ISSN 2074-9414 (Print)
ISSN 2313-1748 (Online)

https://doi.org/10.21603/2074-9414-2024-2-2507
https://elibrary.ru/FZSSGB

Оригинальная статья
https://fptt.ru

Газовый масс-спектрометрический анализ промышленных йогуртов

В. С. Сибирцев[1,2,*], А. Г. Кузьмин[2], Ю. А. Титов[2], А. Ю. Зайцева[2], В. В. Шерстнёв[1]

[1] *Санкт-Петербургский государственный химико-фармацевтический университет, Санкт-Петербург, Россия*

[2] *Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург, Россия*

Поступила в редакцию: 28.09.2023
Принята после рецензирования: 15.12.2023
Принята к публикации: 09.01.2024

**В. С. Сибирцев: vs1969r@mail.ru, https://orcid.org/0000-0003-0829-5213*
А. Г. Кузьмин: https://orcid.org/0000-0003-4951-3301
Ю. А. Титов: https://orcid.org/0000-0002-4205-9620
А. Ю. Зайцева: https://orcid.org/0000-0002-5299-2561
В. В. Шерстнёв: https://orcid.org/0000-0001-7230-575X

© В. С. Сибирцев, А. Г. Кузьмин, Ю. А. Титов, А. Ю. Зайцева, В. В. Шерстнёв, 2024

Аннотация.
Молочная продукция является одной из основных составляющих в питании населения. Поэтому контроль качества и безопасности данной продукции имеет большее значение. Одним из эффективных инструментов такого контроля является масс-спектрометрия. Цель работы заключалась в исследовании возможности применения газового масс-спектрометрического анализа для оценки состава и качества образцов различной молочной продукции на примере промышленных йогуртов.
Объектами исследования являлись 11 образцов «свежих» и «ускоренно просроченных» йогуртов с разными пищевыми добавками. Состав и качество данных образцов оценивали с помощью разработанного в ИАП РАН малогабаритного квадрупольного газового масс-спектрометра МС7-200 с ионизацией «электронным ударом». При этом использовали методику отбора газовых выделений анализируемых образцов и используемых для их упаковки материалов, а также методику «ускоренного закисления» образцов. Проводили «интеллектуальную» математическую обработку полученных данных с использованием методов многомерного статистического анализа.
В ходе исследования вышеупомянутые образцы удалось достоверно дифференцировать (по соотношениям интенсивностей пиков при m/z = 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 64, 67, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 84, 85 и 88 Да на масс-спектрах испарений этих образцов) не только по степени их «свежести», но и по составу и качеству использованных при изготовлении этих образцов микробиологических заквасок, молочного сырья, пищевых добавок, упаковочных материалов и т. п. При этом, исходя из оценки интенсивностей пиков в масс-спектрах испарений материалов, использованных для упаковки анализируемой продукции, был выявлен ряд упаковок, изготовленных из материалов низкого качества с повышенной потенциальной токсичностью.
Таким образом, газовая масс-спектрометрия, дополненная специально разработанными нами для анализа молочной продукции методиками (методикой отбора газовых выделений анализируемых образцов и используемых для их упаковки материалов, методикой «ускоренного закисления» образцов, методикой «интеллектуальной» математической обработки получаемых данных и т. д.), обладая целым рядом преимуществ (экспрессностью, высокой чувствительностью, селективностью и экономичностью анализа, доступностью для широкого применения и т. д.), может эффективно применяться для контроля состава и качества молочной продукции, а также материалов, использованных для упаковки этой продукции.

Ключевые слова. Молочная продукция, йогурты, пищевые добавки, упаковочные материалы, контроль качества, масс-спектрометрия, метод главных компонент, полиэтилентерефталат

Финансирование. Эта работа выполнялась в ИАП РАН в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Минобрнауки России) № 075-01157-23-00.

Для цитирования: Газовый масс-спектрометрический анализ промышленных йогуртов / В. С. Сибирцев [и др.] // Техника и технология пищевых производств. 2024. Т. 54. № 2. С. 285–297. https://doi.org/10.21603/2074-9414-2024-2-2507

https://doi.org/10.21603/2074-9414-2024-2-2507
https://elibrary.ru/FZSSGB

Original article
Available online at https://fptt.ru/en

Gas Mass Spectrometry of Industrial Yogurts

Vladimir S. Sibirtsev[1,2,*], Alexey G. Kuzmin[2], Yuri A. Titov[2], Anna Yu. Zaitseva[2], Vladislav V. Sherstnev[1]

[1] *Saint-Petersburg State Chemical Pharmaceutical University, St. Petersburg, Russia*

[2] *Institute for Analytical Instrumentation RAS, St. Petersburg, Russia*

Received: 28.09.2023
Revised: 15.12.2023
Accepted: 09.01.2024

**Vladimir S. Sibirtsev: vs1969r@mail.ru, https://orcid.org/0000-0003-0829-5213*
Alexey G. Kuzmin: https://orcid.org/0000-0003-4951-3301
Yuri A. Titov: https://orcid.org/0000-0002-4205-9620
Anna Yu. Zaitseva: https://orcid.org/0000-0002-5299-2561
Vladislav V. Sherstnev: https://orcid.org/0000-0001-7230-575X

© V.S. Sibirtsev, A.G. Kuzmin, Yu.A. Titov, A.Yu. Zaitseva, V.V. Sherstnev, 2024

Abstract.
Food safety and quality are especially important in the dairy industry. Mass spectrometry is an effective tool of state control in this sphere. The research objective was to study the prospects for gas mass spectrometry with smart mathematical processing in assessing the composition and quality of dairy products.
The study featured 11 samples of fresh and acidified yoghurts from different manufacturers and with various starters, functional food additives, etc. These samples and their packaging were evaluated using a small-sized quadrupole gas mass spectrometer MS7-200 with electron impact ionization developed at the Institute for Analytical Instrumentation, Russian Academy of Sciences. The data obtained were mathematically processed by the method of principal components.
Based on the ratios of peak intensities at m/z = 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 64, 67, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 84, 85, and 88 Da, the fresh and expired samples were classified not only by the degree of freshness, but also by the composition and quality of the microbiological starters, raw materials, food additives, etc. In addition, some packaging materials proved to be of poor quality.
In this study, the method of gas mass spectrometry was supplemented by the authentic methods for selecting gas emissions from yoghurts and packaging, accelerated acidification, and smart mathematical processing. The approach proved to be time-saving, sensitive, selective, available, and cost-effective. As a result, it demonstrated good potential as a means to control the composition and quality of dairy products and their packaging.

Keywords. Dairy products, yoghurts, food additives, packaging materials, mass spectrometry, quality control, principal component method, polyethylene terephthalate

Finding. The research was conducted on the premises of the Institute for Analytical Instrumentation RAS as part of state assignment from the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (Minobrnauki) No. 075-01157-23-00.

For citation: Sibirtsev VS, Kuzmin AG, Titov YuA, Zaitseva AYu, Sherstnev VV. Gas Mass Spectrometry of Industrial Yogurts. Food Processing: Techniques and Technology. 2024;54(2):285–297. (In Russ.). https://doi.org/10.21603/2074-9414-2024-2-2507

Введение

Молочная продукция является одной из важных составляющих питания человека [1, 2]. При этом всё более важное значение в последнее время начинает иметь не только количество, но и качество упомянутой продукции. Одной из актуальных тем современных научных публикаций является то, как употребление кисломолочных продуктов влияет на состояние желудочно-кишечного тракта и сердечно-сосудистой системы человека, одной из наиболее распространенных причин патологий которых является несбалансированное питание. Сбалансированное питание в современном его понимании подразумевает не только соблюдение человеком норм потребления жиров, белков и углеводов, но и восполнение им дефицита микроэлементов, витаминов и других биологически активных веществ, которые регулируют различные метаболические процессы, протекающие в организме человека, нормальное развитие сосуществующей с ним микробиоты и т. п. Полезные бактерии, которые входят в микробиоту человека, держат под контролем не только иммунитет человека, но и многие важные метаболические процессы, протекающие в его организме (касающиеся усвоения человеком растительной пищи, являющейся основным источником незаменимых аминокислот, а также многих витаминов и других биологически активных веществ), деятельность патогенных и условно патогенных бактерий и т. д.

Бифидо- и лактобактерии являются типичными представителями нормальной микробиоты человеческого организма [3, 4]. Лактобактерии в организме человека, населяя его ротовую полость, желудок, тонкий и толстый кишечник, не только способствуют нормальному усвоению человеком различной пищи, но и являются производителями молочной кислоты и других веществ, обладающих антибиотическими свойствами. Тогда как полезные качества бифидобактерий, заселяющих кишечник человека, заключаются в поддержании иммунитета, синтезе витаминов групп В и К и т. д.

Таким образом, кисломолочные продукты (в которых в значительном количестве присутствуют жизнеспособные бифидо- и лактобактерии) не только снабжают человеческий организм необходимыми макро- и микроэлементами, биологически активными веществами и т. д., но и обеспечивают их более высокую биодоступность, способствуют развитию здоровой микробиоты человека, а также имеют много других полезных для человека профилактических и питательных свойств. Вследствие этого кисломолочные, как и иные молочные продукты, входят во все основные современные рекомендации и руководства по здоровому питанию и образу жизни человека [3–12].

Однако из-за развития технологий производства пищевой (и в частности, кисломолочной) продукции в последнее время она включает в себя, а также в материалы, используемые для ее упаковки, все большее количество функциональных добавок и иных посторонних веществ, которые имеют разное происхождение и уровни токсичности для здоровья человека. В силу многообразия и сложности состава современной пищевой продукции все труднее становится отслеживать уровни содержания в ней различных тяжелых металлов, биотоксинов, остатков агрохимикатов, микробных патогенов, пищевых добавок и других составляющих, потенциально опасных для человека и окружающей среды. Поэтому требуется разработка более эффективных инструментов для контроля качества и потенциальной токсичности, а также анализа состава и свойств различных пищевых продуктов и материалов, используемых для их упаковки [13–32].

Одним из таких инструментов является масс-спектрометрия, обладающая преимуществами широкой универсальности в отношении различных типов анализируемых образцов, сочетающейся с высокой экспрессностью, а также чувствительностью и селективностью анализа (поскольку высокотоксичные вещества даже при чрезвычайно низких уровнях содержания их в пищевых продуктах и упаковочных материалах способны неблагоприятно влиять на здоровье человека).

Благодаря этому, а также простоте, экономичности и высокой производительности анализа методы масс-спектрометрии все чаще применяются в пищевой науке и промышленности [33–42]. Образцы практически любого типа могут быть эффективно проанализированы с использованием соответствующего способа ионизации. В частности, электрораспыление и лазерная десорбция могут быть эффективно использованы при масс-спектрометрическом анализе образцов твердых пищевых продуктов. Лазерную и термодесорбцию в сочетании с предварительным экстрагированием проб предпочтительно использовать при обнаружении методом масс-спектрометрии химических веществ с низкой летучестью, содержащихся в вязких пищевых образцах (различные сыры, меды, масла и т. п.). Образцы сыпучих пищевых продуктов могут быть эффективно проанализированы с помощью внутренней экстрактивной ионизационной масс-спектрометрии с электрораспылением.

Разработка новых методов ионизации еще больше расширила области применения масс-спектрометрии в пищевой науке и промышленности. Тем не менее в этой области есть еще много не до конца решенных проблем.

В частности, газовая масс-спектрометрия (представляющая собой более простой и экономичный метод анализа в сравнении с жидкостной масс-спектрометрией) может почти однозначно идентифицировать практически любое чистое и достаточно летучее вещество. Но обычно этот метод не в состоянии идентифицировать отдельные компоненты сложных смесей различных веществ (какими являются большинство образцов пищевой продукции) без предварительного разделения компонентов этих смесей (что обусловлено чрезвычайной сложностью масс-спектров таких смесей, которые представляют собой сумму индивидуальных масс-спектров каждого компонента) [36].

С другой стороны, метод газовой хроматографии позволяет эффективно разделять испарения от очень сложных смесей [35]. Однако после того как все отдельные компоненты образца были разделены, обнаружены и определены количественно, единственными данными, доступными для идентификации каждого из них при применении данного метода, будут длительности удерживания соответствующих хроматографических пиков, что недостаточно для однозначной идентификации каждого из компонентов, особенно при анализе сложных многокомпонентных смесей, какими являются большинство современных пищевых продуктов.

Вследствие этого лишь сочетание хроматографии и масс-спектрометрии позволяет эффективно анализировать состав, токсикобезопасность и иные свойства современных продуктов питания [33, 36]. В то же время для экспресс-диагностики упомянутой продукции «в режиме реального времени» лучше подходит метод газовой масс-спектрометрии без предварительного хроматографического разделения образцов, которое усложняет и замедляет анализ. Но информационным показателем качества анализируемой продукции в этом случае становится не развернутый перечень ее компонентов, а «фингерпринт», представляющий собой аналог «отпечатка пальцев», уникального для каждого анализируемого образца, получаемый в результате «интеллектуальной» математической обработки (такой как «метод главных компонент», дискриминантный

анализ и т. п.) совокупности многомерных данных газового масс-спектрометрического анализа исследуемых образцов [37, 38, 40–43].

Также контроля требуют и материалы, используемые производителями для упаковки пищевой продукции. В частности, одним из наиболее распространенных видов пластика, используемого для изготовления одноразовых упаковок кисломолочной продукции, является полиэтилентерефталат, срок годности которого составляет 1 год. После чего этот пластик запрещено использовать повторно, поскольку он имеет слабые защитные характеристики, в частности, выделяет на жаре тяжелые металлы и другие химикаты, способные негативно влиять на организм человека). Полиэтилентерефталат пропускает внутрь упаковок ультрафиолетовые лучи и кислород, а наружу – углекислоту, что дополнительно ухудшает качество пищевой продукции, упаковываемой с помощью этого пластика, и приводит к сокращению сроков её хранения.

Целью данной работы стало исследование возможностей применения газового масс-спектрометрического анализа с последующей «интеллектуальной» математической обработкой получаемых данных для оценки состава и качества образцов различной промышленно выпускаемой молочной продукции на примере производимых разными производителями йогуртов с различными функциональными добавками, а также материалов, используемых для упаковки этих йогуртов.

Объекты и методы исследования

В качестве объектов исследования мы выбрали 11 образцов промышленно производимых йогуртов с различными добавками:

– образец № 1 – йогурт «Epica», изготовитель «Эрманн» (РФ), упаковка «PET 01»; жирность 2,9 %, белки 5,3 %, углеводы 4 %, 65 ккал в 100 мл; состав: молоко обезжиренное, сливки, молочный белок и йогуртовая закваска;
– образец № 2 – йогурт «Активиа», изготовитель «Данон» (РФ), упаковка «PET 01»; жирность 1,8 %, белки 3,4 %, углеводы 5 %, 50 ккал в 100 мл; состав: молоко нормализованное, молоко сухое, йогуртовая закваска и бифидобактерии;
– образец № 3 – йогурт «Viola», изготовитель «Виола» (РФ), упаковка «C/PAP 81»; жирность 0,4 %, белки 4,7 %, углеводы 3,9 %, 38 ккал в 100 мл; состав: молоко обезжиренное, молоко цельное, молоко сухое обезжиренное, молочный белок и йогуртовая закваска;
– образец № 4 – йогурт «Агуша», изготовитель АО «Вимм-Билль-Данн» (РФ), упаковка «PET 01»; жирность 3,2 %, белки 2,9 %, углеводы 8,7 %, 74 ккал в 100 мл; состав: молоко нормализованное, йогуртовая закваска, пробиотические бифидобактерии BB-12 и ацидофильные лактобактерии LA-5, сахар;
– образец № 5 – йогурт «Слобода», изготовитель ОАО ЭФКО (РФ), упаковка «PET 01»; жирность 2 %, белки 2,8 %, углеводы 13,3 %, 82 ккал в 100 мл; состав: нормализованное молоко, йогуртовая закваска, пробиотические лактобактерии *Lactobacillus casei*, сахар и функциональные пищевые добавки (сок лимонный, паста вишневая и пектин цитрусовый);
– образец № 6 – йогурт «Эконива», изготовитель АО «Московско-Медынское агропромышленное предприятие» (РФ), упаковка «PET 01»; жирность 2,8 %, белки 4,2 %, углеводы 4,7 %, 61 ккал в 100 мл; состав: молоко нормализованное, закваска чистых культур термофильных молочнокислых стрептококков и болгарской палочки, сахар и функциональные пищевые добавки (соки лимонный и морковный, пасты из клубники и ревеня, семена льна, пектины и натуральные ароматизаторы);
– образец № 7 – йогурт «Эконива», изготовитель АО «Московско-Медынское агропромышленное предприятие» (РФ), упаковка «PET 01»; жирность 2,5 %, белки 3,8 %, углеводы 9,3 %, 75 ккал в 100 мл; состав: молоко нормализованное, закваска чистых культур термофильных молочнокислых стрептококков и болгарской палочки, сахар и функциональные пищевые добавки (сок морковный, пасты вишневая и черешневая, семена чиа, пектины и натуральные ароматизаторы);
– образец № 8 – йогурт «Epica», изготовитель «Эрманн» (РФ), упаковка «PET 01»; жирность 2,5 %, белки 4 %, углеводы 11,9 %, 85 ккал в 100 мл; состав: молоко нормализованное, йогуртовая закваска, сахар и функциональные пищевые добавки (соки из моркови, шафрана и лимона, пасты из вишни и банана, кукурузный крахмал, камедь рожкового дерева и натуральные ароматизаторы);
– образец № 9 – йогурт «Активиа», изготовитель «Данон» (РФ), упаковка «PET 01»; жирность 1,5 %, белки 3 %, углеводы 10,1 %, 66 ккал в 100 мл; состав: молоко нормализованное, молоко сухое, йогуртовая закваска, бифидобактерии и функциональные пищевые добавки (соки яблочный и из черной моркови, пасты финиковая и вишневая, кукурузный крахмал, пектины и натуральные ароматизаторы);
– образец № 10 – йогурт «Чудо», изготовитель АО «Вимм-Билль-Данн» (РФ), упаковка «PET 01»; жирность 2,4 %, белки 2,8 %, углеводы 15 %, 93 ккал в 100 мл; состав: молоко нормализованное, молоко восстановленное, йогуртовая закваска, сахар и функциональные пищевые добавки (вишня, глюкозо-фруктозный сироп, кукурузный крахмал, пектины, кармины, лимонная кислота, цитрат натрия и натуральные ароматизаторы);
– образец № 11 – йогурт «Агуша», изготовитель АО «Вимм-Билль-Данн» (РФ), упаковка «PET 01»; жирность 2,7 %, белки 2,8 %, углеводы 9,3 %, 79 ккал в 100 мл; состав: молоко нормализованное, концентрат сывороточных белков, йогуртовая закваска, пробиотические бифидобактерии BB-12, сахар и функциональные пищевые добавки (пюре грушево-яблочное, соки яблочный, морковный и лимонный, пектины, натуральные ароматизаторы и олигофруктоза).

В процессе анализа с помощью переносных пробозаборных устройств (пластиковые шприцы объемом 10 мл) отбирали испарения от каждого образца, которые предварительно нагревали до +50 °C и инкубировали

при этой температуре в течение 10 мин, что, по сравнению с методикой, ранее применявшейся нами для подобных целей [40], позволило увеличить чувствительность анализа. Для этого протыкали крышку упаковки анализируемого образца иглой шприца так, чтобы ее конец не соприкасался с жидкой фазой анализируемого продукта, но находился от нее не более чем в 5 мм. Затем из шприца отобранная газообразная проба через химически инертную гибкую капиллярную трубку переводилась в модуль ввода проб газового квадрупольного масс-спектрометра МС7-200, разработанного в ИАП РАН А. Г. Кузьминым и Ю. А. Титовым и имеющего диапазон регистрируемых масс от 1 до 500 Да, габариты 55×16×25 см и вес 15 кг [41]. После этого с помощью упомянутого прибора регистрировались масс-спектры введенных в него проб (рис. 1).

На рисунке 1 цифрами 1–8 обозначены следующие этапы масс-спектрометрического анализа исследуемых образцов: (1) отбор в шприц испарений, выделяемых исследуемым образцом; (2) доставка шприца с пробой к масс-спектрометру; (3 и 4) ввод газовой пробы через гибкую капиллярную трубку в масс-спектрометр МС7-200; (5) вид анализируемой пробы при ее вводе в МС7-200; (6) вид анализируемой пробы после ее прохождения через модуль ионизации МС7-200 (где исходно электро-нейтральные молекулы пробы преобразуются в ионы методом «электронного удара»); (7) разделение заряженных частиц (в которые была преобразована проба в модуле ионизации МС7-200) в постоянных и высокочастотных электрических полях, формируемых квадруполем МС7-200, на основе соотношений массы анализируемого иона (выражаемой в дальтонах) к его электрическому заряду (m/z) и регистрация токов (пропорциональных содержанию ионов с заданным соотношением m/z, получившихся из исходной пробы); (8) формирование масс-спектра исследуемого образца с дальнейшим выводом его на экран монитора и записью в память компьютера.

Из оставшихся в упаковке образцов в измерительные ёмкости (50 мл пластиковые одноразовые стаканчики) отливалось по 30 мл продукта. Затем упомянутые измерительные ёмкости герметично закрывались. Находящиеся в них пробы приводились в состояние «ускоренно просроченных» путем термостатирования ёмкостей с ними в течение 3-х суток при +40 °С, во время которого происходило закисление образцов за счет жизнедеятельности присутствующих в них молочнокислых микроорганизмов. После чего способом, аналогичным вышеописанному, отбирались испарения от «ускоренно просроченных» проб образцов анализируемой продукции и регистрировались их масс-спектры.

Кроме того, на приборе МС7-200 регистрировались масс-спектры газообразных выделений упаковок анализируемых образцов. Для этого данные упаковки отмывались дистиллированной водой, после чего высушивались, разрезались и помещались в сухие и чистые измерительные ёмкости (фрагменты от каждой упаковки в отдельную ёмкость). Затем ёмкости с образцами упаковочных материалов герметично закрывались, нагревались до +70 °С и инкубировались при этой температуре в течение 10 мин. После этого в шприцы отбирались пробы газообразных выделений образцов упаковочных материалов, содержащихся в упомянутых ёмкостях, для чего крышка каждой из этих ёмкостей протыкалась иглой шприца так, чтобы конец этой иглы не соприкасался ни с одной из твердых фаз измерительной ёмкости. После чего из шприцов отобранные

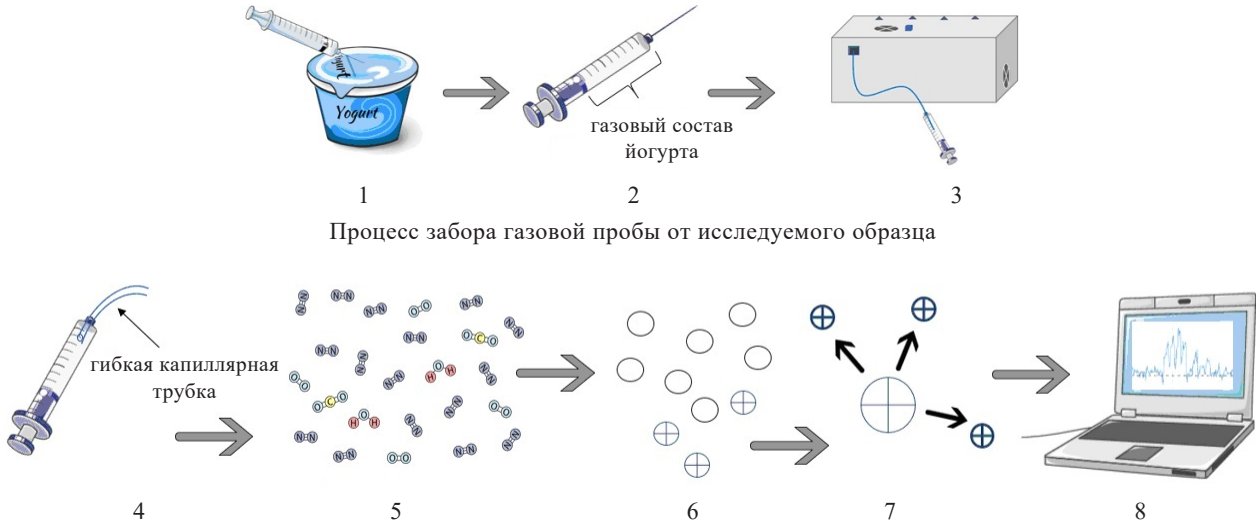

Рисунок 1. Этапы масс-спектрометрического анализа исследуемых образцов

Figure 1. Mass spectrometry: stages

газообразные пробы через химически инертную гибкую капиллярную трубку переводились в модуль ввода проб масс-спектрометра.

Использовавшийся нами при регистрации масс-спектров испарений анализируемых образцов прибор МС7-200 состоял из нескольких последовательно соединенных модулей: 1-й обеспечивал ввод пробы в прибор; 2-й осуществлял ионизацию пробы; 3-й представлял собой вакуумную камеру с «квадрупольным масс-анализатором»; 4-й – детектор ионов; 5-й – блок, используемый для приема и обработки информации, получаемой от 4-го модуля; 6-й – блок, используемый для контроля вакуума и управления электронными и вакуумными системами МС7-200.

Последний модуль был необходим, т. к. масс-спектрометрический анализ должен выполняться в условиях высокого вакуума, позволяющего анализируемым ионам свободно перемещаться в пространстве, не сталкиваясь и не взаимодействуя друг с другом (поскольку такие столкновения могут привести к фрагментации или трансформации анализируемых ионов, что снизит чувствительность и селективность анализа и увеличит неоднозначность измерений).

Во втором модуле МС7-200 исходно электронейтральные молекулы газообразной пробы (вводимые в МС7-200 через первый модуль) преобразовывались в заряженные ионы методом «электронного удара» (предусматривающим бомбардировку пробы пучком внешних электронов). В других подобных приборах, в зависимости от вида анализируемых проб и задач анализа, могут быть использованы другие методы ионизации, включая разные виды химической ионизации и ионизации в индуктивно-связанной плазме, поверхностную лазерную и термоионизацию и т. п.

В третьем модуле МС7-200 в формируемых квадруполем постоянных и высокочастотных электрических полях происходило разделение ионов, образовавшихся из пробы во втором модуле, по соотношениям их масс к зарядам (m/z). В других подобных приборах, в зависимости от вида анализируемых проб и задач анализа, могут быть использованы другие методы разделения ионов (включая магнитный, ионно-циклотронный, времяпролетный и т. п.).

В четвертом модуле МС7-200 для каждого соотношения m/z из заданного диапазона ионные токи (пропорциональные содержанию ионов с заданным соотношением m/z, получившихся во втором модуле из исходной пробы) усиливались, регистрировались и передавались (в виде аналоговых сигналов) в пятый модуль МС7-200 (где упомянутые сигналы преобразовывались в цифровой вид и записывались в виде масс-спектра в память компьютера).

После получения масс-спектров испарений анализируемых образцов в «свежем» и «ускоренно просроченном» виде для обработки и визуализации полученных данных в дополнение к «классическим» методам анализа использовали «метод главных компонент», более подробно описанный в работе [40].

Результаты и их обсуждение

Данные, полученные нами в результате экспериментального исследования по описанной выше методике 11 образцов «свежих» (С) и «ускоренно просроченных» (К) йогуртов с различными добавками, промышленно выпускаемых разными производителями, представлены в таблицах 1–3.

Из представленного видно, что йогурты с функциональными пищевыми добавками (образцы № 5–11) демонстрировали на масс-спектрах своих испарений большее количество и большую интенсивность пиков, чем йогурты без добавок (образцы № 1–4). В большинстве случаев большее количество и большую интенсивность пиков на масс-спектрах своих испарений демонстрировали йогурты, «ускоренно просроченные (закисленные)» нами по методике, описанной в предыдущем разделе статьи (образцы 1К–11К) в сравнении с теми же йогуртами до их «ускоренного закисления» (образцы 1С–11С).

Все исследованные йогурты без функциональных пищевых добавок (образцы № 1–4) на масс-спектрах своих испарений «в свежем виде» демонстрировали пики при m/z = 55, 56, 57, 58, 60, 64, 67, 69, 70, 71 и 72 Да. Из них, как уже отмечалось нами в работе [40], пики при m/z = 58, 60, 67 и 69 Да соответствовали присутствию в испарениях исследуемых образцов ацетона, уксусной кислоты, изопрена и высоконенасыщенного углеводорода сквалена ($C_{30}H_{50}$). Тогда как сопоставление на масс-спектрах испарений исследуемых образцов интенсивностей пиков при других m/z содержанию в этих образцах иных летучих компонентов требует дополнительных исследований.

В то же время при «закислении» образцов № 1–4 на масс-спектрах их испарений большинство пиков увеличивало свою интенсивность в 1,5–100 раз (табл. 2). Кроме того, там появлялись дополнительные пики при m/z = 59, 61, 73, 74, 84, 85 и 88 Да.

Большинство исследованных нами йогуртов с функциональными пищевыми добавками (образцы № 5–11) на масс-спектрах своих испарений «в свежем виде» демонстрировало пики при тех же массовых числах, что и образцы без функциональных пищевых добавок; плюс дополнительные пики при m/z = 61 Да (у образцов № 5, 7 и 9–11), m/z = 72 Да (у образцов № 5–11), m/z = 85 Да (у образцов № 5, 8 и 11) и m/z = 85 Да (у образцов № 5–8 и 11). В то время как при «закислении» образцов № 5–11 на масс-спектрах их испарений большинство пиков увеличивало свою интенсивность в 2–90 раз (табл. 2). Кроме того, появлялись дополнительные пики при m/z = 59 Да (у образцов № 5–11), m/z = 61 Да (у образца № 8), m/z = 73 и 74 Да (у образцов № 5, 7, 8, 10 и 11), m/z = 84 Да (у образцов № 8, 10 и 11), m/z = 85 Да (у образцов № 7 и 10) и m/z = 88 Да (у образца № 10).

Существенно различались по интенсивностям отдельных пиков при одинаковых m/z, а также по соотношению этих интенсивностей при разных m/z и образцы внутри каждой из упомянутых групп

Таблица 1. Интенсивности пиков (×10^{10}, отн.ед.) и соответствующие им «массовые числа» (m/z), зарегистрированные с помощью квадрупольного газового масс-спектрометра МС7-200, для различных по составу и «свежести» йогуртов

Table 1. Peak intensities (×10^{10}, relative units) and corresponding mass numbers (m/z) recorded with an MS7-200 quadruple gas mass spectrometer for yoghurts of different composition and freshness

Образец	Массовые числа (m/z, Да)																	
	55	56	57	58	59	60	61	64	67	69	70	71	72	73	74	84	85	88
1K	7,47*	8,27*	6,44*	3,14*	0,35	1,23*	0,37	1,08*	1,54*	3,42*	5,70*	4,08*	1,31*	0,26	0,32	2,85*	2,57*	0,31
1C	0,95*	0,88*	0,60*	1,95*	0,15	0,61*	0,18	0,57*	0,42*	0,32	0,57*	0,29	0,41*	0,13	0,15	0,22	0,23	0,14
2K	1,51*	2,33*	2,14*	1,86*	0,16	0,63*	0,29	0,47*	0,53*	0,59*	0,57*	0,60*	0,58*	0,11	0,12	0,49*	0,25	0,19
2C	0,61*	1,83*	1,14*	0,86*	0,09	0,34	0,14	0,29	0,32	0,32	0,32	0,32	0,32	0,03	0,04	0,21	0,11	0,09
3K	0,94*	2,68*	1,11*	4,45*	0,29	3,19*	1,85*	1,00*	0,53*	0,63*	2,85*	0,57*	7,70*	0,57*	0,33	0,32	0,19	0,86*
3C	0,45*	1,45*	0,56*	1,26*	0,13	0,79*	0,24	0,29	0,32	0,43*	0,47*	0,36	0,32	0,23	0,13	0,08	0,09	0,23
4K	0,57*	0,71*	0,71*	2,51*	0,32	1,31*	0,33	0,42*	0,39*	0,43*	0,48*	0,41*	0,53*	0,26	0,24	0,37	0,31	0,19
4C	0,32	0,32	0,29	1,13*	0,16	0,62*	0,13	0,29	0,27	0,29	0,29	0,27	0,32	0,12	0,11	0,21	0,16	0,09
5K	7,27*	10,3*	6,58*	9,32*	2,59*	6,13*	11,7*	3,39*	0,56	0,39	15,4*	0,42	10,7*	3,85*	2,57*	0,27	1,48*	4,22*
5C	0,69*	1,35*	1,01*	2,17*	0,25	1,10*	1,04*	0,54	0,27	0,26	1,01*	0,27	0,48	0,26	0,21	0,13	0,34	0,56
6K	0,95*	1,26*	1,89*	0,64*	0,39*	93,4*	0,19	0,49*	0,46*	0,44*	87,1*	0,48*	34,8*	0,21	0,18	0,23	0,25	48,2*
6C	0,25	0,42*	0,49*	0,33*	0,11	1,10*	0,06	0,33*	0,26	0,27	0,35*	0,26	0,35*	0,10	0,08	0,08	0,09	0,23
7K	6,36*	9,18*	6,01*	6,44*	0,80*	3,48*	15,3*	2,45*	0,43*	0,45*	18,8*	0,47*	11,7*	4,45*	1,20*	0,21	1,34*	5,36*
7C	0,79*	1,39*	1,17*	1,80*	0,13	1,20*	1,01*	0,47*	0,27	0,25	0,95*	0,25	0,33	0,22	0,23	0,07	0,19	0,32
8K	8,15*	12,2*	8,72*	10,6*	2,85*	7,13*	18,2*	3,99*	0,86*	3,42*	22,5*	5,42*	12,3*	6,56*	3,99*	0,32	2,57*	7,13*
8C	1,58*	2,84*	1,89*	2,52*	0,19	1,58*	0,03	0,63*	0,32	0,32	0,32	0,32	0,32	0,23	0,21	0,12	0,31	0,32
9K	1,26*	2,21*	1,58*	2,57*	0,31	0,79*	0,57*	0,54*	0,46*	0,57*	0,86*	0,49*	0,53*	0,19	0,15	0,29	0,13	0,29
9C	0,56*	0,71*	0,57*	1,49*	0,17	0,37*	0,27	0,34*	0,29	0,32	0,47*	0,26	0,28	0,09	0,07	0,12	0,06	0,15
10K	5,04*	7,13*	4,41*	9,41*	2,00*	7,13*	16,5*	3,14*	0,79*	2,00*	16,0*	1,71*	6,84*	5,13*	2,57*	1,10*	0,35	6,70*
10C	2,13*	2,25*	1,41*	1,89*	0,17	0,54*	0,39	0,44	0,29	1,26*	0,79*	0,41	0,28	0,19	0,09	0,23	0,11	0,16
11K	3,99*	5,70*	2,76*	2,76*	0,28	1,26*	1,43*	0,56*	0,86*	2,00*	3,71*	1,71*	0,91*	0,54*	0,37	2,00*	1,48*	0,63*
11C	0,79*	0,63*	0,32	1,73*	0,13	0,56*	0,72*	0,31	0,29	0,27	1,10*	0,32	0,32	0,24	0,16	0,09	0,36	0,42*

Примечание: * отмечены наиболее интенсивные пики на масс-спектрах анализируемых образцов. Высоко- и среднеинтенсивные пики на масс-спектрах анализируемых образцов отмечены красным и синим фоном соответствующих этим пикам ячеек таблицы. С – «свежие» образцы йогуртов, К – «ускоренно просроченные (закисленные)» образцы йогуртов.

Note: * The most intense peaks in the mass spectra are marked with a apteryx. High- and medium-intensity peaks are marked with red and blue. C – fresh yoghurt samples, K – acidified yoghurt samples.

Таблица 2. Соотношения интенсивностей пиков, зарегистрированных с помощью масс-спектрометра МС7-200, при одинаковых «массовых числах» (m/z) для различных по составу и «свежести» йогуртов

Table 2. Peak intensities recorded with an MS7-200 mass spectrometer at the same mass numbers (m/z) for yoghurts of different composition and freshness

Образцы	Массовые числа (m/z, Да)																	
	55	56	57	58	59	60	61	64	67	69	70	71	72	73	74	84	85	88
1K/1C	7,9	9,4	11	1,6	2,3	2,0	2,1	1,9	3,7	11	10	14	3,2	2,0	2,1	13	11	2,2
2K/2C	2,5	1,3	1,9	2,2	1,8	1,9	2,1	1,6	1,7	1,8	1,8	1,9	1,8	3,7	3,0	2,3	2,3	2,1
3K/3C	2,1	1,9	2,0	3,5	2,2	4,0	7,7	3,5	1,7	1,5	6,1	1,6	24	2,5	2,5	4,0	2,1	3,7
4K/4C	1,8	2,2	2,5	2,2	2,0	2,1	2,5	1,5	1,4	1,5	1,7	1,5	1,7	2,2	2,2	1,8	1,9	2,1
5K/5C	11	7,6	6,5	4,3	10	5,6	11	6,3	2,1	1,5	15	1,6	22	15	12	2,1	4,4	7,5
6K/6C	3,8	3,0	3,9	1,9	3,6	85	3,2	1,5	1,8	1,6	249	1,9	99	2,1	2,3	2,9	2,8	209
7K/7C	8,1	6,6	5,1	3,6	6,2	2,9	15	5,2	1,6	1,8	20	1,9	35	20	5,2	3,0	7,1	17
8K/8C	5,2	4,3	4,6	4,2	15	4,5	608	6,3	2,7	11	70	17	38	29	19	2,7	8,3	22
9K/9C	2,3	3,1	2,8	1,7	1,8	2,1	2,1	1,6	1,6	1,8	1,8	1,9	1,9	2,1	2,1	2,4	2,2	1,9
10K/10C	2,4	3,2	3,1	5,0	12	13	42	7,1	2,7	1,6	20	4,2	24	27	29	4,8	3,2	42
11K/11C	5,1	9,1	8,6	1,6	2,2	2,3	2,0	1,8	3,0	7,4	3,4	5,3	2,8	2,3	2,3	22	4,1	1,5
1C/4C	3,0	2,8	2,1	1,7	0,94	0,98	1,4	2,0	1,6	1,1	2,0	1,1	1,3	1,1	1,4	1,1	1,4	1,6
1K/4K	13	12	9,1	1,3	1,1	0,94	1,1	2,6	4,0	8,0	12	10	2,5	1,0	1,3	7,7	8,3	1,6
5C/4C	2,2	4,2	3,5	1,9	1,6	1,8	8,0	1,9	1,0	0,90	3,5	1,0	1,5	2,2	1,9	0,62	2,1	6,2
5K/4K	13	15	9,3	3,7	8,1	4,7	35	8,1	1,4	0,91	32	1,0	20	15	11	0,7	4,8	22
5C/9C	1,2	1,9	1,8	1,5	1,5	3,0	3,9	1,6	0,93	0,81	2,2	1,0	1,7	2,9	3,0	1,1	5,7	3,7
5K/9K	5,8	4,7	4,2	3,6	8,4	7,8	21	6,3	1,2	0,68	18	0,86	20	20	17	0,93	11	15

Примечание: Высоко- и среднеинтенсивные пики на масс-спектрах анализируемых образцов отмечены красным и синим фоном соответствующих этим пикам ячеек таблицы. С – «свежие» образцы йогуртов, К – «ускоренно просроченные (закисленные)» образцы йогуртов.

Note: High- and medium-intensity peaks are marked with red and blue. C – fresh yoghurt samples, K – acidified yoghurt samples.

Таблица 3. Соотношения интенсивностей пиков, зарегистрированных с помощью масс-спектрометра МС7-200, при разных «массовых числах» (m/z) для различных по составу и «свежести» йогуртов

Table 3. Peak intensities recorded with an MS7-200 mass spectrometer at different mass numbers (m/z) for yoghurts of different composition and freshness

Образец	Массовые числа (m/z, Да)				
	56/58	56/60	56/61	70/67	70/85
1K	2,6	6,7	22	3,7	2,2
1C	0,45	1,4	4,9	1,4	2,5
2K	1,3	3,7	8,0	1,1	2,3
2C	2,1	5,38	13	1,0	2,9
3K	0,60	0,84	1,5	5,4	15
3C	1,2	1,8	6,0	1,5	5,2
4K	0,28	0,54	2,2	1,2	1,6
4C	0,28	0,52	2,5	1,1	1,8
5K	1,1	1,7	0,88	28	10
5C	0,62	1,2	1,3	3,7	3,0
6K	2,0	0,01	6,6	189	348
6C	1,3	0,38	7,0	1,4	3,9
7K	1,4	2,6	0,60	44	14
7C	0,77	1,2	1,4	3,5	5,0
8K	1,2	1,7	0,7	26	8,8
8C	1,1	1,8	95	1,0	1,0
9K	0,86	2,8	3,9	1,9	6,6
9C	0,48	1,9	2,6	1,6	7,8
10K	0,76	1,0	0,43	20	46
10C	1,2	4,2	5,8	2,7	7,2
11K	2,1	4,5	4,0	4,3	2,5
11C	0,36	1,1	0,88	3,8	3,1

Примечание: Высоко- и среднеинтенсивные пики на масс-спектрах анализируемых образцов отмечены красным и синим фоном соответствующих этим пикам ячеек таблицы. С – «свежие» образцы йогуртов, К – «ускоренно просроченные (закисленные)» образцы йогуртов.

Note: High- and medium-intensity peaks are marked with red and blue. C – fresh yoghurt samples, K – acidified yoghurt samples.

(табл. 1–3). Причем наиболее значимо это прослеживалось у «ускоренно закисленных» образцов. Например, у образцов 1К и 4К соотношения интенсивностей пиков на масс-спектрах их испарений при m/z = 56 и 58 Да составили 2,6 и 0,28. В то время как для образцов 1С и 4С аналогичные соотношения составили 0,45 и 0,28 (табл. 3).

Таким образом, разработанный нами метод анализа позволяет уже по соотношениям интенсивностей отдельных пиков, регистрируемых с помощью газового масс-спектрометра для разных образцов кисломолочной продукции при разных m/z, достоверно различать эти образцы не только по степени их свежести, но и по составу и качеству использованных при изготовлении упомянутых образцов микробиологических заквасок, молочного сырья, функциональных пищевых добавок и т. п.

Данные по интенсивностям пиков, зарегистрированных на масс-спектрах испарений исследованных образцов при разных m/z (табл. 1), были дополнительно математически обработаны нами с помощью «метода главных компонент». В результате этого было установлено, что даже одна – первая «главная компонента» (PC1) – объясняет 59 % исходных данных. Тогда как вместе первая и вторая «главные компоненты» (PC1 и PC2) объясняют 87 % исходных данных.

$$PC1 = 0{,}30\times M_{55}^* + 0{,}31\times M_{56}^* + 0{,}30\times M_{57}^* + 0{,}29\times M_{58}^* + 0{,}28\times M_{59}^* + 0{,}28\times M_{61}^* + 0{,}30\times M_{64}^* + 0{,}17\times M_{67}^* + 0{,}29\times M_{69}^* + 0{,}25\times M_{71}^* + 0{,}29\times M_{73}^* + 0{,}29\times M_{74}^* + 0{,}27\times M_{85}^*;$$

$$PC2 = 0{,}11\times M_{59}^* + 0{,}42\times M_{60}^* + 0{,}12\times M_{61}^* - 0{,}25\times M_{67}^* - 0{,}17\times M_{69}^* + 0{,}43\times M_{70}^* - 0{,}12\times M_{71}^* + 0{,}43\times M_{72}^* + 0{,}12\times M_{73}^* + 0{,}11\times M_{74}^* - 0{,}27\times M_{84}^* - 0{,}12\times M_{85}^* + 0{,}43\times M_{88}^*;$$

$$M_{55}^* = M_{55,i} / (1/n\times\Sigma_i M_{55,i}) - 1,\ M_{56}^* = M_{56,i} / (1/n\times\Sigma_i M_{56,i}) - 1 \text{ и т. д.},$$

где $M_{55,i}$, $M_{56,i}$ и т. д. – интенсивности пиков, зарегистрированных на масс-спектрах испарений *i*-го образца при m/z = 55, 56 и т. д.; n = 11 – общее количество анализируемых образцов.

В результате этого при визуализации применения «метода главных компонент» на исходном массиве данных (рис. 2) исследуемые образцы разделились на 4 кластера; первый и второй из которых включали в себя по 4 образца «свежих» и «ускоренно закисленных» йогуртов без функциональных пищевых добавок; а третий и четвертый – по 7 образцов «свежих» и «ускоренно закисленных» йогуртов с функциональными пищевыми добавками.

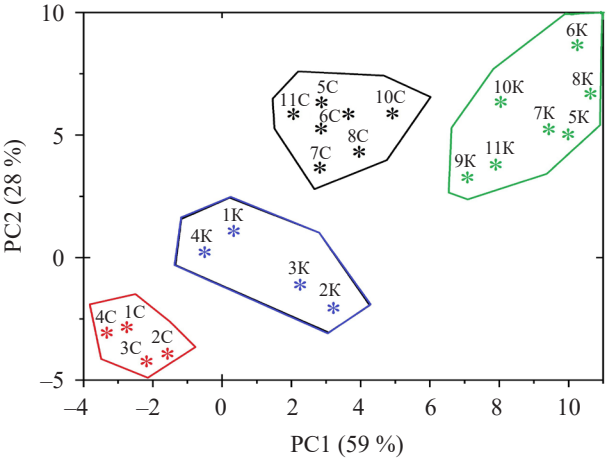

Рисунок 2. Результат визуализации массива данных, представленных в таблице 1, с помощью метода двух «главных компонент» (PC1 и PC2)

Figure 2. Table 1 visualized by the method principal components (PC1 and PC2)

На рисунке 3 представлены результаты анализа масс-спектров испарений материалов, использовавшихся для изготовления упаковок исследованных образцов. Из рисунка 3 видно, что масс-спектры испарений упаковок образцов № 1, 3, 5–7, 9 и 11 были мало интенсивны и сходны между собой. В то время как масс-спектры испарений упаковок образцов № 2, 4, 8 и 10 демонстрировали интенсивные пики при m/z = 60 Да (у образцов № 4 и 8), m/z = 84, 85 и 86 Да (у образца № 7), m/z = 53, 54, 55, 56, 67, 69, 70, 83, 84, 85 и 86 Да (у образца № 10).

Последнее может служить свидетельством того, что при изготовлении упаковок образцов № 2, 4, 8 и 10 использовались пластики хотя и той же марки «PET 01», что и у большинства исследованных образцов, но с истекшим сроком хранения, либо вторично переработанные, либо изготавливавшиеся, хранившиеся или транспортировавшиеся с нарушениями технологического регламента. Это показывает, что представляемая нами методика может быть использована в том числе и для контроля качества материалов, используемых различными производителями для изготовления упаковок разной пищевой продукции.

Выводы

Результаты исследований образцов йогуртов, промышленно выпускаемых разными производителями с различными закваскими, функциональными пищевыми добавками и т. п., а также материалов, использованных для изготовления упаковок этих образцов, показали, что разработанный нами подход (заключающийся в отборе при нагревании испарений от образцов как в «свежем» виде, так и в «ускоренно закисленном», путем 3-х суточного термостатирования при

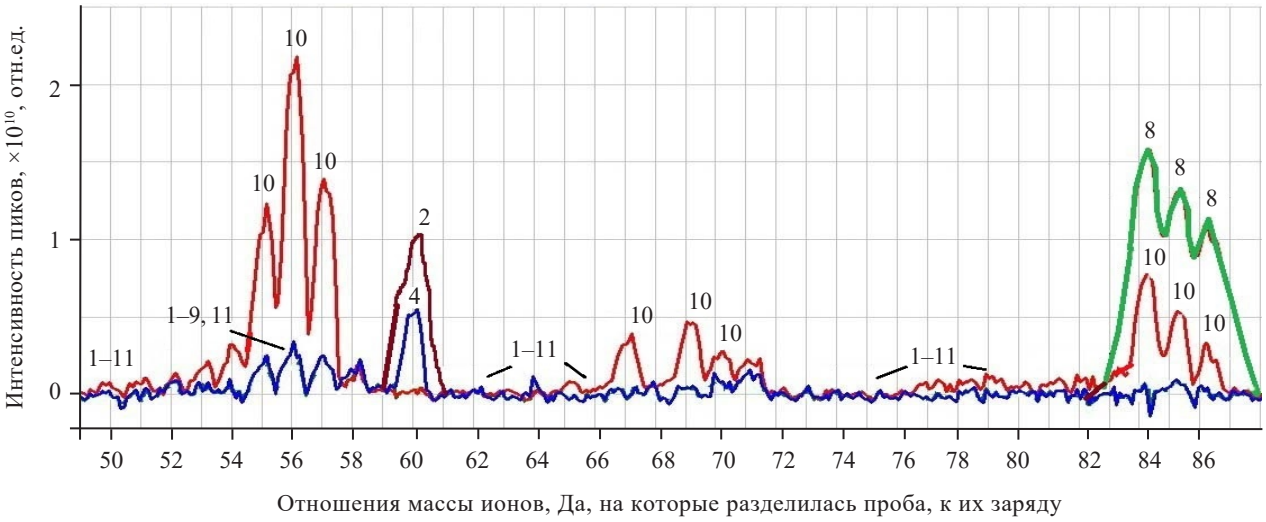

Рисунок 3. Сравнение масс-спектров испарений материалов, использованных для изготовления упаковок различных промышленно выпускаемых йогуртов, полученных с помощью газового квадрупольного масс-спектрометра МС7-200; номера образцов соответствуют указанным в таблице 1

Figure 3. Evaporation mass spectra of yoghurt packaging of various brands obtained by an MS7-200 gas quadruple mass spectrometer: sample numbers correspond to those in Table 1

+40 °C + в отборе после нагрева до +70 °C испарений от упаковок упомянутых образцов + в последующей регистрации масс-спектров этих испарений с помощью разработанного в ИАП РАН малогабаритного газового масс-спектрометра МС7-200 + в последующей «интеллектуальной» математической обработке полученных данных) может быть использован в качестве эффективного метода контроля состава и качества молочной и иной пищевой продукции (включая материалы, используемые для ее упаковки). Разработанный подход обладает такими преимуществами, как высокая экспрессность и экономичность, доступность для широкого применения, невысокие требования к квалификации оператора и т. д. Дополнительно разработанные нами методики предварительного «ускоренного закисления» анализируемых образцов молочной продукции, а также нагрева образцов и материалов, используемых производителями для упаковки этих образцов, перед пробоотбором испарений от них существенно увеличивают чувствительность и информативность такого анализа. Разработанный нами метод анализа позволяет уже даже по соотношениям интенсивностей отдельных пиков, регистрируемых с помощью газового масс-спектрометра для разных образцов кисломолочной продукции при разных m/z, достоверно различать анализируемые образцы не только по степени их свежести, но и по составу и качеству использованных при изготовлении упомянутых образцов микробиологических заквасок, молочного сырья, функциональных пищевых добавок и т. п. (табл. 1–3). Используя методы многомерного статистического анализа, это можно сделать ещё более наглядно. Например, разделяя анализируемые образцы «в пространстве главных компонент» (рис. 2). Разработанный нами подход позволяет осуществлять контроль качества материалов, используемых производителями для изготовления упаковок анализируемой пищевой продукции (отсеивая те из них, которые были изготовлены из материалов, исходно непригодных для хранения пищевой продукции, либо с истекшим сроком хранения, либо вторично переработанных, либо изготавливавшихся, хранившихся или транспортировавшихся с нарушениями технологического регламента (рис. 3)).

Критерии авторства

В. С. Сибирцев осуществлял общее планирование исследования, интерпретацию полученных данных и написание статьи. А. Г. Кузьмин и Ю. А. Титов осуществляли настройку газового масс-спектрометра и регистрацию с его помощью масс-спектров образцов. А. Ю. Зайцева осуществляла организацию исследования и проводила математическую обработку полученных данных. В. В. Шерстнёв помогал в проведении экспериментов (подготовка и закисление образцов, отбор проб их газовых выделений, доставка проб к масс-спектрометру и т. д.).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Contribution

V.S. Sibirtsev designed the research, interpreted the data, and wrote the manuscript. A.G. Kuzmin and Yu.A. Titov configured the gas mass spectrometer and recorded the mass spectra. A.Yu. Zaitseva supervized the research

and processed the data. V.V. Sherstnev assisted in preparation and acidification of samples, sampling gas emissions, etc.

Conflict of interest

The authors declare that there is no conflict of interest regarding the publication of this article.

References/Список литературы

1. Usenko NI, Yakovleva LM, Otmakhova YuS. Information asymmetry and consumer behavior in the market of dairy products. Food Processing: Techniques and Technology. 2016;41(2):156–163. (In Russ.). [Усенко Н. И., Яковлева Л. А., Отмахова Ю. С. Информационная асимметрия и особенности потребительского поведения на рынке молочной продукции // Техника и технология пищевых производств. 2016. Т. 41. № 2. С. 156–163.]. https://www.elibrary.ru/TWZOQF

2. Shemchuk MA, Komarcheva OS, Shadrin VG. Marketing communication barriers and how to overcome them. Food Processing: Techniques and Technology. 2023;53(2):294–308. (In Russ.). https://doi.org/10.21603/2074-9414-2023-2-2433; https://www.elibrary.ru/VLDPOJ

3. Komarova ON, Havkin AI. Cultured milk foods in children's nutrition: Nutritional and biological value. Russian Bulletin of Perinatology and Pediatrics. 2017;62(5):80–86. (In Russ.). https://doi.org/10.21508/1027-4065-2017-62-5-80-86; https://www.elibrary.ru/ZRPYMB

4. Shiby VK, Mishra HN. Fermented milks and milk products as functional foods – A review. Critical Reviews in Food Science and Nutrition. 2013;53(5):482–496. https://doi.org/10.1080/10408398.2010.547398

5. Amarowicz R. Squalene: A natural antioxidant? European Journal of Lipid Science and Technology. 2009;111(5):411–412. https://doi.org/10.1002/ejlt.200900102

6. Asafov VA, Tankova HL, Iskakova EL. Functional high protein drink with casein hydrolysate and protein fractions of colostrum. Innovations and Food Safety. 2018;20(2):51–54. (In Russ.). [Асафов В. А., Танькова Н. Л., Искакова Е. Л. Функциональный высокобелковый напиток с гидролизатом казеина и белковыми фракциями молозива // Инновации и продовольственная безопасность. 2018. Т. 20. № 2. С. 51–54.]. https://www.elibrary.ru/XOVJNB

7. Donskaya GA, Drozhzhin VM, Bryzgalina VV. Fermented drinks supplemented with whey proteins and water-soluble antioxidants. Vestnik of MSTU. Scientific Journal of Murmansk State Technical University. 2018;21(3):471–480. (In Russ.). https://doi.org/10.21443/1560-9278-2018-21-3-471-480; https://www.elibrary.ru/YLAMAX

8. Zobkova ZS, Fursova TP, Zenina DV, Gavrilina AD, Shelaginova IR, Drozhin VM. Selection of the sources of biologically active substances for functional fermented milk products. Dairy Industry. 2018;(3):59–62. (In Russ.). https://doi.org/10.31515/1019-8946-2018-3-59-62; https://www.elibrary.ru/YORRFF

9. Vásquez-Mazo P, Loredo AG, Ferrario M, Guerrero S. Development of a novel milk processing to produce yogurt with improved quality. Food and Bioprocess Technology. 2019;12:964–975. https://doi.org/10.1007/s11947-019-02269-z

10. Agarkova EYu, Ryazantseva KA, Kruchinin AG. Anti-diabetic activity of whey proteins. Food Processing: Techniques and Technology. 2020;50(2):306–318. (In Russ.). https://doi.org/10.21603/2074-9414-2020-2-306-318; https://www.elibrary.ru/NJTHXE

11. Yankovskaya VS, Dunchenko NI, Mikhaylova KV. New structured dairy products based on quality complaints and risk qualimetry. Food Processing: Techniques and Technology. 2022;52(1):2–12. (In Russ.). https://doi.org/10.21603/2074-9414-2022-1-2-12; https://www.elibrary.ru/HMLJKW

12. Wishart DS. Metabolomics: Applications to food science and nutrition research. Trends in Food Science and Technology. 2008;19(9):482–493. https://doi.org/10.1016/j.tifs.2008.03.003

13. Sibirtsev VS. Fluorescent DNA probes: Study of mechanisms of changes in spectral properties and features of practical application. Biochemistry (Moscow). 2007;7:887–900. https://doi.org/10.1134/S0006297907080111

14. Sibirtsev VS, Naumov IA, Kuprina EE, Olekhnovich RO. Use of impedance biotesting to assess the actions of pharmaceutical compounds on the growth of microorganisms. Pharmaceutical Chemistry Journal. 2016;50:481–485. https://doi.org/10.1007/s11094-016-1473-3

15. Duan Y, Wang L, Gao Z, Wang H, Zhang H, Li H. An aptamer-based effective method for highly sensitive detection of chloramphenicol residues in animal-sourced food using real-time fluorescent quantitative PCR. Talanta. 2017;165:671–676. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.12.090

16. Sibirtsev VS. Biological test methods based on fluorometric genome analysis. Journal of Optical Technology. 2017; 84(11):787–791. http://doi.org/10.1364/JOT.84.000787

17. Xie Y, Hu Q, Zhao M, Cheng Y, Guo Y, Qian H, *et al.* Simultaneous determination of erythromycin, tetracycline, and chloramphenicol residue in raw milk by molecularly imprinted polymer mixed with solid-phase extraction. Food Analytical Methods. 2018;11:374–381. https://doi.org/10.1007/s12161-017-1008-x

18. Kokina MS, Frioui M, Shamtsyan MM, Sibirtsev VS, Krasnikova LV, Konusova VG, *et al.* Influence of pleurotus ostreatus β-glucans on the growth and activity of certain lactic acid bacteria. Scientific Study and Research: Chemistry and Chemical Engineering, Biotechnology, Food Industry. 2018;19(4):465–471.

19. Yurova EA. Controlling dairy quality and safety. Milk processing. 2019;234(4):6–9. (In Russ.). [Юрова Е. А. Особенность контроля молочной продукции по показателям качества и безопасности // Переработка молока. 2019. Т. 234. № 4. С. 6–9.]. https://www.elibrary.ru/KLXMWE

20. Sibirtsev VS, Uspenskaya MV, Garabadgiu AV, Shvets VI. An integrated method of instrumental microbiotesting of environmental safety of various products, wastes, and territories. Doklady Biological Sciences. 2019;485:59–61. https://doi.org/10.1134/S001249661902011X

21. Sibirtsev VS, Garabadgiu AV, Shvets VI. New method of integrated photofluorescence microbiotesting. Doklady Biological Sciences. 2019;489:196–199. https://doi.org/10.1134/S0012496619060103

22. Chiesa LM, DeCastelli L, Nobile M, Martucci F, Mosconi G, Fontana M, *et al.* Analysis of antibiotic residues in raw bovine milk and their impact toward food safety and on milk starter cultures in cheese-making process. LWT. 2020;131:109783. https://doi.org/10.1016/j.lwt.2020.109783

23. Sibirtsev VS, Nechiporenko UYu. Method of electrochemical biotesting for comparative analysis of probiotic and antibiotic properties of various plant extracts. Fine Chemical Technologies. (In Russ.). 2020;15(6):34–43. https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-6-34-43; https://www.elibrary.ru/QLRRRX

24. Sibirtsev VS, Nechiporenko UYu, Kabanov VL, Kukin MYu. Electrochemical and optical microbiological testing: A comparative study on properties of essential oils. Food Processing: Techniques and Technology. 2020;50(4):650–659. (In Russ.). https://doi.org/10.21603/2074-9414-2020-4-650-659; https://www.elibrary.ru/GKIXML

25. Mou SA, Islam R, Shoeb M, Nahar N. Determination of chloramphenicol in meat samples using liquid chromatography-tandem mass spectrometry. Food Science and Nutrition. 2021;9(10):5670–5675. https://doi.org/10.1002/fsn3.2530

26. Wu S-W, Ko J-L, Liu B-H, Yu F-Y. A sensitive two-analyte immunochromatographic strip for simultaneously detecting aflatoxin M1 and chloramphenicol in milk. Toxins. 2020;12(10):637. https://doi.org/10.3390/toxins12100637

27. Zhao M, Li X, Zhang Y, Wang Y, Wang B, Zheng L, *et al.* Rapid quantitative detection of chloramphenicol in milk by microfluidic immunoassay. Food Chemistry. 2021;339:127857. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.127857

28. Vuran B, Ulusoy HI, Sarp G, Yilmaz E, Morgül U, Kabir A, *et al.* Determination of chloramphenicol and tetracycline residues in milk samples by means of nanofiber coated magnetic particles prior to high-performance liquid chromatography-diode array detection. Talanta. 2021;230:122307. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2021.122307

29. Kurchenko VP, Simonenko ES, Sushynskaya NV, Halavach TN, Petrov AN, Simonenko SV. HPLC identification of mare's milk and its mix with cow's milk. Food Processing: Techniques and Technology. 2021;51(2):402–412. (In Russ.). https://doi.org/10.21603/2074-9414-2021-2-402-412; https://www.elibrary.ru/SMTJTY

30. Chaplygina OS, Prosekov AYu, Vesnina AD. Determining the residual amount of amphenicol antibiotics in milk and dairy products. Food Processing: Techniques and Technology. 2022;52(1):79–88. (In Russ.). https://doi.org/10.21603/2074-9414-2022-1-79-88; https://www.elibrary.ru/JOHIFZ

31. Anan'eva EP, Bogdanova OYu, Gurina SV, Sibirtsev VS. Using a conductometric method in microbiological control of natural excipients. Pharmaceutical Chemistry Journal. 2022;56:872–876. https://doi.org/10.1007/s11094-022-02721-z

32. Sibirtsev VS, Nechiporenko UYu, Kabanov VL, Kukin MYu, Radin MA. The procedure of electrochemical microbiological assay for comparative analysis of the properties of various plant extracts. Journal of Siberian Federal University. Biology. 2023;16(1):109–124. (In Russ.). [Методика электрохимического микробиологического тестирования в применении к сравнительному анализу свойств различных растительных экстрактов / В. С. Сибирцев [и др.] // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Биология. 2023. Т. 16. № 1. С. 109–124.]. https://www.elibrary.ru/ZZYKWQ

33. Muratshin AM, Shmakov VS, Tyrsin YuA. Determination of nature of ethanol by method of chromato-mass-spectral analysis. Beer and Beverages. 2005;(6):40–42. (In Russ.). [Муратшин А. М., Шмаков В. С., Тырсин Ю. А. Определение природы этанола методом хромато-масс-спектрометрии // Пиво и напитки. 2005. № 6. С. 40–42.]. https://www.elibrary.ru/NDULCC

34. Milman BL, Konopel'ko LA. Modern mass spectrometry: Proportions of developments. Mass-spektrometria. 2006; 3(4):271–276. [Мильман Б. Л., Конопелько Л. А. Современная масс-спектрометрия: пропорции развития // Масс-спектрометрия. 2006. Т. 3. № 4. С. 271–276.]. https://www.elibrary.ru/HVISDH

35. Dass C. Fundamentals of contemporary mass spectrometry. John Wiley & Sons; 2007. 610 p. https://doi.org/10.1002/0470118490

36. Mil'man BL, Zhurkovich IK. Mass spectrometric analysis of medical samples and aspects of clinical diagnostics. Journal of Analytical Chemistry. 2015;70:1179–1191. https://doi.org/10.1134/S1061934815100135

37. Kuz′min AG, Tkachenko EI, Oreshko LS, Titov YuA, Balabanov AS. Method of mass spectrometric express diagnostics based on the composition of exhaled air. Medical Academic Journal. 2016;16(4):106–107. (In Russ.). [Метод масс-спектрометрической экспресс-диагностики по составу выдыхаемого воздуха / А. Г. Кузьмин [и др.] // Медицинский академический журнал. 2016. Т. 16. № 4. С. 106–107.]. https://www.elibrary.ru/XWQLQB

38. Manoilov VV, Kuzmin AG, Titov UA. Extraction of information attributes from the mass spectrometric signals of air. Journal of Analytical Chemistry. 2016;71:1301–1308. https://doi.org/10.1134/S1061934816140094

39. Lu H, Zhang H, Chingin K, Xiong J, Fang X, Chen H. Ambient mass spectrometry for food science and industry. TrAC – Trends in Analytical Chemistry. 2018;107:99–115. https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.07.017

40. Sibirtsev VS, Kuzmin AG, Titov YuA, Zanevskaya MYu, Zaitseva AYu. Possibilities of mass spectrometric quality control of dairy products on the example of industrial yoghurts with various additives. Scientific Instrumentation. 2023; 33(4):101–110. (In Russ.). [Возможности масс-спектрометрического контроля качества молочной продукции на примере промышленных йогуртов с различными добавками / В. С. Сибирцев [и др.] // Научное приборостроение. 2023. Т. 33. № 4. С. 101–110.]. https://www.elibrary.ru/UCSGXO

41. Manoilov VV, Kuzmin AG, Zarutskiy IV, Titov YuA, Samsonova NS. Methods of processing and investigation of the possibilities of classification of mass spectra of exhaled gases. Scientific Instrumentation. 2019;29(1):106–111. (In Russ.). [Методы обработки и исследование возможностей классификации масс-спектров выдыхаемых газов / В. В. Манойлов [и др.] // Научное приборостроение. 2019. Т. 29. № 1. С. 106–111.]. https://www.elibrary.ru/ZCTQYP

42. Manoilov VV, Novikov LV, Zarutskii IV, Kuz'min AG, Titov YuA. Methods for processing mass spectrometry signals from exhaled gases for medical diagnosis. Biomedical Engineering. 2020;53:355–359. https://doi.org/10.1007/s10527-020-09942-0

43. Kim Dzh-O, M′yuller ChU, Klekka UR, Oldenderfer MS, Blehshfild RK. Factor, discriminant, and cluster analyses. Moscow: Finansy i statistika; 1989. 215 p. (In Russ.). [Факторный, дискриминантный и кластерный анализ / Дж.-О. Ким [и др.]. М.: Финансы и статистика, 1989. 215 с.].