



Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2025. Т. 25, вып. 4. С. 393–405

Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology, 2025, vol. 25, iss. 4, pp. 393–405

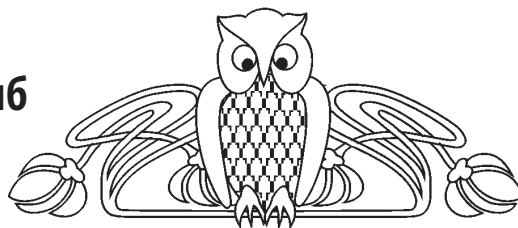
<https://ichbe.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2025-25-4-393-405>, EDN: NYDEZK

Научная статья

УДК 664.955:543.632.4:543.51

Выявление фальсификации икры рыб методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой



Е. К. Шарапова¹, О. Э. Емельянов², В. Г. Амелин²✉, А. В. Третьяков¹

¹Всероссийский государственный центр качества и стандартизации лекарственных средств для животных и кормов, Россия, 123022, г. Москва, Звенигородское шоссе, д. 5

²Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых, Россия, 600000, г. Владимир, ул. Горького, д. 87

Шарапова Екатерина Константиновна, научный сотрудник, kate-dronova@ya.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3890-530X>

Емельянов Олег Эдуардович, аспирант кафедры химии Института биологии и экологии, mail_e_oleg@bk.ru, <https://orcid.org/0009-0002-8945-8028>

Амелин Василий Григорьевич, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры химии Института биологии и экологии, amelinvg@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7477-7398>

Третьяков Алексей Викторович, кандидат химических наук, заместитель директора, tretyakov81@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-4984-9502>

Аннотация. Предложено использование метода масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой для дифференциации натуральной и имитированной икры по элементному составу различных видов рыб: лососевых, осетровых и частиковых пород. В качестве инструментов многомерного статистического анализа применяли метод главных компонент (МГК) и иерархический кластерный анализ (ИКА). Использование МГК и ИКА позволило эффективно визуализировать различия между пробами икры по признаку подлинности. Установлено, что образцы разных групп располагаются в отдельных квадрантах на графиках МГК и формируют отдельные кластеры на дендрограммах. Анализ графиков нагрузок показал, что ключевыми элементами, ответственными за разделение образцов по подлинности, являются магний, фосфор, цинк и железо. Для икры лососевых рыб основное различие между натуральной и имитированной икрой объясняется концентрациями данных элементов, при этом натуральная икра имеет более высокие значения. В случае икры осетровых рыб дополнительно заметно влияние меди, что также способствует дифференциации натуральной и имитированной икры. На графиках МГК и дендрограммах для осетровых рыб видно четкое разделение между разными типами икры: натуральной, имитированной и икры палтуса. Для частиковых рыб наблюдается дифференциация натуральной и имитированной икры щуки на основе тех же элементов, что и для других видов икры. Доказана высокая эффективность использования масс-спектрометрии в сочетании с хемометрическими методами для выявления фальсификации икры рыб различных видов по их элементному составу.

Ключевые слова: икра лососевых, частиковых и осетровых рыб, элементный состав, фальсификация, масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, хемометрика

Для цитирования: Шарапова Е. К., Емельянов О. Э., Амелин В. Г., Третьяков А. В. Выявление фальсификации икры рыб методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2025. Т. 25, вып. 4. С. 393–405. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2025-25-4-393-405>, EDN: NYDEZK

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Article

Detection of adulteration of fish caviar by inductively coupled plasma mass spectrometry

Е. К. Sharapova¹, О. Е. Emelyanov², В. G. Amelin²✉, А. V. Tret'yakov¹

¹The Russian State Center for Animal Feed and Drug Standardization and Quality, 5 Zvenigorodskoye Shosse, Moscow 123022, Russia

²Vladimir State University named after Alexander and Nikolay Stoletovs, 87 Gor'kogo St., Vladimir 600000, Russia

Ekaterina K. Sharapova, kate.dronova@ya.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3890-530X>

Oleg E. Emelyanov, mail_e_oleg@bk.ru, <https://orcid.org/0009-0002-8945-8028>

Vasilij G. Amelin, amelinvg@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7477-7398>

Aleksey V. Tret'yakov, tretyakov81@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-4984-9502>



Abstract. The use of inductively coupled plasma mass spectrometry for differentiation of natural and imitated caviar of various fish species: salmon, sturgeon, and particulate species has been proposed. Principal component analysis (PCA) and hierarchical cluster analysis (HCA) have been used as tools for multivariate statistical analysis. The use of PCA and HCA have allowed effective visualisation of differences between caviar samples in terms of authenticity. It has been found that samples from different groups have been located in separate quadrants on PCA plots and formed separate clusters on dendrograms. The analysis of load plots has showed that magnesium, phosphorus, zinc and iron are the key elements responsible for the separation of samples by authenticity. For salmon fish caviar, the main difference between natural and imitated caviar is due to the concentrations of these elements, with natural caviar having higher values. In the case of sturgeon caviar, the influence of copper is additionally noticeable, which also contributes to the differentiation between natural and imitated caviar. PCA plots and dendrograms for sturgeon fish show a clear differentiation between the different types of caviar: natural, imitation and halibut caviar. For particulate fish, differentiation of natural and imitated pike caviar is observed based on the same elements as for other caviar types. The high efficiency of using mass spectrometry in combination with chemometric methods for detection of adulteration of fish caviar of different species by their elemental composition has been proved.

Keywords: salmon, particulate and sturgeon caviar, elemental composition, adulteration, inductively coupled plasma mass spectrometry, chemometrics

For citation: Sharapova E. K., Emelyanov O. E., Amelin V. G., Tretyakov A. V. Detection of adulteration of fish caviar by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2025, vol. 25, iss. 4, pp. 393–405 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2025-25-4-393-405>, EDN: NYDEZK

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)

Введение

За последнее время доля сбыта фальсифицированной икры отечественного и импортного производства значительно возросла. Подмена одного вида икры другим может быть опасна для здоровья потребителей. Искусственная икра представляет собой суррогатный продукт, имитирующий по вкусу и внешнему виду натуральную рыбу икру [1–4]. В зависимости от состава имитированная икра, как правило, подразделяется на пектиновую и водорослевую. В продаже нередко встречается и структурированная икра, получаемая из рыбного и морского сырья. Наиболее часто имитированную икру производят с использованием альгината натрия. На первоначальном этапе происходит подготовка рабочего раствора на основе альгината, после чего с помощью капсулятора его подают в раствор хлорида или лактата кальция. В результате «сшивки» (замена натрия на кальций) поверхности образуются «икринки» сферической формы. Затем осуществляется промывка водой полученных капсул от альгинатного раствора с последующим добавлением консервантов, ароматизаторов и красителей (кармин E120, понсо 4R E124, очаровательный красный E129, солнечный закат E110). На заключительной стадии производства осуществляется фасовка и пастеризация готового продукта. При производстве структурированной икры в качестве основного ингредиента используется «икорная масса» – отходы производства икры, а для оболочки – желеобразующие компоненты (альгинат натрия).

В целях регулирования процессов производства и обеспечения качества икры в России разработаны государственные стандарты, ко-

торые устанавливают требования к характеристикам как натуральной, так и имитированной икры. Данные стандарты включают в себя определенные нормативы по химическому составу, органолептическим и микробиологическим показателям, что способствует обеспечению стабильного уровня качества и безопасности продукции. Так, натуральная икра должна соответствовать ГОСТ 18173-2004 и ГОСТ 7442-2017 по следующим показателям: внешний вид, консистенция, запах, вкус, массовая доля поваренной соли и консервантов, наличие посторонних примесей. Содержание белка в натуральной икре варьируется в диапазоне 27–31% [5].

Для борьбы с проблемой фальсификации и обеспечения высокого уровня контроля качества особое внимание уделяется разработке и внедрению современных методов идентификации. Одним из основных молекулярно-биологических методов для идентификации состава пищевой продукции на текущий момент является полимеразная цепная реакция (ПЦР), в том числе с детекцией продуктов амплификации в реальном времени [6–9]. Показана возможность определения этим методом видового состава животных, которых используют для изготовления рыбных продуктов питания. Так, в работе [6] рассмотрено использование полимеразной цепной реакции с наблюдением в реальном времени (ПЦР-РВ) для идентификации видовой принадлежности икры. Использовали различные тест-системы для идентификации генов лососевых рыб: горбуши, кеты, нерки, семги, форели и кижуча. Метод ПЦР-РВ показал высокую чувствительность и позволил выявить случаи фальсификации икры, особенно в ситуациях, когда в продукты было добавлено



до 25% поддельного сырья, что невозможно выявить при использовании органолептического и химического анализа.

Кроме молекулярно-биологических методов идентификации икры используют и химические методы анализа. В работе [10] акцентируется внимание на проблеме замены натуральной икры имитированной. В целях выявления фальсификации предложено использование метода Кьельдаля для определения массовой доли белка. Авторами данной работы установлено, что содержание белка в имитированной икре не превышает 1%, что значительно ниже, чем в натуральной икре (не менее 27%). Для дифференциации икры предложено учитывать органолептические показатели (внешний вид, консистенция, вкус и запах, наличие посторонних примесей, реакция пробы на варку). Сравнение полученных признаков совместно с найденным содержанием белка позволяет оценить образец на предмет его подлинности.

Для установления фальсификации пищевых продуктов, в том числе икры, используют метод масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП) [11, 12]. С помощью данного метода можно определять многокомпонентный элементный состав и измерять изотопные соотношения тяжелых металлов, что позволяет идентифицировать икру. Так, в работе [12] для определения региона происхождения икры оценивали содержание Th, Bi, Mo, Au и Zr. Содержания этих микроэлементов показали существенные различия в икре из Магаданской и Сахалинской областей, благодаря чему удалось достоверно различить анализируемые продукты по географическому происхождению.

Ранее нами описаны способы установления фальсификации икры лососевых рыб методами ПЦР, ИК-спектроскопии в ближней и средней областях и цветометрии [13]. Метод ПЦР позволил идентифицировать видовую принадлежность образцов, выявляя отсутствие ДНК лососевых рыб или наличие ДНК других видов в фальсифицированной продукции. ИК-спектроскопия с преобразованием Фурье в сочетании с хеометрической обработкой спектральных данных позволила дифференцировать натуральную и имитированную икру, фиксируя присутствие альгинатов в составе последних. С помощью цифровой цветометрии удалось установить подлинность образцов на основе анализа флуоресценции и диффузного отражения в УФ- и ИК-диапазонах. Комплексное применение данных методов показало

высокую эффективность в идентификации и контроле подлинности икры лососевых рыб.

В настоящей работе рассмотрено применение метода МС-ИСП для идентификации и установления фактов фальсификации икры рыб различных видов по их элементному составу.

Материалы и методы

Аппаратура. Использовали масс-спектрометр с индуктивно-связанной плазмой Agilent 7900 (Agilent Technologies, США), аналитические весы Discovery 214C первого класса точности с пределом взвешивания 0,1 мг (Ohaus Corporation, США), дозаторы Proline Biohit одноканальные механические переменного объема 10–100 мкл, 100–1000 мкл, 1000–5000 мкл (Biohit, Финляндия). Для хеометрической обработки массива данных элементного анализа использовали внешние приложения XLSTAT (версия 2016.02.28451) и The Unscrambler X версии 10.4 (CAMO Software, США).

Реактивы. Использовали стандартные растворы ионов натрия, магния, фосфора, калия, кальция железа, меди и цинка (по 10 мкг/мл) (Inorganic Ventures, США). Для проверки градуировочной зависимости использовали стандартный образец SRM 3280 (NIST, США). В качестве внутреннего стандарта использовали растворы ионов висмута, индия, лития, скандия, тербия и иттрия по 10 мг/мл (Inorganic Ventures, США). Рабочие стандартные растворы готовили последовательным разбавлением исходных деионизированной водой (не менее 18 МОм×см, ОСТ 11 029.003-80).

Пробоподготовка. Пробоподготовку осуществляли при помощи системы микроволнового разложения Milestone Ethos Up (Milestone, Италия) с ротором MAXI-44 по МУ А-1/067 «Методические указания по определению микро- и макроэлементов в пищевом сырье, кормах и кормовых добавках с использованием масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой». Использовали программное обеспечение MassHunter 4.3 Workstation Software Version C.01.03 для расчета массовой доли определяемых элементов.

Образцы икры для проведения исследований приобретены в интернет-магазине Ozon (1–5), супермаркетах Ашан (21–35), Пятерочка (17), Яндекс-Маркете (18–20) и предоставлены ФГБУ «Национальный центр безопасности продукции водного промысла и аквакультуры» (6–16) (табл. 1).



Таблица 1 / Table 1

Характеристики проб икры
Characteristics of caviar samples

№	Вид рыбы / Type of fish	Производитель (данные с упаковки) / Manufacturer (data from packaging)	Добавки / Supplements	Дата изготовления / Date of manufacture
1	Чавыча* / Chinook salmon*	ООО «Сахалинская икра», г. Южно-Сахалинск. ГОСТ 18173-2004 / Sakhalin caviar LLC, Yuzhno-Sakhalinsk. GOST 18173-2004	E200 (сорбиновая кислота / sorbic acid), E211 (бензоат натрия / sodium benzoate)	05.08.2024
2	Кижуч* / Coho*	ООО «Камчатский рыболов», г. Петропавловск-Камчатский. ГОСТ 18173-2004 / Kamchatsky Rybolovskiy LLC, Petropavlovsk-Kamchatsky. GOST 18173-2004	E200, E201 (сорбат натрия / sodium sorbate)	04.05.2024
3	Форель* / Trout*	ООО «ФореЛька», Карелия, д. Тивдия ТУ 9264-002-18022154-205 / ForeLka LLC, Karelia, Tivdia village. TU 9264-002-18022154-205	E200, E201	15.04.2024
4	Кета* / Chum salmon*	ООО ТК «Смак», г. Южно-Сахалинск. ГОСТ 18173-2004 / TK Smak LLC, Yuzhno-Sakhalinsk. GOST 18173-2004	E200, E201	22.07.2024
5	Нерка* / Sockeye salmon*	Рыболовецкая артель «Колхоз красный труженик», с. Запорожье, Камчатский край. ГОСТ 18173-2004 / Fishing artel Kolkhoz Krasny Truzhenik, Zaporozhye village, Kamchatka Krai. GOST 18173-2004	E200, E201	02.06.2024
6	Горбуша / Pink salmon	Икра зернистая дальневосточных лососевых рыб, соленая. Камчатский край / Caviar granular Far Eastern salmon fish, salted. Kamchatka Krai	—**	—**
7	Нерка / Sockeye salmon	ООО «Устькамчатрыба», п. Усть-Камчатск, Камчатский рай / Ustkamchatryba LLC, Ust-Kamchatsk, Kamchatka District	E422 (глицерин / glycerol)	11.07.2024
8	Кета / Chum salmon	ООО «Устькамчатрыба», п. Усть-Камчатск, Камчатский рай / Ustkamchatryba LLC, Ust-Kamchatsk, Kamchatka District	E422	11.07.2024
9	Горбуша / Pink salmon	Икра зернистая дальневосточных лососевых рыб, соленая. Камчатский край / Caviar granular Far Eastern salmon fish, salted. Kamchatka Krai	—	11.07.2024
10	Кета / Chum salmon	Икра зернистая дальневосточных лососевых рыб, соленая. Камчатский край / Caviar granular Far Eastern salmon fish, salted. Kamchatka Krai	—	11.07.2024
11	Форель / Trout	Икра зернистая из радужной форели. Армения / Rainbow trout granular caviar. Armenia	—	11.07.2024
12	Кета / Chum salmon	Икра зернистая дальневосточных лососевых рыб, соленая. Камчатский край / Caviar granular Far Eastern salmon fish, salted. Kamchatka Krai	—	11.07.2024



Продолжение табл. 1 / Continuation of the Table 1

№	Вид рыбы / Type of fish	Производитель (данные с упаковки) / Manufacturer (data from packaging)	Добавки / Supplements	Дата изготовления / Date of manufacture
13	Горбуша / Pink salmon	Икра лососевая зернистая соленая. Московская область / Salmon caviar granular salted. Moscow region	—	11.07.2024
14	Нерка / Sockeye salmon	Икра зернистая дальневосточных лососе- вых рыб, соленая. Камчатский край / Caviar granular Far Eastern salmon fish, salted. Kamchatka Krai	—	11.07.2024
15	Горбуша / Pink salmon	Икра горбуши солено-мороженая. Камчатский край / Salted and frozen pink salmon caviar. Kamchatka Krai	—	11.07.2024
16	Кета / Chum salmon	Икра лососевая зернистая соленая. Московская область / Salmon caviar granular salted. Moscow region	—	11.07.2024
17	Имитиро- ванная структури- рованная икра горбуши / Imitated structured pink salmon caviar	ООО «Лунское море», г. Нижний Новгород / Lunskoe More LLC, Nizhny Novgorod	E211, E202 (сорбат калия / potassium sorbate), E466 (карбоксиметилцел- люлоза / carboxymethylcel- lulose), E401(альгинат на- трия / sodium alginate), E414 (гуммиарабик / gum arabic), E415 (ксантан / xanthan), E412 (гуаровая камедь / guar gum), E327 (лактат кальция / cal- cium lactate), E331(цитрат натрия / sodium citrate), E120 (кармин / carmine), E160C (экстракт паприки / paprika extract), E110 (желтый закат / sunset yellow), E124 (понсо 4R / ponzo 4R)	16.05.2024
18	Горбуша / Pink salmon	Икра лососевая зернистая соленая / Salmon caviar granular salted	—**	2024
19	Кижуч / Coho	Икра лососевая зернистая соленая / Salmon caviar granular salted	—**	2024
20	Кета / Chum salmon	Икра лососевая зернистая соленая / Salmon caviar granular salted	—**	2024
21	Сельдь / Herring	ООО «Лунское море», г. Нижний Новгород ТУ 10.20.26-014-26180181-2019 / Lunskoe More LLC, Nizhny Novgorod ТУ 10.20.26-014-26180181-2019	E407 (каррагинан / carra- geenan), E621 (глутамат натрия / monosodium gluta- mate), E202, E211	15.10.2024
22	Минтай / Pollock	АО «Русское море», Московская обл. ТУ ВУ 200656098.099-2017 / Russian Sea JSC, Moscow Region ТУ ВУ 200656098.099-2017	E1414 (модифицированный крахмал / modified starch), E407, E211, E202, E120, E160C	20.11.2024
23	Треска / Cod	ООО «Лунское море», г. Нижний Новгород ТУ 10.20.26-014-26180181-2019 / Lunskoe More LLC, Nizhny Novgorod ТУ 10.20.26-014-26180181-2019	E410 (камедь / gum), E621, E415, E412, E200, E211	18.11.2024



Продолжение табл. 1 / Continuation of the Table 1

№	Вид рыбы / Type of fish	Производитель (данные с упаковки) / Manufacturer (data from packaging)	Добавки / Supplements	Дата изготовления / Date of manufacture
24	Треска / Cod	СП «Санта Бремор», Беларусь ТУ ВУ 200656098.099-2017 / Santa Bremor SP, Belarus ТУ ВУ 200656098.099-2017	E202, E407, E120, E160C	03.10.2024
25	Щука / Pike	ООО ПК «Кихчик», г. Подольск. ГОСТ 1573-2011 / PC Kikhchik LLC, Podolsk GOST 1573-2011	—	28.08.2024
26	Имитация икры щуки / Imitation pike caviar	ООО «Европром», г. Санкт-Петербург. СТО 47960138-003-2018 / Europrom LLC, St. Petersburg СТО 47960138-003-2018	E1422 (дикрахмаладипат ацетилованный / acety- lated distarch adipate), E621, E627 (гуанилат на- трия / sodium guanilate), E631 (инозинат натрия / sodium inosinate), E433 (твин - 80 / twin - 80), E160a (бета каротин / beta carotene), E300 (аскорби- новая кислота / ascorbic acid), E307 (токоферол / tocopherol), E150d (сахар- ный колер / caramel color), E401, E466, E412, E321 (бутилгидрокситолуол / butylated hydroxytoluene)	18.09.2024
27	Треска / Cod	ООО «Авистрон», г. Москва. ТУ 9264-010-71294732-09 / Avistron LLC, Moscow ТУ 9264-010-71294732-09	E536 (гексацианофер- рат калия / potassium hexacyanoferrate), E200, E300, E315, E110	10.07.2024
28	Сазан / Carp	ООО «Лунское море», г. Нижний Новгород. ТУ 10.20.26-014-26180181-2019 / Lunskoe More LLC, Nizhny Novgorod ТУ 10.20.26-014-26180181-2019	E621, E415, E410, E412 E200, E211	04.04.2024
29	Судак / Pikeperch	ООО «Лунское море», г. Нижний Новгород. ТУ 10.20.26-014-26180181-2019 / Lunskoe More LLC, Nizhny Novgorod ТУ 10.20.26-014-26180181-2019	E407, E407a, E621, E509 (хлорид кальция / calcium chloride), E450 (пи- рофосфат натрия / sodium pyrophosphate), E331, E202, E211, E124, E110	15.05.2024
30	Палтус / Halibut	ООО «Авистрон», г. Москва ТУ 10.20.26-010-71294732-2017 / Avistron LLC, Moscow ТУ 10.20.26-010-71294732-2017	E536, E153 (уголь рас- тительный / vegetable charcoal), E200, E300, E315	17.04.2024
31	Палтус / Halibut	ООО «Виктория», Московская обл. ТУ 10.20.26-191-00472093-2017 / Victoria LLC, Moscow region ТУ 10.20.26-191-00472093-2017	E621, E150d, E151 (брилли- антовый черный BN / brilliant black BN), E172 (оксиды железа / iron oxides), E330 (лимонная кислота / citric acid), E211, E202	20.03.2024



Окончание табл. 1 / Continuation of the Table 1

№	Вид рыбы / Type of fish	Производитель (данные с упаковки) / Manufacturer (data from packaging)	Добавки / Supplements	Дата изготовления / Date of manufacture
32	Имитация черной икры / Imitation of black caviar	ООО «Лунское море», г. Нижний Новгород СТО 26180181-2019 / Lunskoe More LLC, Nizhny Novgorod СТО 26180181-2019	E153, E401, E406, E211, E202, E509, E330	26.11.2024
33	Имитация черной икры / Imitation of black caviar	ООО «Лунское море», г. Нижний Новгород СТО 26180181-2019 / Lunskoe More LLC, Nizhny Novgorod СТО 26180181-2019	E153, E401, E406 (agar / agar), E211, E202, E509, E330	26.10.2024
34	Имитация черной икры / Imitation of black caviar	ООО ТД «Балтийский берег», г. Санкт- Петербург. СТО 15167786-002-2017 / TD Baltic Coast LLC, St. Petersburg. СТО 15167786-002-2017	E261 (ацетат калия / potassium acetate), E631, E627, E401, E406, E321, E306, E153	19.09.2024
35	Осетр / Sturgeon	ООО РТФ «Диана», Волгоградская обл. ТУ 10.20.26-003-04914412-2017 / RTF Diana LLC, Volgograd region. TU 10.20.26-003- 04914412-2017	Пищевая соль / Table salt	26.11.2024

Примечание. *Проведенные ранее исследования [13] показали факт фальсификации проб 1–5, **данные отсутствуют.

Note. *Previous studies [13] have shown the fact of falsification of samples 1–5, **no data available.

Результаты и их обсуждение

Применение хемометрических алгоритмов – метода главных компонент (МГК) и иерархического кластерного анализа (ИКА) – широко используется для обработки и интерпретации многомерных химических данных [14–18]. Данные методы позволили наглядно показать различие в элементном составе анализируемой икры (табл. 2).

Икра лососевых рыб. На графике счетов (рис. 1, а), полученном методом МГК, видно четкое разделение проб на две группы: образцы имитированной икры (номера 1–5 и 17) расположены в левой части графика, в то время как образцы натуральной икры (номера 6–16 и 18–20) преимущественно сосредоточены в правой. Такое распределение образцов в координатах первых двух главных компонент указывает на то, что первая главная компонента (PC1), объясняющая около 44% общей дисперсии данных, отражает основное различие между двумя группами. Вторая главная компонента (PC2), объясняющая примерно 19% дисперсии, отражает внутригрупповые

различия и в меньшей степени влияет на разделение образцов по типу икры. График нагрузок (см. рис. 1, б) показывает, какие именно переменные ответственны за разделение проб по подлинности. Так, при рассмотрении данного графика видно, что элементы Mg, P, Zn, K и Fe имеют наиболее высокие значения проекций на PC1, то есть обладают наибольшими нагрузками по первой компоненте.

Обозначенные переменные вносят главный вклад в различие между группами: их высокие нагрузки на PC1 указывают, что различие в содержании Mg, P, Zn, K и Fe в образцах (рис. 2) во многом определяет положение образцов на оси PC1. Иными словами, разделение натуральной и имитированной икры по PC1 обусловлено преимущественно разницей в концентрациях этих элементов. Для натуральной икры характерно более высокое содержание Mg, P, Zn, K, Fe (соответствует положительному направлению PC1), тогда как в имитированной икре концентрация указанных переменных значительно меньше (соответствует отрицательному направлению PC1).



Таблица 2 / Table 2

Результаты элементного анализа икры рыб разных видов, нг/г
Results of elemental analysis of fish caviar of different species, ng/g

№	Вид рыбы / Type of fish	Na	Mg	P	K	Ca	Fe	Cu	Zn
1	Чавыча* / Chinook salmon*	$13,9 \times 10^3$	9,31	13,1	1915	1013	24,2	0,22	0,19
2	Кижуч* / Coho*	$18,3 \times 10^3$	14,7	17,7	2936	2226	17,3	0,05	0,31
3	Форель* / Trout*	$13,9 \times 10^3$	0,00	7,00	659	1741	11,6	0,01	0,25
4	Кета* / Chum salmon*	$12,3 \times 10^3$	9,65	2629	1558	805	7,00	0,06	0,40
5	Нерка* / Sockeye salmon*	$14,4 \times 10^3$	12,8	2383	2128	2360	34,0	0,28	0,25
6	Горбуша / Pink salmon	$17,0 \times 10^3$	484	7826	3454	769	27,3	2,03	23,7
7	Нерка / Sockeye salmon	$10,5 \times 10^3$	694	4958	1922	806	22,0	67,1	35,6
8	Кета / Chum salmon	$15,8 \times 10^3$	1454	8103	3591	2091	34,6	6,86	25,4
9	Горбуша / Pink salmon	$15,1 \times 10^3$	1249	9593	4525	1487	35,6	1,98	27,3
10	Кета / Chum salmon	$10,0 \times 10^3$	697	7927	4057	824	23,3	9,21	26,1
11	Форель / Trout	$21,4 \times 10^3$	518	8232	3684	1071	19,2	2,17	41,8
12	Кета / Chum salmon	$18,7 \times 10^3$	934	6386	2390	773	27,1	2,09	16,3
13	Горбуша / Pink salmon	$10,6 \times 10^3$	835	5505	2228	726	21,7	5,14	18,1
14	Нерка / Sockeye salmon	$9,43 \times 10^3$	637	4695	1679	672	20,7	58,4	32,5
15	Горбуша / Pink salmon	$11,0 \times 10^3$	741	7503	3633	1826	45,9	2,29	21,7
16	Кета / Chum salmon	$22,3 \times 10^3$	1260	6675	3187	1443	16,5	4,48	16,9
17	Горбуша / Pink salmon	$13,9 \times 10^3$	28,1	181	329	1316	14,5	0,11	0,990
18	Горбуша / Pink salmon	$11,7 \times 10^3$	774	5358	2066	740	26,6	5,96	17,3
19	Кижуч / Coho	$4,32 \times 10^3$	493	5192	1495	671	19,9	3,90	25,6
20	Кета / Chum salmon	$12,4 \times 10^3$	732	5245	2398	668	20,0	4,82	18,3
21	Сельдь / Herring	$13,4 \times 10^3$	64,7	746	1523	292	8,50	0,31	8,58
22	Минтай / Pollock	$19,0 \times 10^3$	66,4	1961	1725	110	4,52	0,45	14,5
23	Треска / Cod	$17,1 \times 10^3$	106	1639	2868	1323	12,1	0,32	11,6



Окончание табл. 1 / Continuation of the Table 1

№	Вид рыбы / Type of fish	Na	Mg	P	K	Ca	Fe	Cu	Zn
24	Треска / Cod	$18,1 \times 10^3$	44,5	1749	1706	98,1	5,44	0,49	15,4
25	Щука / Pike	$13,7 \times 10^3$	175	2856	233	366	23,9	0,63	43,1
26	Имитация икры щуки / Imitation pike caviar	$12,8 \times 10^3$	5,58	41,4	55,5	1154	6,51	0,04	0,591
27	Треска / Cod	$17,1 \times 10^3$	35,9	1576	1472	376	6,27	0,35	12,0
28	Сазан / Carp	$16,4 \times 10^3$	81,4	1593	2874	1317	13,5	0,36	12,1
29	Судак / Pikeperch	$16,8 \times 10^3$	78,9	1319	2874	1299	12,3	0,26	9,44
30	Палтус / Halibut	$12,8 \times 10^3$	25,8	2088	502	69,8	2,16	0,31	16,2
31	Палтус / Halibut	$10,9 \times 10^3$	26,5	1924	631	3182	15,9	0,31	14,7
32	Имитация черной икры / Imitation of black caviar	$12,6 \times 10^3$	8,08	424	227	1275	6,12	0,05	0,321
33	Имитация черной икры / Imitation of black caviar	$14,1 \times 10^3$	7,47	4,50	433	673	4,16	0,01	0,30
34	Имитация черной икры / Imitation of black caviar	$13,6 \times 10^3$	1,85	7,29	9,16	951	4,70	0,06	0,29
35	Осетр / Sturgeon	$13,6 \times 10^3$	148	3700	916	115	22,8	1,16	23,4

Примечание. * – Фальсификат икры.

Note. * – Counterfeit caviar.

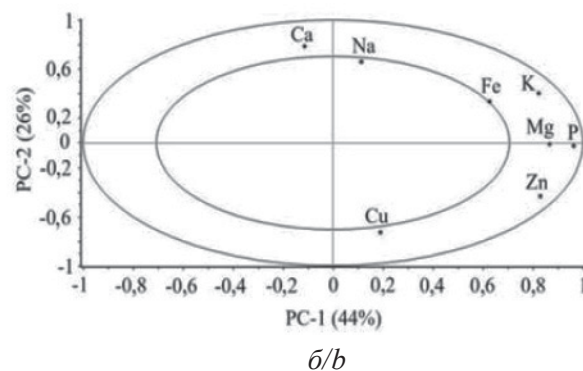
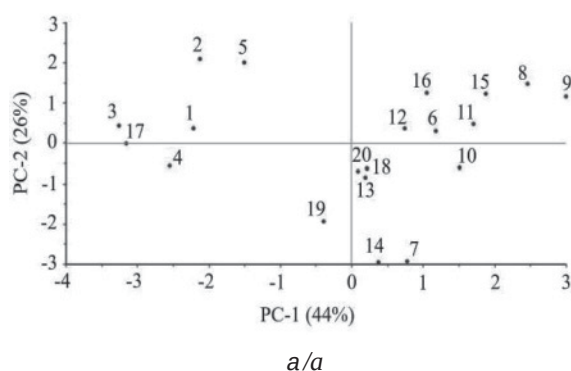


Рис. 1. Графики счетов (а) и нагрузок (б) для разделения проб икры лососевых рыб по подлинности

Fig. 1. Count plots (a) and loadings (b) for separating salmonid fish caviar samples by authenticity

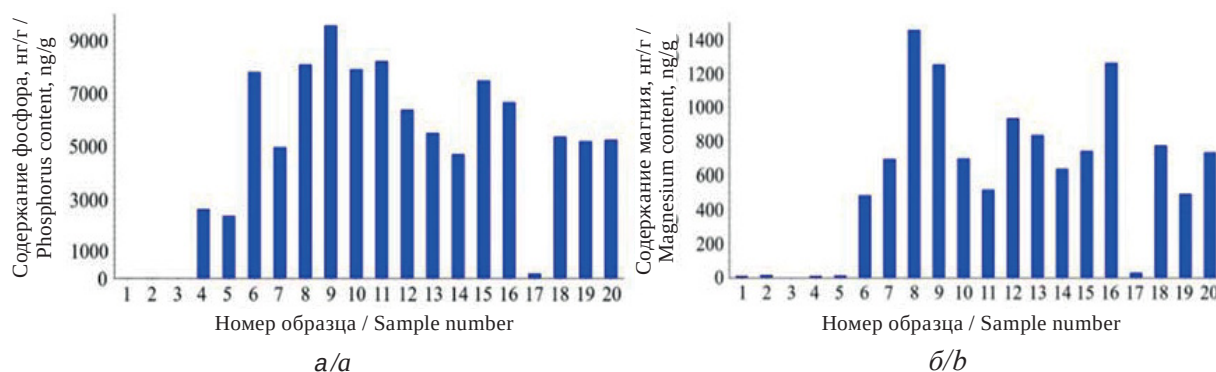


Рис. 2. Сравнительный анализ содержания P (а) и Mg (б) в анализируемых пробах икры лососевых рыб

Fig. 2. Comparative analysis of P (a) and Mg (b) content in analysed samples of salmon fish caviar

С помощью иерархического кластерного анализа проведена четкая дифференциация проб икры по подлинности (рис. 3). Образцы фальсифицированной икры (номера 1–5 и 17) находятся в отдельном кластере, расположенном в верхней части дендрограммы, тогда как пробы натуральной икры (номера 6–16 и 18–20) формируют собственный, обособленный кластер в нижней части. Важно отметить, что ветви кластеров, соответствующие натуральной и имитированной икре, не пересекаются, что подтверждает четкое разделение между этими двумя группами по элементному составу. Кроме того, расстояние между двумя кластерами на дендрограмме указывает на их существенное различие, что коррелирует с результатами анализа методом МГК. Таким образом, анализ графика ИКА подтверждает возможность использования иерархической кластеризации данных для классификации икры и выявления ее фальсификата.

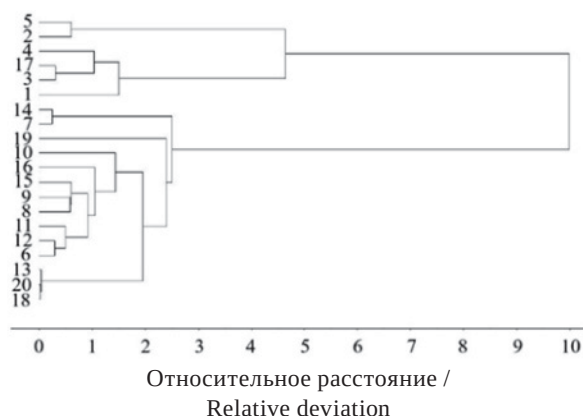


Рис. 3. График МГК для дифференции проб натуральной и имитированной икры лососевых рыб

Fig. 3. HCA plot for sample differentiation between natural and imitation salmon fish caviar samples

Икра осетровых рыб. Для дифференциации натуральной и имитированной черной икры использованы такие же методы обработки данных, как и в случае с красной икрой (МГК и ИКА). Указанные алгоритмы позволили четко различить пробы черной икры по их элементному составу. Анализ, проведенный с использованием метода главных компонент для дифференциации натуральной и имитированной черной икры, показал четкое разделение между тремя типами икры (рис. 4, а). На графике счетов видно, что точка от пробы натуральной черной икры (образец 35) размещается в отдельной области, в то время как часто используемая под видом осетровых окрашенная в черный цвет икра палтуса (образцы 30 и 31) расположена ближе друг к другу, но в другой области. Пробы имитированной черной икры (образцы 32–34) занимают отдельное место в правой части графика, что подтверждает четкое разделение между этими тремя типами икры. Первая главная компонента (РС-1) объясняет 66% общей дисперсии данных, что указывает на ее значимость в различении этих образцов. График нагрузок (рис. 4, б) показывает, что на первую главную компоненту в наибольшей степени влияют те же химические элементы, как и при анализе красной икры (Mg, K, P, Fe, Zn). Однако в данном случае дополнительно заметно влияние меди, которая, как и указанные выше элементы, оказывает значительное влияние на различие между типами икры.

Результаты иерархического кластерного анализа, представленные на дендрограмме (рис. 5), подтверждают четкое разделение между различными типами черной икры. Образцы разделены на два основных кластера, что хорошо видно на дендрограмме, построенной с исполь-

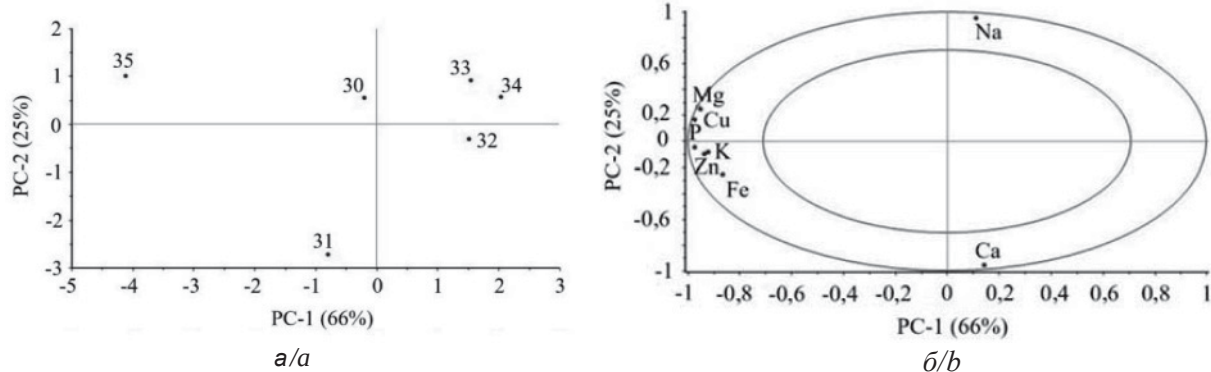


Рис. 4. Графики счетов (а) и нагрузок (б) для разделения проб икры осетровых рыб по подлинности
Fig. 4. Graphs of counts (a) and loads (b) for separation of sturgeon caviar samples by authenticity

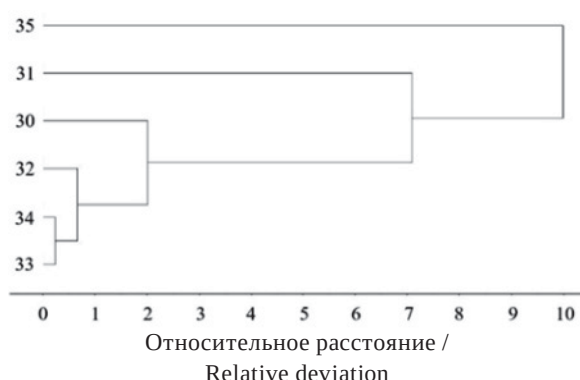


Рис. 5. График ИКА для дифференции проб натуральной и имитированной икры осетровых рыб
Fig. 5. HCA plot for differentiation of samples of natural and imitated sturgeon caviar

зованием метода одиночной связи и квадратного Евклидова расстояния. Так, натуральная черная икра (проба 35) формирует отдельный кластер в верхней части дендрограммы. Таким образом, расположение пробы 35 указывает на значительное отличие от других образцов по элементному составу, что подтверждается результатами МГК. Пробы 30 и 31 (икра палтуса,

окрашенная в черный цвет) образуют разные кластеры. Обособленность проб икры палтуса свидетельствует о некотором различии в составе этих проб по сравнению с натуральной черной икрой. Пробы 32–34 (имитированная черная икра) образуют отдельный кластер в нижней части дендрограммы, что говорит о значительном различии с натуральной икрой.

Икра частиковых рыб. На графике МГК (рис. 6, а) видно четкое разделение проб натуральной и имитированной икры щуки. Проба натуральной икры щуки (№ 25) расположена в третьем квадранте, а имитированной (№ 26) – в четвертом. Такое разделение обусловлено первой главной компонентой, которая объясняет 52% общей дисперсии данных. График нагрузок (см. рис. 6, б) показывает, что на формирование PC-1 наибольшее влияние оказывают элементы Mg, Zn, Cu, P и Fe. Высокая нагрузка этих переменных на первую компоненту позволяет предположить, что именно различия в их содержании в значительной степени определяют дифференциацию между натуральной и имитированной икрой щуки.

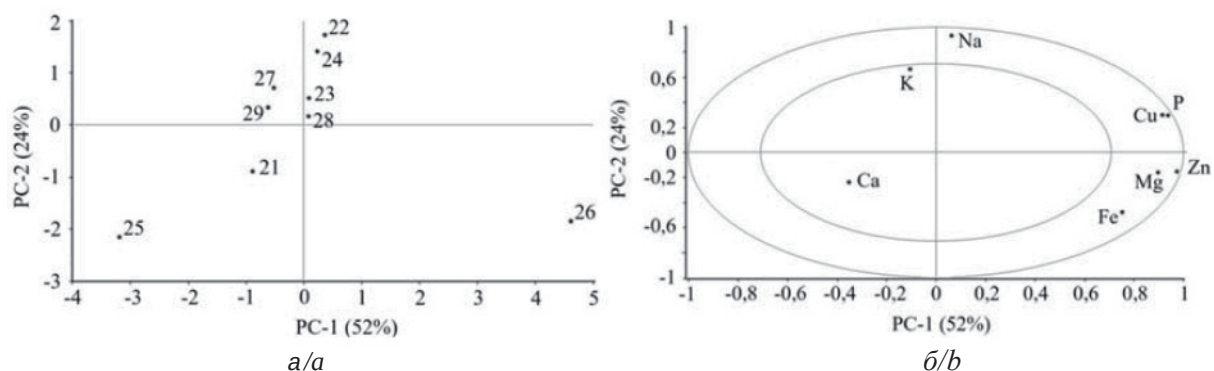


Рис. 6. Графики счетов (а) и нагрузок (б) для икры рыб частиковых пород
Fig. 6. Count (a) and load (b) plots for fish caviar of particulate species



Заключение

В данной работе показана эффективность использования масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой в сочетании с хеометрическими методами для дифференциации натуральной и имитированной икры. Полученные результаты подтвердили высокую точность предложенного подхода, который позволяет разделять группы проб на основе их элементного состава. С помощью методов МГК и ИКА удалось выявить различия между натуральной и имитированной икрой. Установлено, что основными элементами, ответственными за разделение икры по подлинности, являются: Mg, P, Zn, K, Fe – для красной икры, Mg, P, Zn, K, Fe, Cu – для черной икры, Mg, Zn, Cu, P и Fe – для икры частиковых рыб. Таким образом, сочетание метода МС-ИСП с хеометрическими подходами обеспечило высокую точность и надежность при дифференциации и классификации икры. Данный подход имеет большой потенциал и может быть эффективным инструментом для борьбы с фальсификатом икры.

Список литературы

1. Воронцова Е. В., Воронцов А. Л. Обеспечение качества и безопасности пищевой продукции как основа обеспечения продовольственной безопасности Российской Федерации в условиях глобализации пищевого рынка // Юридический вестник ДГУ. 2021. Т. 40, вып. 4. С. 75–80. <https://doi.org/10.21779/2224-0241-2021-40-4-75-80>
2. Tavakoli S., Luo Y., Regenstein J. M., Daneshvar E., Bhatnagar A., Tan Y., Hong H. Sturgeon, caviar, and caviar substitutes: From production, gastronomy, nutrition, and quality change to trade and commercial mimicry // Rev. Fish. Sci. Aquacult. 2021. Vol. 29, № 39. P. 753–768. <https://doi.org/10.1080/23308249.2021.1873244>
3. Machado T. M., Tabata Y. A., Takahashi N. S., Casarini L. M., Neiva C. R. P., Henriques M. B. Caviar substitute produced from roes of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) // Acta Sci. Technol. 2016. Vol. 38, № 2. P. 233–240. <https://doi.org/10.4025/actascitechnol.v28i2.27944>
4. Farag M. A., Abib B., Tawfik S., Shafik N., Khattab A. R. Caviar and fish roe substitutes: Current status of their nutritive value, bio-chemical diversity, authenticity and quality control methods with future perspectives // Trends Food Sci. Technol. 2021. Vol. 110. P. 405–417. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2021.02.015>
5. Ситникова Н. В. Идентификация и фальсификация икры в России // Ученые записки Санкт-Петербургского имени В. Б. Бобкова филиала Российской таможенной академии. 2007. № 2 (28). С. 84–101.
6. Калюжная Т. В., Орлова Д. А., Родак Г. Н. Идентификация икры лососевых пород рыб с помощью полимеразной цепной реакции с наблюдением в реальном времени // Международный вестник ветеринарии. 2021. № 4. С. 88–92. <https://doi.org/10.52419/issn2072-2419.2021.4.88>
7. Santiago-Felipe S., Tortajada-Genaro L. A., Puchades R., Maquieira A. Recombinase polymerase and enzyme-linked immunosorbent assay as a DNA amplification-detection strategy for food analysis // Anal. Chim. Acta. 2014. Vol. 811. P. 81–87. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2013.12.017>
8. Taboada L., Sanchez A., Sotelo C. G. A new real-time PCR method for rapid and specific detection of ling (*Molva molva*) // Food Chem. 2017. Vol. 228. P. 469–476. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.01.117>
9. Pappalardo A. M., Petraccioli A., Capriglione T., Ferrito V. From fish eggs to fish name: Caviar species discrimination by coibar-rflp, an efficient molecular approach to detect fraud in the caviar trade // Molecules. 2019. Vol. 24, № 13. Article 2468. <https://doi.org/10.3390/molecules24132468>
10. Абрамова Л. С., Козин А. В., Гусева Е. С. Проблема фальсификации зернистой икры лососевых рыб и пути решения // Пищевые системы. 2022. Т. 5, № 4. С. 319–326. <https://doi.org/10.21323/2618-9771-2022-5-4-319-326>
11. Mazarakioti E. C., Zotos A., Thomatou A. A., Kontogeorgos A., Patakas A., Ladavos A. Inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS), a useful tool in authenticity of agricultural products' and foods' origin // Foods. 2022. Vol. 11, № 22. Article 3705. <https://doi.org/10.3390/foods11223705>
12. Третьяков А. В., Абраменкова О. И., Подколзин И. В., Соловьев А. И. Идентификация географической принадлежности мяса и икры методом химического фингерпринтинга // Ветеринария сегодня. 2012. № 2 (2). С. 39–46.
13. Amelin V. G., Emel'yanov O. E., Tret'yakov A. V., Gergel' M. A., Zaitseva E. V. Identification and detection of adulterations of salmon caviar by PCR, IR Spectrometry, and digital colorimetry // J. Anal. Chem. 2025. Vol. 80, № 4. P. 766–777. <https://doi.org/10.1134/S1061934825700194>
14. Vasconi M., Tirloni E., Stella S., Coppola C., Lopez A., Bellagamba F., Bernardi C., Moretti V. M. Comparison of chemical composition and safety issues in fish roe products: Application of chemometrics to chemical data // Foods. 2020. Vol. 9, № 5. P. 540–545. <https://doi.org/10.3390/foods9050540>
15. Родионова О. Е. Хеометрический подход к исследованию больших массивов химических данных // Российский химический журнал. 2006. Т. 50, № 2. С. 128–144.
16. Родионова О. Е., Померанцев А. Л. Хеометрика: достижения и перспективы // Успехи химии. 2006. Т. 75, № 4. С. 302–321.
17. Oliveri P., Malegori C., Casale M. Chemometrics: Multivariate analysis of chemical data // Chemical Analy-



- sis of Food (Second Edition). Academic Press, 2020. P. 33–76. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813266-1.00002-4>
 18. Houhou R., Bocklitz T. Trends in artificial intelligence, machine learning, and chemometrics applied to chemical data // *Analytical Science Advances*. Wiley, 2021. P. 128–141. <https://doi.org/10.1002/ansa.202000162>
- ## References
1. Vorontsova E. V., Vorontsov A. L. Ensuring the quality and safety of food products as a basis for ensuring food security of the Russian Federation in the context of food market globalization. *Law Herald of Dagestan State University*, 2021, vol. 40, iss. 4, pp. 75–80 (in Russian). <https://doi.org/10.21779/2224-0241-2021-40-4-75-80>
 2. Tavakoli S., Luo Y., Regenstein J. M., Daneshvar E., Bhatnagar A., Tan Y., Hong H. Sturgeon, caviar, and caviar substitutes: From production, gastronomy, nutrition, and quality change to trade and commercial mimicry. *Rev. Fish. Sci. Aquacult.*, 2021, vol. 29, no. 39, pp. 753–768. <https://doi.org/10.1080/23308249.2021.1873244>
 3. Machado T. M., Tabata Y. A., Takahashi N. S., Casarini L. M., Neiva C. R. P., Henriques M. B. Caviar substitute produced from roes of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Acta Sci. Technol.*, 2016, vol. 38, no. 2, pp. 233–240. <https://doi.org/10.4025/actascitechnol.v28i2.27944>
 4. Farag M. A., Abib B., Tawfik S., Shafik N., Khatlab A. R. Caviar and fish roe substitutes: Current status of their nutritive value, bio-chemical diversity, authenticity and quality control methods with future perspectives. *Trends Food Sci. Technol.*, 2021, vol. 110, pp. 405–417. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2021.02.015>
 5. Sitnikova N. V. Identification and adulteration of caviar in Russia. *Scientific Letters of Russian Customs Academy the St.-Petersburg branch named after Vladimir Bobkov*, 2007, no. 2 (28), pp. 84–101 (in Russian).
 6. Kalyuzhnaya T. V., Orlova D. A., Rodak G. N. Identification of salmonid fish eggs using polymerase chain reaction with real-time observation. *International Journal of Veterinary Medicine*, 2021, no. 4, pp. 88–92 (in Russian). <https://doi.org/10.52419/issn2072-2419.2021.4.88>
 7. Santiago-Felipe S., Tortajada-Genaro L. A., Puchades R., Maquieira A. Recombinase polymerase and enzyme-linked immunosorbent assay as a DNA amplification-detection strategy for food analysis. *Anal. Chim. Acta*, 2014, vol. 811, pp. 81–87. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2013.12.017>
 8. Taboada L., Sanchez A., Sotelo C. G. A new real-time PCR method for rapid and specific detection of ling (*Molva molva*). *Food Chem.*, 2017, vol. 228, pp. 469–476. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.01.117>
 9. Pappalardo A. M., Petraccioli A., Capriglione T., Ferrito V. From fish eggs to fish name: Caviar species discrimination by coibar-rflp, an efficient molecular approach to detect fraud in the caviar trade. *Molecules*, 2019, vol. 24, no. 13, article 2468. <https://doi.org/10.3390/molecules24132468>
 10. Abramova L. S., Kozin A. V., Guseva E. S. Problem of adulteration of salmon fish caviar and ways of solution. *Food Systems*, 2022, vol. 5, no. 4, pp. 319–326 (in Russian). <https://doi.org/10.21323/2618-9771-2022-5-4-319-326>
 11. Mazarakioti E. C., Zotos A., Thomatou A. A., Kontogeorgos A., Patakas A., Ladavos A. Inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS), a useful tool in authenticity of agricultural products' and foods' origin. *Foods*, 2022, vol. 11, no. 22, article 3705. <https://doi.org/10.3390/foods11223705>
 12. Tret'yakov A. V., Abramenkova O. I., Podkolzin I. V., Solov'ev A. I. Identification of the geographical origin of meat and caviar by chemical fingerprinting. *Veterinary Science Today*, 2012, no. 2 (2), pp. 39–46 (in Russian).
 13. Amelin V. G., Emel'yanov O. E., Tret'yakov A. V., Gergel' M. A., Zaitseva E. V. Identification and detection of adulterations of salmon caviar by PCR, IR Spectrometry, and digital colorimetry. *J. Anal. Chem.*, 2025, vol. 80, no. 4, pp. 766–777. <https://doi.org/10.1134/S1061934825700194>
 14. Vasconi M., Tirloni E., Stella S., Coppola C., Lopez A., Bellagamba F., Bernardi C., Moretti V. M. Comparison of chemical composition and safety issues in fish roe products: Application of chemometrics to chemical data. *Foods*, 2020, vol. 9, no. 5, pp. 540–545. <https://doi.org/10.3390/foods9050540>
 15. Rodionova O. E. A chemometric approach to the study of large chemical data sets. *Russian Journal of General Chemistry*, 2006, vol. 50, no. 2, pp. 128–144 (in Russian).
 16. Rodionova O. E., Pomerantsev A. L. Chemometrics: Achievements and perspectives. *Russian Chemical Reviews*, 2006, vol. 75, no. 4, pp. 302–321 (in Russian).
 17. Oliveri P., Malegori C., Casale M. Chemometrics: Multivariate analysis of chemical data. In: *Chemical Analysis of Food (Second Edition)*. Academic Press, 2020, pp. 33–76. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813266-1.00002-4>
 18. Houhou R., Bocklitz T. Trends in artificial intelligence, machine learning, and chemometrics applied to chemical data. In: *Analytical Science Advances*. Wiley, 2021, pp. 128–141. <https://doi.org/10.1002/ansa.202000162>

Поступила в редакцию 07.09.2025, одобрена после рецензирования 28.09.2025, принята к публикации 30.09.2025
 The article was submitted 07.09.2025, approved after reviewing 28.09.2025, accepted for publication 30.09.2025