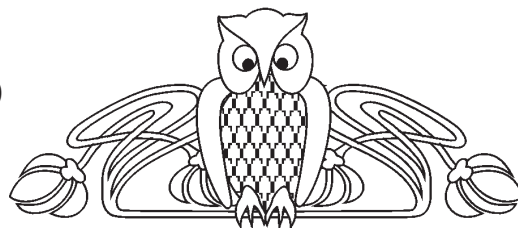




УДК 543.544

## ПРИМЕНЕНИЕ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ ДЛЯ ИДЕНТИФИКАЦИИ ГЕОГРАФИЧЕСКОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ И ФАЛЬСИФИКАЦИИ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ



А. В. Третьяков<sup>1</sup>, В. Г. Амелин<sup>2</sup>, И. В. Подколзин<sup>2</sup>,  
О. И. Абраменкова<sup>1</sup>, А. И. Соловьев<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Федеральный центр охраны здоровья животных (ФГБУ «ВНИИЗЖ»), Владимир

<sup>2</sup>Владимирский государственный университет

E-mail: amelinvg@mail.ru

В основу географической идентификации пищевых продуктов растительного происхождения положена техника «отпечатков пальцев» – многоэлементный сравнительный анализ с использованием масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Выбраны элементы-маркеры географического происхождения для различных видов продукции (сахар, чай, кофе, масла, соки, вина).

**Ключевые слова:** масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, идентификация места происхождения, фальсификация, макро- и микроэлементный состав, кофе, растительное масло, сахар, соки, вина.

### Mass Spectrometry with Inductively Coupled Plasma Using for the Identification of the Vegetable Food-stuff Geographical Origin and Falsification

A. V. Tretiyakov, V. G. Amelin, I. V. Podkolzin,  
O. I. Abramenkova, A. I. Soloviev

«Fingerprinting» technique is at the base of the vegetable food-stuff geographical origin identification. It is carried out with multi-elements data analysis comparing using the mass-spectrometry with inductively coupled plasma. There are chosen elements-markers for the different products geographical origin's identification (sugar, tea, coffee, oil, juice, wine).

**Key words:** mass spectrometry with inductively coupled plasma, origin identification, falsification, macro and micro composition, coffee, vegetable oil, sugar, juice, wine.

Наиболее актуальными при обеспечении пищевой безопасности являются задачи географической идентификации происхождения растительного и животного сырья, а также выявление фальсификации продукции растительного и животного происхождения. Метод «отпечатков пальцев» используется для географической идентификации и выявления фальсификации вин [1–4], чая [5], фруктовых соков и оливкового масла [6]. Успешность реализации техники «отпечатков пальцев» зависит от выбора подходящих

элементов, связанных с геохимией почв места происхождения растительного сырья. Для этой цели подходит ограниченное число элементов, требуется достоверная информация об их соотношениях, так как по большей части они присутствуют в продукции в следовых количествах [2]. Реализация метода осложняется множеством факторов природного и антропогенного характера, таких как климатические условия, ирригационные мероприятия, близость промышленных производств и т. д.

Для установления элементного состава наиболее подходящим методом является масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП), благодаря высокой чувствительности и разрешающей способности приборов [1–3]. Необходимость обработки большого объема данных, получаемых с использованием масс-спектрометрии, приводит к появлению и совершенствованию инструментов хемометрики, таких как линейный дискриминантный («Linear Discriminant Analysis», LDA) и многомерный дисперсионный анализ («Multivariate Analysis of Variance», MANOVA) [1, 2]. LDA основан на применении линейных комбинаций независимых переменных (концентраций элементов) и позволяет проводить географическую идентификацию с высокой степенью вероятности, а анализ MANOVA – определить наиболее существенные параметры при сопоставлении проб.

В данной работе для решения задач идентификации пищевых продуктов растительного происхождения и выявления фактов фальсификации предложен сравнительный анализ масс-спектров и соотношений концентраций элементов, зависящих от условий формирования сырья анализируемых продуктов и отражающих их географическую привязку к региону происхождения.



### Экспериментальная часть

Объектами исследования были красное вино, чай, сахар, масло растительное, кофе, сок яблочный (табл. 1). В работе использовали кислоту азотную сверхчистую и пероксид водорода («Merck», Германия); многоэлементные калибровочные стандарты (смеси, включающие в себя различные элементы, как по массам, так и по группам; стандарты на один элемент (K, Ca, Na, Mg, Rb, Sr, Nb, Ni, Cd, Cr, In, Ce, Cs, Hg и др.) («Panreac», Испания, «Ultra Scientific», «Perkin-Elmer», США). Калибровочный раствор готовили разбавлением соответствующих стандартов (табл. 2). Разбавления проводили ультрачистой деионизованной водой (15–18 Мом · см<sup>2</sup>, ТУ 2123-002-00213546-2004) и в пластиковой посуде.

Таблица 1

#### Объекты анализа

№ пробы	Наименование пробы
1	Сахар свекловичный
2	Сахар тростниковый
3	Чай зеленый «Lipton»
4	Чай черный «Lipton»
5	Кофе «Jakobs»
6	Кофе «Nescafe»
7	Масло «Аведов» смесь оливкового и подсолнечного
8	Масло подсолнечное «Урожай солнца»
9	Масло оливковое «Guillen»
10	Сок «Агуша»
11	Сок «Добрый»
12	Вино красное «Merlo»
13	Вино «Черный лекарь»

Таблица 2

#### Состав градуировочных растворов

Элемент	с, мкг/л	Элемент	с, мкг/л	Элемент	с, мкг/л
Li	20	Zn	1020	Eu	10
Be	20	Ga	20	Gd	10
Mg	1020	Rb	20	Tb	10
Al	20	Sr	20	Dy	10
Na	10020	Y	10	Ho	10
K	5020	Cd	20	Er	10
Ca	10020	In	20	Tm	10
Sc	10	Cs	20	Yb	10
V	20	Ba	20	Lu	10
Mn	20	La	10	Tl	20
Fe	1020	Ce	10	Pb	20
Co	20	Pr	10	Bi	20
Ni	20	Nd	10	Th	10
Cu	20	Sm	10	U	20

Разложение проб осуществляли азотной кислотой и пероксидом водорода в микроволновой системе «MWS 2» («BERGOFF», Германия) в тefлоновых стаканах DAP60K (давление 40 бар, температура 230 °С, навеска пробы 500 мг). Пробоподготовку вина и соков проводили разбавлением проб (1:10) 1 %-ным раствором азотной кислоты.

Измерения проводили на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой «ELAN DRC II» («Perkin Elmer», США). Полученные данные обрабатывали с помощью программы «Elan ICP-MS Instrument Control», версия 3.4. Для обзорного анализа и идентификации проб использовали полуколичественный режим сбора данных «TotalQuant», преимущество которого заключается в определении полного элементного состава пробы за 2–3 мин.

### Результаты и их обсуждение

Для идентификации географического происхождения пищевой продукции растительного происхождения недостаточно определения только микроэлементного состава. Однако при сопоставлении результатов анализа с эталонным образцом (с известным местом происхождения) задача значительно упрощается. На рис. 1 представлены масс-спектры черного и зеленого чая. Использование техники «отпечатков пальцев» позволяет отличить один сорт чая от другого при соотношении их спектров.

Сравнение качественного и количественного состава проб (рис. 2, 3) позволило в качестве элементов-маркеров для каждого вида пищевой продукции (сахар, чай, кофе, масла, соки, вина) выбрать элементы, концентрации которых отличаются более чем на 50% (табл. 3). Элементы-маркеры для проб: 1, 2 – Ca, K, Li, Pb, Th, U, Cs; 3, 4 – Ni, Cs, Y, Nd, Tl; 5, 6 – Mn, Ni, Li, Cu, U, Eu, Cd; 7–9 – Na, Co, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Sc, Ni, Sr, Y, Pb, U; 10, 11 – Na, Y, Co, Al, Li, Ce, Nd, Pr, Eu, Cd, Sm, Dy, Gd, Er, Yb; 12, 13 – Li, Be, Al, Ni, Cu, Sr, Ag, Cd, In, Cs, Tl.

В идентификации происхождения продукта важное значение играют редкие и редкоземельные элементы, несмотря на их низкое содержание, порой не превышающее нанограммовых количеств на килограмм исследуемого объекта. Тем не менее, именно эти элементы, а точнее соотношение их содержаний, наиболее точно отражают геохимическую привязку исследуемого объекта растительного происхождения.

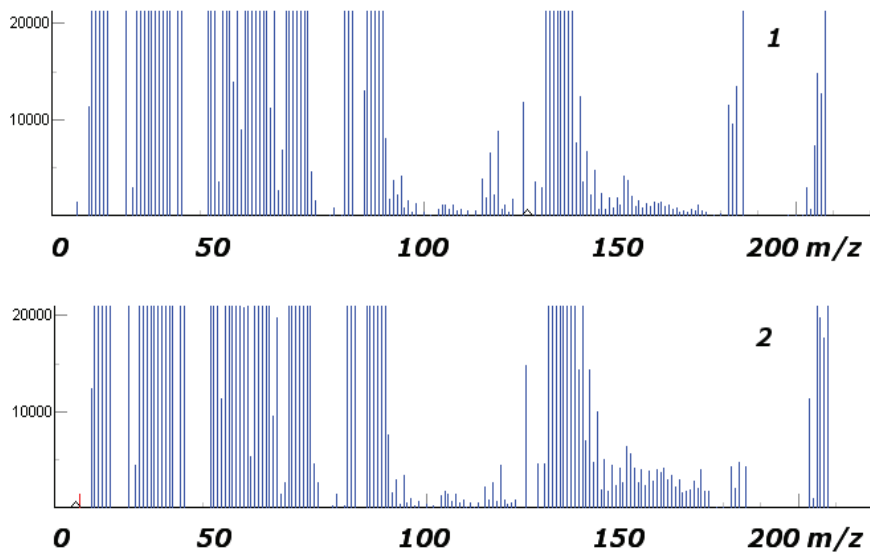


Рис. 1. Масс-спектры чая «Lipton»: 1 – черного, 2 – зеленого

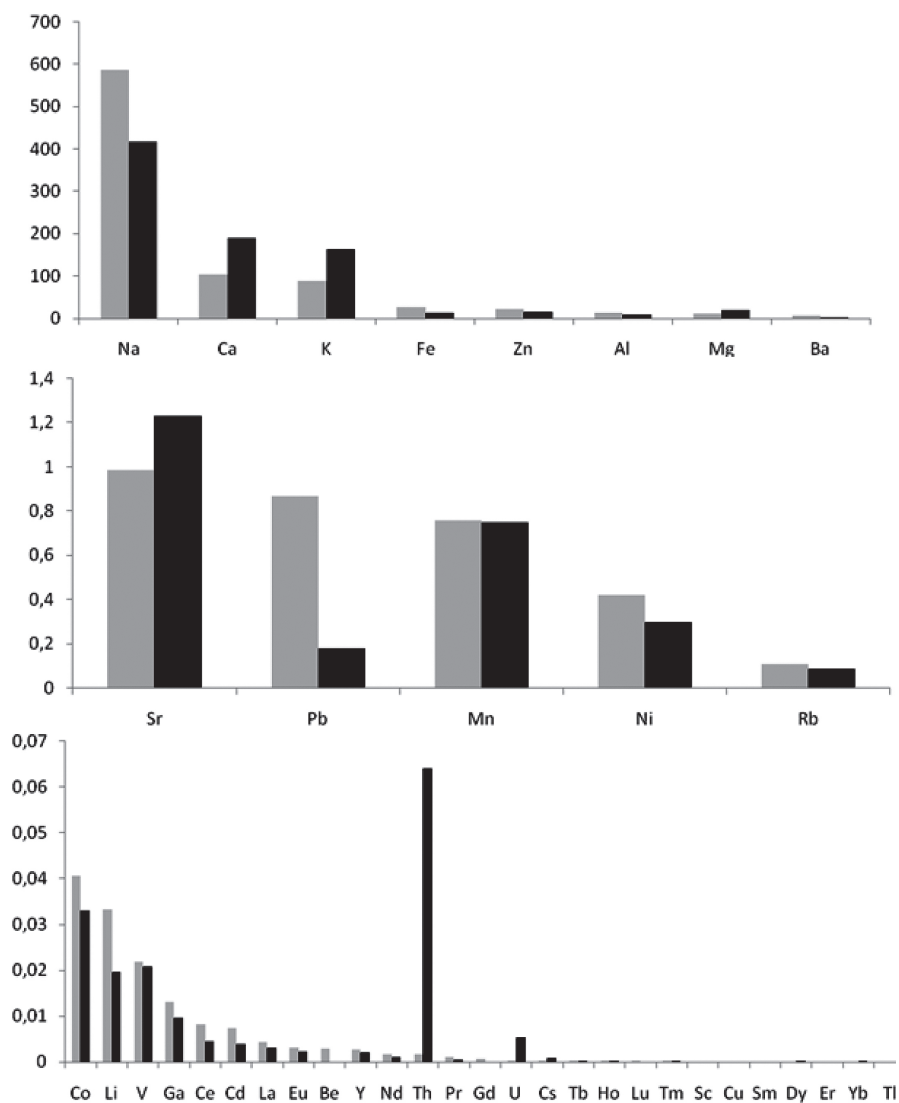


Рис. 2. Профили распределения концентраций элементов (мг/кг) в сахаре тростниковом (черная заливка) и свекловичном (серая заливка)

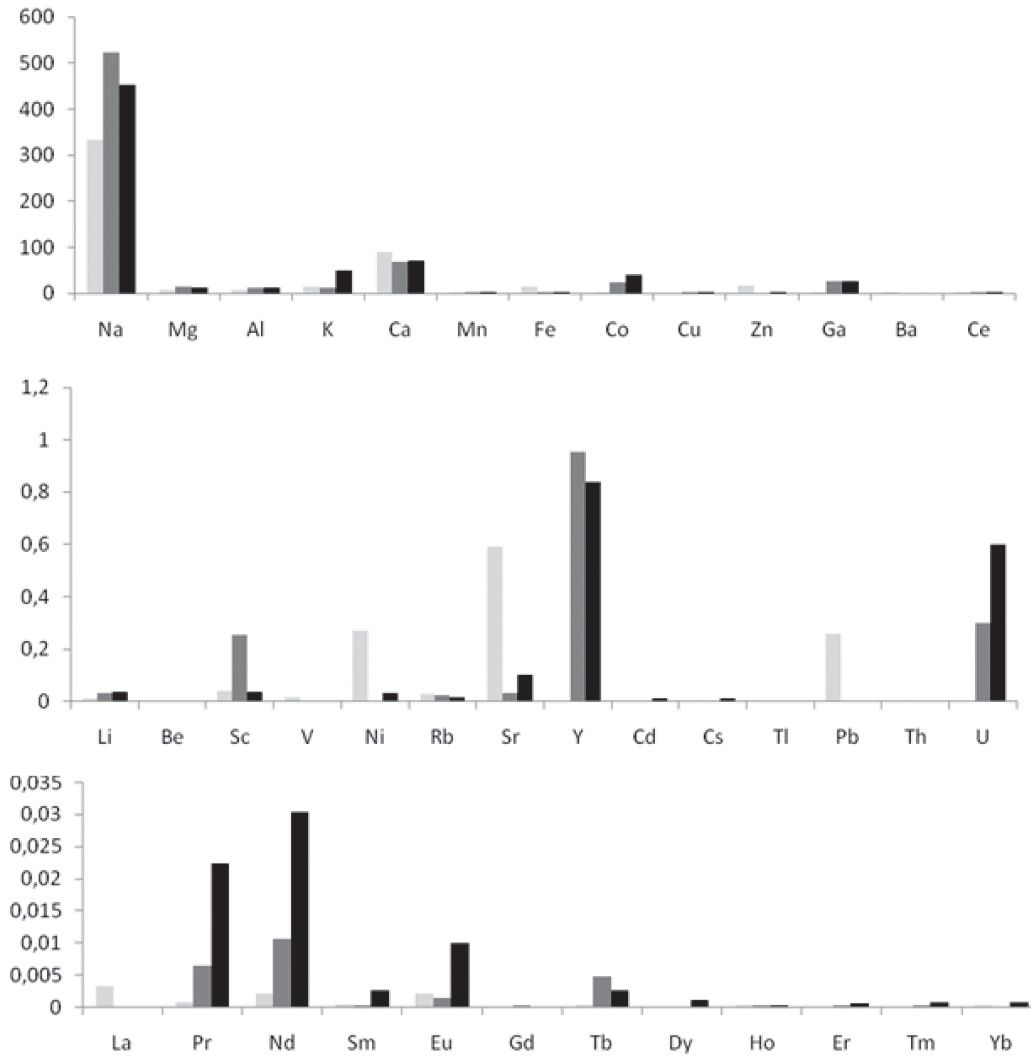


Рис. 3. Профили распределения концентраций элементов (мг/кг) в масле растительном «Guillen» (черная заливка), «Урожай солнца» (серая заливка) и «Аведов» (светло-серая заливка)

Таблица 3

**Выбор элементов-маркеров для проб различного места происхождения**

Проба	Элементы, концентрация которых мало меняется	Элементы, концентрации которых меняются менее чем на 50%	Элементы, концентрации которых меняются более чем на 50%
Сахар	Rb, Mn, La, Eu, Y	Mg, Ba, Sr, Ni, Ce, Dy, Cd, Pr, Fe	Ca, K, Li, Pb, Th, U, Cs
Чай	Fe, Ce, Co, Li, Th	Ca, Mg, Al, Mn, Na, Pb, La, V, Sc, Pr, Gd, Dy, Sn, Yb, Er	Ni, Cs, Y, Nd, Tl
Кофе	Mg, Ca, Zn, Al, Sr, Ba, Pb	K, Rb, Co, Cs, Ce, La, Nd, Y	Mn, Ni, Li, Cu, U, Eu, Cd
Масло	Mn, Rb, Cd, Cs	K, Ca, Ga, La, Li	Na, Co, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Sc, Ni, Sr, Y, Pb, U
Соки	Mn, Cu, La, Ni, Rb, V, Cs, Th	Sc, Be, U	Na, Y, Co, Al, Li, Ce, Nd, Pr, Eu, Cd, Sm, Dy, Gd, Er, Yb
Вино	Na, Ca, Mn, Fe, Pb	Mg, Co, Zn, Ga, Rb, U	Li, Be, Al, Ni, Cu, Sr, Ag, Cd, In, Cs, Tl

Для минимизации погрешности анализа и повышения достоверности идентификации образцов чая, сахара и масел использованы соотношения элементов Э/Х, где Э – элементы, концентрации которых мало меняются от пробы к пробе, Х –

соответствующие элементы-маркеры (рис. 4). Соотношения микроэлементов в пробах для различных видов пищевой продукции растительного происхождения резко отличается, что позволяет проводить их достоверную идентификацию.

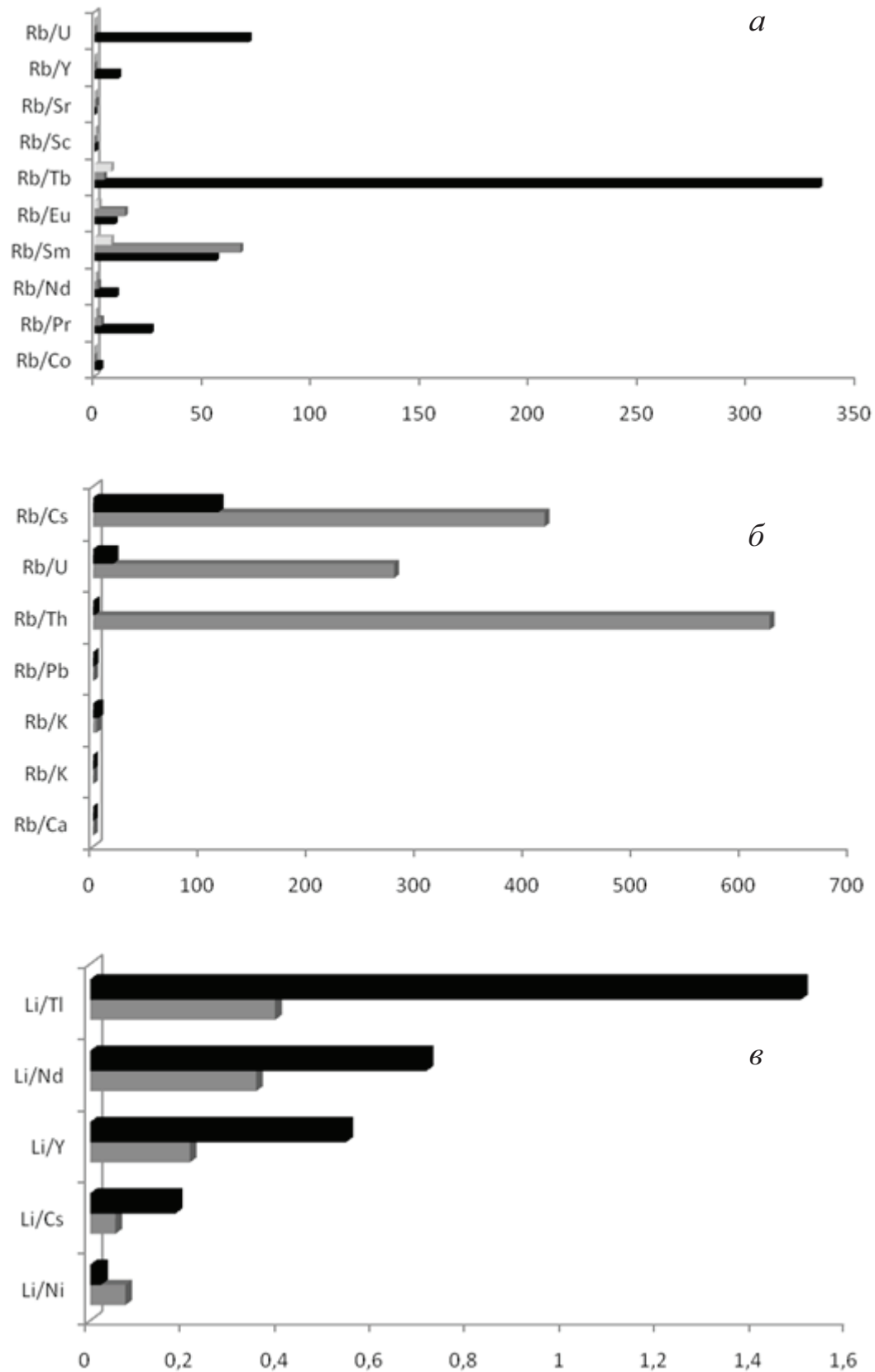


Рис. 4. Соотношение концентраций некоторых элементов в растительном масле (а) «Аведов» (черная заливка), «Guillen» (серая заливка) и «Урожай солнца» (светло-серая заливка), сахаре (б) свекловичном (серая заливка) и тростниковом (черная заливка), чае (в) черном (черная заливка) и зеленом (серая заливка)



Таким образом, на основании техники «отпечатков пальцев», элементного состава и соотношений элементов-маркеров возможна, на наш взгляд, достоверная идентификация фальсификации пищевых продуктов растительного происхождения.

#### Список литературы

1. *Coetzee P. P., Steffens F. E., Eiselen R. J., Augustyn O. P., Balkaen L., Vanhaecke F.* Multi-element analysis of South African wines by ICP-MS and their classification according to geographical origin // *J. Agric. Food Chem.* 2005. Vol. 53, № 13. P. 5060.
2. *Coetzee P. P., Augustyn O. P.* Classification of South African wines according to geographical origin using multi-element chemical analysis // *Wynboer. A Technical for Wine Producers.* 2006. № 1. P. 1.
3. *Almeida M. R., Vasconcelos T. S.* Multi-element composition of wines and their precursors including provenance soil and their potentialities as fingerprints of wine origin // *J. Agric. Food Chem.* 2003. Vol. 51, № 16. P. 4788.
4. *Greenough J. D., Mallory-Greenough L. M., Fryer B. J.* Geology and wine 9: regional trace element fingerprinting of Canadian wines // *Geoscience Canada.* 2005. Vol. 32, № 3. P. 129.
5. *Moreda-Pizeiro A., Fisher A., Yill S.J.* The classification of tea according to region of origin using pattern recognition techniques and trace metal data // *J. Food Composition Anal.* 2003. Vol. 16. P. 195.
6. *Ogrinc N., Koir I. J., Spangenberg J. E., Kidric J.* The application of NMR and MS methods for detection of adulteration of wine, fruit juices, and olive oil // *Anal. Bioanal. Chem.* 2003. Vol. 376. P. 424.