

---

---

**СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ ПРИБОРОВ  
И ИЗМЕРИТЕЛЬНЫХ МЕТОДИК**

---

---

УДК 543.51, 664, 54.08, 613.287

© В. С. Сибирцев, А. Г. Кузьмин, Ю. А. Титов, М. Ю. Заневская, А. Ю. Зайцева, 2023

**ВОЗМОЖНОСТИ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ  
КАЧЕСТВА МОЛОЧНОЙ ПРОДУКЦИИ НА ПРИМЕРЕ  
ПРОМЫШЛЕННЫХ ЙОГУРТОВ С РАЗЛИЧНЫМИ ДОБАВКАМИ**

Масс-спектрометрия является уникальным инструментом для контроля качества и безопасности пищевых продуктов. В настоящей работе объектами исследования стали образцы "свежих" и тех же продуктов искусственно просроченных ("ускоренно ферментированных") промышленно выпускаемых разными производителями йогуртов с различными микробиологическими заквасками, молочным сырьем, функциональными пищевыми добавками и т.п. Качественный и количественный составы этих образцов оценивались с помощью разработанного в ИАП РАН малогабаритного квадрупольного газового масс-спектрометра MS7-200 с ионизацией электронным ударом. Затем производилась "интеллектуальная" математическая обработка получаемых данных (методом "главных компонент" и т.д.). Было подтверждено, что с помощью масс-спектрометрического анализа и последующей математической обработки полученных данных с использованием методов многомерного статистического анализа можно достоверно оценивать состав и качество образцов различной молочной продукции, включая используемые для их упаковки материалы. Кроме того, разработанные нами способы предварительного "ускоренного ферментирования" анализируемых образцов молочной продукции, а также нагрева упаковки этих образцов перед пробоотбором существенно увеличивают чувствительность анализа. Совокупность предложенных подходов позволяет использовать масс-спектрометрию в качестве одного из высокоэффективных методов контроля состава и качества молочной продукции, обладающего такими преимуществами, как доступность для широкого применения, высокая экспрессность и экономичность, невысокие требования к квалификации оператора и т.д.

*Кл. сл.:* масс-спектрометрия, пищевая промышленность, молочная продукция

**ВВЕДЕНИЕ**

Молочная продукция (включая масложировую, сырную, кисломолочную и т.п.), наряду с мясной, растительной и иной пищевой продукцией, является одной из важнейших составляющих питания человека. Производство молока в России неуклонно растет и в настоящее время приближается к цифре 32 млн тонн в год, а потребление молока и молочной продукции на душу населения в РФ составляет около 230 литров в год. При этом вследствие все более интенсивного развития пищевых технологий не только количество, но и качество молочной продукции в последнее время начинает иметь все более важное значение для обеспечения здорового и полноценного питания населения. Это подтверждает и то, что ежегодно во всем мире происходит увеличение количества исследований, посвященных молочным продуктам и их влиянию на здоровье человека (рис. 1). Причем одной из наиболее актуальных тем этих публикаций является то, как употребление кисломолочных продуктов влияет на состояние сердечно-сосудистой системы и желудочно-кишечного тракта человека.

Лактобактерии и бифидобактерии являются наиболее типичными представителями анаэробных молочнокислых бактерий, присутствующих в составе нормальной микробиоты человеческого организма [1]. Кисломолочные продукты, при изготовлении которых в качестве заквасок используются молочнокислые бактерии, не только имеют множество полезных для человека питательных и профилактических свойств, но и способствуют поддержанию необходимого количественного и видового состава микробиоты человека. Вследствие этого кисломолочные продукты входят во все основные рекомендации и руководства по здоровому питанию и образу жизни, где их рекомендуется включать в рацион взрослых и детей с первых лет жизни [2].

Однако вследствие развития технологий производства кисломолочных пищевых продуктов они включают в себя, а также в свои упаковки все большее количество функциональных добавок и посторонних веществ, имеющих различное происхождение и уровень токсичности для здоровья человека [3]. Поэтому контролю качества и безопасности пищевых продуктов в последние годы уделяется все большее внимание.

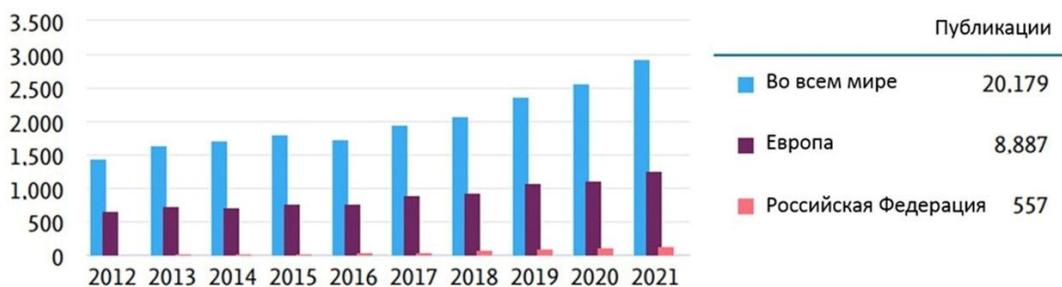


Рис. 1. Статистика публикаций в Scopus, посвященных исследованию кисломолочных продуктов

При этом в силу многообразия и сложности состава этих продуктов, а также развития технологий их производства все труднее становится отслеживать уровни содержания в анализируемых продуктах микробных патогенов, тяжелых металлов, различных пищевых добавок, биотоксинов, остатков агрохимикатов и других потенциально опасных составляющих. Поэтому требуется разработка все более эффективных инструментов для анализа различных пищевых продуктов [4–8].

Для исследования газового состава ферментированных молочных продуктов может быть использован метод газовой хроматографии (ГХ), который позволяет получить разделения компонентов сложных смесей [9–11]. Однако идентификация обнаруживаемых этим методом компонентов по времени их удержания не является достаточно достоверной, а время анализа составляет 10–30 мин.

Метод газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХМС) позволяет разделять и идентифицировать сложные смеси. Данный метод позволяет определять и анализировать состав продуктов питания, а также исследовать его на безопасность пищевых добавок [12, 13]. Однако метод ГХМС является достаточно сложным в реализации, дорогостоящим и времязатратным (процедура анализа занимает от 10 до 30 мин). Поэтому для экспресс-диагностики в режиме реального времени может быть реализован метод газовой масс-спектрометрии (ГМС). При этом информационным показателем качества пищевых продуктов становится фингерпринт (отпечаток) анализируемого образца без полной идентификации составляющих его компонент. Вследствие чего получаемая в результате ГМС-анализа совокупность многомерных данных требует математической обработки, для которой в настоящее время наиболее широко применяются дискриминантный анализ и метод главных компонент [14, 15].

Помимо самой молочной продукции, контроля качества требуют также и материалы, используемые производителями этой продукции для ее упаковки. Номенклатура таких материалов в настоя-

щее время весьма разнообразна, что требует индивидуального подхода к выбору упаковки с учетом ее свойств. Одним из наиболее распространенных видов пластика, используемого для изготовления одноразовых упаковок пищевых продуктов широкого потребления, является полиэтилентерефталат (PET). Срок годности упаковок, изготовленных из PET, — 1 год. Такой вид пластика запрещено использовать повторно. Кроме того, PET пропускает в бутылку ультрафиолетовые лучи и кислород, а наружу — углекислоту, что ухудшает качество продукта и приводит к сокращению срока его хранения.

Целью настоящей работы стало исследование возможностей применения газового масс-спектрометрического анализа с последующей интеллектуальной математической обработкой получаемых данных для оценки качества образцов различной промышленно выпускаемой молочной продукции на примере выпускаемых разными производителями йогуртов с различными добавками и вкусовыми наполнителями (ВН), а также материалов, используемых для их упаковки.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве объектов исследования в настоящей работе было выбрано 7 образцов промышленно производимых йогуртов с различными добавками, список которых приводится ниже:

образец № 1 — йогурт "Erica", без ВН, производитель "Эрманн" (Россия);

образец № 2 — йогурт "Viola", без ВН, производитель "Виола" (Россия);

образец № 3 — йогурт "Агуша", без ВН, производитель АО "Вимм-Билль-Данн" (Россия);

образец № 4 — йогурт "Слобода", с ВН, производитель ОАО ЭФКО (Россия);

образец № 5 — йогурт "Эконива", с ВН, производитель АО "Московско-Медынское агропромышленное предприятие" (Калужская область, Россия);

образец № 6 — йогурт "Чудо", с ВН, производитель АО "Вимм-Билль-Данн" (Россия);

образец № 7 — йогурт "Агуша", с ВН, производитель АО "Вимм-Билль-Данн" (Россия).

В процессе анализа от каждого из вышеупомянутых образцов с помощью пробозаборных устройств (ПЗУ), в качестве которых мы использовали пластиковые шприцы объемом 20 мл, отбирались его испарения (путем протыкания крышки герметично упакованного образца иглой ПЗУ, при этом конец иглы не касался поверхности продукта). Затем отобранные газообразные пробы из ПЗУ через систему прямого ввода вводились в масс-спектрометр МС7-200 [16, 17].

Далее из оставшихся в упаковке образцов в измерительные емкости (ИЕ), в качестве которых мы использовали 50 мл пластиковые одноразовые стаканчики, отливалось по 35 мл продукта, крышки ИЕ завинчивались, и упомянутые ИЕ приводились в состояние "просроченных". Для этого они подвергались "ускоренному ферментированию" путем термостатирования в течение 3 суток при +40 °С. После истечения срока термостатирования из ИЕ, содержащих "ферментированные" таким способом образцы анализируемой продукции, также отбирались пробы испарений и регистрировались масс-спектры этих проб.

Кроме того, проводился МС-анализ выделений упаковок анализируемых образцов. Для этого упаковки отмывались дистиллированной водой, за-

тем, высушивались, разрезались, помещались в сухие чистые ИЕ (каждая упаковка в отдельную ИЕ) и инкубировались в жидкостном термостате при +70 °С в течение 5 мин. Далее в ПЗУ отбирались пробы испарений образцов упаковочных материалов, содержащихся в упомянутых ИЕ, и отобранные газообразные пробы через систему прямого ввода вводились в масс-спектрометр.

И наконец после получения масс-спектров анализируемых образцов в "свежем" и ускоренно "просроченном" состояниях в дополнение к "классическим" методам анализа полученных результатов для обработки и визуализации полученных данных нами был использован "метод главных компонент" (РСА). Этот метод часто используют для анализа наборов данных с большим количеством переменных, поскольку он позволяет сохранить максимальное количество информации о массиве данных, используя минимальное количество переменных. Данный метод позволяет уменьшить число признаков, выбрав самые изменчивые из них, для чего производит переход к новым переменным, называемым "главными компонентами". Для этого, согласно РСА, сначала на основе исходного массива данных рассчитывается "ковариационная матрица", отражающая дисперсию исходных многомерных данных. При этом каждая отдельная позиция в указанной матрице отражает степень корреляции между отдельными признаками анализируемых образцов.

**Табл.** Интенсивности пиков (в отн. ед.), зарегистрированных в масс-спектрах для образцов "свежих" (С) и "ускоренно просроченных" (К) йогуртов

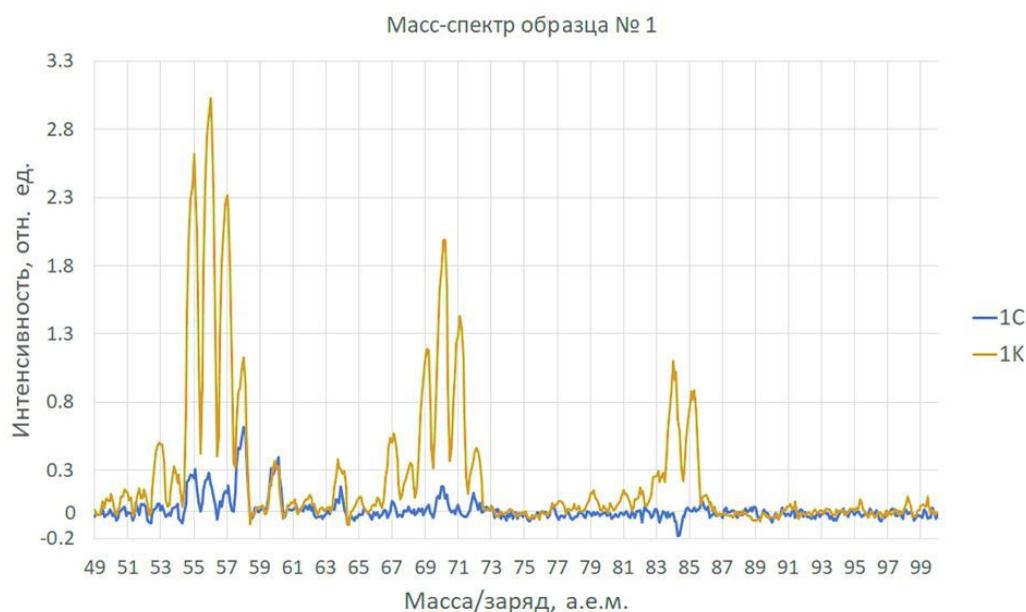
Образец	Массовое число пика (Да)																	
	55	56	57	58	59	60	61	64	67	69	70	71	72	73	74	84	85	88
1К	2.62	2.9	2.26	1.1	0	0.32	0	0.38	0.54	1.2	2	1.43	0.46	0	0	1	0.9	0
1С	0.3	0.28	0.19	0.62	0	0.4	0	0.18	0.07	0.05	0.18	0.01	0.13	0	0	0.01	0.01	0
2К	0.33	0.94	0.39	1.56	0	1.12	0.65	0.35	0.01	0.15	1	0.2	2.7	0.2	0	0.01	0.01	0.3
2С	0.3	0.46	0.4	0.4	0	0.25	0.01	0.08	0.07	0.2	0.15	0.2	0.07	0.01	0	0.1	0.03	0.01
3К	0.2	0.25	0.25	0.88	0	0.46	0.08	0.1	0	0.07	0.17	0.05	0.07	0	0	0.06	0.02	0
3С	0.1	0.1	0.05	0.36	0	0.38	0.01	0.05	0	0.05	0.05	0.01	0.07	0	0	0.01	0.01	0
4К	2.55	3.62	2.31	3.27	0.91	2.15	4.11	1.19	0	0	5.41	0	3.74	1.35	0.9	0	0.52	1.48
4С	0.22	0.43	0.32	0.69	0.01	0.35	0.33	0.17	0	0	0.32	0	0.09	0.05	0.01	0	0.06	0.16
5К	0.01	0.01	0.01	0	0	48.2	0.01	0.01	0	0	41.1	0	12.2	0	0	0	0	16.9
5С	0.3	0.4	0.6	0	0	0.35	0.05	0.2	0	0	0.11	0	0.11	0	0	0	0	0.01
6К	1.6	2.5	1.3	3.3	0.7	2.5	5.8	1.1	0.1	0.7	5.6	0.6	2.4	1.8	0.9	0.01	0.01	2.35
6С	1.6	2.3	1.4	0.6	0.05	0.17	0.06	0.14	0.25	0.4	0.25	0.13	0.09	0.06	0.03	0.35	0.11	0.05
7К	1.4	2	0.97	0.97	0	0.4	0.5	0.16	0.3	0.7	1.3	0.6	0.32	0.14	0.02	0.7	0.52	0.2
7С	0.25	0.2	0.1	0.55	0	0.4	0.4	0.13	0.01	0.01	0.35	0.01	0.1	0.17	0.02	0.01	0.05	0.2

Затем на основе "ковариационной матрицы" рассчитывается "матрица собственных векторов", каждый столбец которой является одной из компонент, наилучшим образом описывающих исходный массив данных. После чего определяется, какие из этих компонент являются "главными", т.е. вносят наибольший информационный вклад в описание анализируемых объектов. Для этого рассчитываются "собственные значения ковариационной матрицы" и определяется доля дисперсии каждой компоненты этой матрицы. После чего отбрасываются компоненты с наименьшей долей дисперсии. Оставляется столько "главных компонент", чтобы их общая доля дисперсии ("информационный вес") в упомянутой "ковариационной матрице" составляла 80–90%. Отброшенные же данные считаются малоинформативным "шумом". При этом алгоритм нормирует каждую из компонент, входящую в одну из "главных", а затем подбирает их веса таким образом, чтобы полученные "главные компоненты" имели наибольшую выборочную дисперсию и не коррелировали друг с другом, что помогает бороться с мультиколлинеарностью в анализируемом массиве данных. В результате анализа данным методом мы можем визуализировать полученные данные в "пространстве главных компонент" в виде точек, каждая из которых содержит информацию об отдельном молочном продукте — так что можно оценить состав и качество этого продукта в зависимости от его положения на графике [18, 19].

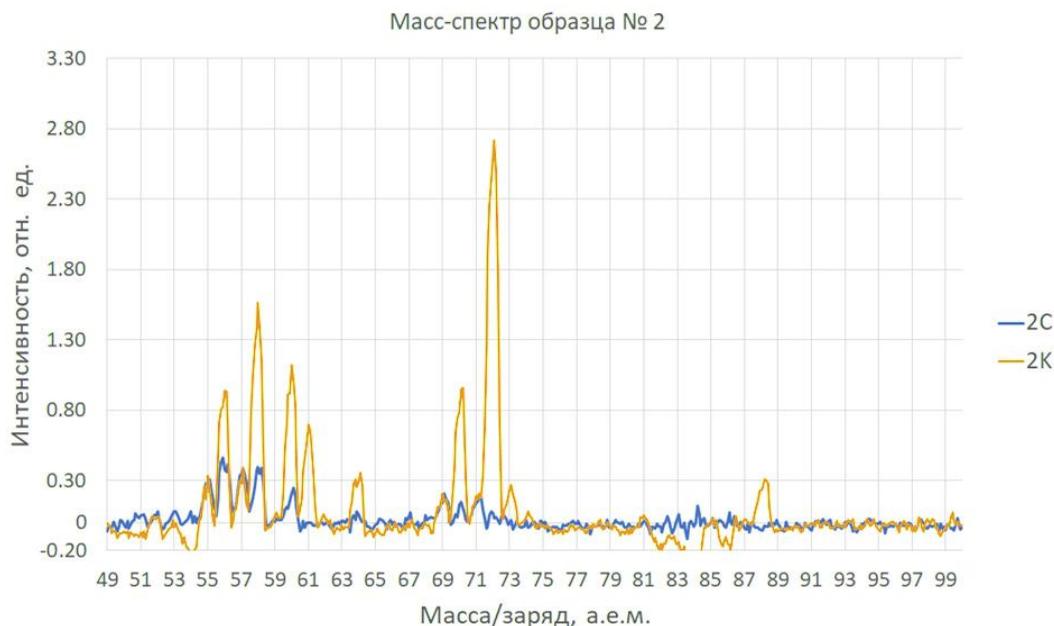
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Данные, полученные в результате экспериментального исследования по описанной выше методике 7 образцов "свежих" и ускоренно "просроченных" промышленно выпускаемых разными производителями йогуртов с различными добавками, представлены в таблице. На рис. 2, 3 представлены образцы масс-спектров йогуртов № 1, 2 до и после их закисления. Как видно, в масс-спектрах фиксируется существенное возрастание (более чем на порядок) интенсивностей зарегистрированных пиков после закисления образцов, а также отчетливо проявляется существенное различие вида соответствующих масс-спектров (состава характерных пиков) для разных образцов, что позволяет формировать базу их фингерпринтов.

Из представленных в таблице данных видно, что в большинстве случаев йогурты с ВН (образцы 4–7) демонстрировали на соответствующих масс-спектрах большее количество и большую интенсивность пиков, нежели йогурты без ВН (образцы 1–3). Исключение составили "свежие" образцы 4 и 7, масс-спектры которых были сходны с масс-спектрами "свежих" йогуртов без ВН. Аналогично, в большинстве случаев большее количество и большую интенсивность пиков в масс-спектрах демонстрировали "ускоренно ферментированные" йогурты.



**Рис. 2.** Образцы спектров йогуртов № 1.  
1С — "свежие", 1К — ускоренно закисленные



**Рис. 3.** Образцы спектров йогуртов № 2.  
2С — "свежие", 2К — ускоренно закисленные

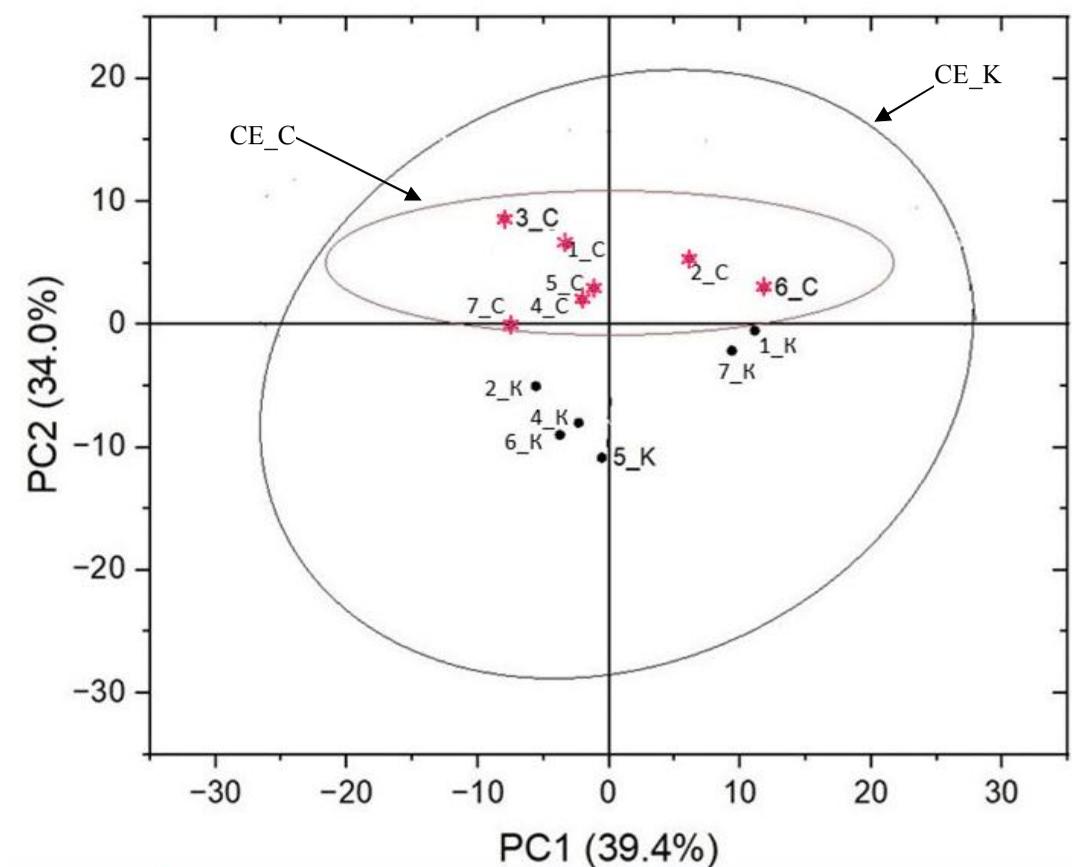
При этом, все исследованные нами йогурты без ВН (образцы 1–3) на масс-спектрах в "свежем" виде демонстрировали мало- и среднеинтенсивные пики при  $m/z = 55, 56, 57, 58, 60, 64, 69, 70$  и  $72$  Да. Кроме того, у "свежего" образца 1 имелся малоинтенсивный пик при  $m/z = 67$  Да, а у образца 2 — пики средней интенсивности при  $m/z = 71$  и  $84$  Да. При этом, по результатам наших предыдущих исследований, пики  $m/z = 58, 60$  и  $67$  Да соответствовали, скорее всего, присутствию в исследуемых образцах ацетона, уксусной кислоты и изопрена. Тогда как пик при  $m/z = 69$  Да, возможно, отражает присутствие в исследуемых образцах высоконасыщенного углеводорода сквалена ( $C_{30}H_{50}$ ), который благодаря своим значительным диетическим преимуществам широко используется в качестве вспомогательного вещества в различных фармацевтических препаратах.

В то же время при закислении образцов 1–3 большинство пиков на их масс-спектрах увеличивало свою интенсивность в 1.5–100 раз. Исключение составили пик при  $m/z = 60$  у образца № 1, пики при  $m/z = 55, 57, 69$  и  $71$  Да у образца 2, а также пики при  $m/z = 60$  и  $72$  Да у образца 3, интенсивность которых при закислении образцов практически не менялась. Кроме того, при закислении образцов 1–3 на их масс-спектрах появлялись дополнительные пики при  $m/z = 61$  Да (у образцов 2 и 3),  $67$  Да (у образца 2),  $85$  Да (у образца 1),  $71$  и  $84$  Да (у образцов 1 и 3), а также

$73$  и  $88$  Да (у образца 2). Причем наибольшее возрастание интенсивностей пиков в масс-спектрах демонстрировал при закислении образец 1.

В свою очередь, большинство исследованных нами йогуртов с ВН (образцы 4, 6 и 7) на масс-спектрах образцов в "свежем" виде демонстрировали среднеинтенсивные пики при тех же массовых числах, что и образцы йогуртов без ВН ( $m/z = 55, 56, 57, 58, 60, 64, 70$  и  $72$  Да), а также дополнительные пики при  $m/z = 61, 73, 85$  и  $88$  Да. При закислении этих образцов на их масс-спектрах большинство пиков увеличивало свою интенсивность в 2–90 раз. Исключение составили пики при  $m/z = 55, 56, 57, 67$  Да у образца 6 и пики при  $m/z = 57, 60, 61, 64, 73, 88$  Да у образца 7 (интенсивность которых при закислении практически не менялась), а также пики при  $m/z = 67, 84, 85$  Да у образца 6, интенсивность которых при закислении образца уменьшалась в 2.5–35 раз.

Кроме того, отдельного рассмотрения заслуживает образец 5. В масс-спектрах этого образца в "свежем" виде присутствовали те же пики, что и у остальных исследованных нами йогуртов с ВН в "свежем" виде, за исключением пиков при  $m/z = 58, 73, 85$  и  $88$  Да. В то же время при закислении образца 5 интенсивность пиков на его масс-спектре при  $m/z = 60, 70, 72$  и  $88$  Да увеличивалась в 120–1700 раз, тогда как интенсивность пиков при  $m/z = 55, 56, 57, 61$  и  $64$  Да, наоборот, уменьшалась в 5–60 раз.



**Рис. 4.** Результат обработки массива данных, представленных в таблице, "методом главных компонент", где первая главная компонента (PC1) описывает 39.4% дисперсии, а вторая главная компонента (PC2) описывает 34% дисперсии. Номера точек соответствуют номерам исследованных образцов. Эллипсы доверительности: CE\_K — 95% для закисленных образцов, CE\_C — 95% для свежих образцов

#### МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ДАННЫХ

Данные интенсивностей пиков, зарегистрированных в масс-спектрах исследованных образцов, содержащиеся в таблице, были обработаны с использованием компьютерной программы "Origin-Pro 2023" с помощью "метода главных компонент" (PCA), в котором для определения оптимального количества "главных компонент" использовался критерий "каменистой осыпи" (метод Кеттела).

В результате было получено:

$$PC1 = 0.66 \times M_{55}^* + 0.63 \times M_{64}^* + 0.39 \times M_{72}^*,$$

$$PC2 = 0.72 \times M_{58}^* - 0.28 \times M_{69}^* - 0.22 \times M_{84}^*,$$

$$M_{55}^* = M_{55,i} / (1/n \times \sum_i M_{55,i}) - 1,$$

$$M_{58}^* = M_{58,i} / (1/n \times \sum_i M_{58,i}) - 1,$$

$$M_{64}^* = M_{64,i} / (1/n \times \sum_i M_{64,i}) - 1,$$

$$M_{69}^* = M_{69,i} / (1/n \times \sum_i M_{69,i}) - 1,$$

$$M_{72}^* = M_{72,i} / (1/n \times \sum_i M_{72,i}) - 1,$$

$$M_{84}^* = M_{84,i} / (1/n \times \sum_i M_{84,i}) - 1,$$

где

$M_{55,i}$ ,  $M_{58,i}$ ,  $M_{64,i}$ ,  $M_{69,i}$ ,  $M_{72,i}$ ,  $M_{84,i}$  — интенсивности пиков, зарегистрированных на масс-спектрах  $i$ -го образца, при  $m/z = 55, 58, 64, 69, 72$  и  $84$  соответственно, а  $n = 7$  — общее количество анализируемых образцов.

При этом, как видно на рис. 4, первая "главная компонента" (PC1) и (PC2) объясняли 73.4% исходных данных.



**Рис. 5.** Сравнение спектров, полученных для материалов, применявшихся производителями для упаковки различных промышленно выпускаемых йогуртов

Также по специально разработанной для этого методике анализировались масс-спектры материалов, применявшихся производителями для изготовления упаковок исследуемых образцов промышленной кисломолочной продукции. Результаты этого анализа на примере образцов № 2 (наименьшие выделения) и № 6 (наибольшие выделения) представлены на рис. 5, который демонстрирует существенное различие полученных масс-спектров. Из полученных данных видно, что масс-спектры испарений большинства упаковок, полученные по предложенной нами методике, были весьма сходны между собой и малоинтенсивны (несмотря на то, что, в отличие от остальных исследованных образцов, для изготовления упаковки образца № 2 вместо пластика типа "PET 01" использовался пластик типа "С/РАР 81"). Но в то же время масс-спектры испарений упаковок образцов 3 и 6 демонстрировали пики, значительно большие по интенсивности, чем у остальных исследованных образцов, при  $m/z = 60$  Да (у образца 3) и  $m/z = 53, 54, 55, 56, 67, 69, 70, 83, 84, 85$  и  $86$  Да (у образца 6), из которых наибольшими по интенсивности были пики при  $m/z = 55, 56$  и  $57$  Да. Последнее может служить свидетельством того, что при изготовлении упаковок образцов 3 и 6 использовались пластики, хотя и той же марки "PET 01", что и у большинства остальных исследованных

образцов, но, возможно, вторично переработанные, либо с истекшим сроком хранения, либо изготовлявшиеся или хранившиеся 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

Таким образом, представленные результаты исследований образцов йогуртов, а также материалов для их упаковки показали, что разработанный нами подход, заключающийся в отборе испарений анализируемых образцов, регистрации их спектров с помощью газового квадрупольного масс-спектрометра с последующей "интеллектуальной" математической обработкой полученных данных методом многомерного статистического анализа данных, может быть использован в качестве эффективного метода контроля состава и качества молочной продукции (включая материалы, используемые для ее упаковки). При этом дополнительно разработанные нами методики предварительного "ускоренного ферментирования" анализируемых образцов молочной продукции, а также

нагрева материалов, используемых производителями для упаковки этих образцов, перед проботбором испарений существенно увеличивают чувствительность анализа.

*Работа выполнена в Институте аналитического приборостроения Российской академии наук в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ № 075-01157-23-00*

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Комарова О.Н., Хавкин А.И. Кисломолочные продукты в питании детей: пищевая и биологическая ценность // Российский вестник перинатологии и педиатрии. 2017. Т. 62, № 5. С. 80–86. DOI: 10.21508/1027-4065-2017-62-5-80-86
2. Amarowicz R. Squalene: a natural antioxidant // European journal of lipid science and technology. 2009. Vol. 111, no. 5. P. 411–412. DOI: 10.1002/ejlt.200900102
3. Wishart D.S. Metabolomics: applications to food science and nutrition research // Trends in food science & technology. 2008. Vol. 19, no. 9. P. 482–493. DOI: 10.1016/j.tifs.2008.03.003
4. Sibirtsev V.S. Fluorescent DNA probes: study of mechanisms of changes in spectral properties and features of practical application // Biochemistry (Moscow). 2007. Vol. 72, no. 8. P. 887–900. DOI: 10.1134/S0006297907080111
5. Sibirtsev V.S., Naumov I.A., Kuprina E.E., Olekhnovich R.O. Use of impedance biotesting to assess the actions of pharmaceutical compounds on the growth of microorganisms // Pharmaceutical Chemistry Journal, 2016. Vol. 50, no. 7. P. 481–485. DOI: 10.1007/s11094-016-1473-3
6. Sibirtsev V.S. Biological test methods based on fluorometric genome analysis // Journal of Optical Technology. 2017. Vol. 84, no. 11. P. 787–791. DOI: 10.1364/JOT.84.000787
7. Kokina M.S., Frioui M., Shamtsyan M., Sibirtsev V.S., Krasnikova L.V., Konusova V.G., Simbirtsev A.S. Influence of pleurotus ostreatus beta-glucans on the growth and activity of certain lactic acid bacteria // Scientific Study and Research: Chemistry and Chemical Engineering, Biotechnology, Food Industry. 2018. Vol. 19, no. 4. P. 465–471. URL: <https://doaj.org/article/012511169b2b40088e1b19e263ffa07e>
8. Sibirtsev V.S., Uspenskaya M.V., Garabadzhi A.V., Shvets V.I. Complex methods of instrumental microbiological testing of environmental safety of various products, wastes and territories // Doklady Biological Sciences. 2019. Vol. 485, no. 6. P. 59–61. DOI: 10.1134/S001249661902011X
9. Manoilov V.V., Kuzmin A.G., Titov U.A. Extraction of information attributes from the mass spectrometric signals of air // Journal of analytical chemistry. 2016. Vol. 71, no. 14. P. 1301–1308. DOI: 10.1134/S1061934816140094
10. Мильман Б.Л., Конопелько Л.А. Современная масс-спектрометрия: пропорции развития // Масс-спектрометрия. 2006. Т. 3, № 4. С. 271–276. URL: <http://mass-spektrometria.ru/download/2006/T3N4.pdf>
11. Dass C. Fundamentals of contemporary mass spectrometry. John Wiley & Sons, 2007. 513 p.
12. Milman B.L., Zhurkovich I.K. Mass spectrometric analysis of medical samples and aspects of clinical diagnostics // Journal of analytical chemistry. 2015. Vol. 70, no. 10. P. 1179–1191. DOI: 10.1134/S1061934815100135
13. Муратшин А.М., Шмаков В.С., Тырсин Ю.А. Определение природы этанола методом хромато-масс-спектрометрии // Пиво и напитки. 2005. № 6. С. 40–42. URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=17354203>
14. Manoilov V.V., Novikov L.V., Zarutskii I.V., Kuzmin A.G., Titov U.A. Methods for processing mass spectrometry signals from exhaled gases for medical diagnosis // Biomedical engineering. 2020. Vol. 53, no. 5. P. 355–359. DOI: 10.1007/s10527-020-09942-0
15. Кузьмин А.Г., Ткаченко Е.И., Орешко Л.С., Титов Ю.А., Балабанов А.С. Метод масс-спектрометрической экспресс-диагностики по составу выдыхаемого воздуха // Медицинский академический журнал. 2016. Т. 16, № 4. С. 106–107. URL: <https://journals.eco-vector.com/MAJ/article/view/9625>
16. Кузьмин А.Г. Квадрупольный масс-спектрометр. Патент на изобретение RU 94763 U1. Бюлл. № 34; приоритет от 15.12.2009. URL: [https://yandex.ru/patents/doc/ru94763u1\\_20100527](https://yandex.ru/patents/doc/ru94763u1_20100527)
17. Манойлов В.В., Заруцкий И.В., Кузьмин А.Г., Титов Ю.А., Самсонова Н.С. Методы обработки и исследование возможностей классификации масс-спектров выдыхаемых газов // Научное приборостроение. 2019. Т. 29, № 1. С. 106–111. DOI: 10.18358/np-29-1-i106110
18. Lu H., Zhang H., Chingin K., Fang X., Chen H., Xiong J. Ambient mass spectrometry for food science and industry // Trends in analytical chemistry. 2018. Vol. 107. P. 99–115. DOI: 10.1016/j.trac.2018.07.017
19. Ким Дж.О. Факторный, дискриминантный и кластерный анализ. М.: Финансы и статистика, 1989. 215 с.

**Санкт-Петербургский государственный химико-фармацевтический университет, Санкт-Петербург (Сибирцев В.С.)**

**Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург (Кузьмин А.Г., Титов Ю.А., Зайцева А.Ю.)**

**Санкт-Петербургский государственный университет аэрокосмического приборостроения, Санкт-Петербург (Заневская М.Ю.)**

Контакты: Кузьмин Алексей Георгиевич, [agqz55@rambler.ru](mailto:agqz55@rambler.ru)

Материал поступил в редакцию 25.08.2023

## POSSIBILITIES OF MASS SPECTROMETRIC QUALITY CONTROL OF DAIRY PRODUCTS ON THE EXAMPLE OF INDUSTRIAL YOGHURTS WITH VARIOUS ADDITIVES

V. S. Sibirtsev<sup>1</sup>, A. G. Kuzmin<sup>2</sup>, Yu. A. Titov<sup>2</sup>, M. Yu. Zanevskaya<sup>3</sup>, A. Yu. Zaitseva<sup>2</sup>

<sup>1</sup>State University of Chemistry and Pharmacy Saint Petersburg, Russia

<sup>2</sup>Institute for Analytical Instrumentation of RAS, Saint Petersburg, Russia

<sup>3</sup>State University of Aerospace Instrumentation Saint Petersburg, Russia

Mass spectrometry is a unique tool for the quality and safety control of food products. In this article, the objects of study were samples of "fresh" and "acceleratedly fermented" samples of yogurts industrially produced by different manufacturers (with various microbiological starters, dairy raw materials, functional food additives, etc.). The qualitative and quantitative composition analysis of the samples was carried out using a small-sized quadrupole gas mass spectrometer MS7-200 with electron impact ionization developed at the IAP RAS. Then, the "intelligent" mathematical processing of the obtained data was carried out (using the method of "principal components", etc.). The work confirmed that mass spectrometric analysis and subsequent mathematical processing of the obtained data using the methods of multivariate statistical analysis can reliably assess the composition and quality of samples of various dairy products, including the materials used for their packaging. In addition, the methods developed by us for preliminary "accelerated fermentation" of the analyzed samples of dairy products, as well as pre-heating of the package before sampling, significantly increase the sensitivity of the analysis. The solutions proposed in this work make it possible to use mass spectrometry as one of the most effective methods for monitoring the composition and quality of dairy products. This method has such advantages as accessibility for wide use, high speed and cost-effectiveness, low requirements for operator qualifications, etc.

*Keywords:* mass spectrometry, food industry, dairy products

### REFERENCES

- Komarova O.N., Havkin A.I. [Cultured milk foods in children's nutrition: nutritional and biological value]. *Rossiyskiy Vestnik Perinatologii i Pediatrii* [Russian Bulletin of Perinatology and Pediatrics], 2017, vol. 62, no. 5, pp. 80–86. DOI: 10.21508/1027-4065-2017-62-5-80-86 (In Russ.).
- Amarowicz R. Squalene: a natural antioxidant. *European journal of lipid science and technology*, 2009, vol. 111, no. 5, pp. 411–412. DOI: 10.1002/ejlt.200900102
- Wishart D.S. Metabolomics: applications to food science and nutrition research. *Trends in food science & technology*, 2008, vol. 19, no. 9, pp. 482–493. DOI: 10.1016/j.tifs.2008.03.003
- Sibirtsev V.S. Fluorescent DNA probes: study of mechanisms of changes in spectral properties and features of practical application. *Biochemistry (Moscow)*, 2007, vol. 72, no. 8, pp. 887–900. DOI: 10.1134/S0006297907080111
- Sibirtsev V.S., Naumov I.A., Kuprina E.E., Olekhovich R.O. Use of impedance biotesting to assess the actions of pharmaceutical compounds on the growth of microorganisms. *Pharmaceutical Chemistry Journal*, 2016, vol. 50, no. 7. P. 481–485. DOI: 10.1007/s11094-016-1473-3
- Sibirtsev V.S. Biological test methods based on fluorometric genome analysis. *Journal of Optical Technology*, 2017, vol. 84, no. 11, pp. 787–791. DOI: 10.1364/JOT.84.000787
- Kokina M.S., Frioui M., Shamtsyan M., Sibirtsev V.S., Krasnikova L.V., Konusova V.G., Simbirtsev A.S. Influence of pleurotus ostreatus beta-glucans on the growth and activity of certain lactic acid bacteria. *Scientific Study and Research: Chemistry and Chemical Engineering, Biotechnology, Food Industry*, 2018, vol. 19, no. 4, pp. 465–471. URL: <https://doaj.org/article/012511169b2b40088e1b19e263ffa07e>
- Sibirtsev V.S., Uspenskaya M.V., Garabadzhi A.V., Shvets V.I. Complex methods of instrumental microbiological testing of environmental safety of various products, wastes and territories. *Doklady Biological Sciences*, 2019, vol. 485, no. 6, pp. 59–61. DOI: 10.1134/S001249661902011X
- Manoilov V.V., Kuzmin A.G., Titov U.A. Extraction of information attributes from the mass spectrometric signals of air. *Journal of analytical chemistry*, 2016, vol. 71, no. 14, pp. 1301–1308. DOI: 10.1134/S1061934816140094
- Milman B.L., Konopelko L.A. [Modern mass spectrometry: proportions of development]. *Mass-spektrometriya* [Mass spectrometry], 2006, vol. 3, no. 4, pp. 271–276. (In Russ.). URL: <http://mass-spektrometriya.ru/download/2006/T3N4.pdf>

11. Dass C. *Fundamentals of contemporary mass spectrometry*. John Wiley & Sons, 2007. 513 p.
12. Milman B.L., Zhurkovich I.K. Mass spectrometric analysis of medical samples and aspects of clinical diagnostics. *Journal of analytical chemistry*, 2015, vol. 70, no. 10, pp. 1179–1191. DOI: 10.1134/S1061934815100135
13. Muratshin A.M., Shmakov V.S., Tyrsin Yu.A. [Determination of the nature of ethanol by chromatography-mass spectrometry]. *Pivo i napitki* [Beer and drinks], 2005, no. 6, pp. 40–42. (In Russ.). URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=17354203>
14. Manoilov V.V., Novikov L.V., Zarutskii I.V., Kuzmin A.G., Titov Y.A. Methods for processing mass spectrometry signals from exhaled gases for medical diagnosis. *Bio-medical engineering*, 2020, vol. 53, no. 5, pp. 355–359. DOI: 10.1007/s10527-020-09942-0
15. Kuzmin A.G., Tkachenko E.I., Oreshko L.S., Titov Yu.A., Balabanov A.S. [Method of mass spectrometric express diagnostics by the composition of exhaled air]. *Meditinskii akademicheskii zhurnal* [Medical academic journal], 2016, vol. 16, no. 4, pp. 106–107. URL: <https://journals.eco-vector.com/MAJ/article/view/9625> (In Russ.).
16. Kuzmin A.G. *Kvadrupol'nyi mass-spektrometr. Patent RU 94763 U1*, byul. no. 34. [Quadrupole mass spectrometer]. Prioritet 15.12.2009. (In Russ.). URL: [https://yandex.ru/patents/doc/ru94763u1\\_20100527](https://yandex.ru/patents/doc/ru94763u1_20100527)
17. Manoilov V.V., Kuzmin A.G., Zarutskiy I.V., Titov Yu.A., Samsonova N.S. [Methods of processing and investigation of the possibilities of classification of mass spectra of exhaled gases]. *Nauchnoe Priborostroenie* [Scientific Instrumentation], 2019, vol. 29, no. 1, pp. 106–111. DOI: 10.18358/np-29-1-i106110
18. Lu H., Zhang H., Chingin K., Fang X., Chen H., Xiong J. Ambient mass spectrometry for food science and industry. *Trends in analytical chemistry*, 2018, vol. 107, pp. 99–115. DOI: 10.1016/j.trac.2018.07.017
19. Kim Dzh.O. *Faktornyi, diskriminantnyi i klasternyi analiz* [Factor, discriminant and cluster analysis]. Translate A.M. Khotinskii, S.B. Korolev, eds. I.S. Enyukov. Moscow, Finansy i statistika Publ., 1989. 215 p.

Contacts: *Kuz'min Aleksey Georgievich*, [agqz55@rambler.ru](mailto:agqz55@rambler.ru)

Article received by the editorial office on 25.08.2023

## INTRODUCTION

Dairy products (including oil and fat, cheese, fermented milk, etc.), along with meat, plant and other food products, are one of the most important components of human nutrition. Milk production in Russia is growing steadily and is currently approaching the figure of 32 million tons per year, and per capita consumption of milk and dairy products in the Russian Federation is about 230 liters per year. At the same time, due to the increasingly intensive development of food technologies, not only the quantity but also the quality of dairy products has recently become increasingly important for ensuring the healthy and good nutrition of the population. This is also confirmed by the fact that every year around world there is an increase in the number of studies devoted to dairy products and their effect on human health (Fig. 1). Moreover, one of the most relevant topics in these publications is how the consumption of fermented milk products affects the state of the cardiovascular system and the human gastrointestinal tract.

**Fig. 1.** Statistics of publications in Scopus highlighting the study of fermented milk products

Lactobacilli and bifidobacteria are the most typical representatives of anaerobic lactic acid bacteria that are present in the normal microbiota of the human body [1]. Fermented milk products, in the production of which lactic acid bacteria are used as starter cultures, not only have many beneficial nutrients and preventive properties for humans but also contribute to maintaining the necessary quantitative and species composition of the human microbiota. As a result, fermented milk products are included in all major recommendations and guidelines for healthy eating of adults and children from the first years of life [2] and lifestyle.

However, due to the development of technologies for production, fermented milk food products, as well as their packaging, include an increasing number of functional additives and foreign substances of different origins and levels of toxicity to human health [3]. Therefore, increasing attention has been paid to food quality and safety control in recent years.

At the same time, due to the diversity and complexity of the composition of these products, as well as the development of technologies for their production, it is becoming increasingly difficult to monitor the levels of microbial pathogens, heavy metals, various food additives, biotoxins, residues of agrochemicals, and other potentially dangerous components in

the analyzed products. Therefore, the development of increasingly effective tools for the analysis of various food products is required [4–8].

The gas chromatography (GC) method can be used to study the gas composition of fermented dairy products; this method makes it possible to separate the components of complex mixtures [9–11]. However, the identification of components by their retention time using this method is not sufficiently reliable, and the analysis time is 10–30 minutes.

The gas chromatography-mass spectrometry (GCMS) method allows the separation and identification of complex mixtures. This method allows you to determine and analyze the composition of food products and also examine them for the safety of food additives [12, 13]. However, the GCMS method is quite difficult to implement, expensive, and time-consuming (the analysis procedure takes from 10 to 30 minutes). Therefore, the gas mass spectrometry (GMS) method can be implemented for express diagnostics in real time. In this case, the fingerprint of the analyzed sample becomes an indicator of the quality of food products without complete identification of their components. As a result, the set of multidimensional data obtained by GMS analysis requires mathematical processing, for which discriminant analysis and the principal component method are currently most widely used [14, 15].

In addition to the dairy products themselves, quality control also requires the materials used by the producers of these products for their packaging. The range of such materials is currently very diverse, which requires an individual approach to the selection of packaging, taking into account its properties. One of the most common types of plastic used to make single-use consumer food packaging is polyethylene terephthalate (PET). The shelf life of packages manufactured from PET, is 1 year. This type of plastic cannot be reused. In addition, PET lets ultraviolet rays and oxygen into the bottle and carbon dioxide out, which deteriorates the quality of the product and leads to a reduction in its shelf life.

The purpose of this work was to study the possibilities of using gas mass spectrometric analysis with subsequent intelligent mathematical processing of the data obtained to assess the quality of samples of various industrially produced dairy products on the example of yogurts produced with various additives and flavoring fillers (FF) by various manufacturers, as well as the materials used for their packaging.

## MATERIALS AND METHODS

As research objects in this work, 7 samples of industrially produced yogurts with various additives were selected, the list of them is given below:

sample No. 1 — Epica yogurt, without FF, produced by Ehrmann (Russia);

sample No. 2 — Viola yogurt, without FF, produced by Viola (Russia);

sample No. 3 — Agusha yogurt, without FF, manufactured by Wimm-Bill-Dann JSC (Russia);

sample No. 4 — Sloboda yogurt, with FF, manufactured by JSC EFKO (Russia);

sample No. 5 — Ekoniva yogurt, with FF, produced by Moscow-Medynsky Agro-Industrial Enterprise JSC (Kaluga region, Russia);

sample No. 6 — Miracle yogurt, with FF, produced by Wimm-Bill-Dann JSC (Russia);

sample No. 7 — Agusha yogurt, with FF, produced by Wimm-Bill-Dann JSC (Russia).

During the analysis, evaporations were collected from each of the above-mentioned samples using sampling devices (SSD), in our case — 20 ml plastic syringes. The sampling was carried out by piercing the lid of a hermetically sealed sample with a SSD needle; the end of the needle did not touch the surface of the product. Then, the selected gaseous samples from the SSDs were introduced into the MS7-200 mass spectrometer through a direct input system [16, 17].

Next, 35 ml of the product from the samples remaining in the packages were poured into measuring containers (MCs), in our case — 50 ml plastic disposable cups, the lids of the MCs were screwed on, and the MCs were brought into the “expired” state. To do this, they were subjected to “accelerated fermentation” by thermostating for 3 days at +40 °C. When the thermostating period was over, “fermented” samples of the analyzed products were taken from MCs, as well as evaporation samples, and the mass spectra of these samples were recorded.

In addition, MS analysis of the emissions from the packages of the analyzed samples was carried out. To do this, the packages were washed with distilled water, then dried, cut, and placed into dry, clean MCs (each package in a separate MC) and incubated in a liquid thermostat at +70 °C for 5 minutes. Next, emission samples of packaging materials contained in the mentioned MCs were taken in the SSDs, and the selected gaseous samples were introduced into the mass spectrometer through a direct input system.

And finally, after obtaining mass spectra of the analyzed samples in fresh and acceleratedly “expired” states, we used the principal component method (PCA) to process and visualize the data obtained in addition to “classical” methods for analyzing the results. This method is often used to analyze data sets with a large number of variables, since it allows you to retain the maximum amount of information about the data set using a minimum number of variables. This method allows you to reduce the number of characteristics by selecting the most variable of them, for

which the transition to new variables called "principal components" is carried out. To do this, according to PCA, first, on the basis of the original data array, a "covariance matrix" is calculated, reflecting the dispersion of the original multidimensional data. Each individual position in the specified matrix reflects the degree of correlation between the individual characteristics of the analyzed samples.

Then, based on the "covariance matrix", the "eigenvector matrix" is calculated, each column of which is one of the components that best describes the original data array. Then the principal components get determined, i.e., those of them that make the greatest informational contribution to the description of the analyzed objects. To do this, the "eigenvalues of the covariance matrix" are calculated, and the share of variance of each component of this matrix is determined. Then the components with the smallest amount of variance get discarded. So many "principal components" are left so that their total share of variance ("information weight") in the mentioned "covariance matrix" is 80–90%. Discarded data is considered uninformative "noise". The algorithm normalizes each of the components included in one of the "principal components", and then picks their weights up so that the resulting "principal components" have the largest sample variance and do not correlate with each other, which helps combat multicollinearity in the analyzed data array. As a result of the analysis by this method, we can visualize the obtained data in the "principal component space" in the form of points, each of which contains information about an individual dairy product, so that the composition and quality of this product can be assessed depending on its position on the graph [18, 19].

**Tab.** Peak intensities (in relative units) recorded in the mass spectra for samples of "fresh" (C) and "acceleratedly expired" (K) yogurts

## RESULTS AND DISCUSSION

The data obtained as a result of an experimental study of 7 samples of "fresh" and "acceleratedly expired" yogurts industrially produced by various manufacturers with different additives are presented in Tab. Figs. 2, 3 show samples of mass spectra of yogurts No. 1, 2 before and after their acidification. As can be seen, the mass spectra show a significant increase (by more than an order of magnitude) in the intensities of the recorded peaks after acidification of the samples, and a significant difference in the appearance of the corresponding mass spectra (composition of characteristic peaks) for the samples is clearly visible, which

makes it possible to form a database of their fingerprints.

**Fig. 2.** Samples of spectra of yogurt No. 1. 2C — fresh, 2K — acceleratedly acidified

**Fig. 3.** Samples of spectra of yogurt No. 2. 2C — fresh, 2K — acceleratedly acidified

From the data presented in Tab. it can be seen that in most cases, yogurts with FF (samples 4–7) showed a greater number and greater intensity of peaks in the corresponding mass spectra than yogurts without FF (samples 1–3). The exception was "fresh" samples 4 and 7, the mass spectra of which were similar to the mass spectra of "fresh" yogurts without FF. Likewise, in most cases, a larger number and higher peak intensity in the mass spectra were demonstrated by "acceleratedly fermented" yogurts.

All the yogurts without FF (samples 1–3) in their mass spectra in "fresh" form demonstrated low- and medium-intensity peaks at  $m/z = 55, 56, 57, 58, 60, 64, 69, 70, \text{ and } 72$  Da. In addition, "fresh" sample 1 had a low-intensity peak at  $m/z = 67$  Da, and sample 2 had medium-intensity peaks at  $m/z = 71$  and  $84$  Da. Moreover, according to the results of our previous studies, the peaks  $m/z = 58, 60, \text{ and } 67$  Da most likely corresponded to the presence of acetone, acetic acid, and isoprene in the studied samples. Whereas the peak at  $m/z = 69$  Da may reflect the presence of the highly unsaturated hydrocarbon squalene ( $C_{30}H_{50}$ ), which, due to its significant dietary benefits, is widely used as an excipient in various pharmaceutical preparations.

After acidification of samples 1–3 most of the peaks in their mass spectra increased their intensity by 1.5–100 times. The exceptions were the peak at  $m/z = 60$  for sample No. 1, the peaks at  $m/z = 55, 57, 69, \text{ and } 71$  Da for sample 2, as well as peaks at  $m/z = 60$  and  $72$  Da for sample 3, the intensity of which practically did not change after acidification of the samples. In addition, when samples 1–3 were acidified, additional peaks appeared in their mass spectra at  $m/z = 61$  Da (for samples 2 and 3),  $67$  Da (for sample 2),  $85$  Da (for sample 1),  $71$  and  $84$  Da (for samples 1 and 3), and also  $73$  and  $88$  Da (sample 2). Sample 1 demonstrated the greatest increase in peak intensities in the mass spectra upon acidification.

In turn, the majority of yogurts with FF that we studied (samples 4, 6, and 7) in the mass spectra of the samples in "fresh" form demonstrated medium-intensity peaks at the same mass numbers as samples of yogurts without FF ( $m/z = 55, 56, 57, 58, 60, 64, 70, \text{ and } 72$  Da), as well as additional peaks at  $m/z = 61, 73, 85, \text{ and } 88$  Da. When these samples were acidified, most of the peaks in their mass spectra in-

creased their intensity by 2–90 times. The exceptions were peaks at  $m/z = 55, 56, 57, 67$  Da for sample 6 and peaks at  $m/z = 57, 60, 61, 64, 73, 88$  Da for sample 7 (the intensity of which after acidification almost did not change), as well as peaks at  $m/z = 67, 84, 85$  Da for sample 6, the intensity of which decreased by 2.5–35 times upon sample acidification.

Finally, sample 5 is worth individual consideration. The mass spectra of this sample in its "fresh" form contained the same peaks as the rest of the yogurts with FF in its "fresh" form, with the exception of peaks at  $m/z = 58, 73, 85,$  and  $88$  Da. When sample 5 was acidified, the intensity of the peaks in its mass spectrum at  $m/z = 60, 70, 72,$  and  $88$  Da increased by 120–1700 times, while the intensity of the peaks at  $m/z = 55, 56, 57, 61,$  and  $64$  Da, on the contrary, decreased by 5–60 times.

### MATHEMATICAL DATA PROCESSING

Data on the intensities of the peaks recorded in the mass spectra of the studied samples and contained in the Tab. were processed using the computer program OriginPro 2023 and principal component analyses. To determine the optimal number of principal components, the scree plot (Cattell's method) was used.

The result was:

$$PC1 = 0.66 \times M_{55}^* + 0.63 \times M_{64}^* + 0.39 \times M_{72}^*,$$

$$PC2 = 0.72 \times M_{58}^* - 0.28 \times M_{69}^* - 0.22 \times M_{84}^*,$$

$$M_{55}^* = M_{55,i} / (1/n \times \sum_i M_{55,i}) - 1,$$

$$M_{58}^* = M_{58,i} / (1/n \times \sum_i M_{58,i}) - 1,$$

$$M_{64}^* = M_{64,i} / (1/n \times \sum_i M_{64,i}) - 1,$$

$$M_{69}^* = M_{69,i} / (1/n \times \sum_i M_{69,i}) - 1,$$

$$M_{72}^* = M_{72,i} / (1/n \times \sum_i M_{72,i}) - 1,$$

$$M_{84}^* = M_{84,i} / (1/n \times \sum_i M_{84,i}) - 1,$$

where

$M_{55,i}, M_{58,i}, M_{64,i}, M_{69,i}, M_{72,i}, M_{84,i}$  — intensities of peaks on the mass spectra of the  $i$ -th sample, at  $m/z = 55, 58, 64, 69, 72,$  and  $84$  Da, respectively, and  $n = 7$  is the total number of analyzed samples.

As can be seen in Fig. 4, the principal components (PC1) and (PC2) explained 73.4% of the original data.

**Fig. 4.** The result of PCA processing of the data array presented in the Tab. where the first principal component (PC1) describes 39.4% of the variance, and the second principal component (PC2) describes 34% of the variance.

The numbers of points correspond to the numbers of the studied samples.

Confidence ellipses: CE\_K — 95% for acidified samples, CE\_C — 95% for fresh samples

Also, using a specially developed method, the mass spectra of materials used by manufacturers for the packaging of the studied samples of industrial fermented milk products were analyzed. The results of this analysis using the example of samples No. 2 (the least emissions) and No. 6 (the largest emissions) are presented in Fig. 5, which demonstrates a significant difference in the obtained mass spectra.

**Fig. 5.** Comparison of spectra obtained for materials used by manufacturers for packaging various commercially produced yogurts

From the data obtained, it is clear that the mass spectra of evaporation of most packages, according to the method we proposed, were very similar to each other and low-intensity (despite the fact that, unlike the other samples studied, for the manufacture of the packaging of sample No. 2, instead of PET 01 plastic, C/PAP 81 plastic was used). The mass spectra of evaporation of packages of samples 3 and 6 showed peaks that were significantly higher in intensity than those of the other studied samples, at  $m/z = 60$  Da (for sample 3) and  $m/z = 53, 54, 55, 56, 67, 69, 70, 83, 84, 85,$  and  $86$  Da (sample 6), of which the highest intensity peaks were at  $m/z = 55, 56,$  and  $57$  Da. The latter may serve as evidence that in the manufacture of packages of samples 3 and 6, plastics were used, although of the same make PET 01 as in most of the other samples studied, but possibly recycled, with an expired shelf life, or manufactured or stored in violation of technological regulations. This shows that the methodology we present can be used, among other things, to control the quality of materials used by various manufacturers for the manufacture of packaging for various food products.

### CONCLUSIONS

Thus, the presented results of studies of yogurts as well as materials for their packaging showed that the approach we developed, which includes selecting evaporations of the analyzed samples, recording their spectra using a gas quadrupole mass spectrometer, followed by "intelligent" mathematical processing of the obtained data using multidimensional statistical data analysis, can be employed as an effective method for monitoring the composition and quality of dairy products (including the materials for their packaging). At the same time, the methods we have additionally developed for preliminary "accelerated fermentation" of the analyzed samples of dairy products, as well as heating the materials used by manufacturers to package these samples before evaporation sampling, significantly increase the sensitivity of the analysis.