовой хроматографии», по которому можно определить ЖКС мяса, субпродуктов, жир-сырца, мясных и мясосодержащих продуктов, продуктов из шпика в диапазоне измерения массовых долей жирных кислот от 0,03 % до 98 % [8].

Для выявления добавленных в мясную продукцию растительных жиров разработан ГОСТ 33608–2015 «Мясо и мясные продукты. Идентификация не мясных ингредиентов растительного происхождения с помощью метода газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектором», который устанавливает метод идентификации немясных ингредиентов растительного происхождения (наличия растительных жиров, ингредиентов, содержащих растительные жиры) по массовой доле фитостерина (брасикастерин, кампестерин, стигмастерин, β -ситостерин). Диапазон измерений фитостерина составляет от 1 до 1000 мг/кг [14].

Подводя итог, следует отметить, что современный уровень развития исследований сложных смесей органических соединений требует применения комплексных физико-химических методов. При анализе веществ из-за трудоемкости подготовки реальных проб особенно важной характеристикой становится чувствительность и селективность метода. На сегодняшний день, масс-спектрометрия является самым мощным, чувствительным, информативным и быстрым методом анализа состава, структуры и количества химических соединений. В последнее десятилетие особенно активно развивается и внедряется в практику аналитических лабораторий метод ГХ-МС. Именно поэтому он является наиболее подходящим для определения ЖКС продукта, а также определения в продукте стерина.

1. Introduction

Currently the fat phase of food products is studied using various methods of chromatography (high-performance liquid chromatography (HPLC), gas chromatography (GC), chromatography-mass spectrometry, optical spectroscopy, fluorescent and differential-thermal analysis). However, the gas chromatography is the most optimal due to its good sensitivity and automation of the method [1].

In the trend of European laboratory practice in the field of falsification and food safety, indicate a constant expansion of the list of controlled indicators. The development of analytical equipment not only does not eliminate the problem of the quality of the performed analyses, but, on the contrary, imposes increasingly high requirements in all aspects of the analyses. This applies as to sample preparation, as to instrument identification. Particularly, active currently being developed and introduced analytical laboratory methods with mass spectrometric identification, new sources of ionization. The main advantages of chromatography-mass-spectrometry are: sensitivity; selectivity; high reliability of results; simplicity of sample preparation; possibility of analysis of different classes of compounds; possibility of library search of unknown compounds. These methods and particular gas chromatography-mass-spectrometry are actively used in the practice of domestic laboratories [2].

The possibilities of analysis of different classes of compounds are particularly relevant for research in the field of falsification of animal products by plant products. So, during rigging products vegetable fats fall into phytosterols — sterols of plant origin. And, despite the existing evidence that, they can reduce cholesterol in humans, there are a number of studies, proving their ambiguous effect on the human body, particular phytosterols increase the risk of cardiovascular disease.

Therefore, taking into account the increasing cases of adding vegetable fats to animal products, including for the purpose of falsification, methods of qualitative and quantitative detection of the phytosterols and determination of fatty acid composition of the product are necessary.

2. Materials and methods

The fatty acid composition (FAC) of the product and phytosterol content were determined on a gas chromatograph HP 7890A Agilent Technologies (USA) with a capillary column HP-5MS 0.25 mm in diameter, 30 m long, with a fixed phase layer thickness of 0.25 μm with mass-selective detector (MSD) 5975C VLMSD Agilent Technologies (USA).

Preparation of samples for determination of the FA composition of dairy products was carried out according to GOST 31665–2012 «Vegetable oils and animal fats. Production of fatty acid methyl esters».

Preparation of samples for determination of FA composition of meat products was carried out according to GOST R 55483–2013 «Meat and meat products. Determination of fatty acid composition by gas chromatography».

Sample with weight of 1 g was treated for 8 hours with a mixture of 12 ml of chloroform with 10 ml of methanol in the presence of 1% solution of KCl for dissolving the chemical components, the extract was filtered through the paper. The extract with weight 1 ml, containing about 0.1 g of dry residue was mixed with 5 ml of 15% acetyl chloride solution in methanol, kept for 2 hours at 100 °C in a hermetically sealed glass ampoule in an argon atmosphere and neutralized with the addition of a saturated KOH solution in methanol to a pH of 5.0–6.0 solution. There were added to the mixture — 3 ml of saturated aqueous NaCl solution and 6 ml of hexane, left for 30 min and 0.5 ml of transparent hexane layer containing methylated and unmethylated forms of the analyzed substances were selected for analysis.

The preparation of samples is used for the analysis of sterols, which allows completely hydrolyze the fat in the product, and for the extraction of sterols from the hydrolyzate, the diethyl ether is used, because the sterols are the polar alcohols by their chemical nature. The evaporation of the ether on a rotary evaporator (Heidolph Laborota 4003 control, rotation speed from 20 to 270 rpm, motorized lifting bath to 140 mm with the speed of 18 mm/h, heating capacity 1300 W, the heating temperature of the bath from 20 to 180 °C, the volume of the bath of 1200 cm³) and re-dissolution in smaller amounts enables you to concentrate trace amounts of the sterols.

The preparation of the sample was carried out as follows. There were taken 1 ml of extracted [3] fat and 10 ml of KOH in methanol. The hydrolysis is carried out in a water bath for 10–15 minutes at the temperature 80 °C. After the hydrolysis, 30 ml of distilled water and 20 ml of ether are added to the centrifuge tube, mixed, poured into a 500 cm³ separating funnel and allowed to settle. During the methylation in such conditions, the sterols are not destroyed, but pass into the ether solution together with the methyl esters. After delamination, the lower water-alcohol layer is poured into the conical flask and placed in another separating funnel with the addition of 20 ml of ether. Shake and allow to settle. The upper ethereal layer is attached to the ether extract to the first separating funnel. The essential extract is washed with distilled water in portions of 50 cm³, discarding the lower water layer, repeating this procedure three times. The washed essential extract is filtered into a 250 cm³ round-bottom flask through the folded filter with the layer of anhydrous sodium sulfate (10–15 g) placed into the conical funnel. The ether is evaporated on a rotary evaporator at the temperature not exceeding 30 °C under the vacuum. The dry residue is dissolved in 1 ml of the methanol and transferred to the vial.

Chromatography conditions on the HP-5MS capillary column: carrier gas-helium, flow rate 1 ml / min, injector temperature in the mode without flow division 250 °C, the initial temperature of the column thermostat 100 °C for 2 minutes, programmable heating from 100 °C to 290 °C with the speed of 20 °C / min, the isotherm at the temperature of 290 °C up to 25 minutes, the analysis time of components is 25 minutes, the volume of automatically injected sample is 1 μl . Identification parameters: ion source temperature 230 °C, quadrupole temperature is 150 °C, electron energy is 70 eV, detection in the scanning mode of the full mass spectrum in the mass range from 33 to 1050 atomic mass units (a.m.u.).

There were used, for calculating, the content of substances an automatic database of search and identification of chromatography-mass spectrometry data NIST08 MS Library [4] with a probability of correlation of peaks of more than 80 %. The results of determination were processed using methods of mathematical statistics.

3. Results and discussion

There is presented on the Figure 1 the chromatogram of separation of calibration mixture Supelco 37 FAME MiX containing 37 fatty acids (FA). As it is shown, from the presented chromatogram, the selective separation of 37 FA is possible for more than 40 minutes. Herewith know the order of the output for the analysis of the FA does not require the presence of individual FA.

During the analysis of the FAC there is a problem of determining the first low-molecular most volatile FA, such as oil and kapron [5]. The oil FA has a boiling point lower than the hexane used for re-dissolution. As a result, first comes on the chromatogram of oil acid, after comes hexane acid and caproic acid, but because of that the peak of hexane is the most intense during its release, it is necessary to turn off the detector, and then turn on again. This is especially true of the mass spectro-

metric identification of the FA, since the solvent output on the detector is able to disable the filament of the mass spectrometer (Figure 2).

In addition, there are two critical pairs of FA separation in the analysis of FA, namely the linoleic and the oleic and

its elaidin isomer. Increasing the analysis time to 45 min and using a smoother temperature gradient of the gas chromatograph furnace allows to solve this problem. On the Figure 3 shows the chromatogram of complete separation of the linoleic and the oleic fatty acid. For the screening analysis of the FAC, it is pos-

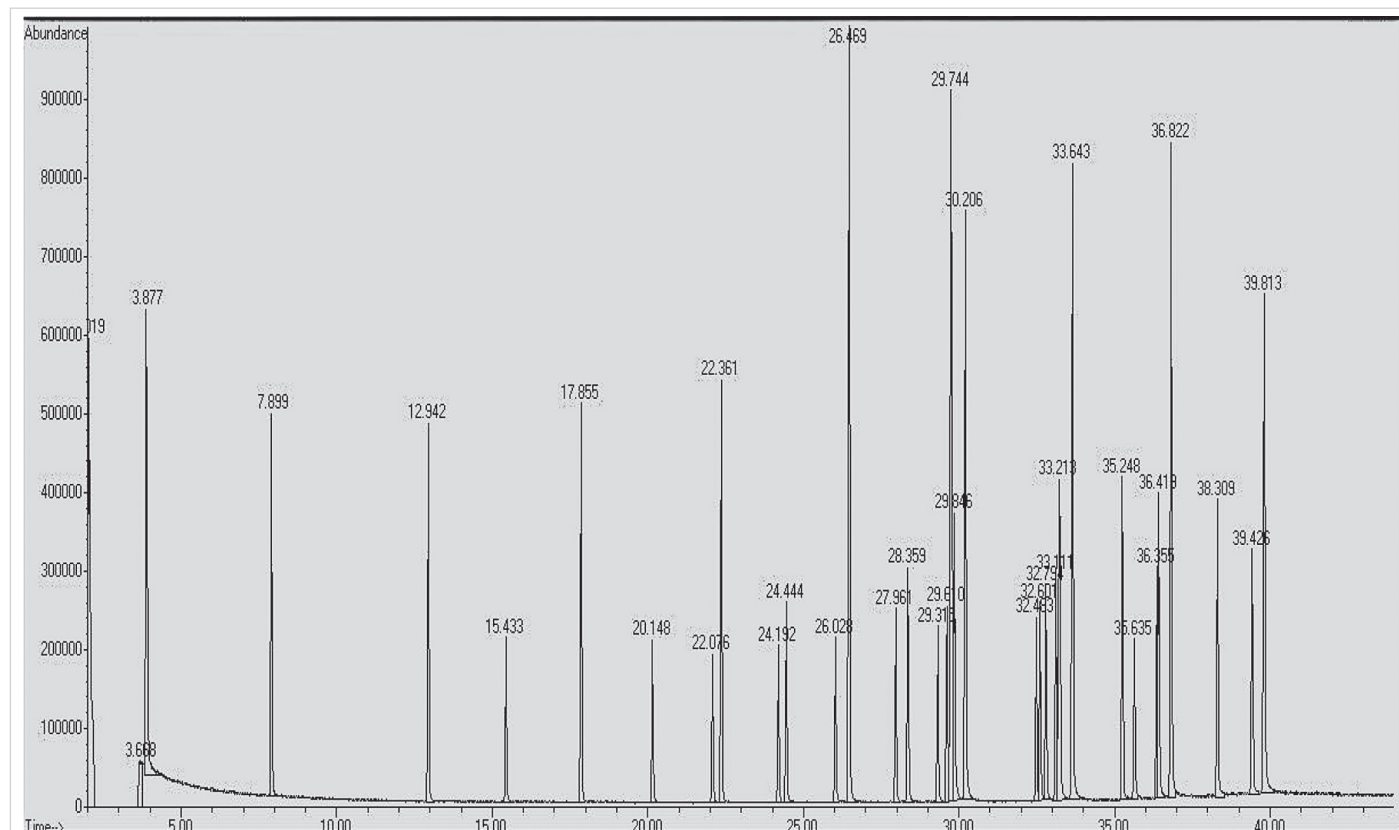


Figure 1. Chromatogram of separation of the mixture containing 37 FA

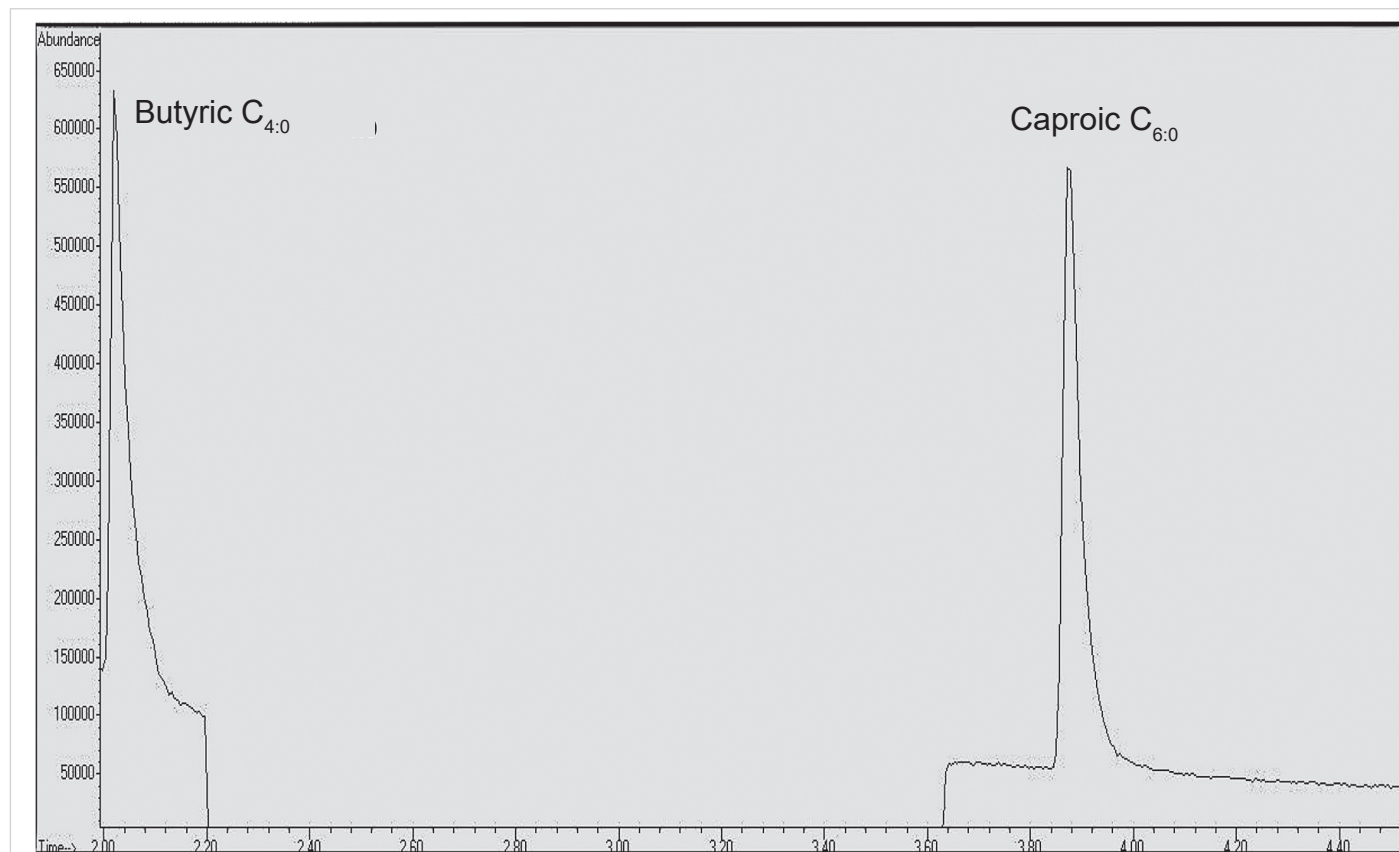


Figure 2. The chromatogram of separation of oil and nylon FA on HP-5MS (19091S) 30 m x 0,25 mm x 0,25 mkm

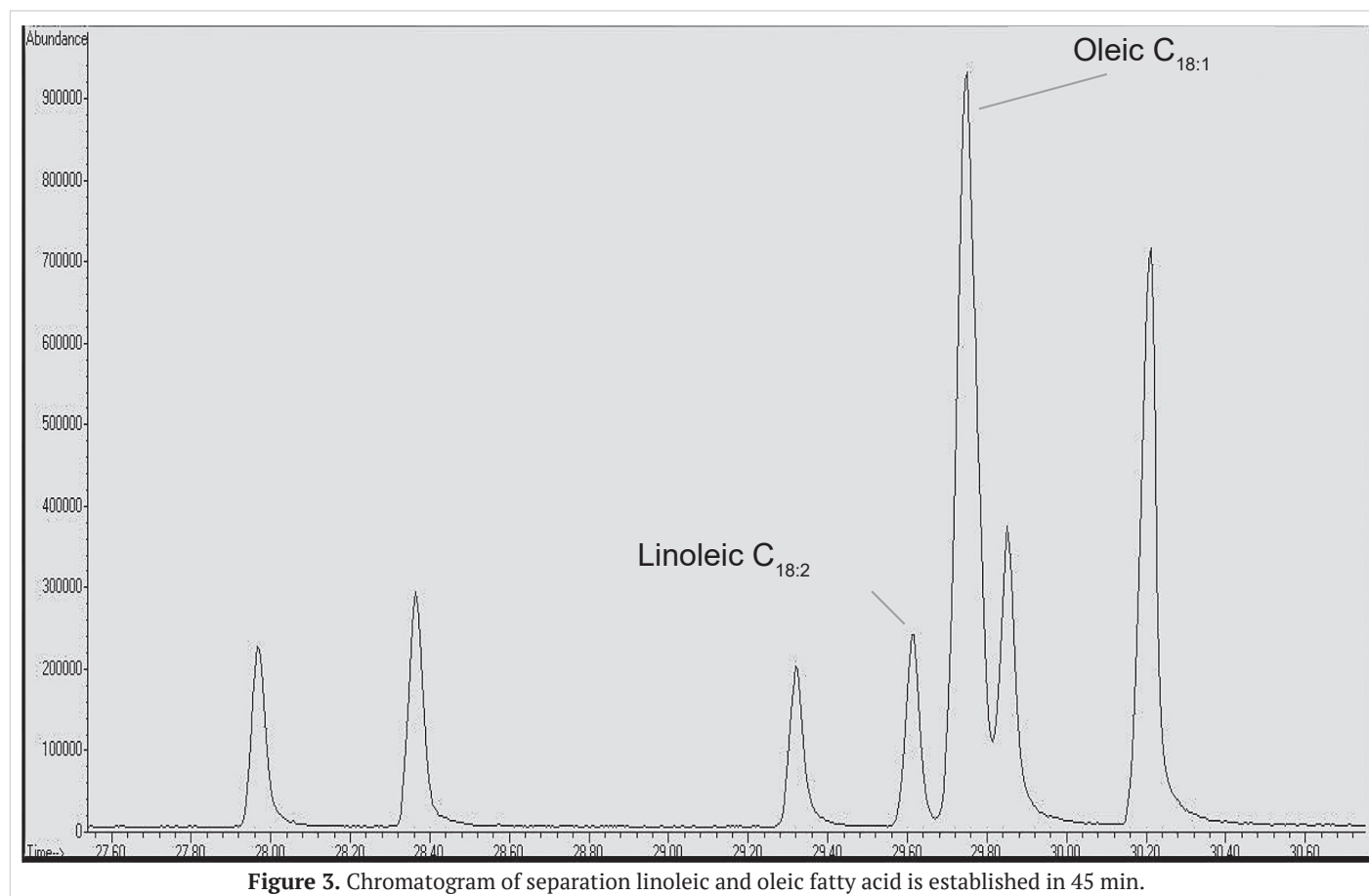


Figure 3. Chromatogram of separation linoleic and oleic fatty acid is established in 45 min.

sible to reduce the analysis time due to a much sharper temperature gradient of the chromatograph furnace. In this case, it is possible to conduct analysis 37 FA for 20 min. However, this affects the measurement quality and reproducibility of results.

So in the case of the analysis of 37 FA, the separation of the critical pair of linoleic and oleic is much worse. The elaidic trans isomer is not divided from oleic acid and can be calculated only on the amount. Thus, this method does not allow to detect trans-isomers of FA, but has the right to exist as it allows to determine quickly the falsification of milk fat of cow's milk by FA [6]. For the rationing purposes of margarine and vegetable fats for FACs is recommended to use the method of separation of the FA for 45 min.

The hydrolysis of the sample and subsequent methylation is necessary to give the FA volatility, because of that the fatty acids in their native form are contained in the form of triglycerides. Three types of methylation may be used to prepare samples for the determination of FAC. GOST 31665–2012 «Vegetable oils and animal fats. Receiving of methyl esters of fatty acids» involves the methylation with sodium methylate or methanol solution of potassium hydroxide [7]. GOST R 55483–2013 «Meat and meat products. Determination of fatty acid composition by gas chromatography» allows to provide the methylation using acetyl chloride [8]. The methylation with sodium methylate will determine, by transesterification, fatty acid composition of only those FA, which are associated with glycerin, but free FA should be methylated separately. Therefore, the production of methyl esters of fatty acids from triglycerides by transesterification with methanol solution of potassium hydroxide is optimal [9,10].

The use of vegetable fats and oils in the product certainly affects on the FAC. This is most characteristic of low molecular weight FA and that FA, which are the indicator of falsification. First of all, it is the myristic and the linoleic acids. The fact, that the falsification of dairy products with vegetable oils share the

myristic steadily decreases, and the proportion of the linoleic increases in proportion to the amount of plant component. However, this trend is not typical for the lauric FA, so during the falsifying by coconut oil, its share will grow, and during the falsifying by palm oil will fall. Therefore, the most indicative FA will be the myristic and the linoleic [11].

In Table 1 presented by the FAC for a product with a vegetable fat content of more than 20 %. As can be seen, the tendency of increase the linoleic and decrease the myristic FA remains. Based on these data, it can be seen that the replacement of milk fat on non-dairy fats has a significant impact on the FAC. In this case, the changes relate to all major fatty acids.

In Table 2 presented FAC product with a content of vegetable fat more than 90 %. The share of the myristic is less than 1 %, while the share of the linoleic is close to the content of palmitic and oleic (about 30 %).

In Table 3 presents an example of the FACs correlation and the content of sterols. The trend in the content of the myristic FA/ linoleic FA/ b-sitosterol remains. Thus, it is proved that in the falsification of dairy products with vegetable oils, the share of the myristic steadily decreases, and the share of the linoleic increases in proportion to the amount of the vegetable component. It is objectively established that the presence of b-sitosterol more than 2% of the share of cholesterol indicates the presence of vegetable fats and oils in the product.

Thus, by determining the ratio of FAC and fatty acids, it can be concluded about the quality of the dairy product, comparing the results with the reference data from the product standards. Even small deviations from the above norms are permissible, since the raw materials of animal origin can not be stable in their indicators principle, but serious deviations will indicate a low quality of products or the possible falsification of vegetable fats.

Similar situation is with the FAC of vegetable oils. In the relevant product standards are often given reference data on the

Table 1

Fatty acid composition of milk product adulterated with vegetable fats in comparison with the established norms

Name of indicator	Actual value	Fatty acid composition of milk fat of cow's milk according to GOST 32261–2013
Fatty acid composition (mass fraction % of the amount of fatty acids)		
Butyric C _{4:0}	0.1	2.4–4.2
Caproic C _{6:0}	0.13	1.5–3.0
Caprylic C _{8:0}	0.05	1.0–2.0
Capric C _{10:0}	0.11	2.0–3.8
Decenoic C _{10:1}	0.02	0.2–0.4
Lauric C _{12:0}	0.4	2.0–4.4
Myristic C _{14:0}	2.76	8.0–13.0
Myristoleic C _{14:1}	0.03	0.6–1.5
Palmitic C _{16:0}	39.6	21.0–33.0
Palmitoleic C _{16:1}	0.35	1.5–2.4
Stearic C _{18:0}	7.71	8.0–13.5
Oleic C _{18:1}	36.01	20.0–32.0
Linoleic C _{18:2}	12.57	2.2–5.5
Linolenic C _{18:3}	0.04	to 1.5
Arachidic C _{20:0}	0.08	to 0.3
Behenic C _{22:0}	0.04	to 0.1

Table 2

Milk product with vegetable fat content more than 90 %

Name of indicator	Actual value	Fatty acid composition of milk fat of cow's milk according to GOST 32261–2013
Fatty acid composition (mass fraction % of the amount of fatty acids)		
Butyric C _{4:0}	0.12	2.4–4.2
Caproic C _{6:0}	0.11	1.5–3.0
Caprylic C _{8:0}	0.03	1.0–2.0
Capric C _{10:0}	0.22	2.0–3.8
Decenoic C _{10:1}	0	0.2–0.4
Lauric C _{12:0}	1.21	2.0–4.4
Myristic C _{14:0}	0.84	8.0–13.0
Myristoleic C _{14:1}	0.1	0.6–1.5
Palmitic C _{16:0}	29.57	21.0–33.0
Palmitoleic C _{16:1}	0.1	1.5–2.4
Stearic C _{18:0}	5.41	8.0–13.5
Oleic C _{18:1}	34.28	20.0–32.0
Linoleic C _{18:2}	27.56	2.2–5.5
Linolenic C _{18:3}	0.03	To 1.5
Arachidic C _{20:0}	0.29	To 0.3
Behenic C _{22:0}	0.13	To 0.1

FAC, so comparing the results with reference can be judged on the quality of the oil [12]. At serious discrepancies it is possible to assume whether this oil was falsified, and at thorough comparison with FAC of other oils, it is possible to define almost precisely what oil the studied product was falsified.

If, having determined the FAC of the product of animal origin, there are suspicions about the falsification of its vegetable fats, it should be confirmed by the study of the product for the content of phytosterols in it.

On the Figure 4 shows the chromatogram of the sample with the presence of phytosterols. When using non-selective PID detector may be applied clinoccephaly FA on the peaks of the sitos-

Table 3

Correlation between the FAC and content of the phytosterol in a dairy product

Myristic C _{14:0}	5.39	2.76	0.84
Linoleic C _{18:2} *	7.4	12.57	27.56
b-sitosterol	4.61	16.15	71.72

terol/ the campesterol/ the stigmasterol. However, false positive and false negative results are excluded in the case of gas chromatography-mass spectrometry (MS-detector). The presence of the mass-spectrum (target and confirming ions) makes the iden-

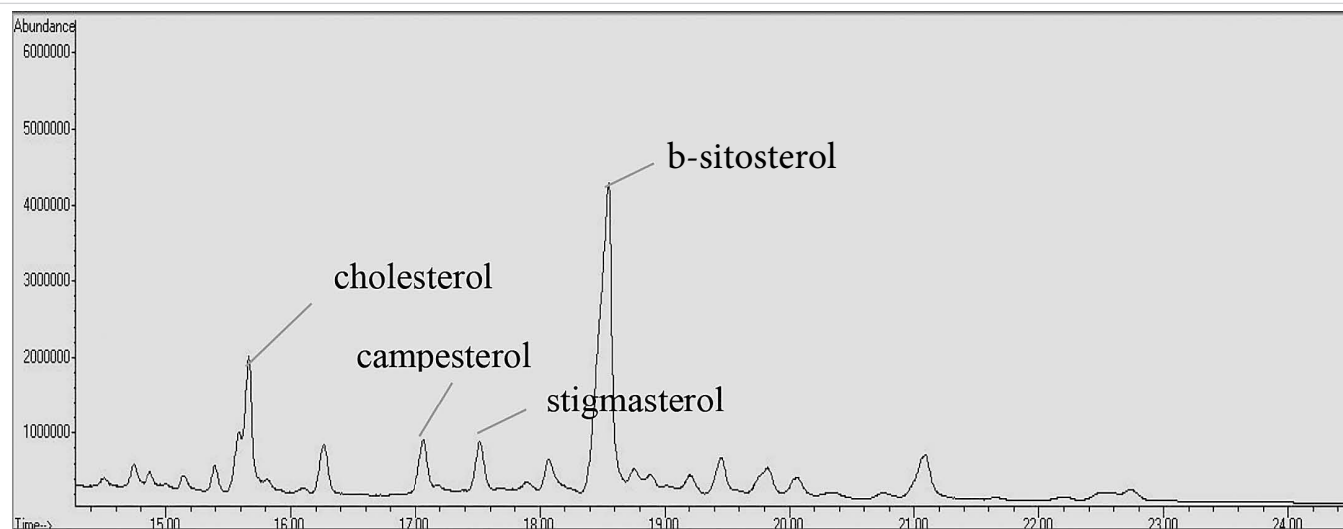


Figure 4. Chromatogram of the sample with the phytosterols

tification of high-quality and greatly simplifies the procedure of sample preparation, excluding the preliminary derivatization by digiton.

In the case of the phytosterols identification by library mass-spectra excludes the possibility of error.

When electron ionization (EI) in 70 eV occurs the molecule breaks down into several characteristic parts, which provides additional opportunities for identification and study of the structure of unknown substances. Ion fragmentation occurs due to the fact that the energy of electrons is much higher than the energy of chemical bonds. The chemistry of ion fragmentation in electron fragmentation is well studied, so knowing the mass of fragments and their intensity it is possible to predict the initial structure of the substance. The mass-spectra obtained by the method of electronic ionization are well reproducible, so today there are libraries (for example, NIST) with reference mass-spectra for more than 210 000 substances (library NIST11/2011/EPA/NIH) using the method of electron impact ionization, greatly facilitating qualitative analysis. The mass-spectrum is a unique «fingerprint» of the desired substance and eliminates errors in the analysis. The possibilities of separation and unambiguity of

qualitative analysis make the gas chromatography-mass-spectrometry (GC-MS) method the optimal technique for the study of the phytosterols.

On the Figure 5 the chromatogram of the milk fat sample, as well as the mass-spectra of the obtained cholesterol and from the database are presented. The plant sterols (phytosterols) were not found on the chromatogram, which indicates the absence of falsification of the dairy product by vegetable fats and oils. As can be seen, the matching ions of cholesterol at the level of 99 %. The coincidence of the mass-spectrum is more than 70% indicates the qualitative identification of the substance. High sensitivity, the possibility of chromatographic separation and qualitative identification of the desired cholesterol and phytosterols, even in the case of the presence of organic impurities in the extract, allows almost completely eliminate errors in the analysis, and recommend GC-MS as a reliable and high-precision method of identification of vegetable fats in food. Today, the mass-spectrometry is the most powerful, sensitive, informative and fast method of analysis of the composition, structure and quantity of chemical compounds. The widespread introduction of mass spectrometric methods in the practice of quality control of food

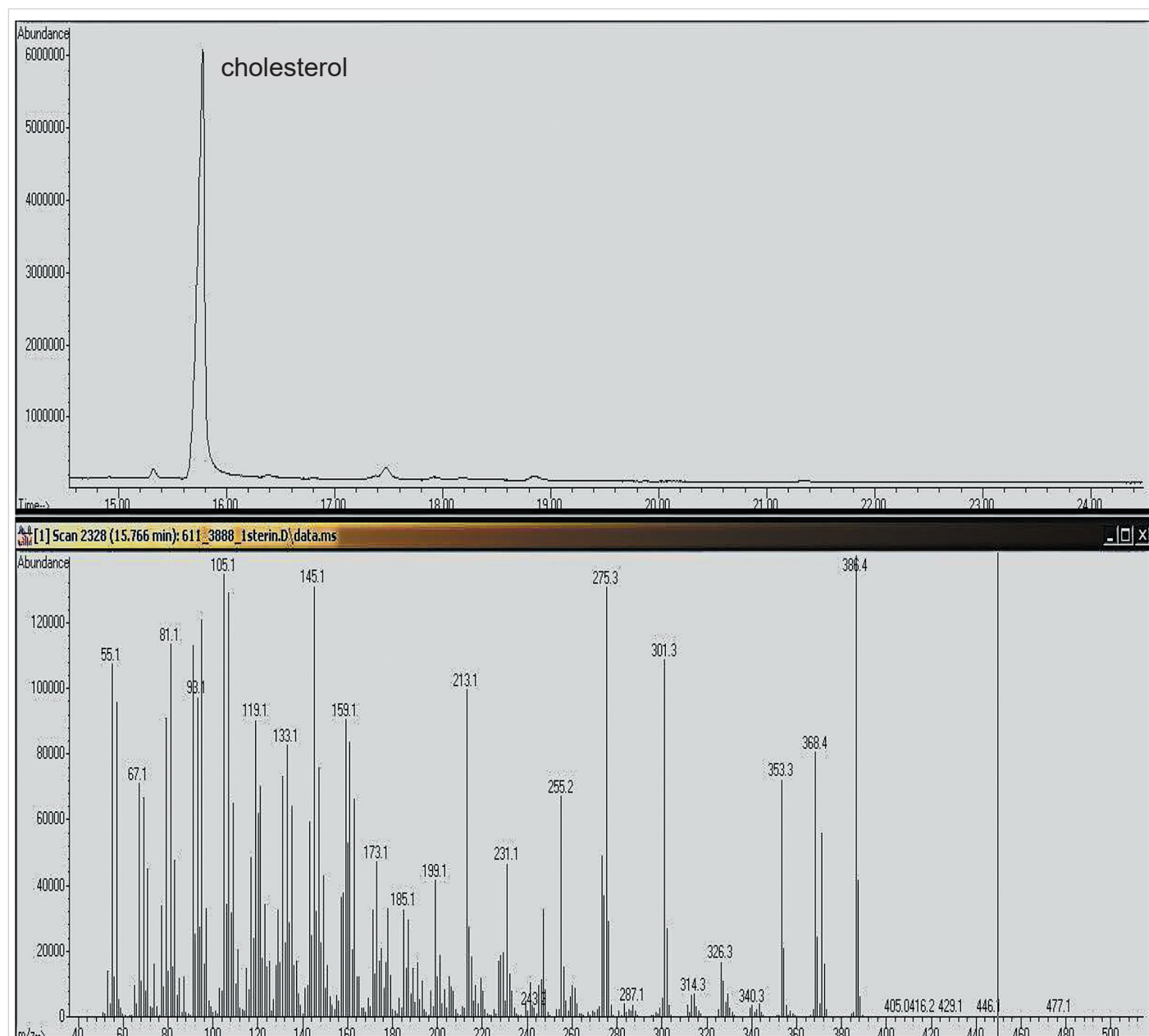


Figure 5. The chromatogram of the sample is not adulterated with the phytosterols

products will allow to reach a new innovative level of analytical control of food products, which will give manufacturers full confidence in the safety of their product.

As for the mandatory norms of fatty acid composition of food products, in our time they can be mandatory only if they are set in the technical regulations of the Customs Union. In the regulations, such standards do not exist, most information about the FAC product is given as a reference of the application to the national (GOST R) or interstate (GOST) standards for the appropriate product or method of determining the FACs in this product that also makes these standards mandatory, because, without going into details, in accordance with 162-FZ «About standardization in the Russian Federation» all of the standards of the food industry are applied on a voluntary basis.

Partly this situation arose due to the fact that the FAC of the product can not be standardized principal. For example, the FAC of meat and meat products, which can be defined according to GOST R 55483–2013 «Meat and meat products. Determination of fatty acid composition by gas chromatography» will depend on many factors, the main of which is the type of animal, to the secondary can be attributed to the breed of animal, age, food, which it was fed and etc. According to the reference annex of the above mentioned standard, which, unfortunately, shows the FAC fats only lamb, pork and beef, we can say that the FAC fats of these animals can be very different, despite the extremely average values. The main differences are in the content of the palmitic, the oleic, the stearic and the linoleic acids.

The absence of regulatory (mandatory) requirements for FAC is acceptable for meat and meat products, where the FAC is not the main characteristic of quality, which it is for dairy products, because FAC can be judged not only on the quality of the dairy product, it can be assumed whether the products are adulterated with vegetable fats.

For example will consider the interstate standard GOST 32261–2013 «Butter. Technical conditions». According to annex B of the standard, in milk fat of cow's milk the fatty acids given in the Table 4 are normalized.

Table 4

Fatty acid composition of milk fat of cow's milk [13]

Name of fatty acid according to the trivial nomenclature	Mass fraction of fatty acid, % of total fatty acids
Butyric	2.4–4.2
Caproic	1.5–3.0
Caprylic	1.0–2.0
Capric	2.0–3.8
Decenoic	0.2–0.4
Lauric	2.0–4.4
Myristic	8.0–13.0
Myristoleic	0.6–1.5
Palmitic	21.0–33.0
Palmitoleic	1.5–2.4
Stearic	8.0–13.5
Oleic	20.0–32.0
Linoleic	2.2–5.5
Linolenic	To 1.5
Arachidic	To 0.3
Behenic	To 0.1
Other	4.0–6.5

Taking into account that the FAC is milk fat cow's milk is fair to say that similar requirements should be to the FAC of other dairy products, such as sour cream, cottage cheese, etc. This is confirmed by the norms of FAC, given in GOST 31453–2013 «Cottage Cheese. Specifications» and GOST 31452–2012 «Sour Cream. Technical conditions». However, the standards for cottage cheese and milk are not normalized for other fatty acids. Other fatty acids are not regulated also in GOST R 52253–2004 «Butter and paste from cow's milk. General specifications», the standard requirements, which can be called conditionally mandatory for compliance, which is very important, because the FAC of products is calculated by normalization, which means that not taking into account any detected fatty acids will affect the final value of the normalized. Therefore, the following changes or revision of these standards, it is advisable to supplement them with other fatty acids.

In addition to the content of these fatty acids in dairy products, their ratio is also important (Table 5).

Table 5

Ratios of the methyl esters of fatty acids of milk fat

Ratios of methyl esters of fatty acids of milk fat	Limits of the ratio of the mass fraction of methyl esters of fatty acids in milk fat
Palmitic to lauric	from 5.8 to 14.5
Stearic to lauric	from 1.9 to 5.9
Oleic for myristic	from 1.6 to 3.6
Linoleic to myristic	from 0.1 to 0.5
Amounts of oleic and linoleic to lauric, myristic, palmitic and stearic	from 0.4 to 0.7

4. Conclusion

There was developed a national standard, by the employees of the FRC of food systems, the national standard for the definition of FAC meat products-GOST R 55483–2013 «Meat and meat products. Determination of fatty acid composition by gas chromatography», by which it is possible to determine the FAC of meat, offal, raw fat, meat and meat-containing products, products from bacon in the range of measuring the mass fraction of fatty acids from 0.03% to 98 % [8].

GOST 33608–2015 «Meat and meat products» was developed to identify vegetable fats added to meat products. Identification of non-meat ingredients of plant origin using gas chromatography with mass-spectrometric detector», which establishes the method of identification of non-meat ingredients of plant origin (vegetable oils, ingredients, containing vegetable fats) at mass concentration of the phytosterols (brassicasterol, campesterol, stigmasterol, β -sitosterol). The measurement range of the phytosterols is from 1 to 1000 mg / kg [14].

Summing up, it should be noted that the current level of research of complex mixtures of organic compounds requires the use of complex physical and chemical methods. In the analysis of substances due to the complexity of the preparation of real samples is particularly important characteristic of the sensitivity and selectivity of the method. Today, mass-spectrometry is the most powerful, sensitive, informative and fast method of analysis of the composition, structure and quantity of chemical compounds. In the last decade, the GC-MS method has been particularly actively developed and introduced into the practice of analytical laboratories. That is why it is the most suitable for the determination of the FAC of the product, as well as the determination of sterols in the product.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Жижин, Н.А. (2016). Разработка новых подходов к определению жирно-кислотного состава молока и молочных продуктов с применением метода газовой хроматографии. *Международная научно-практическая конференция молодых учёных и специалистов отделения сельскохозяйственных наук Российской академии наук*, 1, 94–98.
2. Lucarini, M., Durazzo, A., Sánchez del Pulgar, J., Gabrielli, P., Lombardi-Boccia, G. (2018). Determination of fatty acid content in meat and meat products: The FTIR-ATR approach. *Food Chemistry*, 267, 223–230.
3. Вострикова, Н.Л., Кузнецова, О.А., Куликовский, А.В. (2018). Методические аспекты извлечения липидов из биологических матриц. *Теория и практика переработки мяса*, 3(2), 4–21.
4. Библиотека эталонных масс-спектров. [Электронный ресурс: <http://chemsw.farhawk.com/NIST08> Дата обращения 10.10.2018].
5. Salimon, J., Omar, T.A., Salih, N. (2017). An accurate and reliable method for identification and quantification of fatty acids and trans fatty acids in food fats samples using gas chromatography. *Arabian Journal of Chemistry*, 10, S1875–S1882.
6. Yurchenko, S., Sats, A., Tatar, V., Kaart, T., Mootse, H., Jõudu, I. (2018). Fatty acid profile of milk from Saanen and Swedish Landrace goats. *Food Chemistry*, 254, 326–332.
7. ГОСТ 31665–2012 «Масла растительные и жиры животные. Получение метиловых эфиров жирных кислот». М, Стандартинформ. — 2013. — 12 с.
8. ГОСТ Р 55483–2013 «Мясо и мясные продукты. Определение жирно-кислотного состава методом газовой хроматографии». М, Стандартинформ. — 2014. — 16 с.
9. Ichihara, K., Kohsaka, C., Tomari, N., Kiyono, T., Wada, J., Hirooka, K., Yamamoto, Y. (2016). Fatty acid analysis of triacylglycerols: Preparation of fatty acid methyl esters for gas chromatography. *Analytical Biochemistry*, 495, 6–8.
10. Petrović, M., Kezić, N., Bolanča, V. (2010). Optimization of the GC method for routine analysis of the fatty acid profile in several food samples. *Food Chemistry*, 122(1), 285–291.
11. Горбатова, К.К., Гунькова, П.И. (2010). Биохимия молока и молочных продуктов. СПб, ГИОРД. — 336 с. ISBN 976–5–98879–112–6
12. Рудаков, О.Б., Полянский, К.К. (2001). Развитие метода интерпретации хроматограмм животных жиров. *Хранение и переработка сельхозсырья*, 10, 40–42.
13. ГОСТ 32261–2013 «Масло сливочное. Технические условия». М, Стандартинформ. — 2015. — 20 с.
14. ГОСТ 33608–2015 «Мясо и мясные продукты. Идентификация немясных ингредиентов растительного происхождения методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектором». М, Стандартинформ. — 2016. — 9 с.

REFERENCES

1. Zhizhin, N.A. (2016). Determination of the fatty acid composition of milk and milk products using gas chromatography. *International scientific and practical conference of young scientists and specialists of the division of agricultural sciences of the Russian academy of sciences*, 1, 94–98. (in Russian)
2. Lucarini, M., Durazzo, A., Sánchez del Pulgar, J., Gabrielli, P., Lombardi-Boccia, G. (2018). Determination of fatty acid content in meat and meat products: The FTIR-ATR approach. *Food Chemistry*, 267, 223–230.
3. Vostrikova, N.L., Kuznetsova, O.A., Kulikovskii, A.V. (2018)/ Methodological aspects of lipid extraction from biological matrices. *Theory and practice of meat processing*. 2018;3(2):4–21. (In Russian)
4. Library of mass spectra standards. [Electronic resource: <http://chemsw.farhawk.com/NIST08/> Access date 10.10.2018].
5. Salimon, J., Omar, T.A., Salih, N. (2017). An accurate and reliable method for identification and quantification of fatty acids and trans fatty acids in food fats samples using gas chromatography. *Arabian Journal of Chemistry*, 10, S1875–S1882.
6. Yurchenko, S., Sats, A., Tatar, V., Kaart, T., Mootse, H., Jõudu, I. (2018). Fatty acid profile of milk from Saanen and Swedish Landrace goats. *Food Chemistry*, 254, 326–332.
7. GOST 31665–2012 «Vegetable oils and animal fats. Preparation of fatty acid methyl esters». Moscow: Standardinform. — 2013. — 12 p. (in Russian)
8. GOST R 55483–2013 «Meat and meat products. Determination of fatty acid composition by gas chromatography». Moscow: Standardinform. — 2014. — 16 p. (in Russian)
9. Ichihara, K., Kohsaka, C., Tomari, N., Kiyono, T., Wada, J., Hirooka, K., Yamamoto, Y. (2016). Fatty acid analysis of triacylglycerols: Preparation of fatty acid methyl esters for gas chromatography. *Analytical Biochemistry*, 495, 6–8.
10. Petrović, M., Kezić, N., Bolanča, V. (2010). Optimization of the GC method for routine analysis of the fatty acid profile in several food samples. *Food Chemistry*, 122(1), 285–291.
11. Gorbatova, K.K., Gunkova, P.I. (2010). Biochemistry of milk and milk products. St. Petersburg: GIORД. — 320 p. ISBN 976–5–98879–112–6 (in Russian)
12. Rudakov, O.B., Polansky, K.K. (2001). Development of a method of interpretation of chromatograms animal fats. *Storage and processing of farm products*, 10, 40–42. (in Russian)
13. GOST 32261–2013 «Butter. Specifications». Moscow: Standardinform. — 2015. — 20 p. (in Russian)
14. GOST 33608–2015 «Meat and meat products. Identification of non-meat ingredients of plant origin by gas chromatography with a mass spectrometric detector». Moscow: Standardinform. — 2016. — 9 p. (in Russian)

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ	AUTHOR INFORMATION
Принадлежность к организации	Affiliation
Утьянов Дмитрий Александрович — младший научный сотрудник, лаборатория «Научно-методические работы, биологические и аналитические исследования», Федеральный научный центр пищевых систем им. В.М. Горбатова РАН 109316, г. Москва, ул. Талалихина, 26 Тел.: +7-495-676-79-61 E-mail: d.utyantov@fncps.ru *автор для контактов	Dmitry A. Utyanov — research assistant, Laboratory of scientifically-methodical works and control-analytical researches, V.M. Gorbato Federal Research Center for Food Systems of Russian Academy of Sciences 109316, Moscow, Talalikhina str., 26 Tel.: +7-495-676-79-61 E-mail: d.utyantov@fncps.ru *corresponding author
Куликовский Андрей Владимирович — кандидат технических наук, руководитель направления хроматографии, ведущий научный сотрудник, лаборатория «Научно-методические работы, биологические и аналитические исследования», Федеральный научный центр пищевых систем им. В.М. Горбатова РАН 109316 г. Москва, ул. Талалихина, 26 Тел.: +7-495-676-79-81 E-mail: a.kulikovskii@fncps.ru	Andrey V. Kulikovskii — candidate of technical sciences, a head chromatography laboratory, leading scientific worker, Laboratory «Scientific and methodical work, biological and analytical research» V.M. Gorbato Federal Research Center for Food Systems of Russian Academy of Sciences 109316, Moscow, Talalikhina str., 26 Tel.: +7-495-676-60-11 E-mail: a.kulikovskii@fncps.ru
Вострикова Наталья Леонидовна — кандидат технических наук, заведующий лабораторией «Научно-методические работы, биологические и аналитические исследования», Федеральный научный центр пищевых систем им. В.М. Горбатова РАН 109316, г. Москва, ул. Талалихина, 26 Тел.: +7-495-676-79-81 E-mail: n.vostrikova@fncps.ru	Natal'ya L. Vostrikova — candidate of technical sciences, head of laboratory Scientific and methodical work, biological and analytical research, V.M. Gorbato Federal Research Center for Food Systems of Russian Academy of Sciences 109316, Moscow, Talalikhina str., 26 Tel.: +7-495-676-79-81 E-mail: n.vostrikova@fncps.ru
Иванкин Андрей Николаевич — доктор химических наук, профессор, академик МАН ВШ, заведующий кафедрой химии, Московский государственный технический университет (национальный исследовательский университет) им. Н.Э. Баумана 141005, г. Мытищи, 1-я Институтская, 1 Тел.: +7-498-687-36-00 e-mail: aivankin@inbox.ru	Andrew N. Ivankin — doctor of chemical sciences, professor, academician of the International Higher Education Academy of Sciences, Head of the Department of Chemistry, Bauman Moscow State Technical University 141005, Mitishi, 1-st Institutskaia str., 1 Tel.: +7-498-687-36-00 e-mail: aivankin@inbox.ru
Критерии авторства	Contribution
Авторы в равных долях имеют отношение к написанию рукописи и одинаково несут ответственность за плагиат	Authors are 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
Поступила 24.10.2018	Received 24.10.2018