

Масс-спектрометрия с прямым вводом пробы в определении летучих органических соединений в растительных маслах

¹ Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук, г. Москва, Российская Федерация

² Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского Российской академии наук, г. Москва, Российская Федерация

А.В. Пенто¹, С.И. Тимакова², Я. О. Симановский¹, С.М. Никифоров¹

КОРРЕСПОНДЕНЦИЯ:

Андрей Владимирович Пенто

E-mail: pentan@mail.ru

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ:

Пенто, А.В., Тимакова, С.И., Симановский, Я.О., & Никифоров С.М. (2025). Масс-спектрометрия с прямым вводом пробы в определении летучих органических соединений в растительных маслах. *Хранение и переработка сельхозсырья*, 33(3), 187-203. <https://doi.org/10.36107/spfrp.2025.3.664>

ПОСТУПИЛА: 20.04.2025

ПРИНЯТА: 15.09.2025

ОПУБЛИКОВАНА: 30.09.2025

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ:

авторы сообщают об отсутствии конфликта интересов.



АННОТАЦИЯ

Введение: Состав летучих органических соединений (ЛОС) в сельскохозяйственных продуктах несет в себе информацию об их качестве. Стандартный подход к анализу летучих органических соединений предполагает применение пробоподготовки и достаточно ресурсо- и времязатратных методов хроматографического разделения смеси. Разработанные в последнее время методы масс-спектрометрии с прямым вводом пробы позволяют существенно ускорить и упростить анализ. Один из таких методов предложен авторами данной работы и получил название APLPI (Atmospheric Pressure Laser Plasma Ionization). Основным отличием рассматриваемого метода анализа является способ ионизации аналитов, происходящей при атмосферном давлении под действием УФ-излучения лазерно-индуцированной плазмы. Преимущество метода состоит в том, что эффективность формирования ионов ЛОС превосходит таковую в распространенных подходах более чем на полтора порядка по ряду соединений и слабо зависит от природы анализируемого соединения.

Цель: Изучить возможность применения нового метода масс-спектрометрического анализа с прямым вводом пробы APLPI для определения концентрации спиртов и кетонов в растительных маслах без использования пробоподготовки, экстракции целевых соединений и хроматографического разделения.

Материалы и методы: В качестве объекта исследования использовались образцы растительных масел (оливкового, льняного, подсолнечного), приобретенные в локальных супермаркетах. Все образцы находились в пределах срока годности на протяжении всего эксперимента. Масс-спектры летучих органических соединений, выделяемых пробами масла, регистрировались времяпролетным масс-спектрометром с рефлектроном и ортогональным вводом. Для ионизации органических соединений использовалась лазерная плазма, создаваемая излучением импульсного Nd:YAG-лазера с длиной волны излучения 1,06 мкм и длительностью импульса 0,5 нс. Для подачи летучих соединений виала с пробой масла продувалась потоком аргона.

Результаты: Впервые с использованием масс-спектрометра с прямым вводом пробы и ионизацией летучих органических соединений излучением лазерной плазмы реализован метод определения концентрации спиртов и ацетона в пробах растительного масла в диапазоне 0,4 нг/мл – 20 мкг/мл. Относительное стандартное отклонение результатов трех параллельных опытов при этом не превышало 5 %. Измерения проведены для проб масла без пробоподготовки и хроматографического разделения; время анализа одной пробы составило 200 с. Зарегистрирован сложный масс-спектр летучих соединений, характерный для каждого типа масла.

Выводы: Масс-спектрометрия APLPI с прямым вводом пробы, ориентированная на анализ ЛОС, позволяет избежать стадий концентрирования и хроматографического разделения смеси и сократить время анализа при его высокой чувствительности. Метод может быть использован для массовых измерений образцов с высокой производительностью. Полученные сложные масс-спектры ЛОС растительных масел могут быть применены для определения источников происхождения масла и выявления возможных фальсификаций.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА

масс-спектрометрия; летучие органические соединения; растительные масла; масс-спектрометрия с прямым вводом; ионизация при атмосферном давлении

Direct Sample Inlet Mass Spectrometry for the Determination of Volatile Organic Compounds in Vegetable Oils

¹ Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

² Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

Andrey V. Pento¹, Svetlana I. Timakova², Yaroslav O. Simanovsky¹, Sergey M. Nikiforov¹

CORRESPONDENCE:

Andrey V. Pento

E-mail: pentan@mail.ru

FOR CITATIONS:

Pento, A.V., Timakova, S.I., Simanovsky, Ya.O., & Nikiforov, S.M. (2025). Direct sample inlet mass spectrometry for the determination of volatile organic compounds in vegetable oils. *Storage and Processing of Farm Products*, 33(3), 187-203. <https://doi.org/10.36107/spfp.2025.3.664>

RECEIVED: 20.04.2025

ACCEPTED: 15.09.2025

PUBLISHED: 30.09.2025

DECLARATION OF COMPETING

INTEREST: none declared.



ABSTRACT

Introduction: The composition of volatile organic compounds (VOCs) in agricultural products provides information about their quality. The standard approach to VOC analysis involves sample preparation and resource- and time-intensive chromatographic separation methods. Recently developed direct sample introduction mass spectrometry methods significantly accelerate and simplify analysis. One such method, proposed by the authors and named APLPI (Atmospheric Pressure Laser Plasma Ionization), stands out. The key feature of this analytical method is the analyte ionization occurring at atmospheric pressure under UV radiation from laser-induced plasma. The method's advantage lies in ion formation efficiency for VOCs exceeding that of common approaches by over an order of a half magnitude for certain compounds, with minimal dependence on the analyte's nature.

Purpose: To investigate the feasibility of using the novel direct sample introduction mass spectrometric analysis method APLPI for determining alcohol and ketone concentrations in vegetable oils without sample preparation, target compound extraction, or chromatographic separation.

Materials and Methods: Vegetable oil samples (olive, linseed, sunflower) purchased from local supermarkets served as research objects. All samples remained within their shelf life throughout the experiment. Mass spectra of VOCs released from oil samples were recorded using a reflectron time-of-flight mass spectrometer with orthogonal injection. Laser plasma generated by a pulsed Nd:YAG laser (wavelength 1.06 μm , pulse duration 0.5 ns) ionized the organic compounds. Volatile compounds from the oil sample vial were delivered via argon gas flow.

Results: For the first time, a method was implemented using a direct sample introduction mass spectrometer with laser plasma radiation ionization of VOCs to determine alcohol and acetone concentrations in vegetable oil samples across the 0.4 ng/mL – 20 $\mu\text{g/mL}$ range. The relative standard deviation of three parallel experiments did not exceed 5%. Measurements were performed on unprepared oil samples without chromatographic separation, with each analysis taking 200 seconds. Complex mass spectra characteristic of each oil type were recorded.

Conclusion: APLPI mass spectrometry with direct sample introduction, tailored for VOC analysis, eliminates concentration and chromatographic separation steps while reducing analysis time and maintaining high sensitivity. The method suits high-throughput sample measurements. The obtained complex VOC mass spectra of vegetable oils can identify oil origins and detect potential adulterations.

KEYWORDS

mass spectrometry; volatile organic compounds; vegetable oils; direct inlet mass-spectrometry; atmospheric pressure ionization

ВВЕДЕНИЕ

Применение масс-спектрометрии для анализа состава, качества и происхождения пищевых продуктов — это активно развивающаяся область исследований. Значительная часть работ в этой области посвящена анализу летучих органических соединений, выделяемых пробами пищевых продуктов (Dou et al., 2023; Feng et al., 2024). Эти соединения, создающие запах продукта и определяющие его привлекательность для человека, несут также важную информацию о самом продукте. Для получения такой информации необходимы масс-спектрометрические методы, обеспечивающие регистрацию ЛОС с различными свойствами с максимальной чувствительностью. Количество различных ЛОС, выделяемых пищевыми продуктами, не определено, но, по-видимому, оно исчисляется тысячами соединений. Для сравнения: количество идентифицированных ЛОС, выделяемых человеком, превышает 2500 (Broza et al., 2015).

В большинстве работ для анализа ЛОС используются методы газовой хроматографии — масс-спектрометрии в сочетании с различными методами экстракции (Yang et al., 2025; Quintanilla-Casas et al., 2025). Эти методы обеспечивают высокую чувствительность и возможность точной идентификации соединений (Xu et al., 2021; Acquaticci et al., 2024). Недостатками такого подхода являются длительное время анализа и селективность по классам ЛОС, связанная с пробоподготовкой и применяемым хроматографическим оборудованием.

Существуют методы МС анализа с прямым вводом пробы, которые позволяют избежать применения экстракции и хроматографии. Это значительно сокращает время анализа, но требует применения специальных методов ионизации ЛОС в ионном источнике масс-спектрометра с высокой эффективностью и минимальной фрагментацией соединений. К таким способам ионизации относятся, например, ионизация за счет передачи протона — Proton Transfer Reaction, PTR (Dou et al., 2023; Reinecke et al., 2023) и Select Ions Flow Tube, SIFT (Smith et al., 2025; Langford, 2023), обеспечивающие «мягкую» ионизацию органических соединений. В методе PTR, одном из наиболее развитых методов анализа ЛОС с прямым вводом пробы, источником протона в обменных реакциях является ион H_3O^+ . Энергия сродства к протону молекулы H_2O состав-

ляет 691 кДж/моль, что исключает возможность регистрации соединений с энергией сродства к протону менее 730 кДж/моль (Lagg et al., 1994; Hansel et al., 1995).

Авторами текущего исследования был предложен новый способ мягкой ионизации импульсным излучением в области вакуумного ультрафиолета (ВУФ). В качестве источника ВУФ-излучения была использована плазма, создаваемая импульсным лазерным излучением на поверхности металлической мишени. Этот метод ионизации получил название Atmospheric Pressure Laser Plasma Ionization-APLPI (Пенто и соавт., 2013; Pento et al., 2021). Особенностью лазерной плазмы, создаваемой импульсным лазерным излучением на твердой мишени, является эффективное преобразование энергии лазерного излучения с длиной волны 1,06 мкм в широкополосное оптическое излучение. Значительная часть энергии излучения такого источника находится в спектральном диапазоне с энергией кванта более 12,6 эВ (в области ВУФ), что достаточно для ионизации молекул воды (потенциал ионизации 12,6 эВ) и любых органических соединений. Ионизованные молекулы H_2O^+ выполняют роль естественного допанта, соединения, ионы которого являются донорами заряда и протонов в обменных реакциях. Радикал ОН имеет энергию сродства к протону 593 кДж/моль, что позволяет расширить класс соединений, ионизуемых данным методом по сравнению с методом PTR (Бухарина и соавт., 2021). Мощное ВУФ-излучение лазерной плазмы создает также ионы O_2^+ , N_2^+ , участвующие в ион-молекулярных реакциях. Преимуществом метода APLPI является высокая эффективность ионизации при минимальной фрагментации органических соединений, а также возможность ионизации химических соединений различных классов. В сочетании с масс-спектрометром высокого разрешения такой ионный источник оказывается эффективным при использовании для обработки результатов методами машинного обучения (Кравец и соавт., 2025).

Прямой ввод пробы может быть реализован несколькими способами. Возможно испарение жидкой пробы для удаления растворителя (матрицы) и последующий анализ менее летучих продуктов при более сильном нагреве испарителя, как это выполнено для анализа проб крови (Кравец и соавт., 2022). Возможен анализ ЛОС, выделяемых при комнатной температуре твердыми пробами (Тимакова

и соавт., 2024). Наконец, наиболее интересен анализ ЛОС, выделяемых жидкими пробами при комнатной температуре — в силу распространенности таких материалов и возможности реализации высокой производительности анализа.

Процессы ферментации, возникающие при созревании семян или плодов, хранении и производстве растительных масел, существенным образом влияют на содержание в них летучих органических соединений. Ярким примером является уровень содержания спиртов, в частности, метанола и этанола, в оливковом масле, произведенном путем первого холодного отжима (Plasquy et al., 2021).

Образование спиртов в составе растительных масел связано с воздействием различных факторов при сборе, переработке и хранении сырья и готового продукта, в частности, с взаимодействием нефилтрованного масла с атмосферой в процессе хранения. Метанол в основном производится микроорганизмами, использующими пектиновые соединения в качестве источника углерода (Cecchi et al., 2021; Procida et al., 2016; Angerosa et al., 1996). Ферментация простых сахаров (моносахариды и дисахариды) дрожжами приводит к образованию этанола, который, в свою очередь, окисляется до уксусной кислоты ацетобактериями (Angerosa et al., 1996). Предполагается, что превращение некоторых аминокислот ответственно за образование некоторых разветвленных альдегидов, спиртов и карбоновых кислот. Образование кетонов может быть связано с дальнейшим воздействием ферментов на образовавшиеся карбоновые кислоты при повышенной температуре, что сигнализирует о термическом окислении (Kiritsakis, 1998; Davis & McEwan, 2007).

По данным исследования (García-Vico et al., 2018) содержание спиртов, например, этанола, в качественном оливковом масле составляет от 1 мкг/мл до 20 мкг/мл; диапазон обусловлен сортовыми особенностями оливок и условиями сбора и хранения. Нарушения условий сбора, хранения и технологии производства могут привести к повышенным концентрациям спиртов, что изменяет органолептические характеристики масла и ухудшает его качество.

Таким образом, присутствующие в растительных маслах спирты и кетоны (ацетон) отражают исто-

рию выработки продукта, и их концентрация и соотношение могут быть использованы для оценки качества масел и обнаружения возможных фальсификаций. Спирты и кетоны относятся к летучим органическим соединениям (ЛОС), то есть химическим соединениям, имеющим достаточное для регистрации при комнатной температуре давление паров. Информация о составе этих соединений может быть использована для анализа состояния объекта. В рассматриваемом случае ЛОС представляют собой сложную смесь, состоящую из паров десятков химических соединений, что затрудняет анализ. Определение содержания летучих органических соединений обычно проводят путем твердофазной экстракции из газовой фазы над образцом растительного масла с последующим анализом стандартным методом газовой хроматографии-масс-спектрометрии (ГХ-МС). Этот метод универсален, но предполагает большие временные затраты и достаточно трудоемок. (Агеева и соавт., 2024; Канина и соавт., 2023; García-Vico et al., 2018).

Целью текущего исследования является определение возможностей метода APLPI для измерения концентрации этилового и метилового спиртов, ацетона в пробах растительных масел путем масс-спектрометрического анализа ЛОС, выделяемых пробами при нормальных условиях. В качестве объекта исследования используются растительные масла без применения пробоподготовки, экстракции целевых соединений и хроматографического разделения. Такой подход позволяет резко снизить время анализа, значительно сократить использование расходных материалов и, как следствие, уменьшить стоимость анализа.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Материалы и реагенты

Образцы масел приобретены в локальных супермаркетах и представлены следующими наименованиями: оливковое масло Extra Virgin, нерафинированное («Маркет Перекресток»); льняное масло холодного отжима («РУССКА»), нерафинированное; подсолнечное масло нерафинированное («Вкусвилл» и «Маркет Перекресток»), подсолнечное рафинированное и дезодорированное масло («Затей»). Все масла находились в пределах срока годности на протяжении всего эксперимента.

В работе использовали следующие соединения: метанол (ООО «Акватметрия» РФ) ХЧ, этанол (ОАО «Медхимпром» РФ) 95 %, ацетон («Баум Люкс», РФ) ЧДА. В качестве растворителя использовали бидистиллированную воду, приготовленную в лаборатории.

Оборудование

Измерения проводились на оборудовании, разработанном авторами. Схема экспериментальной установки по определению содержания спирта в маслах приведена на Рисунке 1. Регистрацию масс-спектров осуществляли времяпролетным масс-спектрометром рефлектоном с ортогональным вводом ионов из области атмосферного давления через транспортный квадруполь (МХ5311, ИАП РАН, г. Санкт-Петербург) с разрешающей способностью 5×10^3 при точности определения

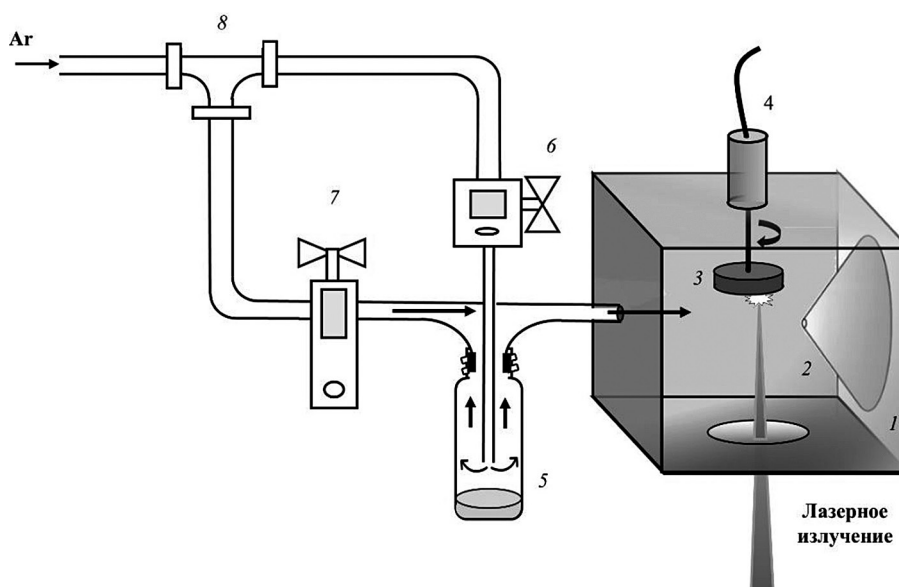
массы 20 ppm. Лазерная плазма создавалась в камере ионизации (1) на вращающейся металлической мишени (3) на расстоянии 6 мм от отверстия заборника масс-спектрометра (2). Для создания плазмы использовалось излучение импульсного Nd:YAG-лазера с диодной накачкой (RL-03/355, ООО «ЭЛС-94», Россия) с длительностью импульса 0,5 нс, энергией в импульсе 400 мкДж и длиной волны излучения 1,06 мкм. Излучение лазера фокусировалось на поверхность мишени линзой с фокусным расстоянием 50 мм. В камеру через трубку (8) подавался чистый аргон («БК Групп», 99,9999). Поток аргона $15 \text{ см}^3/\text{с}$ устанавливался регулятором потока (7) (ACU20FD-LC). Давление в камере всегда поддерживалось равным атмосферному, для чего избыток аргона сбрасывался через дополнительный клапан. Для подачи летучих соединений виала с пробой масла (5) продувалась потоком аргона $0,2 \text{ см}^3/\text{с}$ через второй регулятор потока (6) (ALICAT MC-100SCCM-RD). Далее поток аргона с парами

Рисунок 1

Схема ионного источника APLPI

Figure 1

APLPI Ion Source Diagram



Примечание. 1 – камера ионизации ; 2 – входное отверстие масс-спектрометра; 3 – металлическая мишень; 4 – электродвигатель; 5 – пробирка с анализируемой пробой; 6, 7 – регуляторы расхода газа-носителя; 8 – система подачи газа-носителя.

Note. 1 – ionization chamber; 2 – mass spectrometer inlet; 3 – metal target; 4 – electric motor; 5 – test tube with analyzed sample; 6, 7 – carrier gas flow regulators; 8 – carrier gas supply system

летучих соединений смешивался с основным потоком газов и попадал в камеру, где ионизовался ВУФ-излучением лазерно-индуцированной плазмы. Полученные ионы поступали в заборник масс-спектрометра через диафрагму с отверстием диаметром 200 мкм. Движение ионов в камере ионизации обеспечивалось только потоком газа. Прошедшие через диафрагму ионы поступали в фор-камеру с давлением $2 \pm 0,1$ торр, в которой создавалось продольное ускоряющее электрическое поле при разности потенциалов между диафрагмой и входным скиммером транспортного квадруполя 13 В. Далее ионы через транспортный квадруполь при давлении 8×10^{-3} торр и фокусирующую систему при давлении 5×10^{-5} торр поступали во времяпролетный масс-анализатор. Точность установки потенциалов электродов составляла $\pm 10^{-2}$ В. Проба масла, камера ионизации и входная часть масс-спектрометра находились при комнатной температуре.

Процедура исследования

Измерения абсолютных концентраций соединений требует калибровки масс-спектрометра. Не представляет проблем калибровка прибора по потоку газового анализа, введенного в прибор, так как современные регуляторы потока газов обеспечивают точность 0,5%. Однако расчет концентрации спиртов, растворенных в растительном масле, по концентрации спиртов в газовой фазе над поверхностью масла крайне затруднителен из-за отсутствия достаточно точных значений констант Генри для пар «анализируемое растительное масло — анализируемый спирт» и коэффициентов диффузии спиртов в растительных маслах для тех же пар. Поэтому определение содержания спиртов в растительных маслах проводили методом последовательных стандартных добавок (Золотов, 2002).

В эксперименте использовались модельные растворы и образцы растительных масел, полученных из различных источников. Использовались модельные растворы двух видов — водные растворы спиртов в бидистиллированной воде и растворы спиртов в растительном масле. Для анализа во всех экспериментах отбирали аликвоту 200 мкл и помещали в стеклянную пробирку 5 (Рисунок 1). Пробирку продували аргоном в течении 5 с для того, чтобы избежать появления в масс-спектрах пиков

летучих соединений из воздуха лаборатории. После этого пробирку устанавливали в узел ввода проб. Поток аргона через пробирку с пробой и поток чистого аргона через камеру ионизации составляли 0,2 и 15 см³/с соответственно. Летучие органические соединения подавались в потоке аргона в зону ионизации и детектировались масс-спектрометром. Длительность экспозиции каждой пробы составляла 200 с.

Определение содержания летучих органических веществ в растительных маслах проводили методом последовательных стандартных добавок до концентрации аналита в масле от нескольких десятых до единиц мкг/мл (Золотов, 2002). Выбор концентрации добавки делали на основании предварительного соотношения сигнала аналита в модельном растворе (вода) и его приращения в исследуемом образце масла при такой же добавке. Анализ одной пробы растительного масла проводили один раз. Для повторного масс-спектрометрического анализа отбирали из той же партии новую аликвоту. Оценка пределов обнаружения проводилась на основе 3σ -критерия, в качестве холостого опыта использовали рафинированное подсолнечное масло. Идентификация пиков соединения проводилась по сопоставлению значений m/z .

Масс-спектры ЛОС, зарегистрированные при анализе бидистиллированной воды (А), рафинированного подсолнечного масла (Б) и масел, полученных из разных источников (В–Д), приведены на Рисунке 2. Масс-спектр бидистиллированной воды состоит из ионов вида $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$, где $n = 2, 3, 4$. В масс-спектре рафинированного подсолнечного масла также регистрируются только пики протонированных водных кластеров, а амплитуды пиков возможных ЛОС находятся на уровне фона прибора. Масс-спектр нерафинированных масел содержит множество пиков летучих соединений. Ограничение в разрешении масс-спектрометра не позволяет идентифицировать все соединения, но используя метод добавок легко определить пики этилового и метилового спиртов, а также ацетона. Как видно из Рисунка 2, эти соединения присутствуют в различных концентрациях во всех образцах нерафинированных масел, а амплитуда пиков достаточна для уверенной регистрации соединений.

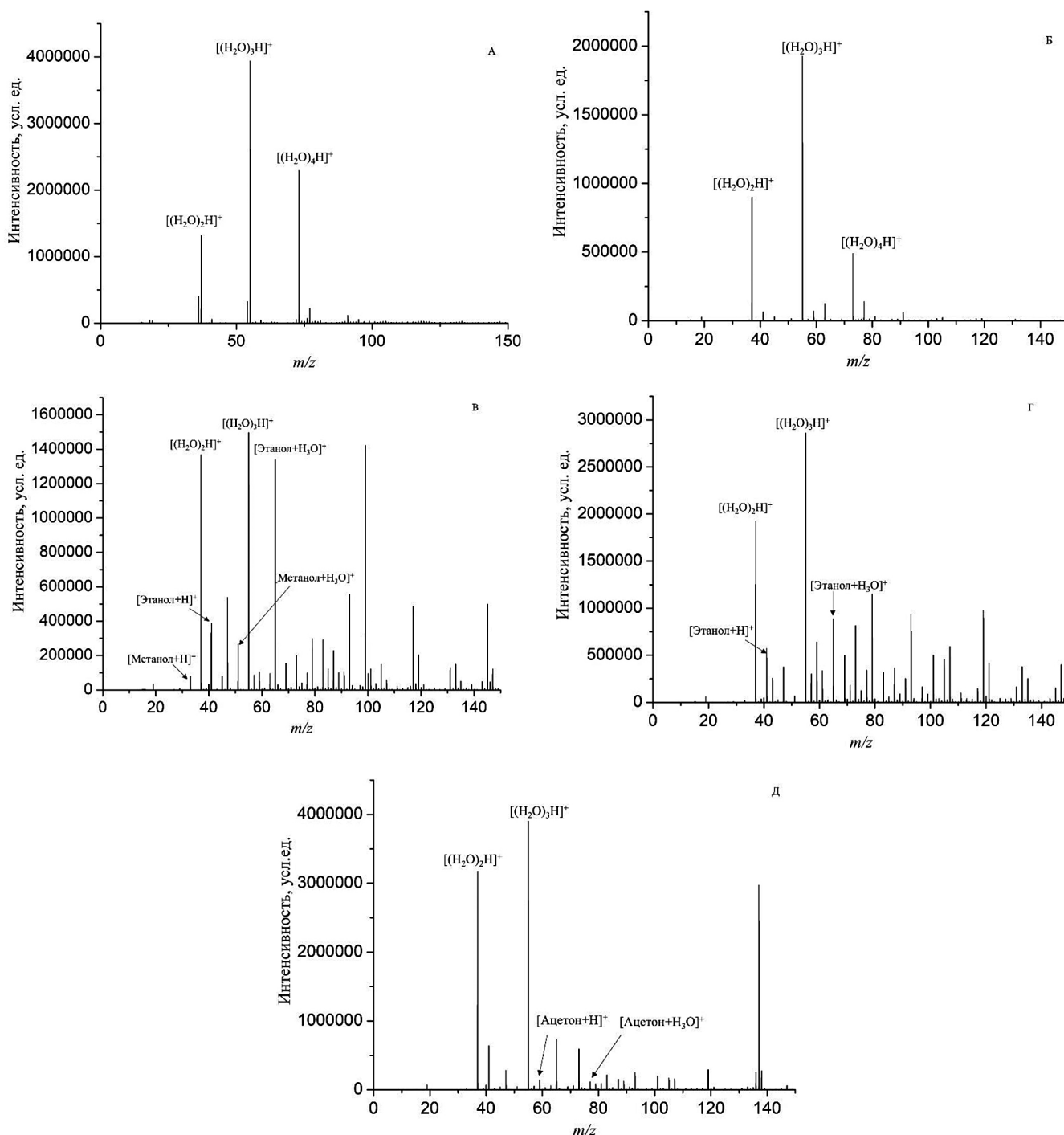
Воспроизводимость результатов обеспечивалась контролем амплитуд пиков кластеров воды (Рису-

Рисунок 2

Масс-спектры, зарегистрированные при анализе

Figure 2

Mass Spectra Recorded during Analysis



Примечание. А – бидистиллированная вода; растительные масла: Б – подсолнечное рафинированное дезодорированное «Затяя», В – оливковое «Маркет Перекресток», Г – льняное «РУССКА», Д – подсолнечное «Вкусвилл»

Note: A – bidistilled water; vegetable oils: B – refined deodorized sunflower oil (Zateya), C – olive oil (Market Perekrstok), G – flaxseed oil (RUSSKA), D – sunflower oil (VkusVill)

нок 2), который проводился перед каждым измерением. При снижении амплитуды пиков кластеров воды более чем на 5 % проводилась чистка входного тракта масс-спектрометра.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Линейность зависимости и метод добавок

Возможности метода для определения концентрации ЛОС над поверхностью раствора были проверены на модельных растворах аналитов в воде Рисунок 3 А. Результаты анализа показали, что зависимость амплитуды пика $[M+H]^+$ от концентрации метанола в водном растворе (градуировочные зависимости) линейны на всем диапазоне определяемых концентраций (около двух порядков), а относительное стандартное отклонение не превышало 5 % ($n = 3$). Для всех аналитов также построены градуировочные зависимости в модельных растворах.

Для проверки линейности зависимости в реальных объектах и учета влияния матричных эффектов ис-

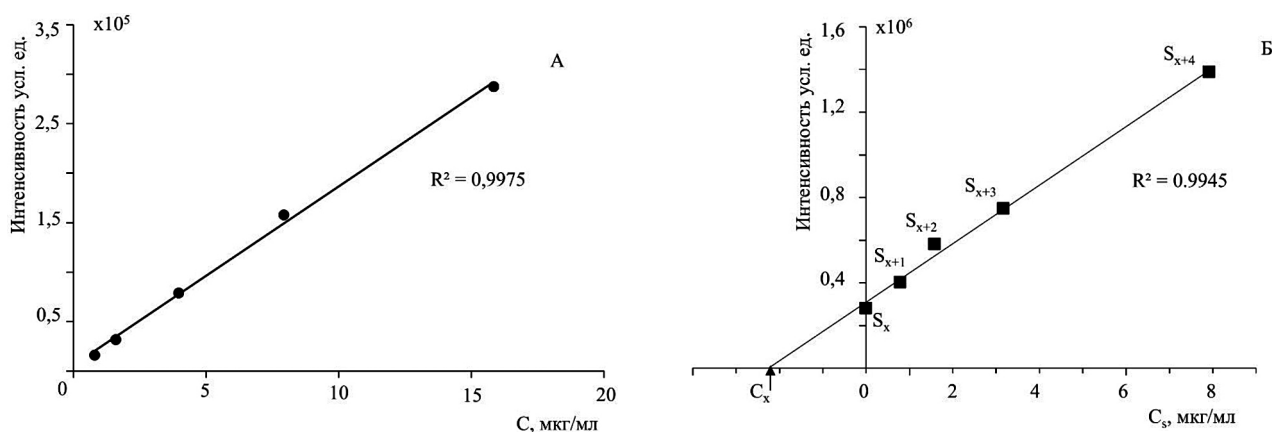
пользовали различные типы растительных масел с добавками метанола, этанола и ацетона. В качестве основных диагностических ионов для метилового спирта были выбраны $[M+H]^+$ m/z 33,034 и $[M+H_3O]^+$ m/z 51,044, а для этилового — $[M+H]^+$ m/z 47,049 и $[M+H_3O]^+$ m/z 65,060. Пик иона $[M+H]^+$ в масс-спектре характеризуется меньшей возможностью масс-спектрометрических интерференций, а пик $[M+H_3O]^+$ выше по уровню сигнала в несколько раз. На Рисунке 3 Б приведена концентрационная зависимость для раствора метанола в оливковом масле и представлен графический способ определения концентрации метанола методом стандартных добавок на основании масс-спектрометрических данных, полученных методом APLPI. В качестве диагностического иона был использован ион $[M+H]^+$. Относительное стандартное отклонение между тремя параллельными опытами, как и в модельных растворах, не превышало 5 %. Видно, что рост уровня сигнала прямо пропорционален количеству введенной добавки метанола. На основании построенной зависимости концентрация метанола в оливковом масле находится на уровне 2,2 мкг/мл. Результаты всех измерений приведены в Таблице 1.

Рисунок 3

Градуировочные зависимости метанола в воде

Figure 3

Calibration Curves for Methanol in Water



Примечание. А – градуировочная зависимость метанола в воде. Аналитический пик $[M + H]^+$; Б – графическая интерпретация метода последовательных стандартных добавок для определения концентрации метанола в оливковом масле «Маркет Перекресток» (C_x), где S_x – сигнал метанола в масле по диагностическому иону $[M + H]^+$, а S_{x+n} – уровень сигнала в масле вместе с добавкой метанола 1–4

Note. А – calibration dependence of methanol in water. Analytical peak $[M + H]^+$; В – graphical interpretation of the method of successive standard additions for determining the concentration of methanol in olive oil “Market Perekrstok” (C_x), where S_x is the signal of methanol in oil for the diagnostic ion $[M + H]^+$, and S_{x+n} is the signal level in oil together with the addition of methanol 1–4

Возможная ошибка в определении концентрации связана с фоном прибора. Для контроля фона был получен масс-спектр дезодорированного подсолнечного масла. Относительное стандартное отклонение величины фонового сигнала на массах (33,034; 51,044; 47,049; 65,060; 59,049; 77,066) не превышало 1–3%.

Выбранный способ ионизации основан на реакциях обмена протоном между протонодонорным соединением и регистрируемой молекулой ЛОС. В нашем случае донором протона является ион H_2O^+ , создаваемый ВУФ-излучением. Так как количество ионов-доноров конечно, концентрационная зависимость может отклоняться от линейной при увеличении концентрации аналита. Второй причиной отклонения от линейности может быть реакция передачи протона между аналитами, имеющими различную энергию сродства к протону. На модельных растворах было оценено влияние совместного присутствия спиртов (мета-

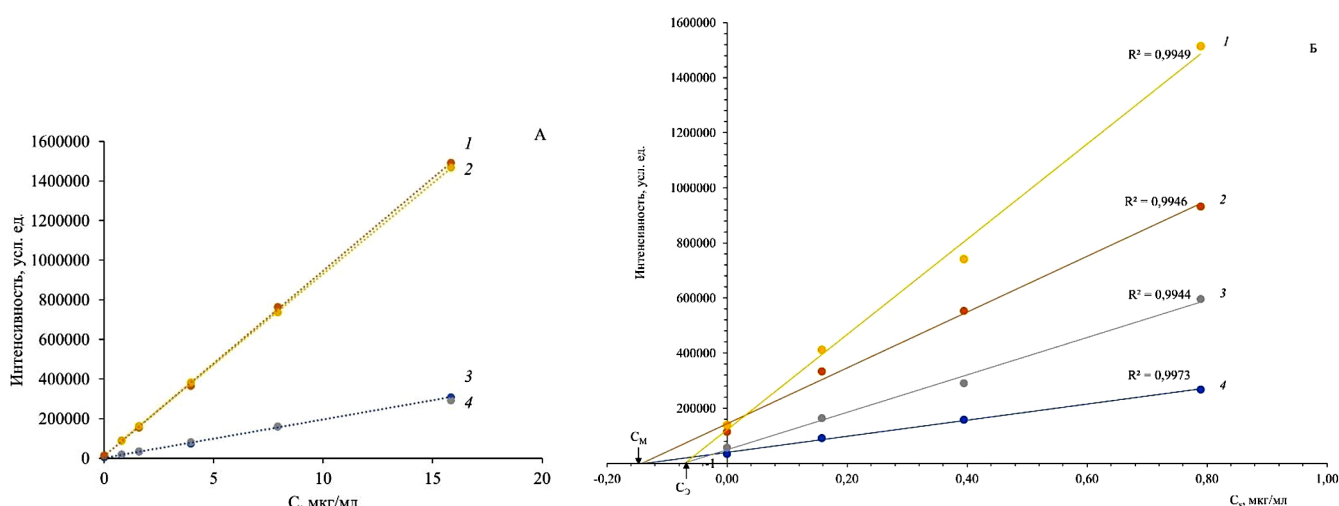
нол и этанол) на аналитический сигнал. На Рисунке 4 А приведены градуировочные зависимости для определения концентрации метанола по двум диагностическим пикам в водном растворе, содержащем этанол. В реальных образцах совместное определение метанола и этанола проведено в подсолнечном нерафинированном масле. Концентрация метанола и этанола в нем составила 0,12 и 0,06 мкг/мл соответственно. Градуировочные зависимости для метода стандартных добавок по протонированным и акватированным пикам спиртов в масле приведены на Рисунке 4 Б. Установлено, что в пределах измеряемого нами диапазона концентраций присутствие нескольких спиртов в пробе не оказывает влияния на величину их аналитического сигнала. В Таблице 1 приведены результаты всех экспериментов по определению спиртов и ацетона в растительных маслах.

Рисунок 4

Градуировочные зависимости совместного определения этанола и метанола

Figure 4

Calibration Curves for the Simultaneous Determination of Ethanol and Methanol



Примечание. А – градуировочные зависимости для определения концентрации метанола по характеристическим ионам $[M + H]^+$ и $[M + H_3O]^+$ в индивидуальных водных растворах и из раствора, содержащего этанол; Б – метод добавок в подсолнечном масле «Маркет Перекресток» при совместном определении этанола и метанола: 1 – этанол $[M + H_3O]^+$, 2 – метанол $[M + H_3O]^+$, 3 – этанол $[M + H]^+$, 4 – метанол $[M + H]^+$

Note. А – calibration curves for determining the concentration of methanol by the characteristic ions $[M + H]^+$ and $[M + H_3O]^+$ in individual aqueous solutions and from a solution containing ethanol; Б – the Market Perekrstok method of additives in sunflower oil for the joint determination of ethanol and methanol: 1 – ethanol $[M + H_3O]^+$, 2 – methanol $[M + H_3O]^+$, 3 – ethanol $[M + H]^+$, 4 – methanol $[M + H]^+$

Таблица 1

Результаты измерения концентраций спиртов и ацетона в растительных маслах

Table 1

Results of Measuring Alcohol and Acetone Concentrations in Vegetable Oils

Масло	Аналит, диагностический ион	Чувствительность, counts / (мкг/мл)	R ²	RSD, % (n = 3)	Содержание аналита, мкг/мл
Оливковое «Маркет Перекресток»	Метанол [M + H] ⁺	1,4 × 10 ⁵	0,9945	3,7	2,2
	[M + H ₃ O] ⁺	3,8 × 10 ⁵	0,9785	3,4	
Льняное «РУССКА»	Этанол [M + H] ⁺	5,8 × 10 ⁵	0,9920	1,8	2,3
	[M + H ₃ O] ⁺	1,3 × 10 ⁶	0,9859	2,1	
Подсолнечное «Вкусвилл»	Ацетон [M + H] ⁺	2,9 × 10 ⁶	0,9983	2,7	0,2
	[M + H ₃ O] ⁺	1,7 × 10 ⁶	0,9987	4,9	
Подсолнечное «Маркет Перекресток»	Метанол [M + H] ⁺	1,8 × 10 ⁵	0,9976	1,8	0,12
	[M + H ₃ O] ⁺	8,6 × 10 ⁵	0,9989	2,8	
	Этанол [M + H] ⁺	2,8 × 10 ⁵	0,9997	0,5	0,06
	[M + H ₃ O] ⁺	9,1 × 10 ⁵	1	2,9	

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Впервые проведенный эксперимент по применению метода APLPI для определения концентрации спиртов и ацетона в пробах растительных масел показал, что данный метод позволяет определять концентрации метилового и этилового спирта в пределах от сотых мкг/мл для метанола и этанола до 20 мкг/мл и ацетона от нескольких сотых мкг/мл до 10 мкг/мл. Минимальная концентрация определяется фоновым масс-спектром, полученным для дезодорированного масла. Эта концентрация составляет 0,027 мкг/мл по метанолу, 0,0004 мкг/мл для этанола и 0,026 мкг/мл для ацетона, что в несколько раз превышает концентрации данных соединений, определенные методом APLPI в образцах нерафинированных растительных масел. Такие низкие пределы обнаружения позволяют измерять содержание спирта также и в дезодорированном масле. Максимально измеряемая данным методом концентрация превышает диапазон концентраций, известный для растительных масел из литературных источников (García-Vico et al., 2018; Kiritsakis, 1998; Gomez-Coca et al., 2014).

Измеренная методом APLPI концентрация метилового спирта в оливковом масле (Таблица 1) 2,2 мкг/мл (2,02 мг/кг) соответствует диапазону

концентраций 1,3–9,43 мг/кг, определенному в работе (Gomez-Coca et al., 2014) для масел из различных провинций Испании, и не выходит за диапазон измерений. Концентрация этилового спирта для образцов оливкового масла близка к концентрации метанола и находится в диапазоне 0,12–12,93 мг/кг со средним значением 2,1 мг/кг. (García-Vico et al., 2018). Несколько большие концентрации этанола получены в работе (Ghorbel et al., 2025): 2,61 (1,19–3,18) мг/кг для нерафинированного оливкового масла холодного отжима (Virgin olive oil) и 9,77 (2,70–15,00) мг/кг для нерафинированного оливкового масла холодного отжима высшего качества (Extra virgin olive oil). Такие концентрации также не представляют трудностей для измерения методом APLPI.

Возможно детектирование нескольких аналитов одновременно в одной пробе в указанном диапазоне концентраций. Наличие нескольких аналитов не влияет на точность и диапазон измеряемых концентраций в указанных пределах. Относительное стандартное отклонение для всех опытов не превышает 5%.

Достоинством метода APLPI является минимальное время анализа одного образца. В аналитических методах это время складывается из нагрева

пробы и выдерживания при нужной температуре до установления равновесия, времени на хроматографический анализ и может занимать более часа для подготовки и анализа одной пробы (Gomez-Cosa et al., 2014). Наиболее чувствительный метод определения ЛОС — газовая хроматография-масс-спектрометрия — требует значительного времени на анализ одного образца, которое определяется процессом пробоподготовки и собственно временем анализа. В сумме это время составляет десятки минут на один образец. В нашем методе проба анализируется в состоянии «как она есть», без каких-либо предварительных манипуляций. Исключение хроматографии и пробоподготовки, реализованное в методе APLPI, резко сокращает время анализа. Достигнутое при потоковых измерениях время на один образец порядка 200 с позволяет проводить массовые измерения на одном приборе. Так как полученные концентрационные зависимости линейны, то для определения концентрации достаточно двух измерений — чистой пробы и пробы с добавлением регистрируемого соединения, объем которой определяется по результатам первого измерения.

Возможности метода не исчерпываются определением концентрации спиртов. Используемое для ионизации ВУФ-излучение ионизует не только молекулы воды, но и молекулярный кислород и азот. Полученные ионы инициируют реакции, приводящие к расширению диапазона регистрируемых соединений. Как видно из Рисунка 2, спектр летучих органических соединений, выделяемых пробами масел, достаточно сложен и обладает выраженной характеристичностью. Его можно рассматривать как «образ» данного типа масла и использовать для определения источника происхождения продукта или выявления возможной фальсификации продукции (Кравец и соавт., 2025). Эта задача может быть решена методами машинного обучения, но для ее реализации требуется создание базы данных, содержащей значительное число масс-спектров различных образцов масел (Feng et al., 2024).

Метод APLPI может быть использован для анализа широкого круга жидких и сухих продуктов.

Наиболее проста реализация метода при анализе различных водных растворов, жиров и масел, не содержащих значительного количества легких спиртов и других летучих растворителей. Избыток этилового спирта, например при анализе вин, вызывает процессы конкуренции в ионном источнике, что приводит к искажению результатов анализа выделяемых продуктом ЛОС. Аналогичная ситуация возникает при анализе ароматизированных образцов чая и кофе. Наличие ароматизаторов легко определяется, но их присутствие скрывает истинное происхождение и сорт продукта.

Этот недостаток может быть устранен путем подбора расхода газа-носителя и использования масс-спектрометров с высоким разрешением и более совершенной системой транспортировки ионов из ионного источника.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Масс-спектрометрия с прямым вводом пробы и ионизацией летучих органических соединений излучением лазерной плазмы впервые успешно применена для определения концентрации спиртов и ацетона в растительных маслах. Прямой ввод пробы позволяет избежать стадий концентрирования и хроматографического разделения смеси летучих органических соединений и сократить время анализа. Высокая чувствительность, реализуемая за счет использования для ионизации ультрафиолетового излучения лазерной плазмы, обеспечивает возможность измерения концентрации спиртов и ацетона в диапазоне от нескольких сотых мкг/мл до десятков мкг/мл в зависимости от типа растительного масла. Относительное стандартное отклонение трех параллельных опытов при этом не превышало 5%. Метод может быть использован для массовых измерений образцов с высокой производительностью. Дальнейшие исследования предполагают тестирование метода на более широком наборе образцов и в перспективе — создание базы масс-спектров растительных масел.

АВТОРСКИЙ ВКЛАД

Пенто Андрей Владимирович: формальный анализ; проведение исследования; создание рукописи и ее редактирование; подбор ресурсов.

Тимакова Светлана Ивановна: методология; проведение исследования; создание рукописи и ее редактирование.

Симановский Ярослав Олегович: проведение исследования; создание рукописи и ее редактирование.

Никифоров Сергей Михайлович: концептуализация; методология; проведение исследования; создание рукописи и ее редактирование; подбор ресурсов.

AUTHOR'S CONTRIBUTION

Andrey V. Pento: formal analysis; investigation; writing-review & editing; resources.

Svetlana I. Timakova: methodology; investigation; writing-review & editing

Yaroslav O. Simanovsky: investigation; writing-review & editing.

Sergey M. Nikiforov: conceptualization; methodology; investigation; writing-review & editing; resources.

ЛИТЕРАТУРА

- Агеева, Н. М., Ширшова, А. А., Храпов, А. А., Ульяновская, Е. В., Чернуцкая, Е. А., & Якуба, Ю. Ф. (2024). Ароматобразующие компоненты сидров, произведенных из различных сортов яблони. *Хранение и переработка сельхозсырья*, 32(2), 67–78. <https://doi.org/10.36107/spfr.2024.2.514>
- Золотов, Ю.А. *Основы аналитической химии*. (2002). Москва: Высшая школа.
- Канина, К. А., Красуля, О. Н., & Жижин, Н. А. (2023). Оценка йогуртного продукта, выработанного с применением вторичного молочного сырья — пахты. *Хранение и переработка сельхозсырья*, (1), 57–68. <https://doi.org/10.36107/spfr.2023.375>
- Кравец, К.Ю., Тимакова, С.И., Гречников, А.А., Бородков, А.С., Лаптинская, П.К., Кузьмин, В.С., & Симановский, Я.О. (2022). Скрининг лекарственных соединений в крови методом масс-спектрометрии с ионизацией, индуцированной лазерной плазмой при атмосферном давлении. *Журнал аналитической химии*, 77(10), 947–955. <https://doi.org/10.31857/S0044450222100085>
- Кравец К.Ю., Тимакова С.И., Гречников А.А., & Никифоров С.М. (2025). Прямой анализ растительных масел методом ионизации, индуцированной лазерной плазмой при атмосферном давлении, в сочетании с методами машинного обучения. *Журнал аналитической химии*, 80(6), 582–591. <https://doi.org/10.31857/S0044450222100085>
- Пенто, А.В., Никифоров, С. М., Симановский, Я. О., Гречников, А. А., & Алимпиев, С. С. (2013). Лазерная абляция и ионизация излучением лазерной плазмы при атмосферном давлении в масс-спектрометрии органических соединений. *Квантовая электроника*, 43(1), 55–59.
- Тимакова С.И., Кравец К.Ю., Гречников А.А., Пенто А.В. (2024). Классификация чая по данным масс-спектрометрии с ионизацией, индуцированной лазерной плазмой при атмосферном давлении. *Масс-спектрометрия*, 21(1), 59–65. <https://doi.org/10.25703/MS.2024.21.07>
- Acquaticci, L., Angeloni, S., Baldassarri, C., Gianni Sagratini, Vittori, S., Elisabetta Torregiani, Petrelli, R., & Caprioli, G. (2024). A new HS-SPME-GC-MS analytical method to identify and quantify compounds responsible for changes in the volatile profile in five types of meat products during aerobic storage at 4° C. *Food Research International*, 187, 114398. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2024.114398>

- Angerosa, F., Lanza, B., & Marsilio, V. (1996). Biogenesis of «fusty» defect in virgin olive oils. *Grasas y Aceites*, 47(3), 142–150. <https://doi.org/10.3989/gya.1996.v47.i3.854>
- Broza, Y. Y., Mochalski, P., Ruzsanyi, V., Amann, A., & Haick, H. (2015). Hybrid volatolomics and disease detection. *Angewandte Chemie International Edition*, 54(38), 11036–11048. <https://doi.org/10.1002/anie.201500153>
- Bukharina, A. B., Pento, A. V., Simanovsky, Y. O., & Nikiforov, S. M. (2021). Mass spectrometry of volatile organic compounds ionised by laser plasma radiation. *Quantum Electronics*, 51(5), 393. <https://doi.org/10.1070/QEL17546>
- Cecchi, L., Migliorini, M., & Mulinacci, N. (2021). Virgin olive oil volatile compounds: Composition, sensory characteristics, analytical approaches, quality control, and authentication. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 69(7), 2013–2040. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.0c07744>
- Davis, B. M., & McEwan, M. J. (2007). Determination of olive oil oxidative status by selected ion flow tube mass spectrometry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55(9), 3334–3338. <https://doi.org/10.1021/jf063610c>
- Dou, X., Zhang, L., Yang, R., Wang, X., Yu, L., Yue, X., Ma, F., Mao, J., Wang X., W Zhang, & Li, P. (2023). Mass spectrometry in food authentication and origin traceability. *Mass Spectrometry Reviews*, 42(5), 1772–1807. <https://doi.org/10.1002/mas.21779>
- Feng, Y., Wang, Y., Beykal, B., Qiao, M., Xiao, Z., & Luo, Y. (2024). A mechanistic review on machine learning-supported detection and analysis of volatile organic compounds for food quality and safety. *Trends in Food Science & Technology*, 143, 104297. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2023.104297>
- García-Vico, L., Belaj, A., León, L., de la Rosa, R., Sanz, C., & Pérez, A. G. (2018). A survey of ethanol content in virgin olive oil. *Food Control*, 91, 248–253. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2018.04.006>
- Gomez-Coca, R. B., Cruz-Hidalgo, R., Fernandes, G. D., del Carmen Pérez-Camino, M., & Moreda, W. (2014). Analysis of methanol and ethanol in virgin olive oil. *MethodsX*, 1, 207–211. <https://doi.org/10.1016/j.mex.2014.09.002>
- Ghorbel, A., Guidara, W., Rekik, M., Köseoglu, O., Yildirim, B., Demir, C., Sevim, D., Jabeur, H., El Arbi, M. & Bouaziz, M. (2025). Chemical and sensory characteristics of olive oils extracted from the Tunisian olive varieties. *ACS Omega*, 10(16), 16579–16588. <https://doi.org/10.1021/acsomega.4c11690>
- Hansel, A., Jordan, A., Holzinger, R., Prazeller, P., Vogel, W., & Lindinger, W. (1995). Proton transfer reaction mass spectrometry: On-line trace gas analysis at the ppb level. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 149, 609–619. [https://doi.org/10.1016/0168-1176\(95\)04294-U](https://doi.org/10.1016/0168-1176(95)04294-U)
- Kiritsakis, A. K. (1998). Flavor components of olive oil — A review. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 75(6), 673–681.
- Lagg, A., Taucher, J., Hansel, A., & Lindinger, W. (1994). Applications of proton transfer reactions to gas analysis. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 134(1), 55–66. [https://doi.org/10.1016/0168-1176\(94\)03965-8](https://doi.org/10.1016/0168-1176(94)03965-8)
- Langford, V. S. (2023). SIFT-MS: Quantifying the volatiles you smell... and the toxics you don't. *Chemosensors*, 11(2), 111. <https://doi.org/10.3390/chemosensors11020111>
- Pento, A. V., Bukharina, A. B., Nikiforov, S. M., Simanovsky, Y. O., Sartakov, B. G., Ablizen, R. S., Fabelinsky, V. I., Smirnov V. V. & Grechnikov, A. A. (2021). Laser-induced plasma on a metal surface for ionization of organic compounds at atmospheric pressure. *International Journal of Mass Spectrometry*, 461, 116498. <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2020.116498>
- Plasquy, E., García Martos, J. M., Florido, M. C., Sola-Guirado, R. R., & García Martín, J. F. (2021). Cold storage and temperature management of olive fruit: The impact on fruit physiology and olive oil quality — A review. *Processes*, 9(9), 1543. <https://doi.org/10.3390/pr9091543>
- Pento, A. V., Nikiforov, S. M., Simanovsky, Y. O., Grechnikov, A. A., & Alimpiev, S. S. (2013). Laser ablation and ionisation by laser plasma radiation in the atmospheric-

- pressure mass spectrometry of organic compounds. *Quantum Electronics*, 43(1), 55–59. <https://doi.org/10.1070/QE2013v043n01ABEH015065>
- Procida, G., Cichelli, A., Lagazio, C., & Conte, L. S. (2016). Relationships between volatile compounds and sensory characteristics in virgin olive oil by analytical and chemometric approaches. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 96(1), 311–318. <https://doi.org/10.1002/jsfa.7096>
- Quintanilla-Casas, B., Torres-Cobos, B., Bro, R., Guardiola, F., Vichi, S., & Tres, A. (2025). The volatile metabolome—gas chromatography—mass spectrometry approaches in the context of food fraud. *Current Opinion in Food Science*, 61, 101235. <https://doi.org/10.1016/j.cofs.2024.101235>
- Reinecke, T., Leiminger, M., Jordan, A., Wisthaler, A., & Müller, M. (2023). Ultrahigh sensitivity PTR-MS instrument with a well-defined ion chemistry. *Analytical Chemistry*, 95(32), 11879–11884. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.3c02669>
- Robb, D. B., & Blades, M. W. (2008). State-of-the-art in atmospheric pressure photoionization for LC/MS. *Analytica Chimica Acta*, 627(1), 34–49. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2008.05.077>
- Smith, D., Španěl, P., Demarais, N., Langford, V. S., & McEwan, M. J. (2025). Recent developments and applications of selected ion flow tube mass spectrometry (SIFT-MS). *Mass Spectrometry Reviews*, 44(2), 101–134. <https://doi.org/10.1002/mas.21835>
- Xu, M. L., Gao, Y., Wang, X., Han, X. X., & Zhao, B. (2021). Comprehensive strategy for sample preparation for the analysis of food contaminants and residues by GC–MS/MS: A review of recent research trends. *Foods*, 10(10), 2473. <https://doi.org/10.3390/foods10102473>
- Yang, H., Wu, M., Shen, X., Lai, Y., Wang, D., Ma, C., Ye, X., Sun, C., Cao, J., Sun, C., Zhang, Y. & Wang, Y. (2025). A comprehensive review of VOCs as a key indicator in food authentication. *eFood*, 6(3), e70057. <https://doi.org/10.1002/efd2.70057>

REFERENCES

- Ageyeva, N.M., Shirshova, A.A., Khrapov, A.A., Ulyanovskaya, E.V., Chernutskaya, E.A., & Yakuba, Yu.F. (2024). Aroma-forming components of ciders produced from different apple varieties. *Storage and Processing of Farm Products*, 32(2), 67–78. (In Russ.). <https://doi.org/10.36107/spfp.2024.2.514>
- Zolotov, Yu. A. (2002). *Fundamentals of analytical chemistry*. Moscow: Vysshaya shkola. (In Russ.)
- Kanina K.A., Krasulya O.N., Zhizhin N.A. (2023). Evaluation of a yogurt product produced using secondary dairy raw materials — Butter milk. *Storage and Processing of Farm Products*, (1), 57–68. (In Russ.). <https://doi.org/10.36107/spfp.2023.375>
- Kravets, K. Y., Timakova, S. I., Grechnikov, A. A., Borodkov, A. S., Laptinskaya, P. K., Kuzmin, V. S., & Simanovsky, Y. O. (2022). Screening of medicinal compounds in blood by atmospheric pressure laser plasma ionization mass spectrometry. *Journal of Analytical Chemistry*, 77(10), 1307–1314. (In Russ.). <https://doi.org/10.1134/S1061934822100082>
- Kravets K. Yu., Timakova S. I., Grechnikov A. A., & Nikiforov S. M. (2025). Direct analysis of vegetable oils by atmospheric pressure laser plasma ionization combined with machine learning methods. *Journal of Analytical Chemistry*, 80(6), 1022–1029. (In Russ.). <https://doi.org/10.1134/S1061934825700364>
- Pento, A. V., Nikiforov, S. M., Simanovsky, Ya. O., Grechnikov, A. A., & Alimpiev, S. S. (2013). Laser ablation and ionisation by laser plasma radiation in the atmospheric-pressure mass spectrometry of organic compounds. *Quantum Electronics*, 43(1), 55–59. (In Russ.). <https://doi.org/10.1070/QE2013v043n01ABEH015065>
- Timakova, S. I., Kravets, K. Y., Grechnikov, A. A., & Pento, A. V. (2024) Classification of tea using mass spectrometry with ionization induced by laser plasma at atmospheric pressure. *Journal of Analytical Chemistry*, 21(1), 59–65. (In Russ.)

- Acquaticci, L., Angeloni, S., Baldassarri, C., Gianni Sagratini, Vittori, S., Elisabetta Torregiani, Petrelli, R., & Caprioli, G. (2024). A new HS-SPME-GC-MS analytical method to identify and quantify compounds responsible for changes in the volatile profile in five types of meat products during aerobic storage at 4 °C. *Food Research International*, 187, 114398. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2024.114398>
- Angerosa, F., Lanza, B., & Marsilio, V. (1996). Biogenesis of «fusty» defect in virgin olive oils. *Grasas y aceites*, 47(3), 142–150. <https://doi.org/10.3989/gya.1996.v47.i3.854>
- Broza, Y. Y., Mochalski, P., Ruzsanyi, V., Amann, A., & Haick, H. (2015). Hybrid volatolomics and disease detection. *Angewandte Chemie International Edition*, 54(38), 11036–11048. <https://doi.org/10.1002/anie.201500153>
- Bukharina, A. B., Pento, A. V., Simanovsky, Y. O., & Nikiforov, S. M. (2021). Mass spectrometry of volatile organic compounds ionised by laser plasma radiation. *Quantum Electronics*, 51(5), 393. <https://doi.org/10.1070/QEL17546>
- Cecchi, L., Migliorini, M., & Mulinacci, N. (2021). Virgin olive oil volatile compounds: Composition, sensory characteristics, analytical approaches, quality control, and authentication. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 69(7), 2013–2040. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.0c07744>
- Davis, B. M., & McEwan, M. J. (2007). Determination of olive oil oxidative status by selected ion flow tube mass spectrometry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55(9), 3334–3338. <https://doi.org/10.1021/jf063610c>
- Dou, X., Zhang, L., Yang, R., Wang, X., Yu, L., Yue, X., Ma, F., Mao, J., Wang X., W Zhang, & Li, P. (2023). Mass spectrometry in food authentication and origin traceability. *Mass Spectrometry Reviews*, 42(5), 1772–1807. <https://doi.org/10.1002/mas.21779>
- Feng, Y., Wang, Y., Beykal, B., Qiao, M., Xiao, Z., & Luo, Y. (2024). A mechanistic review on machine learning-supported detection and analysis of volatile organic compounds for food quality and safety. *Trends in Food Science & Technology*, 143, 104297. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2023.104297>
- García-Vico, L., Belaj, A., León, L., de la Rosa, R., Sanz, C., & Pérez, A. G. (2018). A survey of ethanol content in virgin olive oil. *Food Control*, 91, 248–253. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2018.04.006>
- Gomez-Coca, R. B., Cruz-Hidalgo, R., Fernandes, G. D., del Carmen Pérez-Camino, M., & Moreda, W. (2014). Analysis of methanol and ethanol in virgin olive oil. *MethodsX*, 1, 207–211. <https://doi.org/10.1016/j.mex.2014.09.002>
- Ghorbel, A., Guidara, W., Rekik, M., Köseoglu, O., Yildirim, B., Demir, C., Sevim, D., Jabeur, H., El Arbi, M. & Bouaziz, M. (2025). Chemical and sensory characteristics of olive oils extracted from the Tunisian olive varieties. *ACS Omega*, 10(16), 16579–16588. <https://doi.org/10.1021/acsomega.4c11690>
- Hansel, A., Jordan, A., Holzinger, R., Prazeller, P., Vogel, W., & Lindinger, W. (1995). Proton transfer reaction mass spectrometry: On-line trace gas analysis at the ppb level. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 149, 609–619. [https://doi.org/10.1016/0168-1176\(95\)04294-U](https://doi.org/10.1016/0168-1176(95)04294-U)
- Kiritsakis, A. K. (1998). Flavor components of olive oil – A review. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 75(6), 673–681.
- Lagg, A., Taucher, J., Hansel, A., & Lindinger, W. (1994). Applications of proton transfer reactions to gas analysis. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 134(1), 55–66. [https://doi.org/10.1016/0168-1176\(94\)03965-8](https://doi.org/10.1016/0168-1176(94)03965-8)
- Langford, V. S. (2023). SIFT-MS: Quantifying the volatiles you smell... and the toxics you don't. *Chemosensors*, 11(2), 111. <https://doi.org/10.3390/chemosensors11020111>
- Pento, A. V., Bukharina, A. B., Nikiforov, S. M., Simanovsky, Y. O., Sartakov, B. G., Ablizen, R. S., Fabelinsky, V. I., Smirnov V. V. & Grechnikov, A. A. (2021). Laser-induced plasma on a metal surface for ionization of organic compounds at atmospheric pressure. *International Journal of Mass Spectrometry*, 461, 116498. <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2020.116498>

- Plasquy, E., García Martos, J. M., Florido, M. C., Sola-Guirado, R. R., & García Martín, J. F. (2021). Cold storage and temperature management of olive fruit: The impact on fruit physiology and olive oil quality — A review. *Processes*, 9(9), 1543. <https://doi.org/10.3390/pr9091543>
- Procida, G., Cichelli, A., Lagazio, C., & Conte, L. S. (2016). Relationships between volatile compounds and sensory characteristics in virgin olive oil by analytical and chemometric approaches. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 96(1), 311–318. <https://doi.org/10.1002/jsfa.7096>
- Quintanilla-Casas, B., Torres-Cobos, B., Bro, R., Guardiola, F., Vichi, S., & Tres, A. (2025). The volatile metabolome — gas chromatography–mass spectrometry approaches in the context of food fraud. *Current Opinion in Food Science*, 61, 101235. <https://doi.org/10.1016/j.cofs.2024.101235>
- Reinecke, T., Leiminger, M., Jordan, A., Wisthaler, A., & Müller, M. (2023). Ultrahigh sensitivity PTR-MS instrument with a well-defined ion chemistry. *Analytical Chemistry*, 95(32), 11879–11884. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.3c02669>
- Robb, D. B., & Blades, M. W. (2008). State-of-the-art in atmospheric pressure photoionization for LC/MS. *Analytica Chimica Acta*, 627(1), 34–49. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2008.05.077>
- Smith, D., Španěl, P., Demarais, N., Langford, V. S., & McEwan, M. J. (2025). Recent developments and applications of selected ion flow tube mass spectrometry (SIFT-MS). *Mass Spectrometry Reviews*, 44(2), 101–134. <https://doi.org/10.1002/mas.21835>
- Xu, M. L., Gao, Y., Wang, X., Han, X. X., & Zhao, B. (2021). Comprehensive strategy for sample preparation for the analysis of food contaminants and residues by GC–MS/MS: A review of recent research trends. *Foods*, 10(10), 2473. <https://doi.org/10.3390/foods10102473>
- Yang, H., Wu, M., Shen, X., Lai, Y., Wang, D., Ma, C., Ye, X., Sun, C., Cao, J., Sun, C., Zhang, Y. & Wang, Y. (2025). A Comprehensive Review of VOCs as a Key Indicator in Food Authentication. *eFood*, 6(3), e70057. <https://doi.org/10.1002/efd2.70057>

ОБ АВТОРАХ

Пенто Андрей Владимирович, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Лаборатории лазерной диагностики Отдела колебаний Центра лазерной физики и фотоники Института общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук (119991, Российская Федерация, Москва, ул. Вавилова, 38), ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5122-8265>, Scopus ID: 53664329900, Researcher ID: C-8531-2014, SPIN-код: 6035-3748, pentan@mail.ru.

Тимакова Светлана Ивановна, аспирант, младший научный сотрудник Лаборатории инструментальных методов и органических реагентов института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (119991, Москва, Россия Российская Федерация, Москва, ул. Косыгина, 19), ORCID: <https://orcid.org/0009-0001-7413-6635>, Scopus ID: 57919881400, SPIN-код: 6432-2232, timackovasvet@yandex.ru.

Симановский Ярослав Олегович, кандидат технических наук, старший научный сотрудник Лаборатории лазерной диагностики Отдела колебаний Центра лазерной физики и фотоники Института общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук (119991, Российская Федерация, Москва, ул. Вавилова, 38), ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0779-1135>, Scopus ID: 23391319700, Researcher ID: I-2320-2018, SPIN-код: 3438-9329, yasimanovskiy@mail.ru.

Никифоров Сергей Михайлович, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, зав. Лаборатории лазерной диагностики Отдела колебаний Центра лазерной физики и фотоники Института общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук (119991, Российская Федерация, Москва, ул. Вавилова, 38), ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7510-4355>, Scopus ID: 7006965448, Researcher ID: H-8473-2018, SPIN-код: 9359-0557, 15925@mail.ru.

ABOUT THE AUTHORS

Pento Andrey Vladimirovich, PhD (physics), senior researcher at the Laboratory of laser diagnostics of Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, (38 Vavilova Street, Moscow, 119991), ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5122-8265>, Scopus ID: 53664329900, Researcher ID: C-8531-2014, SPIN-code: 6035-3748, pentan@mail.ru.

Timakova Svetlana Ivanovna, postgraduate student, junior researcher at the Laboratory of instrumental methods and organic reagents of Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of the Russian Academy of Sciences (19 Kosygina Street, Moscow, Russia 119991), ORCID: <https://orcid.org/0009-0001-7413-6635>, Scopus ID: 57919881400, SPIN-code: 6432-2232, timackovasvet@yandex.ru.

Simanovsky Yaroslav Olegovich, PhD (tech.), senior researcher at the Laboratory of laser diagnostics of Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, (38 Vavilova Street, Moscow, 119991), ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0779-1135>, Scopus ID: 23391319700, Researcher ID: I-2320-2018, SPIN-code: 3438-9329, yasimanovskiy@mail.ru.

Nikiforov Sergey Mikhailovich, PhD (physics), senior researcher, head of the Laboratory of laser diagnostics of Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, (38 Vavilova Street, Moscow, 119991), ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7510-4355>, Scopus ID: 7006965448, Researcher ID: H-8473-2018, SPIN-code: 9359-0557, 15925@mail.ru.