

## Эфирные масла: методы определения подлинности и выявления фальсификации. Обзор

**И.В. Лапко<sup>1</sup>, Ю.Б. Аксенова<sup>1</sup>, \*О.В. Кузнецова<sup>2</sup>, С.В. Василевский<sup>1</sup>,  
А.В. Аксенов<sup>1</sup>, В.Ф. Таранченко<sup>1</sup>, А.М. Антохин<sup>1</sup>, А.А. Ихалайнен<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Научный центр «Сигнал», Российская Федерация, 107014, г. Москва, ул. Большая Оленья, 8

<sup>2</sup>Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Российская Федерация, 119991, г. Москва, ул. Косыгина, 19

\*Адрес для переписки: Кузнецова Ольга Витальевна, E-mail: olga-kuznetsova0@mail.ru

Поступила в редакцию 9 октября 2019 г., после доработки – 12 ноября 2019 г.

Эфирные масла являются продуктами природного происхождения, которые находят самое разнообразное применение в различных областях промышленности. Высокая стоимость, трудоемкость производства и широкое использование приводят к тому, что в продаже наряду с качественными эфирными маслами часто встречаются фальсифицированные. Применение поддельных масел повышает их опасность для человека, в связи с чем установление подлинности эфирных масел имеет большое значение. В обзоре проведен анализ опубликованных работ и нормативных документов, посвященных вопросам определения подлинности и выявления фальсификации эфирных масел. Рассмотрен компонентный состав эфирных масел, его вариабельность в зависимости от места произрастания эфиромасличного растения и технологии выделения масла. Обсуждены основные способы фальсификации эфирных масел и спектр используемых для этого приемов, необходимость применения соответствующих методов исследования, позволяющих контролировать подлинность продукции. Проведен анализ литературы и нормативной базы, регламентирующей качество эфирных масел, существующих методов определения их подлинности, указывают достоинства и недостатки. Особое внимание уделено методу масс-спектрометрии изотопных отношений, как наиболее перспективному, вследствие высокой точности и возможности применения для исследования практически любого типа масла. Приведены основные теоретические положения исследования стабильных изотопов и их фракционирования, принципиальные особенности методов измерения. Подтверждено широкое использование метода масс-спектрометрии изотопных отношений на практике конкретными примерами с демонстрацией новых возможностей данного метода, связанных с использованием изотопного профилирования и комбинированных методов изотопного анализа. Отмечена важность для определения подлинности масел информации об изотопном составе их компонентов, который является индикатором любых искусственных процессов, происходящих с эфирным маслом в результате фальсификации.

**Ключевые слова:** эфирные масла, компонентный состав, фальсификация, подлинность, методы, хроматография, спектроскопия, изотопная масс-спектрометрия

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2019, vol. 23, no. 4, pp. 444-475

DOI: 10.15826/analitika.2019.23.4.010

## Essential oils: the review of the methods for determining the authenticity and detecting adulteration

**I.V. Lapko<sup>1</sup>, Yu.U. B. Aksenova<sup>1</sup>, \*O.V. Kuznecova<sup>2</sup>, S.V. Vasilevskij<sup>1</sup>,  
A.V. Aksenov<sup>1</sup>, V.F. Taranchenko<sup>1</sup>, A.M. Antohin<sup>1</sup>, A.A. Ihalajnen<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Scientific Center «Signal», Bolshaya Olenya Street, 8, Moscow, 107014, Russian Federation

<sup>2</sup>Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of Russian Academy of Sciences, Kosygina str., 19, Moscow, 119991, Russian Federation

\*Corresponding author: Olga V. Kuznetsova, E-mail: olga-kuznetsova0@mail.ru

Submitted 9 October 2019, received in revised form 12 November 2019

Essential oils are the products of natural origin that find a wide variety of applications in various industries. The high cost, laboriousness of production and widespread use lead to the fact that they are often found falsified. The use of fake oils increases their danger to humans, and therefore the establishment of the authenticity of essential oils is of a great importance. In this review, the authors analyze the published works and normative documents on the issues of determining the authenticity and identification of falsification of the essential oils. The component composition of essential oils, its variability depending on the place of growth of the essential oil plant and the technology of oil separation are considered. The main methods of falsification of essential oils and the range of techniques used for the control of the authenticity of products are discussed. The authors analyze the literature and the regulatory framework governing the quality of essential oils, existing methods for determining their authenticity, and indicate the respective advantages and disadvantages. A particular attention is paid to the method of mass spectrometry of isotope ratios, as the most promising, due to the high accuracy and the possibility of using practically any type of oil for the research. The authors confirm the widespread use of the isotope ratio mass spectrometry method in practice with the specific examples and demonstrate the new capabilities of this method associated with the use of isotope profiling and combined isotope analysis methods, which is an indicator for any artificial processes that occur with essential oils as a result of falsification.

**Keywords:** essential oils, component composition, falsification, authenticity, methods, chromatography, spectroscopy, isotope ratio mass spectrometry.

## ВВЕДЕНИЕ

Эфирные масла находят широкое применение в различных областях промышленности: пищевой, парфюмерной, косметической, медицинской [1-3]. В мировом агропромышленном комплексе эфиромасличная отрасль является одной из самых прибыльных. За последние 40 лет мировое производство эфирных масел увеличилось с 50 до 250 тысяч тонн в год, для чего используют около 300 видов культурных и дикорастущих эфирносоцветных растений. Большинство эфирных масел получают из тропических или субтропических растений, и лишь немногие (кориандр, анис, мята и некоторые др.) культивируют в более умеренных широтах [4, 5].

Основной объем производства эфирных масел сосредоточен в странах Северной и Южной Америки – около 40 % мирового производства, 30 % приходится на долю Азии и 25 % производится в Европе. Наиболее экономически значимыми эфирными маслами, производство которых составляет свыше тысяч тонн в год, являются: апельсиновое, гвоздичное, эвкалиптовое, кориандровое, лавандовое. Некоторые масла производят в гораздо меньших объемах из-за низкого выхода и большой трудоемкости, однако реализуют их по очень высоким ценам. К дорогостоящим маслам относят мятное, розовое, жасминовое и другие [6]. Мировые цены на эфирные масла зависят от их качества, себестоимости производства, уровня удовлетворения потребности и конъюнктуры рынка.

Высокая стоимость, трудоемкость производства и широкое использование в промышленности приводят к тому, что в продаже наряду с качественными эфирными маслами часто встречаются фальсифицированные. В последние десятилетия явление фальсификации эфиромасличной продукции приобрело особо крупные масштабы. Известно, что доля фальсифицированных масел на отечественном рынке превышает 90 % [7]. Фальсифицированные масла не обладают фармакологическими свойствами, которые присущи натуральным эфирным маслам, и способны нанести вред из-за присутствия компонентов и изомеров, несвойственных натуральным маслам и обладающих иным влиянием на организм человека [8].

В связи с этим выявление фальсификации и установление подлинности эфирных масел является важной задачей, как с нормативной точки зрения, связанной с необходимостью установления качественных показателей, которые определяют компонентный состав каждого масла, так и с экономической, что позволит избежать недобросовестной конкуренции, способствующей дестабилизации рынка.

Для установления подлинности и выявления изменений, происходящих при фальсификации эфирных масел, используют аналитические подходы, основанные на применении современных научных и методологических разработок, учитывающих технологические, агробиологические факторы, погодные и географические условия выращивания эфиромасличных растений, длительность и условия хранения [9-13].

Однако информация о практическом применении различных методов анализа для выявления фальсификации и установления подлинности эфирных масел представлена в большом количестве периодических изданий и разбросана.

Данный обзор посвящен анализу проблем, связанных с установлением подлинности и выявлением фальсификации эфирных масел, а также критическому анализу аналитических методов, используемых для этого. Особое внимание уделено методу масс-спектрометрии изотопных соотношений.

## КЛАССИФИКАЦИЯ ЭФИРНЫХ МАСЕЛ И ИХ КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ

Эфирные масла – это продукты природного, в основном растительного, происхождения, являющиеся сложными многокомпонентными смесями летучих душистых веществ. Они относятся к различным классам органических соединений, преимущественно терпеноидам, реже ароматическим или алифатическим соединениям [14 - 16].

Терпены и их производные, входящие в состав масел, представлены соединениями самой разнообразной структуры: насыщенными и поли-

ненасыщенными, ациклическими и циклическими, а также кислородсодержащими (спирты, альдегиды, кетоны, кислоты, оксиды, эфиры, лактоны, хиноны). Ароматические соединения представлены фенолами и производными фенилпропана. Реже в эфирных маслах встречаются дитерпены, парафины, фурукумарины и другие вещества [15].

В зависимости от химического строения основных компонентов масла можно разделить на три группы, содержащие:

- монотерпеноиды (мирцен, гераниол, линалоол, цитронеллол, цитраль, лимонен, ментол, терпинеол, ментон, пулегон, карвон, цинеол, аскариндол, туйан, каран, пинан, камфан, борнеол, фенхан и др.);
- сесквитерпеноиды (бисаболан, гумулан, элеман, кадинан и их изомеры, гвайан: азулен, хамазулен, гвайазулен, сесквитерпеновые лактоны и др.);
- ароматические соединения (анетол, эвгенол, тимол, карвакрол, бензальдегид, ванилин, пиперонал, анисовый альдегид и др.) [1].

Классификация эфирных масел в зависимости от химического строения основных компонентов представлена в табл. 1. Из этих данных видно, что к маслам, основными компонентами которых являются монотерпеноиды, относятся бергамотное, мятное, розовое и другие масла. В розовом масле обнаружено более двухсот органических веществ, но основную массу составляют терпеновые спирты (цитронеллол, гераниол, линалоол) [23]. В мятном масле содержится более ста компонентов, преобладающими из которых являются ментол, ментон, ментилацетат и цинеол [22].

Представителями следующей группы эфирных масел являются ветиверовое масло, содержащее компоненты сесквитерпенового или близкого к нему строения: хусимол, его производные, а также микроколичества замещенных фенолов [27] и масло ромашки, которое кроме продуктов окисления  $\alpha$ -бисаболола – бисаболоксидов А и В, содержит хамазулен и другие сесквитерпены [26].

Группу эфирных масел, основными компонентами которых являются ароматические соединения, представляют базиликовое, гвоздичное, санталовое и фенхельное масла. Гвоздичное масло содержит в своем составе (массовая доля) более восьмидесяти компонентов, но его свойства определяются, в основном, наличием эвгенола (77 %), эвгенилацетата (9.5 %) и кариофиллена (6.0 %) [29]. Главными компонентами фенхельного масла являются анетол и эстрагол (44 %), метилхавикол (44 %) и монотерпеновые углеводороды [31].

Компонентный состав эфирных масел весьма вариателен даже в пределах одного вида растений и зависит от места их произрастания, климатических условий, стадии вегетации и технологии выделения масла [32-35].

Так, содержание основного компонента масла перечной мяты – ментола может изменяться от 34 (Германия) до 61 % (Крым), а наибольшей вари-

ации подвержен такой компонент, как цинеол: его содержание в масле, полученном из перечной мяты, произрастающей в Крыму, в 40 раз меньше, чем в масле, извлеченном из мяты, произрастающей в Германии [36].

В эфирном масле крымских сортов чабреца содержание основного фенольного компонента карвакрола составляет от 16 до 72 % в зависимости от сорта. В то же время в эфирных маслах чабреца, произрастающего в открытом грунте в Финляндии, где период роста достаточно короткий (2-3 месяца), карвакрол обнаружен не был [37].

Сезон сбора растительного сырья также влияет на компонентный состав полученного из него масла. Например, эфирное масло из листа шалфея (Ливан), собранного в январе, содержит 12 % камфары, 1.9 %  $\alpha$ - и  $\beta$ -туионов и 4.8 % камфена, а масло из весеннего сырья содержит меньшее количество этих же компонентов – 7.7; 1.3 и 3.1 % соответственно [37].

Компонентный состав эфирных масел значительно изменяется и в зависимости от способа извлечения масла [33, 38 - 40]. Авторы [39] отмечают, что содержание основных компонентов эфирного масла розы, полученного методами гидродистилляции и микроволновой экстракции, существенно различается. При использовании микроволновой экстракции содержание кислородсодержащих монотерпенов (цитронеллола, гераниола и линалоола) в полученном масле уменьшается, в то время как содержание углеводов (нонадекана и гениекозана) увеличивается, что может быть связано с их более высокой температурой кипения.

Содержание ароматических соединений (коричного альдегида и эвгенола), которые являются преобладающими компонентами коричных масел, также меняется при использовании различных методов извлечения: при гидродистилляции увеличивается содержание коричного альдегида, а в случае применения для извлечения масла сверхкритической флюидной экстракции – эвгенола [41].

Кроме того, способ извлечения масла, а также хемотип растения определяют соотношение ценных компонентов в эфирных маслах и «нежелательных» примесей (фурукумаринов, пестицидов и т.п.). Часть компонентов чрезвычайно лабильна – многие терпеноиды изомеризуются, а сложные эфиры гидролизуются в процессе перегонки или хранения. В результате фармакологическое действие эфирных масел может непредсказуемо измениться и привести к определенным проблемам, связанным с безопасностью их применения [42 - 44].

В связи с этим эфирные масла необходимо оценивать исходя из индивидуальных требований с учетом информации об исходном сырье, способе извлечения и применения, на основании отраслевых норм и стандартов, установленных государственными властями и международными организациями.

Таблица 1

Классификация эфирных масел

Table 1

Classification of Essential Oils

Класс соединений	Наименование эфирного масла	Основные компоненты		Литература
		наименование	содержание, %	
1	2	3	4	5
Монотерпеноиды	Бергамотное	линалилацетат	65	[17]
		линалоол	14	
		геранилацетат	3.1	
		$\alpha$ -терпинеол	3.0	
		лимонен	2.5	
	Гераниевое	гераниол	23-38	[18]
		цитронеллол	21-29	
		ментон	5.9-7.9	
		линалоол	4.2-6.5	
	Кориандровое	линалоол	4.5-62	[19]
			71	[20]
		цитронеллол	0.3-23	[19]
		$\alpha$ -пинен	1.6-4.1	[19]
			4.2	[20]
		кариофиллен оксид	1.4-23	[19]
		$\beta$ -кариофиллен	1.9	[20]
		$\gamma$ -терпинен	0.3-1.3	[19]
			2.6	[20]
	мирцен	0.1-0.8	[19]	
			0.6	[20]
	Лимонное	лимонен	82	[21]
		$\beta$ -терпинен	6.0	
		$\beta$ -мирцен	1.5	
		нераль	1.1	
		$\beta$ -пинен	0.9	
		гераниаль	0.9	
	Мятное	L-ментол	34	[22]
		изоментилацетат	30	
		p-ментон	16	
		цинеол	3.5	
		ментилацетат	2.5	
	Розовое	цитронеллол	23	[23]
		гераниол	20	
p-нонадекан		11		
нерол		11		
линалоол		7.5		
Шалфейное	линалилацетат	22-29	[24]	
	линалоол	15-32		
	склареол	6.4-15		
	$\alpha$ -терпинеол	6.1-13		
	геранилацетат	5.9-9.5		
	нериоацетат	3.0-4.7		
	$\beta$ -кариофиллен	1.5-2.5		
Лавандовое	линалоол	40-43	[25]	
	1,8-цинеол	13-14		
	борнеол	9.4-10		
	линалилацетат	3.9-4.0		
	$\beta$ -пинен	0.6-0.8		
	(E)-кариофиллен	0.4-0.5		

Класс соединений	Наименование эфирного масла	Основные компоненты		Литература
		наименование	содержание, %	
1	2	3	4	5
Сесквитерпеноиды	Масло ромашки	транс-β-фарнезен	39	[26]
		α-бисаболол оксид В	12	
		α-бисаболол оксид А	9.6	
		хамазулен	5.1	
		гермакрен D	4.7	
	Ветиверовое	хусимол	16	[27]
		хусинол	10	
		гермакрен D	9.7	
		γ-мууролен	4.6	
		бицикловетивенол	2.9	
Ароматические соединения	Базиликовое	эвгенол	52-82	[28]
		о-цимен	10-16	
		линалоол	10-16	
		кадинены	10-12	
	Гвоздичное	эвгенол	77	[29]
		эвгенолацетат	9.5	
		β-кариофиллен	6.0	
	Санталовое	z-α-санталол	20	[30]
		z-β-санталол	13	
		cis-β-санталол	1.5	
		epi-β-санталол	2.0	
		бисабололенол А	8.0	
		бисабололенол В	7.0	
		бисабололенол С	3.9	
	Фенхельное	анетол и эстрагол	44	[31]
метилхавикол		44		
γ-терпинен		6.1		

## НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ДОКУМЕНТАЦИЯ, РЕГЛАМЕНТИРУЮЩАЯ КАЧЕСТВО ЭФИРНЫХ МАСЕЛ

Всемирно признанными и регламентирующими высокое качество эфирных масел являются [1]:

- стандарты ISO Международной организации стандартов, в которой имеется Технический комитет ТК-54 по стандартизации эфирных масел [45];
- нормативы EQA американской ассоциации эфирных масел [46];
- рекомендации по ограничению и запрещению применения некоторых эфирных масел международной ассоциации душистых веществ IFRA (International Fragrance Association), которая контролирует на основе медико-биологических испытаний допустимость использования душистых веществ и эфирных масел в парфюмерии и косметике [47];
- рекомендации RIFM (Research Institute Fragrances Materials, USA) – американского института, осуществляющего медико-биологические испытания душистых веществ и эфирных масел (результаты испытаний публикуются в Food Cosmet. Toxicologie-Food Chem. Toxicologie) [48];
- нормативы Фармакопеи России или Фармакопеи Великобритании [14, 49].

Стандарты и монографии содержат технические требования, которые определяют качественные и количественные особенности эфирных масел, гарантирующие оптимальное качество, совместимое с требованиями безопасности.

В табл. 2 представлены международные стандарты и российские нормативно-технические документы, используемые при оценке качества эфирных масел.

В 2019 году в нашей стране для оценки качества эфирных масел, предназначенных для применения в парфюмерно-косметической и пищевой промышленности, а также медицине, введен ГОСТ 31791 – 2017 [51].

Контролируемые в представленных нормативных документах органолептические и физико-химические показатели носят вспомогательный, технологический характер, так как позволяют оценить качество эфирных масел при производстве, возможность использования в парфюмерии, но не обеспечивают полной идентификации компонентов масел, не позволяют оценить влияние отдельных компонентов на их свойства и не дают гарантии подлинности, позволяя выявлять лишь грубые фальсификации.

Таблица 2

Международные и российские стандарты качества эфирных масел [50]

Table 2

International and Russian standards for the quality of essential oils [50]

Название эфирного масла	Английское, латинское название	Номер международного стандарта ISO	Номер российского нормативного документа
1	2	3	4
Эфирное масло аниса	oil of aniseed, <i>Pimpinella anisum</i>	ISO 3475:2002	ТУ-10-04-13-31-87 СТО 18393365-004-2010
Эфирное масло апельсина сладкого	oil of sweet orange, <i>Citrus sinensis</i>	ISO 3140:2011	СТО 18393365-004-2010
Эфирное масло бергамота	oil of bergamot, <i>Citrus aurantium</i> subsp. <i>bergamia</i>	ISO 3520:1998	ГОСТ ISO 3520-2014 СТО 18393365-004-2010
Эфирное масло гвоздичного дерева	oil of clove leaves, <i>Syzygium aromaticum</i>	ISO 3141:1997	СТО 18393365-004-2010
Эфирное масло герани	oil of geranium, <i>Pelargonium</i> ssp.	ISO 4731:2012	ГОСТ ISO 4731-2014 СТО 18393365-004-2010
Эфирное масло грейпфрута	oil of grapefruit, <i>Citrus paradisi</i>	ISO 3053:2004	СТО 18393365-004-2010
Эфирное масло душицы (майорана)	oil of marjoram, <i>Thymus mastichina</i>	ISO 4728:2003	СТО 18393365-004-2010
Эфирное масло ели	oil of cedarwood, <i>Juniperus</i> sp.	ISO 4724:2004 ISO 4725:2004 ISO 9843:2002	-
Эфирное масло иланг-иланга	oil of ylang-ylang, <i>Cananga odorata</i>	ISO 3063:2004	СТО 18393365-004-2010
Эфирное масло кедр	oil of cedarwood, <i>Juniperus</i> sp.	ISO 4724:2004 ISO 4725:2004 ISO 9843:2002	-
Эфирное масло кипариса	oil of Cupress, <i>Cupressi</i>	-	СТО 18393365-004-2010
Эфирное масло коричного дерева	oil of cinnamon leaf, <i>Cinnamomum zeylanicum</i>	ISO 3524:2003	-
Эфирное масло кориандра	oil of coriander fruits, <i>Coriandrum sativum</i> l.	ISO 3516:2000	-
Эфирное масло лаванды	oil of lavandin, lavender, <i>Lavandula angustifolia</i>	ISO 3054:2001 ISO 3515:2002	ОСТ 10-56-87 СТО 18393365-004-2010
Эфирное масло лайма	oil of lime, <i>Citrus aurantifolia</i>	ISO 3519:2005 ISO 3809:2004	-
Эфирное масло лимона	oil of lemon, <i>Citrus Lemon</i>	ISO 875:2003	СТО 18393365-004-2010
Эфирное масло лемонграсса	oil of lemongrass, <i>Cymbopogon citrates</i> , <i>Cymbopogon flexuosus</i>	ISO 3217:1974 ISO 4718:2004	СТО 18393365-004-2010
Эфирное масло мандарина	oil of mandarin, <i>Citrus reticulata</i>	ISO 3528:2012	СТО 18393365-004-2010
Эфирное масло можжевельника	oil of cedarwood, <i>Juniperus</i> sp.	ISO 4724:2004 ISO 4725:2004 ISO 9843:2002	СТО 18393365-004-2010

Название эфирного масла	Английское, латинское название	Номер международного стандарта ISO	Номер российского нормативного документа
1	2	3	4
Эфирное масло мускатного ореха	oil of nutmeg, Myristica fragrans	ISO 3215:1998	ОСТ 10-135-88
Эфирное масло мяты	oil of spearmint, Mentha sp.	ISO 3033-1:2005	-
Эфирное масло мяты перечной	oil of peppermint, Mentha piperita	ISO 856:2006	СТО 18393365-004-2010
Эфирное масло пальмарозы	oil of palmarosa, Cymbopogon martini	ISO 4727:1988	-
Эфирное масло пачули	oil of patchouli, Pogostemon cabin	ISO 3757:2002	СТО 18393365-004-2010
Эфирное масло петитгрейна	oil of petitgrain, Citrus aurantium	ISO 3064:2000 ISO/DIS 3064	СТО 18393365-004-2010
Эфирное масло петрушки	oil of parsley fruits, Petroselinum sativum	ISO 3527:2000	-
Эфирное масло пихты	oil of fir needle, Siberian, Abies sibirica	ISO 10869:2010	ТУ 13-254594-09-87 ОСТ 13-221-86 СТО 18393365-004-2010
Эфирное масло розы	oil of rose, Rosa damascena	ISO 9842:2003	ОСТ 10-60-87 СТО 18393365-004-2010
Эфирное масло розмарина	oil of rosemary, Rosmarinus officinalis	ISO 1342:2012	СТО 18393365-004-2010
Эфирное масло ромашки	oil of blue chamomile, Chamomillae	ISO 19332:2007	-
Эфирное масло сандалового дерева	oil of sandalwood, Santalum album	ISO 3518:2002 ISO 22769:2009	ГОСТ ISO 3518-2014 СТО 18393365-004-2010
Эфирное масло сосны	oil of dwarf pine, Pinus mugo Turra	ISO 21093:2003	ОСТ 10-81-87 СТО 18393365-004-2010
Эфирное масло туи	oil of thuja, Thujae	-	СТО 18393365-004-2010
Эфирное масло фенхеля	oil of bitter fennel, Foeniculum vulgre ssp.	ISO 17412:2007	ГОСТ 3902-82 СТО 18393365-004-2010
Эфирное масло citronеллы	oil of citronella, Cymbopogon nardus sp.	ISO 3848:2001 ISO 3849:2003	-
Эфирное масло чайного дерева	Tea-Tree oil, Melaleuca alternifolia	-	СТО 18393365-004-2010
Эфирное масло чабреца	oil of wild Thyme, Thymus Serpylli	ISO 14715:2010	-
Эфирное масло шалфея лекарственного	oil of sage, Salvia sp.	ISO 3526:2005 ISO 9909:1997	СТО 18393365-004-2010
Эфирное масло шалфея мускатного	oil of sage, Salvia sp.	ISO 3526:2005 ISO 9909:1997	ОСТ 10-136-88 СТО 18393365-004-2010
Эфирное масло эвкалипта	oil of eucalyptus, Eucalypti	ISO 3044:1997 ISO 3065:2011	СТО 18393365-004-2010

## СПОСОБЫ ФАЛЬСИФИКАЦИИ ЭФИРНЫХ МАСЕЛ

Под фальсифицированной понимают умышленно измененную (поддельную) и/или имеющую скрытые свойства и качество продукцию, информация о которой является заведомо неполной и недостоверной [52]. В целом, фальсификация представляет собой действия, направленные на ухудшение тех или иных потребительских свойств продукции при сохранении наиболее характерных показателей: внешнего вида, цвета, консистенции, однако при этом происходит ухудшение или полная утрата отдельных наиболее значимых свойств [53].

К наиболее распространенным способам фальсификации эфирных масел относят:

- введение синтетических добавок;
- обогащение изолятами;
- добавление керосина, растительных или минеральных масел;
- частичную или полную замену более дешевыми маслами [54 - 56].

При фальсификации эфирных масел *путем введения синтетических добавок* широко используют различные продукты органического синтеза, особенно дешевые синтетические душистые вещества. Так, синтетические линалоол и линалилацетат используют для фальсификации лавандового масла, добавляя их в эфирное масло, полученное из низкокачественных сортов, содержащее эти компоненты в концентрациях ниже нормы, предусмотренной стандартом. Синтетические линалоол и линалилацетат добавляют также в шалфейное и бергамотовое масла, а смесь терпенов и циклогексанола – в ветиверовое масло для улучшения органолептических свойств [55, 57]. Эфирное масло аптечной ромашки фальсифицируют добавлением синтетического бисаболола или хамазулена [58].

Основная проблема такой фальсификации состоит в том, что синтетические компоненты не обладают биологической активностью, могут спровоцировать аллергию и раздражение кожи. Кроме того, добавление синтетических компонентов уменьшает биологическую активность большинства имеющихся компонентов путем вступления с ними в синергитические реакции.

При *обогащении изолятами* в эфирное масло добавляют компонент, выделенный из других эфирных масел, с целью стандартизации его для коммерческих целей. Себестоимость такого продукта снижается. По сравнению с фальсификацией описанной выше данный вариант позволяет получить натуральный, но не подлинный продукт. Стандартизация изолятами является достаточно сложной для выявления формой фальсификации.

Так, низкокачественное масло мяты обогащают изолятом ментола, выделенного из других, более дешевых масел мяты, для улучшения запаха [59]. Не отвечающее требованиям качества лавандовое масло может быть «улучшено» сложными эфирами и

сесквитерпенами, выделенными из более дешевых сортов лаванды [60]. Розмариновое масло может содержать изоляты в виде лимонена,  $\alpha$ -пинена и камфена, выделенных из апельсина или других, богатых монотерпенами цитрусовых [61, 62]. Дорогостоящее масло нероли может быть обогащено компонентами (неролем, неролидом, линалилацетатом и терпенами), выделенными из масел цитрусовых [63].

Фальсификация изолятами также является причиной нарушения функциональности синергитического баланса компонентов масла, в результате чего значительно сокращается терапевтическая биоактивность. Это происходит в результате неестественного преобладания добавленных компонентов и функционального подавления низко концентрированных компонентов, которые, зачастую, играют более важную роль, чем основные компоненты.

Другим достаточно распространенным способом фальсификации является *добавление к эфирным маслам очищенных фракций керосина, растительных или минеральных масел*. Его популярность объясняется доступностью этих продуктов, относительно низкой стоимостью и схожестью физико-химических показателей (плотность) с фальсифицируемыми маслами [64, 65]. Иланг-иланговое масло подвергают фальсификации растительными (касторовым, кокосовым) и минеральными маслами [66], масло сандалового дерева – касторовым [67]. Для фальсификации ирисового масла используют касторовое и некоторые минеральные масла. Содержание фальсифицирующих добавок в кассиевом (китайском коричном) масле может варьировать от 20 до 60 % (канифоль, жирные масла, очищенный керосин и др.) [6]. Этот способ фальсификации приводит к простому растворению, которое уменьшает аромат эфирного масла, существенно увеличивает его объем и, соответственно, товарооборот [68].

Следующим распространенным способом фальсификации является так называемое *клас-сическое разбавление*, которое используют для фальсификации дорогих масел. Масло французской лаванды фальсифицируют разбавлением дешевым маслом болгарской лаванды или эфирными маслами других разновидностей рода *Lavendula* [69]. Эфирное масло кассии часто используют для фальсификации масла коричника цейлонского [70]. Более сложные по химическому составу и запаху масла апельсина, мандарина, лимона и грейпфрута, полученные холодным прессованием, могут быть разбавлены обедненными дистиллированными маслами этих же фруктов [71, 72].

Ценное эфирное масло Melissa фальсифицируют дешевым маслом цитронеллы (Melissa лимонной) [73]. Эфирное масло розы может быть фальсифицировано более дешевыми маслами, содержащими терпеновые спирты (цитронеллол, гераниол), фракциями гераниевого масла или пальмарозовым [74]. Такой способ фальсификации также приводит к снижению биологической активности

масла, а полученные при этом продукты правильнее называть смесями.

Таким образом, спектр используемых приемов при фальсификации эфирных масел весьма разнообразен и свидетельствует об обоснованном риске присутствия на рынке фальсифицированной продукции, что определяет необходимость применения соответствующих методов исследования, позволяющих контролировать подлинность продукции и обеспечивать условия добросовестной конкуренции.

## МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОДЛИННОСТИ ЭФИРНЫХ МАСЕЛ

Для определения подлинности эфирных масел и выявления их фальсификации используют широкий диапазон методов, различающихся по точности, информативности и экспрессности [75].

### Органолептические и физико-химические методы анализа

Наиболее простыми способами установления подлинности эфирных масел являются определение органолептических характеристик (цвет, прозрачность, запах, вкус), и установление физико-химических свойств (плотность, показатель преломления, угол вращения плоскости поляризации света, кислотное и эфирное числа, растворимость) масла [76].

Физико-химические свойства эфирных масел [49, 81]

Physicochemical properties of essential oils [49, 81]

Наименование эфирного масла	Способ извлечения эфирного масла	Растительное сырье для получения масла	Относительная плотность	Показатель преломления	Угол вращения плоскости поляризации света
1	2	3	4	5	6
Анисовое	паровая дистилляция	<i>Pimpinella anisum</i> L	0.980 – 0.990	1.552 – 1.561	-
Масло горького фенхеля	паровая дистилляция	<i>Foeniculum vulgare</i> Miller	0.961 – 0.975	1.528 – 1.539	от +10 до +24
Кассиевое коричневое	паровая дистилляция из листьев	<i>Cinnamomum cassia</i> Blume ( <i>C. aromaticum</i> Nees)	1.052 – 1.070	1.600 – 1.614	от -1 до +1
Цейлонское кориичное	паровая дистилляция из коры	<i>Cinnamomum zeylanicum</i> Nees ( <i>C. Verum</i> J.S. Presl.)	1.000 – 1.030	1.572 – 1.591	от -2 до +1
	паровая дистилляция из листьев	<i>Cinnamomum verum</i> J.S. Presl	1.030 – 1.059	1.527 – 1.540	от -2,5 до +2,0
Гвоздичное	паровая дистилляция из высушенных цветочных бутонов	<i>Syzygium aromaticum</i> (L.) Merrill et L. M. Perry ( <i>Eugenia caryophyllus</i> (C. Spreng.) Bull. et Harr.)	1.030 – 1.063	1.528 – 1.537	от 0 до -2
Кориандровое	паровая дистилляция из плодов	<i>Coriandrum sativum</i> L	0.860 – 0.880	1.462 – 1.470	от +7 до +13

Физико-химические свойства эфирных масел, представленные в табл. 3, показывают, что плотность эфирных масел (ГОСТ ISO 279-2014 [77]), как правило, меньше единицы, за исключением некоторых масел, например, гвоздичного или кориичных.

Показатель преломления (ГОСТ ISO 280-2014 [78]) практически для всех масел является постоянной величиной. В большинстве случаев диапазон его колебаний не превышает 0.013-0.014 (табл. 3). По величине показателя преломления можно судить о преобладании в масле тех или иных компонентов. Так, наибольшее преломление характерно для масел с высоким содержанием алифатических терпенов с тремя двойными связями, а наименьшее – для трициклических терпенов [15].

По величине угла вращения плоскости поляризации, которая является суммой оптических активностей всех компонентов масла, можно судить об относительном богатстве масла тем или иным компонентом. Так, более низкое значение угла оптического вращения, полученное при определении подлинности масел цитрусовых (по сравнению со значениями, приведенными в табл. 3), может свидетельствовать о фальсификации эфирного масла путем разбавления скипидаром. Данный факт можно объяснить тем, что  $\alpha$ -пинен (основной компонент скипидара), обладает более низким значением угла оптического вращения по сравнению с лимоненом – основным компонентом масел цитрусовых [57].

Таблица 3

Table 3

Наименование эфирного масла	Способ извлечения эфирного масла	Растительное сырье для получения масла	Относительная плотность	Показатель преломления	Угол вращения плоскости поляризации света
1	2	3	4	5	6
Эвкалиптовое	паровая дистилляция из листьев	<i>Eucalyptus globulus</i> Labill., <i>Eucalyptus polybractea</i> R.T. Baker and <i>Eucalyptus smithii</i> R.T. Baker.	0.906 – 0.927	1.458 – 1.470	от 0 до +10
Лавандовое	паровая дистилляция из соцветий	<i>Lavandula angustifolia</i> Miller ( <i>Lavandula officinalis</i> Chaix)	0.878 – 0.892	1.455 – 1.466	от -12.5 до -7.0
Лимонное	прессование	<i>Citrus limon</i> (L.) Burman fil	0.850 – 0.858	1.473 – 1.476	от +57 до +70
Мандариновое	прессование	<i>Citrus reticulata</i> Blanco	0.848 – 0.855	1.474 – 1.478	от +64 до +75
Масло ромашки	паровая дистилляция из свежих и высушенных соцветий	<i>Matricaria recutita</i> L. ( <i>Chamomilla recutita</i> L. Rauschert)	0.913 – 0.953	-	-
Масло мускатного ореха	паровая дистилляция из высушенных измельченных ядер	<i>Myristica fragrans</i> Houltt	0.885 – 0.905	1.475 – 1.485	от +8 до +18
Апельсиновое	прессование	<i>Citrus species</i> ( <i>Rutaceae</i> )	0.842 – 0.848	1.472 – 1.474	от +85 до +99
Мятное	паровая дистилляция из соцветий	<i>Mentha piperita</i> L.	0.900 – 0.916.	1.457 – 1.467	от -10 до -30
Розмариновое	паровая дистилляция из соцветий	<i>Rosmarinus officinalis</i> L	0.895 – 0.920	1.464 – 1.473	от -5 до +8
Масло мускатного шалфея	паровая дистилляция из соцветий	<i>Salvia sclarea</i> L	0.890 – 0.908	1.456 – 1.466	от -26 до -10
Масло испанского шалфея	паровая дистилляция из соцветий	<i>Salvia lavandulifolia</i> Vahl,	0.907 – 0.932	1.465 – 1.473	от +7 до +17
Масло бадьяна	паровая дистилляция из свежих плодов	<i>Illicium verum</i> Hook. fil.	0.979 – 0.985	1.553 – 1.556	-
Масло сладкого апельсина	прессование	<i>Citrus sinensis</i> (L.) Osbeck ( <i>Citrus aurantium</i> L. var. <i>dulcis</i> L.).	0.842 – 0.850	1.470 – 1.476	от +94 до +99
Масло чайного дерева	паровая дистилляция из листьев и веток	<i>Melaleuca alternifolia</i> (Maiden and Betch) Cheel, <i>M. linariifolia</i> Smith, <i>M. disitiflora</i> F. Mueller and/or other species of <i>Melaleuca</i>	0.885 – 0.906	1.475 – 1.482	от + 5 до +15
Масло чабреца	паровая дистилляция из свежих соцветий	-	0.915 – 0.935	1.490 – 1.505	-

Изменение значения угла оптического вращения эфирного масла бадьяна может наблюдаться при его фальсификации добавлением синтетического анетолы [79].

Кислотное число, характеризующее суммарное содержание свободных кислот в исследуемом масле, определяют титриметрически (ГОСТ ISO 1242-2014 [80]). В числе компонентов, входящих в состав масел, свободные кислоты присутствуют почти всегда, но их количество обычно незначительно, что объясняется связыванием свободной кислоты со спиртом в результате реакции этерификации. При хранении масла происходят процессы окисления, и содержание свободных кислот обычно увеличивается за счет омыления эфиров, в связи с этим изменяется и кислотное число [1, 15, 51].

Эфирное число после ацетилирования определяют (ГОСТ ISO 709-2014 [82]) в тех маслах, качество которых характеризуется количеством спиртов, таких как линалоол, гераниол, цитронеллол и др. Масло ацетируют, потом его омыляют и определяют эфирное число. Разница в показателях до и после ацетилирования дает возможность установить содержание спиртов в масле. Высокое значение эфирного числа свидетельствует о фальсификации эфирного масла жирными маслами [1, 15, 51].

Растворимость эфирного масла в этиловом спирте (ГОСТ ISO 875-2014 [83]) также дает представление о его подлинности и качестве. Большинство углеводов плохо растворимо в спирте, особенно разведенном. Так, по степени растворимости в спирте можно примерно судить об относительном богатстве масла углеводородами. В разведенном спирте способны растворяться лишь масла, содержащие в своем составе большое количество кислородных соединений [1, 15, 51].

Физико-химические и органолептический методы анализа являются простыми и быстрыми методами, используемыми для установления грубых

фальсификаций эфирных масел, однако выявлять более тонкие фальсификации они не позволяют.

### Хроматографические методы анализа

Для установления подлинности эфирных масел часто используют хроматографические методы. Хроматограммы позволяют получать информацию о составе эфирных масел и представляют собой подробную «карту» распределения всех компонентов эфирного масла, изучение которых методом сравнения с типовыми хроматограммами может помочь в установлении подлинности и натуральности эфирного масла.

**Газовая хроматография.** Обычным методом анализа сложных смесей терпеновых соединений (моно-, сескви-, дитерпенов) является газовая хроматография (ГХ), что обусловлено температурой кипения терпеноидов от 150 до 350 °С. Применение комбинированного метода хромато-масс-спектрометрии, позволяет значительно расширить возможности исследования сложных многокомпонентных смесей, в том числе и эфирных масел. Так, например, метод газовой хроматографии в сочетании с масс-спектрометрией (ГХ/МС) был использован авторами [84] для установления фальсификации сандалового масла, маркерным компонентом которого является санталол, путем добавления синтетического материала Sandalore Verdox, Santaliff, Vertofix Coeur, или Ebanol [85]. Авторами [69] методом ГХ/МС установлен компонентный состав эфирного масла лаванды (*Lavandula angustifolia* L.), который включает 170 соединений, 15 из которых были использованы для построения дискриминационной модели, позволяющей выявлять фальсификацию лавандового масла дешевым лавандином (*Lavandula Intermedia*).

Для установления подлинности эфирных масел также применяют энантиоселективную газовую хроматографию, в том числе в сочетании с масс-спектрометрическим детектированием, позволяющую определять соотношение диастереомеров

Таблица 4

Энантиомерный состав компонентов цитрусовых масел [89]

Table 4

Enantiomeric composition of the components of citrus oils [89]

Наименование эфирного масла	α-пинен		β-пинен		Лимонен	
	1S	1R	1S	1R	4S	4R
Бергамотное	72	28	94	6	14	86
Масло горького апельсина	8	92	97	3	1	99
Грейпфрутовое	-	100	34	66	tr	100
Лимонное	67	38	95	5	1	99
Лаймовое	76	24	97	3	2	98
Апельсиновое	tr	100	46	54	tr	100
Нероли	77	23	96	4	3	97
Петигреновое	82	18	98	2	12	88
Мандариновое	43	57	3	97	tr	100
Цитронелловое	23	77	tr	tr	96	4
Лемонграссовое	96	4	tr	tr	100	tr

Примечание: tr – соединение присутствует в следовых количествах.

компонентов масел, которые могут служить хеомаркерами происхождения [86 – 88]. Авторами [89] определен энантиомерный состав компонентов ( $\alpha$ -пинена,  $\beta$ -пинена, лимонена) цитрусовых масел, представленный в табл. 4. Установлено, что количественное соотношение энантиомеров  $\alpha$ -пинена,  $\beta$ -пинена и лимонена является индивидуальной характеристикой каждого эфирного масла и поэтому может использоваться в качестве хеомаркера при выявлении фальсификации путем смешения масел различной природы. Также анализ соотношения диастереомеров компонентов масла позволяет выявлять фальсификации путем введения синтетических добавок, например, синтетического линалоола и линалилацетата в масло лаванды [90], а также устанавливать подлинность масел мелиссы [91, 92].

Энантиоселективная хроматография является достаточно чувствительным методом, однако во время обработки или хранения в эфирных маслах может происходить рацемизация, что приведет к ложноположительным результатам [68]. Кроме того, ГХ не дает информации о содержании в маслах нелетучих или термически лабильных соединений, делая данный тип анализа неполным.

**Высокоэффективная жидкостная хроматография.** Осуществить определение практически всех компонентов эфирных масел принципиально способна высокоэффективная жидкостная хроматография (**ВЭЖХ**). ВЭЖХ используют для выявления фальсификации эфирных масел путем добавления синтетических компонентов, растительных или более дешевых масел [93 - 95].

В работе [59] методами ГХ/МС и ВЭЖХ установлено присутствие в эфирном масле лимона герниарина, изопимпинеллина и 5-геранилокси-8-метоксипсоралена, которые являются маркерными соединениями лаймового масла. Вследствие чего авторы делают вывод о возможной фальсификации лимонного масла лаймовым. Авторы [96] методом ВЭЖХ исследовали компонентный состав цитрусовых масел: лимонного, лаймового, бергамотного, грейпфрутового, апельсинового, мандаринового, полученных методом холодного отжима. Установлены профили характеристических соединений для каждого масла, позволяющие определить фальсификацию дорогостоящих масел путем обогащения компонентами, позволяющими улучшить их органолептические характеристики (линалоол и линалилацетат), а также разбавление другими маслами. Однако необходимо отметить, что ВЭЖХ ограничено используют при анализе эфирных масел, что связано с невысокой эффективностью хроматографических колонок, не применимых для разделения многокомпонентных смесей близких по свойствам веществ.

**Тонкослойная хроматография.** Возможно определение подлинности эфирных масел и методом тонкослойной хроматографии [14, 81]. Так, авторы [97] выявили фальсификацию анисового масла

добавлением фенхельного, а также разбавление китайского анисового масла добавлением японского.

Несмотря на то, что хроматографические методы установления подлинности эфирных масел приняты многими фармакопеями и играют важную роль при выявлении фальсификации, все же они обладают существенным недостатком. Принцип идентификации этих методов основан на определении наличия или отсутствия в анализируемых образцах характерных компонентов-маркеров. Но многие маркеры легкодоступны, их можно добавить в фальсифицируемый продукт или искусственно удалить из него. Кроме того, сырьевые источники компонентов в фальсификате могут отличаться от основного продукта, что проблематично определить с помощью хроматографических методов [98].

### Спектроскопические методы анализа

Для выявления фальсификации эфирных масел и установления их подлинности используют также различные спектроскопические методы (ультрафиолетовая (**УФ**) и инфракрасная (**ИК**) спектроскопии, спектроскопия ядерного магнитного резонанса (**ЯМР**)) [99 - 102].

**УФ-спектроскопию** применяют для определения наличия и характера сопряжения химической связи в структурах терпеноидов. Эмпирические правила, предложенные Вудвордом и видоизмененные Физером, позволяют предсказывать положение максимума полосы поглощения с высокой интенсивностью в таких системах, как сопряженные диены, триены, кетоны. Положение максимума поглощения определяется природой основного хромофора и степенью его замещения.

**ИК-спектроскопия** существенно дополняет УФ-спектроскопию. Для химии терпенов наиболее важны два участка спектра. Полосы поглощения в области приблизительно  $3650-2650\text{ см}^{-1}$  (не считая колебаний С-Н) в случае терпеноидов почти всегда характерны для колебаний связей О-Н. При правильной интерпретации полосы поглощения в этой области могут служить доказательством наличия гидроксигрупп. Поглощение во втором и более важном участке спектра (приблизительно  $1820-1640\text{ см}^{-1}$ ), если оно достаточно интенсивное, обычно отвечает колебаниям С = О. По положению максимума поглощения в этой области можно определить, является ли соединение насыщенным или сопряженным эфиром, альдегидом, кетоном, кислотой, лактоном или ангидридом.

В работах [101, 102] показана возможность определения подлинности и выявления фальсификации сандалового масла с использованием инфракрасной спектроскопии в ближней ИК-области (в диапазоне длин волн 1850-1800 нм). Метод позволяет устанавливать фальсификацию двух видов: путем смешения высококачественного масла сандалового дерева высокой стоимости с более дешевым маслом, в котором процент содержания санталолола

значительно ниже, а также смешением сандалового масла с синтетическими или полусинтетическими заменителями, такими как сандалор.

В работе [63] **спектрофлуориметрическим методом** определяли подлинность эфирных масел нероли, перечной мяты и черного перца. Показано, что данный метод позволяет устанавливать фальсификацию путем добавления растительных масел или растворителей.

Авторы [103] использовали метод **Рамановской спектроскопии** для выявления фальсификации гвоздичного масла добавлением бензилового спирта по наличию характеристической полосы  $1003\text{ см}^{-1}$  и растительного масла по полосам  $1747$ ,  $1654$ ,  $1438$ ,  $1304$ ,  $1268$ ,  $1127$ ,  $1084$ ,  $974$  и  $860\text{ см}^{-1}$ , которые характерны для триглицеридов и не свойственны эфирным маслам.

Сочетание метода Рамановской и ИК-спектроскопии может использоваться для обнаружения хлопкового масла и керосина в различных эфирных маслах по присутствию полос поглощения, характерных для эфирной ( $1705$ - $1720\text{ см}^{-1}$ ), ацетатной ( $1245\text{ см}^{-1}$ ) и карбонильной групп ( $1250$ - $1170\text{ см}^{-1}$ ) для хлопкового масла, и насыщенных и ненасыщенных углеводородов ( $3000\text{ см}^{-1}$ ) – для керосина [79].

**Спектры ЯМР** представляют обширную информацию о молекулярной структуре анализируемого вещества. Положение сигналов резонанса в спектре, их структура и площади позволяют определять число атомов водорода и углерода в отдельных группах, ближайшее химическое окружение, сочленение отдельных структурных фрагментов молекулы, наличие примесей. Если полная интерпретация спектра ЯМР затруднена, ограничиваются лишь характерными сигналами спектра анализируемого вещества, по которым и судят о структуре данного соединения или о его подлинности (наличии примеси).

Ранее применение метода ЯМР в химии терпенов ограничивалось использованием протонного резонанса (**ПМР**) для установления структур некоторых соединений, например,  $\phi$ -сантонина. В настоящее время ПМР широко применяют для установления структур терпеноидов [104].

В работе [105] предложен подход для определения подлинности эфирных масел многоколосника морщинистого на базе ЯМР-спектроскопии. На основе протонных ЯМР-спектров определен количественный состав эфирных масел, который состоит, главным образом, из изоментола, лимонена, ментона, пулегона, метилхавикола, метилэвгенола и сабинена. Полученные данные в целом согласуются с результатами исследования эфирного масла многоколосника морщинистого методом ГХ. Вследствие чего авторы утверждают, что спектроскопия ЯМР позволяет надежно определять качественный и количественный состав эфирных масел пряно-ароматических растений с целью определения их подлинности.

Авторы [106] рассматривали возможность применения ЯМР-спектроскопии для определения

фальсификаций масла пачули. Методом  $^1\text{H}$ -ядерной спектроскопии исследовали 75 образцов эфирного масла пачули и 17 фальсифицирующих добавок. Метод позволил надежно выявить присутствие в маслах 14 из них.

Основными недостатками метода ЯМР являются низкая чувствительность и длительность определения (для усреднения шумов сигналы нужно накапливать долгое время, в некоторых случаях ЯМР-эксперимент может проходить в течение нескольких недель), а также дороговизна.

Применение спектроскопических методов возможно только после выделения терпеноидов в индивидуальном виде из эфирных масел. Их использование чаще оправдано для установления структуры впервые выделенных веществ.

### Метод масс-спектрометрии изотопных отношений

Для выявления сложных фальсификаций и установления подлинности эфирных масел широко используют метод масс-спектрометрии изотопных отношений [60, 70, 71, 107 - 116], который позволяет получить изотопную метку (изотопный «отпечаток пальца»), специфичную для сырья или готового продукта.

Под изотопным составом понимают относительную распространенность изотопов данного элемента, выражаемую в виде отношения мало распространенного изотопа к более распространенному:  $^2\text{H}/^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ ,  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  и т.п. [117, 118]. Для обозначения изотопного состава используют величину  $\delta$  (дельта), представляющую собой отклонение (обычно в тысячных долях – ‰ (*pro mille*, промилле)) от условного международного стандарта:

$$\delta = \left( \frac{R_x - R_{std}}{R_{std}} \right) \times 1000, \quad (1)$$

где  $R_x$ ,  $R_{std}$  – отношение распространенностей тяжелого изотопа к легкому изотопу измеряемого образца и стандарта соответственно [119, 120].

В качестве этого стандарта при изотопном анализе углерода принято считать отношение  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  в кальците окаменелости *Belemnite americana*, фармации верхнее-мелового периода – *VPDB*-стандарт (*Vienna Pee Dee Belemnite*), для которого  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}_{VPDB} = 0.0112372 \pm 0.0000090$ . Данная величина измерена Крейгом в 1957 г.

Распределение стабильных изотопов элементов в различных биологических и абиотических системах существенно различается. Особенности распределения связаны с процессами фракционирования, то есть с изменением соотношения изотопов в ходе биологических процессов [121]. Для исследований пищевых продуктов наиболее важно фракционирование изотопов углерода при фотосинтезе.

**Фракционирование стабильных изотопов.** Основные запасы углерода в природе, являющегося

источником как натуральных, так и синтетических органических молекул, характеризуются довольно широким коридором изотопного отношения. Для растений на суше величины  $\delta^{13}\text{C}$  в зависимости от механизма фотосинтеза могут варьировать в широких пределах: от -8 до -35 ‰. Нефти и уголь, являющиеся предшественниками большинства продуктов органического и промышленного синтеза, показывают величины  $\delta^{13}\text{C}$  в интервале от -18 до -33 ‰. В качестве стандартного образца использовали NBS-22 (-29.74 ‰). Вариации изотопных отношений данных сырьевых материалов являются важным аргументом для использования методов изотопного анализа с целью установления возможных фальсификаций [122].

Фракционирование изотопов углерода, происходящее в процессах фотосинтеза, может быть объяснено небольшими различиями в физико-химических свойствах изотопов  $^{12}\text{C}$  и  $^{13}\text{C}$ . Атмосферный диоксид углерода напрямую вводится в цикл Кальвина рибулозой 1,5-дифосфаткарбоксилазы. Этот цикл получил название  $\text{C}_3$ , поскольку продуктом карбоксилирования является фосфоглицерат (фосфоглицериновая кислота) – молекула с трехуглеродным скелетом. Эффект фракционирования изотопов происходит на этапе карбоксилирования. При этом концентрация тяжелого изотопа углерода снижается, т.е. величина  $d^{13}\text{C}$  принимает более отрицательные значения. В большинстве растений, культивируемых для пищевого потребления – травах, овощных культурах, растениях-эфироносках, фотосинтез протекает по  $\text{C}_3$ -пути. Изотопные отношения углерода в них принимают значения от -24 до -34 ‰ [123, 124]. В этом же интервале находятся значения  $d^{13}\text{C}$  продуктов их переработки, в том числе и эфирных масел.

Процесс фотосинтеза по механизму  $\text{C}_4$  (цикл Хетча и Слэка) протекает несколько иначе. В растениях, относящихся к этой категории (кукуруза, просо, сорго, сахарный тростник), диоксид углерода проходит через промежуточный цикл образования молекул с четырьмя атомами углерода. Этот цикл включает процесс карбоксилирования фосфоенолпирувата в клетках мезофилла, перенос соединений с четырьмя атомами углерода (яблочная и аспаргиновая кислоты) в оболочечные клетки, за которым следует декарбоксилирование этих соединений. Изотопная дискриминация в растениях, относящихся к этой категории, зависит от фракционирования, происходящего во время диффузии диоксида углерода в листья, а также фракционирования на первой стадии карбоксилирования. Величина  $d^{13}\text{C}$  для растений  $\text{C}_4$  находится в интервале от -10 до -16 ‰ и является менее чувствительной к изменениям условий окружающей среды, чем для  $\text{C}_3$  растений [125].

Кроме того, существует тип растений (суккуленты) с промежуточным механизмом фотосинтеза  $\text{C}_3 - \text{C}_4$  (CAM-метаболизм – Crassulacean Acid Metabolism). Для них характерен суточный цикл метаболизма

$\text{C}_4$ -кислот. Ночью, при открытых устьицах происходит связывание углекислоты и накопление  $\text{C}_4$ -кислот в вакуолях клеток мезофилла, а днем при закрытых устьицах  $\text{C}_4$  кислоты декарбоксилируются, а выделяющийся при этом диоксид углерода фиксируется рибулезобифосфаткарбоксилазой в  $\text{C}_3$ -пути фотосинтеза. Величина  $d^{13}\text{C}$  для таких растений находится в интервале от -12 до -30 ‰ [125].

Помимо диоксида углерода важным материалом для биосинтеза в растениях являются водород и кислород. Изотопный состав водорода и кислорода, включаемого в углеводы растений из воды, практически полностью определяется ее изотопным составом. Вариации отношений  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  и  $^2\text{H}/^1\text{H}$  напрямую коррелируют со средней годовой температурой. Температура конденсации воды сильно влияет на ее изотопный состав. В большинстве случаев, изотопный состав грунтовых вод очень близок к изотопному составу воды, выпадающей в качестве осадков, в свою очередь зависимо от расстояния данного географического места суши от океана.

Результаты всех изотопных эффектов, сопровождавших биосинтез молекулы, формируют её изотопную композицию, её «память происхождения». Считывание этой информации является основным аргументом для использования изотопных методов анализа с целью установления возможных фальсификаций [89].

**Измерение изотопного состава.** Величина  $\delta$  вычисляется на основе измерения интенсивностей ионных сигналов в изотопном масс-спектрометре. Обычно для чистых газов воспроизводимость результатов изотопного анализа составляет  $\pm 0,01$  ‰ и лучше. Это зависит от типов ионного источника и масс-анализаторов.

Для проверки правильности измерений изотопного состава используют международные стандартные образцы с известным изотопным составом [126]. Наилучшая достоверность результатов измерений изотопных соотношений достигается в случае, когда составы стандартного и измеряемого образца близки по химическим и физическим свойствам, включающим их изотопный состав [127, 128]. Более того, стандартный образец и образец сравнения должны пройти одинаковую пробоподготовку перед вводом пробы в масс-спектрометр [129].

Для проведения текущих изотопных измерений часто используют лабораторные стандартные образцы, аттестованные по отношению к международным стандартным образцам, выпускаемым Международным Агентством по атомной энергии (IAEA) или Национальным Институтом по стандартам и технологии (NIST, США) [130].

**Инструментальное обеспечение.** В настоящее время изотопные масс-спектрометры имеют многоколлекторную систему измерения интенсивности тока ионов с различными массами.

Существует два типа подачи пробы в ионный источник масс-спектрометра: система двойного напуска газа и система измерения в постоянном потоке газа-носителя гелия (**ConFlow**). К системе ConFlow может быть присоединен газовый или жидкостной хроматограф, элементный анализатор, пиролизатор, установка для разложения карбонатов [131].

Для измерения изотопного состава элементов, в том числе в эфиромасличных растениях, применяют два разных, но взаимодополняющих подхода:

– определение общего изотопного состава углерода и азота (метод **EA-IRMS**), водорода и кислорода (метод **TC/EA-IRMS**);

– определение изотопного состава углерода, азота и водорода отдельных компонентов веществ (методы **GC-C-IRMS** и **GC-P-IRMS**) [132].

Для получения более достоверных результатов часто применяют комбинацию представленных подходов.

**Принцип метода EA-IRMS.** Метод EA-IRMS предназначен для измерения общего изотопного состава углерода и азота твердых и жидких образцов. Метод не требует длительной пробоподготовки образца (только отбор представительной пробы, измельчение и взвешивание), но не позволяет оценить вклад каждого компонента пробы в общий изотопный состав.

Образец помещают в капсулу из оловянной фольги, которая с помощью автосамплера попадает в окислительный реактор (рабочая температура 1020 °С) где происходит окисление пробы до простых газов ( $\text{NO}_x$ ,  $\text{CO}_2$ ) и воды. Затем в потоке гелия продукты разложения проходят через восстановительный реактор (рабочая температура 650 °С), где оксиды азота превращаются в  $\text{N}_2$ , а избыток кислорода удаляется. Реакторы представляют собой полые трубки из кварцевого термостойкого стекла, заполненные реактивами (окислительный – оксидом хрома и посеребренным оксидом кобальта, восстановительный – медью) [133].

Образовавшиеся газы проходят через химическую ловушку для удаления воды – стеклянную полу трубку, заполненную осушителем (обычно перхлоратом магния), попадают в хроматографическую колонку, где выполняется разделение  $\text{CO}_2$  и  $\text{N}_2$ , и затем через интерфейс ConFlo поступают в масс-спектрометр.

Воспроизводимость результатов изотопного анализа углерода и азота составляет не более 0.2 ‰ [131].

**Принцип метода TC/EA-IRMS.** Метод позволяет определять изотопные соотношения кислорода и водорода, как в органических, так и в неорганических веществах. Соотношения  $\delta^{18}\text{O}$  и  $\delta^2\text{H}$  этих материалов могут быть определены путем анализа оксида углерода (II) и водорода, образующихся при пиролизе материала [134].

Образец помещают в серебряные капсулы, которые с помощью автосамплера в потоке гелия попадают в графитовый тигель, расположенный в

самой горячей зоне пиролитического реактора (1100-1450 °С), изготовленного из стеклоуглерода [135]. Затем продукты пиролиза в потоке гелия направляются через хроматографическую колонку в интерфейс ConFlo и далее в ионный источник масс-спектрометра.

Градуировочная характеристика для определения изотопного состава водорода воды представляет собой прямую линию в широком диапазоне изотопного состава водорода, практически от -990 (суперлегкая вода) до 0 ‰. Для продолжения этой прямой в область положительных значений  $\delta\text{D}$  необходимо иметь стандартные образцы тяжелой воды.

Точное измерение соотношения  $\delta^2\text{H}$  связано с определенными трудностями, а именно, возможностью образования в источнике масс-спектрометра  $\text{H}_3^+$  ионов в результате взаимодействия ионов водорода с молекулярным водородом. Данный процесс количественно учитывают, определяя  $\text{H}_3^+$  фактор и делая поправку на линейность автоматически с использованием современного программного обеспечения [131, 136].

Кроме того, погрешности при определении изотопного состава водорода и кислорода могут возникать в результате наличия влаги и воздуха в анализируемых образцах, а также вследствие присутствия оксидного слоя на поверхности серебряных капсул, в которых образцы вводятся в систему. Чтобы избежать этого образцы необходимо высушивать при температуре 40 °С для удаления влаги, а хроматографическую колонку после проведения анализов прогревать при температуре 150 °С в течение 8 часов [131].

Воспроизводимость результатов изотопного анализа водорода составляет 1-2 ‰, кислорода – 0.3-0.5 ‰ [134].

Практическая реализация представленных выше методов EA-IRMS (TC/EA-IRMS) осуществляется с использованием специального оборудования: элементного анализатора или пиролизатора, открытой сплит-системы для управления газовыми потоками и масс-спектрометра для измерения изотопных отношений стабильных изотопов, принципиальная схема которых представлена на рис. 1.

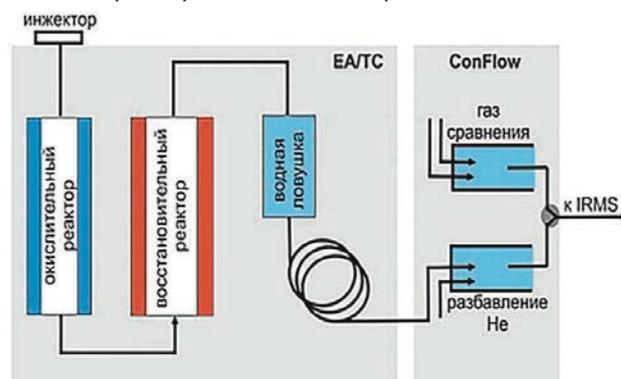


Рис. 1. Принципиальная схема приборов для проведения EA-IRMS (TC/EA-IRMS) анализов.

Fig. 1. Schematic diagram of the devices for conducting EA-IRMS (TC/EA-IRMS) analysis.

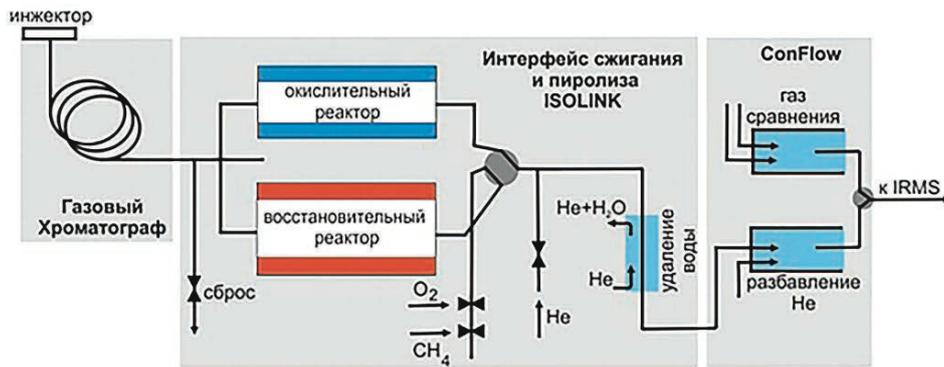


Рис. 2. Принципиальная схема приборов для проведения GC-C-IRMS (GC-P-IRMS) анализов.

Fig. 2. Schematic diagram of the devices for conducting GC-C-IRMS (GC-P-IRMS) analysis.

### Принцип методов GC-C-IRMS (GC-P-IRMS).

Эти методы реализуются в три стадии:

- газохроматографическое разделение исследуемого образца на индивидуальные соединения;
- конверсия анализируемых веществ до простых газов ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{H}_2$ );
- определение соотношения изотопов углерода, азота и водорода.

Для практической реализации данных методов используют газовый хроматограф, соединенный через интерфейс сжигания и пиролиза (ISOLINK) и устройство ConFlo с масс-спектрометром для измерения изотопных отношений стабильных изотопов. Принципиальная схема приборов для проведения GC-C-IRMS (GC-P-IRMS) анализов представлена на рис. 2.

Интерфейс для сопряжения газового хроматографа и масс-спектрометра ISOLINK обеспечивает количественную конверсию целевых соединений в аналитическую форму ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{H}_2$ ), удаление побочных продуктов конверсии ( $\text{H}_2\text{O}$ ) из потока газа-носителя, предотвращение попадания растворителя в реакторы за счет режима обратной продувки, ввод в масс-спектрометр стандартного газа в заданные промежутки времени [137].

В случае измерения изотопного состава углерода или азота из колонки хроматографа компоненты пробы попадают в окислительный реактор (керамическая трубка длиной 320 мм, диаметром 0,5 мм, в которую помещены медная и никелевая проволоки, рабочая температура 1030 °C), через интерфейс ConFlo, обеспечивающий разбавление полученных газообразных продуктов и подачу стандартных газов, поступают в ионный источник масс-спектрометра.

Для получения правильных результатов измерений изотопного состава реакторы должны обеспечивать 100 % конверсию анализируемых веществ, так как в случае истощения окисляющей и восстанавливающей способностей реакторов происходит неполное сгорание пробы. Этот процесс приводит к изотопному фракционированию продуктов конверсии анализируемых соединений. Окислительный реактор регенерируют, насыщая кислородом (чистоты не менее 99.999 %) в течение 15 минут при рабочей

температуре за несколько часов до начала каждой серии измерений, восстановительный – метаном или изооктаном [138].

Для определения изотопного состава водорода и кислорода отдельные компоненты пробы после разделения попадают в восстановительный реактор (полая керамическая трубка длиной 320 мм, диаметром 0.5 мм, температура реактора составляет 1400 °C для определения водорода и 1280 °C – для определения кислорода), где происходит их конверсия до водорода и оксида углерода (II), и через интерфейс ConFlo также поступают в масс-спектрометр для изотопного анализа.

Важно отметить, что вода, как один из продуктов конверсии, способна протонировать  $^{12}\text{CO}_2$  с образованием  $\text{H}^{12}\text{CO}_2^+$ , который имеет то же отношение массы к заряду ( $m/z$ ), что и  $^{13}\text{CO}_2$ . Данный процесс приводит к регистрации искаженных результатов, поэтому необходимо тщательно удалять пары воды из потока газа-аналита. Проблема решается включением в аналитическую линию осушителя, в качестве которого может использоваться полупроницаемая нафионовая трубка, обдуваемая снаружи потоком сухого гелия [139].

Интерфейс ConFlo располагается непосредственно перед входом в масс-спектрометр и выполняет две важных функции в процессе анализа:

- поддерживает постоянное давление в ионизационной камере масс-спектрометра, что способствует сохранению высокой точности измерений изотопного соотношения, однако при этом только четверть потока из хроматографа попадает в масс-спектрометр, что значительно снижает чувствительность анализа;
- обеспечивает вязкое натекание газа в масс-спектрометр с целью исключения эффекта изотопного фракционирования.

Затем следует стадия измерения изотопного соотношения. Например, в изотопной масс-спектрометрии углерода, детектируется всего три иона, что соответствует:

- $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$  ( $m/z$  44);
- $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$  и  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{17}\text{O}^+$  ( $m/z$  45);
- $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}^+$  ( $m/z$  46) [140].

Воспроизводимость результатов изотопного анализа составляет по углероду и азоту не более 0.2 ‰, по кислороду – 0.8 ‰, по водороду – 3 ‰ [131].

### Применение метода масс-спектрометрии изотопных отношений для определения подлинности эфирных масел

Для установления подлинности коммерчески доступных образцов масла аниса и фенхеля авторы [112] использовали комбинацию GC-C-IRMS и GC-P-IRMS методов. В работе было установлено, что натуральный анетол – основной компонент данных масел имеет диапазоны естественных вариаций  $\delta^{13}\text{C}$  от -29.6 до -24.2 ‰ и  $\delta^2\text{H}$  от -99 до -71 ‰. Затем были проанализированы коммерчески доступные образцы масел и показано, что изотопный состав анетола большинства образцов находится в диапазоне подлинности, а один коммерческий образец масла фенхеля – вне этого диапазона.

Также эта комбинация методов использовалась для установления подлинности базиликовых масел и в работе [141]. Авторы исследовали изотопный состав углерода и водорода метилциннамата, полученного из натурального масла нескольких коммерческих образцов, и синтетического состава. Было установлено различие между синтетическим ( $\delta^{13}\text{C}$  от -31.4 до -29.5 ‰;  $\delta^2\text{H}$  от 328 до 360 ‰) и натуральным метилциннаматом ( $\delta^{13}\text{C}$  от -29.0 до -28.9 ‰,  $\delta^2\text{H}$  от -133 до -126 ‰), что позволило выявить фальсификацию некоторых коммерческих образцов.

Сочетание методов газовой хроматографии-сжигания/пиролиза-изотопной масс-спектрометрии применялось для оценки подлинности коричневого альдегида из различных источников [70]. Для этого были исследованы коричневые масла, полученные из трех разных сортов коры корицы: *C. Ceylanicum*, *C. Cassia* и *C. Burmanii*, а также коммерческие образцы коричневого масла и образцы синтетического и натурального коричневого альдегида. Установлено, что  $\delta^{13}\text{C}$  натурального коричневого альдегида изменяется в пределах от -27.1 до -23.70 ‰,  $\delta\text{D}$  – от -142 до -101 ‰ в зависимости от сорта корицы. Для синтетического коричневого альдегида диапазоны вариаций значений  $\delta^{13}\text{C}$  не значительно отличаются от натурального, однако значения  $\delta\text{D}$  существенно меняются и переходят из отрицательной в положительную область: от -110 до 480 ‰. Данный факт можно объяснить тем, что  $\delta\text{D}$  синтетического коричневого альдегида существенно зависит от способа получения его предшественника – бензальдегида.

В работах [142, 143] проводили исследование изменения изотопного состава водорода коричневого альдегида в зависимости от способа синтеза бензальдегида. Показано, что синтетический бензальдегид, полученный прямым каталитическим окислением толуола, имеет значения  $\delta\text{D}$  от 600 до 720 ‰, полученный гидролизом бензальхлорида – от -84 до -45 ‰, выделенный из горького миндаля – от -146 до -100 ‰. При использовании для синтеза

коричневого альдегида бензальдегида, полученного первым способом, значения изотопного состава водорода коричневого альдегида изменяются от 200 до 600 ‰, вторым способом – от -100 до -50 ‰, третьим способом – от -140 до -110 ‰.

В работе [74] для определения подлинности эфирных масел розы использовали комбинацию методов EA-IRMS и GC-C-IRMS. С помощью элементного анализатора, соединенного с изотопным масс-спектрометром, определяли общий изотопный состав углерода натурального масла розы, который находился в диапазоне вариаций от -8.1 до -26.9 ‰. Затем определяли изотопный состав углерода компонентов коммерческих образцов: геранилацетата, цитронеллола, нерола, гераниола, нонадекана, генийкозана, фарнезола. По более высокому значению изотопного состава углерода геранилацетата (до -18 ‰), не совпадающему с установленным диапазоном, делали вывод о фальсификации коммерческих образцов масла розы геранилацетатом, извлеченным из других растений, что подтверждали на примере геранилацетата, извлеченного из *palmarosa*.

В результате проведенного анализа литературных данных установлено, что для определения подлинности эфирных масел важна информация об изотопном составе углерода и водорода компонентов масел, который является уникальным индикатором любых искусственных процессов, происходящих с эфирным маслом в результате фальсификации.

Данные об изотопном составе углерода и водорода компонентов подлинных эфирных масел, полученные из различных литературных источников, обобщены в табл. 5.

Наиболее сложным видом фальсификации является разбавление подлинных эфирных масел более дешевыми эфирными маслами, схожими по химическому составу, или добавление компонентов, выделенных из различных растений или их эфирных масел. В качестве примера фальсификации подобного рода можно привести разбавление эфирного масла лимона маслом сладкого апельсина или эфирного масла мандарина маслом персидского лайма.

Для выявления фальсификаций цитрусовых эфирных масел родственными маслами группой авторов [71, 72, 115, 116, 149, 151, 156] был предложен подход, в основе которого лежит метод изотопного профилирования. Первоначально методом газовой хроматографии – сгорания – изотопной масс-спектрометрии определяли диапазоны вариаций изотопного состава углерода легколетучих компонентов подлинных эфирных масел (изотопный профиль). Затем с целью устранения влияния способа усвоения атмосферного диоксида углерода, а также климатических и экологических условий произрастания исходного сырья на фракционирование изотопов углерода и выявления различий, связанных с обменными процессами, протекающими в производящих растениях, специфичными для каждой разновидности, нормировали полученные значения  $\delta^{13}\text{C}$  на внутренний

Таблица 5

Значения изотопного состава углерода и водорода компонентов подлинных эфирных масел

Table 5

Values of the isotopic composition of carbon and hydrogen components of genuine essential oils

Наименование эфирного масла	Метод	Компонент	Измеряемое изотопное отношение		Литература
			$\delta^{13}\text{C}$ , ‰	$\delta^2\text{H}$ , ‰	
Анисовое Фенхельное	GC-C-IRMS GC-P-IRMS	транс-анетол	от -29.6 до -24.2	от -99 до -71	[112]
Лимонное	GC-C-IRMS	лимонен	от -28.53 до -25.29	-	[72, 144, 145]
		$\alpha$ -пинен	от -28.00 до -24.53	-	
		$\beta$ -пинен	от -27.95 до -25.22	-	
		мирцен	от -27.35 до -24.72	-	
		$\alpha$ -терпенеол	от -28.45 до -25.91	-	
		нераль	от -27.36 до -24.76	-	
		гераниол	от -26.85 до -24.52	-	
		нерил ацетат	от -31.87 до -28.76	-	
		$\beta$ -кариофиллен	от -5.43 до -0.99	-	
		$\beta$ -бисаболен	от -4.05 до -0.63	-	
$\alpha$ -бисаболол	от -3.69 до 0.62	-			
камференол	от -4.47 до -0.74	-			
Лимонное (петитгрейн)	GC-C-IRMS	$\alpha$ -пинен	от -27.99 до -27.04	-	[146]
		$\beta$ -пинен	от -27.47 до -26.84	-	
		мирцен	от -25.19 до -23.16	-	
		лимонен	от -27.24 до -26.84	-	
		линалоол	от -30.68 до -28.25	-	
		линалилацетат	от -27.07 до -25.40	-	
		нераль	от -26.27 до -25.53	-	
		гераниаль	от -25.41 до -24.36	-	
		нерилацетат	от -30.89 до -29.65	-	
		геранилацетат	от -30.36 до -28.66	-	
$\beta$ -кариофиллен	от -30.30 до -28.39	-			
Бергамотное	GC-C-IRMS	$\alpha$ -туйен	от -28.83 до -24.97	-	[116, 144, 147]
		$\alpha$ -пинен	от -29.07 до -25.79	-	
		$\beta$ -пинен	от -28.34 до -24.28	-	
		мирцен	от -26.74 до -24.18	-	
		лимонен	от -28.58 до -25.18	-	
		$\gamma$ -терпинен	от -30.71 до -27.09	-	
		линалоол	от -28.93 до -25.92	-	
		гераниаль	от -28.50 до -26.32	-	
		$\beta$ -кариофиллен	от -2.14 до 1.40	-	
		$\beta$ -бисаболен	от -1.81 до 1.54	-	
		$\alpha$ -бисаболол	от -1.71 до 1.78	-	
камференол	от -3.09 до 0.67	-			
Лемонграссовое	GC-C-IRMS	нераль	от -12.9 до -6.7	от -263 до -262	[108]
	GC-P-IRMS	гераниаль	от -14.2 до -6.8	от -273 до -168	
	EA-IRMS	цитраль	от -13.5 до -6.8	от -263 до -160	[148]
Лимонный бальзам	GC-C-IRMS	нераль	от -27.1 до -22.9	от -248 до -180	[108]
	GC-P-IRMS	гераниаль	от -26.6 до -22.3	от -247 до -190	
	GC-P-IRMS	цитраль	от -26.8 до -22.6	от -235 до -187	
Цитронелловое	GC-C-IRMS	нераль	от -10.8 до -8.6	от -206 до -182	[108]
	GC-P-IRMS	гераниаль	от -11.0 до -8.8	от -208 до -190	
	GC-P-IRMS	цитраль	от -11.0 до -8.7	от -206 до -186	

Наименование эфирного масла	Метод	Компонент	Измеряемое изотопное отношение		Литература
			$\delta^{13}\text{C}$ , ‰	$\delta^2\text{H}$ , ‰	
Мандариновое	GC-C-IRMS	$\alpha$ -туйен	от -29.50 до -26.25	-	[71, 144]
		$\alpha$ -пинен	от -32.37 до -30.28	-	
		$\beta$ -пинен	от -31.70 до -29.46	-	
		мирцен	от -29.51 до -27.04	-	
		лимонен	от -30.94 до -28.65	-	
		$\gamma$ -терпинен	от -33.20 до -29.69	-	
		терпинен-4-ол	от -33.17 до -28.26	-	
Мандариновое (петит-грейн)	GC-C-IRMS	$\alpha$ -туйен	от -27.66 до -26.88	-	[146]
		$\alpha$ -пинен	от -30.91 до -30.53	-	
		$\beta$ -пинен	от -30.16 до -29.48	-	
		мирцен	от -27.98 до -26.68	-	
		п-цимен	от -32.50 до -31.59	-	
		лимонен	от -28.77 до -28.15	-	
		Е- $\beta$ -оцимен	от -30.73 до -28.06	-	
		$\gamma$ -терпинен	от -29.46 до -28.46	-	
		терпинолен	от -29.34 до -28.11	-	
		линалоол	от -26.88 до -25.27	-	
		линалилацетат	от -26.55 до -25.53	-	
		$\beta$ -кариофиллен	от -33.22 до -33.00	-	
Апельсиновое	GC-C-IRMS	мирцен	от -25.07 до -24.09	-	[144, 149]
		лимонен	от -27.19 до -24.33	-	
		линалоол	от -29.70 до -26.57	-	
		$\alpha$ -терпинеол	от -29.00 до -27.60	-	
		гераниаль	от -28.57 до -26.31	-	
Апельсиновое (петит-грейн)	GC-C-IRMS	$\alpha$ -пинен	от -28.77 до -28.17	-	[146]
		$\beta$ -пинен	от -28.37 до -27.26	-	
		мирцен	от -27.91 до -27.03	-	
		лимонен	от -28.81 до -27.40	-	
		Е- $\beta$ -оцимен	от -29.29 до -27.61	-	
		линалоол	от -28.01 до -27.55	-	
		$\alpha$ -терпинеол	от -29.68 до -29.10	-	
		линалилацетат	от -27.69 до -26.86	-	
		нерилацетат	от -30.57 до -30.29	-	
		геранилацетат	от -30.90 до -30.40	-	
$\beta$ -кариофиллен	от -29.13 до -28.40	-			
Базиликовое	GC-C-IRMS	метилциннамат	от -29.00 до -28.90	от -133 до -126	[141]
	GC-P-IRMS				
Лавандовое	GC-C-IRMS	линалоол	от -30.30 до -25.20	от -307 до -241	[60]
	GC-P-IRMS				
	GC-P-IRMS	-	от -274 до -241	[150]	
	GC-C-IRMS	линалилацетат	от -31.20 до -27.10	от -280 до -238	[60]
GC-P-IRMS					
	GC-P-IRMS	-	от -270 до -238	[150]	

Наименование эфирного масла		Метод	Компонент	Измеряемое изотопное отношение		Литература
				$\delta^{13}\text{C}$ , ‰	$\delta^2\text{H}$ , ‰	
Масло лайма	мексиканского	GC-C-IRMS	$\alpha$ -пинен	от -31.17 до -29.30	-	[151]
			$\beta$ -пинен	от -30.66 до -28.18	-	
			лимонен	от -29.76 до -28.35	-	
			$\alpha$ -терпинеол	от -30.81 до -29.18	-	
			нераль	от -28.97 до -27.23	-	
			гераниаль	от -28.88 до -27.38	-	
			$\beta$ -кариофиллен	от -31.34 до -29.96	-	
			транс- $\alpha$ -бергамотен	от -34.71 до -32.12	-	
	персидского		гермакрен В	от -30.83 до -29.13	-	
			$\alpha$ -пинен	от -29.32 до -28.35	-	
			$\beta$ -пинен	от -27.58 до -25.05	-	
			лимонен	от -25.98 до -24.42	-	
			$\alpha$ -терпинеол	от -30.20 до -28.66	-	
			нераль	от -27.07 до -25.03	-	
			гераниаль	от -26.36 до -24.19	-	
			$\beta$ -кариофиллен	от -30.49 до -27.34	-	
			транс- $\alpha$ -бергамотен	от -31.16 до -28.39	-	
			гермакрен В	от -28.39 до -26.58	-	
Масло лайма	GC-C-IRMS	$\alpha$ -пинен	от -31.17 до -28.35	-	[144]	
		$\beta$ -пинен	от -30.66 до -25.05	-		
		мирцен	от -28.87 до -26.12	-		
		лимонен	от -29.76 до -24.42	-		
		$\alpha$ -терпинеол	от -30.81 до -28.66	-		
Масло лайма	GC-C-IRMS	гераниаль	от -28.88 до -24.19	-	[144]	
		$\beta$ -кариофиллен	от -31.34 до -27.34	-		
		транс- $\alpha$ -бергамотен	от -34.71 до -28.39	-		
Масло горького миндаля	EA-IRMS	бензальдегид	от -30.20 до -29.20	от -139 до -111	[152]	
	GC-P-IRMS	бензальдегид	-	от -148 до -113	[153]	
Кориандровое	GC-C-IRMS	лимонен	от -28.6 до -28.4	-	[110]	
		$\beta$ -терпинен	от -27.5 до -27.0			
		п-цимен	от -31.0 до -31.30			
		линалоол	от -28.0 до -27.0			
		гераниол	от -28.0 до -27.0			
		мирцен	от -26.5 до -26.0			
Коричное	GC-C-IRMS GC-P-IRMS	коричный альдегид	от -27.1 до -25.9	от -112 до -101	[70]	
			от -26.4 до -24.2	от -142 до -128		
			от -25.7 до -25.2	от -136 до -130		
			от -24.2 до -23.7	от -125 до -114		
Горчиное	EA-IRMS	аллилизотиоционат	от -29.25 до -25.73	-	[154]	
		аллилизотиоционат	от -28.36 до -27.08	-		
Масло душицы	GC-P-IRMS	$\gamma$ -терпинен	-	от -274 до -223	[155]	
		п-цимен	-	от -284 до -261		
		тимол	-	от -263 до -256		
		карвакрол	-	от -220 до -207		

Наименование эфирного масла	Метод	Компонент	Измеряемое изотопное отношение		Литература
			$\delta^{13}\text{C}$ , ‰	$\delta^2\text{H}$ , ‰	
Масло тимьяна	GC-P-IRMS	$\gamma$ -терпинен	-	от -285 до -251	[155]
		п-цимен	-	от -300 до -276	
		тимол	-	от -259 до -239	
Пальмарозовое	EA-IRMS	-	от -12.53 до -12.93	-	[148]
Розовое	EA-IRMS	-	28.1 и 26.9	-	[74]
	GC-C-IRMS	гераниол	-27.5	-	
		геранилацетат	-27.0	-	
Нероли	GC-C-IRMS	$\beta$ -пинен	от -26.32 до -24.42	-	[115]
		мирцен	от -28.20 до -21.64	-	
		лимонен	от -28.57 до -26.39	-	
		линалоол	от -26.61 до -25.17	-	
		терпинен-4-ол	от -29.13 до -26.21	-	
		$\alpha$ -терпинеол	от -27.90 до -25.98	-	
		нерол	от -29.75 до -24.57	-	
		нерилацетат	от -29.60 до -26.58	-	
		геранилацетат	от -29.68 до -26.38	-	
		$\beta$ -кариофиллен	от -28.63 до -20.85	-	
		(E)-неролидол	от -31.37 до -29.45	-	
(2E,6E)-фарнезол	от -30.74 до -28.68	-			

стандарт, в качестве которого был выбран мирцен. Нормирование проводили путем вычитания значений  $\delta^{13}\text{C}$  мирцена из значений  $\delta^{13}\text{C}$  каждого компонента. Нормированный изотопный профиль подлинных масел сравнивали с испытуемыми образцам: при совпадении профилей образец считали подлинным, а в случае несовпадения одного или нескольких компонентов профиля – фальсифицированным. Установленные авторами изотопные профили представлены на рис. 3.

На основании сравнения полученных профилей были выявлены следующие закономерности, которые можно использовать при определении подлинности и выявлении фальсификации цитрусовых эфирных масел:

- разбавление эфирного масла бергамота маслом мексиканского лайма можно обнаружить по несовпадению значений  $\delta^{13}\text{C}$   $\beta$ -кариофиллена и транс- $\alpha$ -бергамотена со значениями данных компонентов в профиле подлинного эфирного масла бергамота, которые на 2-4 % выше [147, 151];
- наличие синтетических или полученных из естественных источников, отличающихся от бергамота, линалоола и линалилацетата определяется по выпадающим из установленного профиля значениям  $\delta^{13}\text{C}$  данных компонентов [116];
- разбавление эфирного масла лимона маслом персидского лайма можно обнаружить по превышающим установленные для подлинного эфирного масла лимона значениям  $\delta^{13}\text{C}$  гераниола и лимонена [72, 151];
- разбавление эфирного масла мандарина и лимона маслом сладкого апельсина можно определить по

заниженным значениям  $\alpha$ -терпинеола и гераниола [71, 116, 147].

Следует отметить, что успешность применения изотопного профилирования для определения фальсификации эфирных масел зависит от содержания примеси и степени изошренности фальсификаторов. Воссоздание дорогого эфирного масла с помощью низкокачественных дешевых продуктов должно быть экономически выгодным, поэтому, наиболее вероятно, что примеси будут использоваться в существенном количестве.

В работе [148] были исследованы изменения изотопного состава углерода подлинных эфирных масел лемонграсса и пальмарозы в зависимости от содержания в них наиболее часто встречающихся примесей, таких как синтетический цитраль, гераниол, пропиленгликоль, диоктилфталат и диэтилфталат (табл. 6). Показано, что фальсификация эфирного масла лемонграсса и пальмарозы синтетическими примесями в количестве от 5 до 50 % приводит к уменьшению изотопного состава углерода в среднем на 2,5 ‰ (при 5 % примеси) и на 7,4 ‰ (при 50 % примеси).

В работе [157] проводили исследование изменений изотопного состава углерода и водорода эфирного масла корицы при смешении со схожим по химическому составу и являющимся основным продуктом его фальсификации эфирным маслом кассии в различных соотношениях. Показано, что смешение эфирных масел приводит к увеличению значений  $\delta^{13}\text{C}$  в среднем на 1,1 ‰ (при смешении в соотношении 1 : 1) и на 3,8 ‰ (при смешении в

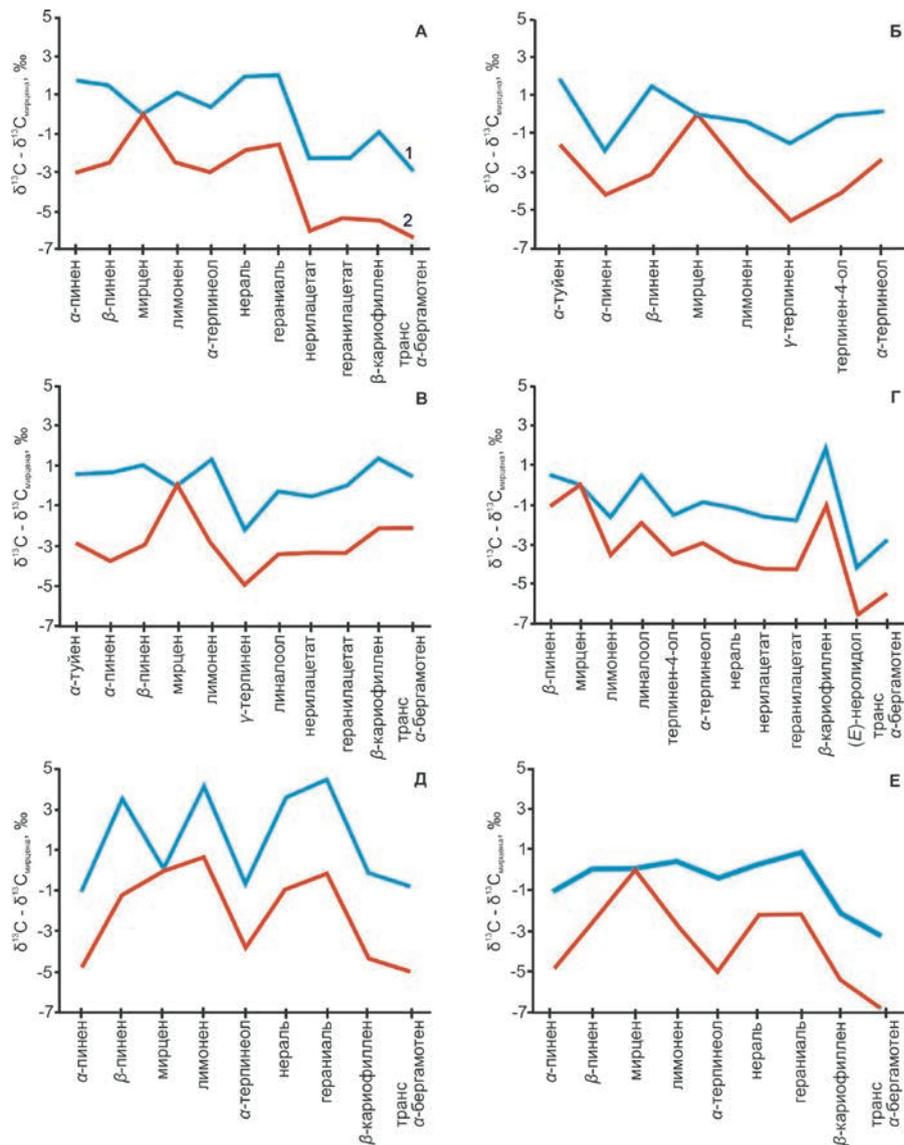


Рис. 3. Изотопные профили углерода, нормированные на мирцен, характерные для цитрусовых эфирных масел: а) лимона [72, 156], б) мандарина [71], в) бергамота [116], г) нероли [115], д) персидского лайма [151], е) мексиканского лайма [151] (1 – верхняя граница изотопного профиля, 2 – нижняя граница изотопного профиля).

Fig. 3. Carbon isotopic profiles normalized to myrcene, characteristic of citrus essential oils: a) lemon [72, 156], b) mandarin [71], c) bergamot [116], d) neroli [115], e) Persian lime [151], e) Mexican lime [151]. (1 – upper boundary of the isotopic profile, 2 – lower boundary of the isotopic profile).

соотношении 1 : 10), при этом значения  $\delta D$  уменьшаются в среднем на 14.6 ‰ (при смешении в соотношении 1 : 1) и 46.8 ‰ (при смешении в соотношении 1 : 10).

Таким образом, метод масс-спектрометрии изотопных отношений нашел широкое применение в области установления подлинности и выявления фальсификации эфирных масел. Особое значение метод получил с развитием систем интерфейсов, позволяющих проводить предварительное разделение таких сложных смесей, как эфирные масла с использованием газовой хроматографии, пиролиза и последующим измерением изотопного состава.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Эфирные масла являются важнейшими продуктами многих отраслей промышленности и

медицины. Однако при их практическом применении возникает ряд проблем, связанных с выявлением фальсификации и установлением подлинности.

В обзоре рассмотрены наиболее распространенные способы фальсификации эфирных масел и методы, используемые для их выявления и определения подлинности. Показано, что установление подлинности эфирных масел вызывает определенные трудности, связанные с их разнообразным компонентным составом и значительным варьированием количественных соотношений ключевых компонентов. Первоочередное подтверждение подлинности базируется на интегральном измерении качественных показателей и содержании ключевых компонентов эфирных масел. Кроме методов, рекомендуемых фармакопеями и стандартами (органолептическая экспертиза, физико-химические исследования, газовая и тонкослойная

Таблица 6

Изменения изотопного состава углерода эфирного масла пальмарозы и лемонграсса при внесении синтетических примесей [148]

Table 6

Changes in the carbon isotopic composition of the essential oils of palmarosa and lemongrass when synthetic impurities are added [148]

Наименование эфирного масла	Исходные значения $\delta^{13}\text{C}$ эфирного масла, ‰	Примесь	Исходные значения $\delta^{13}\text{C}$ примеси, ‰	Значения $\delta^{13}\text{C}$ эфирного масла в зависимости от процентного содержания примеси, ‰				
				5 %	10 %	20 %	30 %	50 %
Пальмарозовое	-12.73	Синтетический гераниол	-30.60 ± 0.31	-13.46 ± 0.32	-14.91 ± 0.35	-16.86 ± 0.24	-18.27 ± 0.34	-24.56 ± 0.14
		Пропиленгликоль	-27.49 ± 0.38	-13.11 ± 0.34	-13.58 ± 0.18	-13.74 ± 0.09	-15.58 ± 0.05	-18.74 ± 0.14
		Диоктилфталат	-28.15 ± 0.32	-13.59 ± 0.16	-14.61 ± 0.08	-16.27 ± 0.34	-17.10 ± 0.39	-21.10 ± 0.25
		Диэтилфталат	-22.74 ± 0.21	-12.43 ± 0.23	-13.98 ± 0.01	-15.72 ± 0.38	-17.26 ± 0.03	-19.73 ± 0.29
Лемонграссовое	-12.54	Синтетический цитраль	-27.99 ± 0.048	-12.40 ± 0.23	-14.08 ± 0.40	-15.38 ± 0.24	-16.58 ± 0.41	-19.80 ± 0.13
		Пропиленгликоль	-27.49 ± 0.38	-21.00 ± 0.36	-22.23 ± 0.25	-22.44 ± 0.23	-23.09 ± 0.53	-22.91 ± 0.32
		Диоктилфталат	-28.15 ± 0.32	-24.78 ± 0.52	-25.31 ± 0.43	-26.09 ± 0.44	-26.79 ± 0.21	-27.28 ± 0.30
		Диэтилфталат	-22.74 ± 0.21	-15.68 ± 0.21	-18.07 ± 0.41	-19.86 ± 0.44	-20.46 ± 0.26	-20.97 ± 0.10

хроматография), для определения подлинности масел используется газовая и энантиоселективная хроматография в сочетании с масс-спектрометрией, высокоэффективная жидкостная хроматография, спектроскопические методы и масс-спектрометрия изотопных отношений.

Анализ вышеперечисленных методов показал, что для выявления сложных фальсификаций современная аналитическая методология предлагает метод масс-спектрометрии изотопных отношений, как один из наиболее перспективных, вследствие высокой точности и возможности применения для исследования практически любого типа масла. Новые возможности применения данного метода для определения подлинности эфирных масел открываются в связи с использованием изотопного профилирования и комбинированных методов изотопного анализа: газовой хроматографии-сжигания/пиролиза-изотопной масс-спектрометрии.

В обзоре изложены основные теоретические положения метода масс-спектрометрии изотопных отношений, его принципиальные особенности и представлены результаты исследований изотопного состава компонентов подлинных эфирных масел.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Технология лекарств промышленного производства: учеб. для студ. высш. учеб. завед.: перевод с укр.: в 2 ч. Ч. 1 / В.И. Чуешов [и др.]. Винница: Нова Книга, 2014. 696 с.
2. Hüsnü K., Başer C., Demirci F. In *Flavours and Fragrances* (Ed. R. Berger). Hannover: Springer, 2007. P. 43.
3. Пономарева Е.И., Молохова Е.И., Холов А.К. Применение эфирных масел в фармации // *Современные проблемы науки и образования*. 2015. № 4. С. 567.
4. Хейфиц Л.А., Дашунин В.М. Душистые вещества и другие продукты для парфюмерии. М.: Химия, 1994. 226 с.
5. Shaaban H.A.E., El-Ghorab A., Shibamoto T. Bioactivity of essential oils and their volatile aroma components: Review // *J. Essent. Oil Res.* 2012. V. 24, № 2. P. 203–212.
6. Мировое производство эфирных масел [Электронный ресурс]: [http://vershen.ru/info/mirovye\\_proizvodstvo\\_efirnyh\\_masel.html](http://vershen.ru/info/mirovye_proizvodstvo_efirnyh_masel.html) (дата обращения: 01.11.2019).
7. Контроль качества сырья для производства косметической продукции / С.А. Ламоткин [и др.] // *Труды БГТУ*. 2011. № 4. С. 11–13.
8. Гуринович Л.К., Пучкова Т.В. Эфирные масла: химия, технология, анализ и применение. М.: Школа косметических химиков, 2005. 192 с.
9. Аюпова Р.Б., Сакипова З.Б., Дильбарханов Р.Д. Эфирные масла: достижения и перспективы, современные тенденции изучения и применения // *Вестник КазНМУ*. 2013. Т. 5. С. 74.
10. Sarkis A., Stapten I. Essential Oils and Their Single Compounds in Cosmetics – A Critical Review // *Cosmetics*. 2018. V. 5, № 11. P. 1-21.

11. Tongnuanchan P., Benjakul S. Essential Oils: Extraction, Bioactivities, and Their Uses for Food Preservation // J. Food Sci. 2014. V. 79, № 7. P. R1231-R1248.
12. Essential oils: From extraction to encapsulation / A.E. Asbahani [et al.] // International Journal of Pharmaceutics. 2015. V. 483. P. 220-243.
13. Essential Oils and volatiles: sample preparation and analysis // P. Rubiolo [et al.] // Flavour Fraagr. J. 2010. V. 25. P. 282-290.
14. Государственная фармакопея Российской Федерации. Т. 2. Общие методы анализа. Изд. XIII-е, доп. М.: Научный центр экспертизы средств медицинского применения, 2018. С. 2284.
15. Методы контроля качества эфирных масел / И.П. Рудакова [и др.] // Фармация. 2005. № 3. С. 3–5.
16. Biological effects of essential oils - a review / F. Bakali [et al.] // Food Chem. Toxicol. 2008. V. 46. P. 446–475.
17. Composition of industrial bergamot petitgrain produced in Calabria / I. Bonaccorsi [et al.] // J. Essent. Oil Res. 2013. V. 25, № 5. P. 359–363.
18. Changes in essential oil composition of rose-scented geranium (*Pelargonium graveolens* L'Herit ex Ait.) due to date of transplanting under hill conditions of Uttarakhand / R.S. Verma [et al.] // Ind. J. Nat. Prod. Res. 2010. V. 1, № 3. P. 367–370.
19. Punetha D, Tewari G., Pande C. Compositional variability in inflorescence essential oil of *Coriandrum sativum* from North // Ind. J. Essent. Oil Res. 2018. V. 30, № 2. P. 113–119.
20. Chemical composition and antimicrobial activity of the essential oils of selected Apiaceae fruits / N. Khalil [et al.] // Fut. J. Pharmaceut. Sci. 2018. № 4. P. 88–92.
21. Влияние состава эфирных масел лимона на их антиоксидантные свойства и стабильность компонентов / Т.А. Мишарина [и др.] // Химия растительного сырья. 2010. № 1. С. 87–92.
22. Aziz E.E., Craker L.E. Essential Oil Constituents of Peppermint, Pennyroyal, and Apple Mint Grown in a Desert Agrosystem // J. Herbs, Spices Med. Plants. 2009. V. 15. P. 361–367.
23. Kürkçüoğlu M., AbdelMegeed A., Başera K.H.C. The composition of Taif rose oil // J. Essent. Oil Res. 2013. V. 25, № 5. P. 364–367.
24. Kumar R., Sharma S., Pathania V. Effect of shading and plant density on growth, yield and oil composition of clary sage (*Salvia sclarea* L.) in north western Himalaya // J. Essent. Oil Res. 2013. V. 25, № 1. P. 23–32.
25. Improved microwave steam distillation apparatus for isolation of essential oils. Comparison with conventional steam distillation / N. Sahraouia [et al.] // J. Chromatogr. A. 2008. V. 1210. P. 229–233.
26. Essential Oil Quality of Tetraploid Chamomile Cultivars Grown in Serbia / M. Acimovic [et al.] // J. Essent. Oil Bear. Plants. 2018. V. 21, № 1. P. 15–22.
27. Chemical composition and biological properties of *Chrysopogon zizanioides* (L.) Roberty syn. *Vetiveria zizanioides* (L.) Nash. A Review / K.K. Chahal [et al.] // Ind. J. Nat. Prod. Res. 2015. V. 6, № 4. P. 251–260.
28. The Effect of Harvest Years on Chemical Composition of Essential Oil of Basil (*Ocimum minimum* L.) Leaves / G. Figueredo [et al.] // J. Essent. Oil Bear. Plants. 2017. V. 20, № 3. P. 864-868.
29. Chemical composition, antioxidant and the possible use as skin-care ingredient of clove oil (*Syzygium aromaticum* (L.) Merr. & Perry) and citronella oil (*Cymbopogon goeringii*) from China / X.-w. Huang [et al.] // J. Essent. Oil Res. 2013. V. 25, № 4. P. 315–323.
30. Essential Oils Composition from Roots of *Santalum album* L. / Z. Xin-Hua [et al.] // J. Essent. Oil Bear. Plants. 2012. V. 15, № 1. P. 1 – 6.
31. Genetic Variation in Essential Oil Constituents of Fennel (*Foeniculum vulgare* Mill) Germplasm / S.N. Saxena [et al.] // J. Essent. Oil Bear. Plants. 2016. V. 19. № 4. P. 989–999.
32. Baydar H., Baydar N.G. The effects of harvest date, fermentation duration and Tween 20 treatment on essential oil content and composition of industrial oil rose (*Rosa damascena* Mill.) // Industr. Crops Prod. 2005. V. 21. P. 251–255.
33. Ненелева Е.В. Сравнительное фармакогностическое изучение рода *Cinnamomum* L. как источника лекарственных средств: дис. ... канд. фарм. наук: 04.04.17. СПб., 2017. 163 с.
34. Farhat G.N., Affara N.I., Gali-Muhtasib H.U. Seasonal changes in the composition of the essential oil extract of East Mediterranean sage (*Salvia libanotica*) and its toxicity in mice // Toxicol. 2001. V. 39, № 10. P. 1601–1605.
35. Войткевич С.А. Эфирные масла для парфюмерии и ароматерапии. М.: Пищевая промышленность, 1999. 282 с.
36. Некоторые вопросы качества эфирных масел и их стандартизации. [Электронный ресурс]: <http://www.sib-bio.com/literature/24-quality-and-standardization-of-essential-oils.html> (дата обращения 01.11.2019).
37. Методология использования эфирных масел для медицинских целей. [Электронный ресурс]: <https://www.korolevpharm.ru/dokumentatsiya/efirnye-masla/primenenie-efirnykh-masel-v-medicine.html> (дата обращения 01.11.2019).
38. Extraction of essential oils from damask rose using green and conventional techniques: Microwave and ohmic assisted hydrodistillation versus hydrodistillation / R. Manouchehria // Sustainable Chem. Pharm. 2018. V. 8. P. 76–81.
39. Mohamadi M., Shamspur T., Mostafavi A. Comparison of microwave-assisted distillation and conventional hydrodistillation in the essential oil extraction of flowers *Rosa damascena* Mill // J. Essent. Oil Res. 2013. V. 25, № 1. P. 55-61.
40. Comparison of Microwave-Assisted and Conventional Hydrodistillation in the Extraction of Essential Oils from Mango (*Mangifera indica* L.) Flowers / H.-W. Wang [et al.] // Molecules. 2010. V. 15. P. 7715-7723.
41. Baseri H., Haghghi-Asl A., Lotfollahi M.N. Effects of Operating Parameters on the Cinnamaldehyde Content of Extracted Essential Oil Using Various Methods // Chem. Eng. Technol. 2010. V. 33, № 2. P. 267–274.
42. Тихомиров А.А. Принципы использования эфирных масел для медицинских целей // Сборник научных трудов ГНБС. 2014. Т. 139. С. 116-126.
43. Franz C.M. Essential oil research: past, present and future // Flavour Fragr. J. 2010. V. 25. P. 112–113.
44. Terpenoid constituents of cinnamon and clove essential oils cause toxic effects and behavior repellency response on granary weevil, *Sitophilus granaries* / A. Plata-Rueda [et al.] // Ecotoxicol. Environm. Saf. 2018. V. 156. P. 263–270.
45. Стандарты по ISO/TC 54. Essential oils. [Электронный ресурс]: <https://www.iso.org/ru/committee/48956/x/catalogue/p/1/u/0/w/0/d/0> (дата обращения 01.11.2019).
46. EOA Book of Standards and Specification. Essential Oil Association of U.S.A. 1978. 582 p.
47. Setting the standard for safe use of fragrance materials. [Электронный ресурс]: <http://www.ifraorg.org/> (дата обращения 01.11.2019).
48. Research institute for fragrance materials. [Электронный ресурс]: <https://www.rifm.org> (дата обращения 01.11.2019).
49. British Pharmacopoeia: British Pharmacopoeia Commission Laboratory London. 2009.

50. Испытания эфирных масел. [Электронный ресурс]: <http://www.ilab-inbi.ru/services/analysis/isyptaniya-efirnyh-masel> (дата обращения 07.10.2019).
51. ГОСТ 31791 – 2017. Эфирные масла и цветочно-травянистое эфиромасличное сырье. Технические условия. М., 2018. 19 с.
52. Федеральный закон № 29-ФЗ от 2 января 2000г. «О качестве и безопасности пищевых продуктов». [Электронный ресурс]: [http://www.consultant.ru/document/cons\\_doc\\_LAW\\_25584](http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_25584) (дата обращения 05.10.2019).
53. Чепурной И.П. Идентификация и фальсификация продовольственных товаров. М.: Издательско-торговая корпорация «Дашков и Ко», 2002. 460 с.
54. Дмитриченко М.И. Экспертиза качества и обнаружение фальсификации продовольственных товаров. СПб.: Питер, 2003. 60 с.
55. Koenig W.A., Hochmuth D.H. Enantioselective gas chromatography in flavor and fragrance analysis: strategies for the identification of known and unknown plant volatiles // *J. Chromatogr. Sci.* 2004. V. 42. P. 423–439.
56. Salgueiro L., Martins A.P., Correia H. Raw materials: the importance of quality and safety. A review // *Flavour. Fragr. J.* 2010. V. 25. P. 253–271.
57. McHale D. Adulteration of citrus oils // *Med. Aromat. Plants Ind. Profiles.* 2002. V. 26. P. 496–517.
58. Schulz H., Quilitzsch R., Krüger H. Rapid evaluation and quantitative analysis of thyme, origano and chamomile essential oils by ATR-IR and NIR spectroscopy // *J. Mol. Struct.* 2003. V. 661–662. P. 299–306.
59. Detecting Essential Oil Adulteration / K.E. Boren [et al.] // *J. Environ. Anal. Chem.* 2015. V. 2, № 2. P. 1000132.
60. Comprehensive authenticity assessment of lavender oils using multielement/multicomponent isotope ratio mass spectrometry analysis and enantioselective multidimensional gas chromatography–mass spectrometry / J. Jung [et al.] // *Eur Food Res. Technol.* 2005. V. 220. P. 232–237.
61. Flavor authenticity studies by 2H/1H ratio determination using on-line gas chromatography pyrolysis isotope ratio mass spectrometry / K. Hoer [et al.] // *J. Agric. Food Chem.* 2001. V. 49. P. 21–25.
62. The famous Amazonian rosewood essential oil: characterization and adulteration monitoring by electrospray ionization mass spectrometry fingerprinting / R. Souza [et al.] // *Anal. Lett.* 2011. V. 44. P. 2417–2422.
63. Fluorescence Spectroscopy Combined with Chemometrics for the Investigation of the Adulteration of Essential Oils / W.M. Feudjio [et al.] // *Food Anal. Methods.* 2017. V. 10. P. 2539–2548.
64. Baser K.H.C., Buchbauer G. Handbook of Essential Oils: Science, Technology, and Applications. Boca Raton : Taylor & Francis, 2009. 1128 p.
65. Recent developments in food characterization and adulteration detection: technique oriented perspectives / C. Cordella [et al.] // *J. Agric. Food Chem.* 2002. V. 50. P. 1751–1764.
66. Application Note of HPTLC Association, Ylang-Ylang oil (*Cananga odorata*). [Электронный ресурс]: <http://www.hptlc-association.org>, 29/04/2012) (дата обращения 07.10.2019).
67. Detection and quantification of adulteration in sandalwood oil through near infrared spectroscopy / S. Kuriakose [et al.] // *Analyst.* 2010. V. 135. P. 2676–2681.
68. Skaria B.P., Joy P.P., Mathew S., Mathew G., Joseph A., Joseph R. Aromatic Plants. Horticulture Science series – 1 (Ed. Peter K.V.). New Delhi : New India publishing Agency, 2007. 270 p.
69. Chemometric Analysis of Lavender Essential Oils Using Targeted and Untargeted GC-MS Acquired Data for the Rapid Identification and Characterization of Oil Quality / D.J. Beale [et al.] // *Molecules.* 2017. V. 22. P. 1339.
70. Sewenig S., Hener U., Mosandl A. Online determination of 2H/1H and 13C/12C isotope ratios of cinnamaldehyde from different sources using gas chromatography isotope ratio mass spectrometry // *Eur. Food Res. Technol.* 2003. V. 217, № 5. P. 444–448.
71. Genuineness assessment of mandarin essential oils employing Gas Chromatography-Combustion-Isotope Ratio Mass Spectrometry (GC-C-IRMS) / L. Schipilliti [et al.] // *J. Sep. Sci.* 2010. V. 33. P. 617–625.
72. Authenticity control on lemon essential oils employing Gas Chromatography-Combustion-Isotope Ratio Mass Spectrometry (GC-C-IRMS) / L. Schipilliti [et al.] // *Food Chem.* 2012. V. 131. P. 1523–1530.
73. Monitoring of phenolic compounds for the quality control of melissa officinalis products by capillary electrophoresis / G. Acosta [et al.] // *Phytochem. Anal.* 2012. V. 23. P. 177–183.
74. Gas chromatography combined with mass spectrometry, flame ionization detection and elemental analyzer/isotope ratio mass spectrometry for characterizing and detecting the authenticity of commercial essential oils of Rosa damascena Mill / F. Pellati [et al.] // *Rapid Comm. Mass Spectrom.* 2013. V. 27. P. 591–602.
75. Ng T.B., Fang E.F., Bekhit A.El-Din.A., Wong J.H. Methods for the Characterization, Authentication, and Adulteration of Essential Oils // *Essential Oils in Food Preservation, Flavor and Safety.* 2016. P. 11–16.
76. Osman S.M.E., El-Obeid H.A., Ayoub M.H. Physical and chemical analysis of some imported essential oils in the Sudanese market // *Afr. J. Pharm. Pharmacol.* 2012. V. 6. P. 1477–1481.
77. ГОСТ ISO 279-2014. Масла эфирные. Метод определения относительной плотности при температуре 20 °С. Контрольный метод. М., 2015. 8 с.
78. ГОСТ ISO 280-2014. Масла эфирные. Метод определения показателя преломления. М., 2015. 6 с.
79. Peter K.V. Handbook of Herbs and Spices, USA: CRC Press, 2001. 319 p.
80. ГОСТ ISO 1242-2014. Масла эфирные. Метод определения кислотного числа. М., 2015. 6 с.
81. European Pharmacopoeia. 7th edition. Strasbourg: EDQM; 2010. [Электронный ресурс]: <http://online.edqm.eu/entry.htm> (дата обращения 30.09.2019).
82. ГОСТ ISO 709-2014 Масла эфирные. Метод определения эфирного числа. М., 2015. 6 с.
83. ГОСТ ISO 875-2014 Масла эфирные. Метод определения растворимости в этиловом спирте. М., 2015. 8 с.
84. Howes M.-J.R., Simmonds M.S.J., Kite G.C. Evaluation of the quality of sandalwood essential oils by gas chromatography–mass spectrometry // *J. Chromatogr. A.* 2004. V. 1028. P. 307–312.
85. Application of a multidimensional gas chromatography system with simultaneous mass spectrometric and flame ionization detection to the analysis of sandalwood oil / D. Sciarra [et al.] // *J. Chromatogr. A.* 2011. V. 1218. P. 137–142.
86. Thao N.T. In: Citrus Essential Oils: Flavor and Fragrance Enantiomeric and stable isotope analysis. (Ed. M. Sawamura). Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2010, 165 p.
87. Оптиически активные изомеры представителей рода Pinus и их применение в хемосистематике / А.Г. Шутова [и др.] // Факторы экспериментальной эволюции организмов. 2017.Т. 20. С. 154–158.
88. Ткачев А.В. Хироспецифический анализ летучих растительных веществ // Успехи химии. 2007. Т. 76, № 10. С. 1014–1033.

89. Mosandl A. Enantioselective capillary gas chromatography and stable isotope ratio mass spectrometry in the authenticity control of flavors and essential oils // *Food Rev. Int.* 1995. V. 11. P. 597–664.
90. Adulteration or natural variability enantioselective gas chromatography in purity control of essential oils / W.A. König [et al.] // *J. High Resolut. Chromatogr.* 1997. V. 20. P. 55–61.
91. Kreis P., Mosandl A. Chiral compounds of essential oils. Part XVI. enantioselective multidimensional gas chromatography in authenticity control of balm oil (melissa officinalis L.) // *Flavour Fragr. J.* 1994. V. 9. P. 249–256.
92. On the authenticity evaluation of balm oil / U. Hener [et al.] // *Pharmazie.* 1995. V. 50. P. 60–62.
93. Recent Advances in Analysis of Essential Oils / A. Smelcerovic [et al.] // *Curr. Anal. Chem.* 2013. V. 9, № 1. P. 61–70.
94. Food adulteration: Sources, health risks, and detection methods / S. Bansal [et al.] // *Crit. rev. food sci. nutr.* 2017. V. 57, № 6. P. 1174–1189.
95. Fast HPLC for the Analysis of Oxygen Heterocyclic Compounds of Citrus Essential Oils / I.L. Bonaccorsi [et al.] // *J. Agric. Food Chem.* 1999. V. 47. P. 4237–4239.
96. Reduced time HPLC analyses for fast quality control of citrus essential oils / M. Russo [et al.] // *J. Essent. Oil Res.* 2015. V. 27, № 4. P. 307–315.
97. Waksmundzka-Hajnos M., Sherma J., Kowalska T. Thin Layer Chromatography in Phytochemistry. Chromatographic science series, V. 99. Boca Raton.: CRC Press, 2008, 896 p.
98. Талибова А.Г., Колеснов А.Ю. Оценка качества и безопасности пищевой продукции методом изотопной масс-спектрометрии // *Аналитика.* 2011. № 1. С. 44–48.
99. Authentication of pure camellia oil by using near infrared spectroscopy and pattern recognition techniques / S. Li [et al.] // *J. Food Sci.* 2012. V. 77. P. C374–C380.
100. Hidalgo F.J., Zamora R. Edible oil analysis by high-resolution nuclear magnetic resonance spectroscopy: recent advances and future perspectives // *Trends Food Sci. Technol.* 2003. V. 14. P. 499–506.
101. Kuriakose S., Joe I.H. Feasibility of using near infrared spectroscopy to detect and quantify an adulterant in high quality sandalwood oil // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.* 2013. V. 115. P. 568–573.
102. Detection and quantification of adulteration in sandalwood oil through near infrared spectroscopy / S. Kuriakose [et al.] // *Analyst.* 2010. V. 135. P. 2676–2681.
103. Adulteration of clove essential oil: Detection using a handheld Raman spectrometer / P.V. Jentszsch [et al.] // *Flavour Fragr. J.* 2018. V. 33. P. 184–190.
104. Писарев Д.И., Новиков О.О. Методы выделения и анализа Эфирных масел // *Фармация.* 2012. № 10. С. 25–29.
105. Разработка подхода для экспресс-анализа подлинности и качества эфирных масел на базе ЯМР-спектроскопии высокого разрешения / Е.Д. Скаковский [и др.] // *Труды БГУ.* 2010. Т. 5, ч. 2. С. 16–26.
106. Is Low-field NMR a Complementary Tool to GC-MS in Quality Control of Essential Oils? A Case Study: Patchouli Essential Oil. / A. Krause [et al.] // *Planta Med.* 2018. V. 84. P. 953–963.
107. The influence of analytical and technological procedures on the  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  ratio of orange oil compounds / R. Braunsdorf [et al.] // *Z. Lebensm. Unters Forsch.* 1993. V. 197. P. 24–28.
108. Nhu-Trang T.-T., Casabianca H., Grenier-Loustalot M.-F. Authenticity control of essential oils containing citronellal and citral by chiral and stable-isotope gas-chromatographic analysis // *Anal. Bioanal. Chem.* 2006. V. 386. P. 2141–2152.
109. Carbon isotope ratio analysis of authentic and commercial essential oils of lemon balm / S. Wagner [et al.] // *Nat. Prod. Commun.* 2008. V. 3. P. 1165–1170.
110. GC-IRMS in the authenticity control of the essential oil of *Coriandrum sativum* L. / C. Frank [et al.] // *J. Agric. Food Chem.* 1995. V. 43. P. 1634–1637.
111. Faber B., Bangert K., Mosandl A. GC-IRMS and enantioselective analysis in biochemical studies in dill (*Anethum graveolens* L.) // *Flavour Fragr. J.* 1997. V. 12. P. 305.
112. Bilke S., Mosandl A.  $2\text{H}/^{1}\text{H}$  and  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  isotope ratios of trans-anethole using gas chromatography-isotope ratio mass spectrometry // *J Agric Food Chem.* 2002. V. 50, № 14. P. 3935–3937.
113. Authenticity assessment of estragole and methyl eugenol by on-line gas chromatography-isotope ratio mass spectrometry / C. Ruff [et al.] // *J. Agric. Food Chem.* 2002. V. 50. P. 1028.
114. Feed additives: authenticity assessment using multi-component/multielement-isotope ratio mass spectrometry / M. Greule [et al.] // *Eur. Food Res. Technol.* 2008. V. 227. P. 767–776.
115. Composition of Egyptian neroli oil. / I. Bonaccorsi [et al.] // *Nat. Prod. Comm.* 2011. V. 6. P. 1009–1014.
116. Authentication of bergamot essential oil by gas chromatography-combustion-isotope ratio mass spectrometer (GC-C-IRMS) / L. Schipilliti [et al.] // *J. Essent. Oil Res.* 2011. V. 23. P. 60–71.
117. Галимов Э.М. Геохимия стабильных изотопов углерода. М.: Недра, 1968. 226 с.
118. Rundel P.W., Ehleringer J.R., Nagy K.A. Stable Isotopes in Ecological Research. New York: Springer, 1989. 525 p.
119. Brand W.A., Coplen T.B. Stable isotope deltas: tiny, yet robust signatures in nature // *Isotopes Environ Health Stud.* 2012. V. 48. P. 393–409.
120. Atomic weights of the elements 2011 (IUPAC Technical Report) / M.E. Wieser [et al.] // *Pure Appl. Chem.* 2013. V. 85. P. 1047.
121. Галимов Э.М. Природа биологического фракционирования изотопов. М.: Наука, 1981. 247 с.
122. Стабильные изотопы в природе – на службе человека. [Электронный ресурс]: <https://textronica.com/?p=823> (дата обращения 01.11.2019).
123. Krueger H.W., Reesman R.H. Carbon isotope analyses in food technology // *Mass Spectrom Rev.* 1982. V. 1. P. 205–236.
124. O'Leary M.H. Carbon isotopes in photosynthesis fractionation techniques may reveal new aspects of carbon dynamics in plants // *Bio Sci.* 1988. V. 38. P. 328–336.
125. Winkler F.J. Chromatography and mass spectrometry in nutrition science and food safety. (Ed. A.Frigerio, H.Milon). Amsterdam: Elsevier Science Publishers B.V., 1984. P. 173.
126. BIPM. International Vocabulary of Metrology – Basic and General Concepts and Associated Terms (VIM), 3rd ed. // Bureau International des Poids et Mesures, Geneva. [Электронный ресурс]: <http://www.bipm.org/en/publications/guides/vim>. [https://nucleus.iaea.org/rpst/referenceproducts/ReferenceMaterials/Stable\\_Isotopes/2H13C15Nand18O/index.htm](https://nucleus.iaea.org/rpst/referenceproducts/ReferenceMaterials/Stable_Isotopes/2H13C15Nand18O/index.htm) (дата обращения 07.10.2019).
127. Meier-Augenstein W.M., Coleman M. Ignoring IUPAC guidelines for measurement and reporting of stable isotope abundance values affects us all // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2014. V. 28. P. 1953–1955.
128. Coplen T.B. Guidelines and recommended terms for expression of stable isotope-ratio and gas-ratio measurement results // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2011. V. 25. P. 2538–2560.

129. Carter J.F., Fry B. Ensuring the reliability of stable isotope ratio data-beyond the principle of identical treatment // *Anal. Bioanal. Chem.* 2013. V. 405. P. 2799-2814.
130. Reference and intercomparison materials for stable isotopes of light elements, IAEA-TECDOC-825, International Atomic Energy Agency, Vienna. 1995. 159 p.
131. Севастьянов В.С. Изотопная масс-спектрометрия легких газообразующих соединений. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2011. 236 с.
132. Gauchotte-Lindsay C., Turnbull S.M. On-line high-precision carbon position-specific stable isotope analysis: A review // *Trends Analyt. Chem.* 2016. V. 76. P. 115-125.
133. Flash EA for IRMS Operating Manual. Thermo Fisher Scientific Inc., 2011. Chapter 3. P. 1-27.
134. High Temperature Conversion Elemental Analyzer (TC/EA) Operating Manual. ThermoFinnigan, 2001. 112 76 01. P. 11.
135. Sharp Z. D., Atudorei V., Durakiewicz T.A. A rapid method for determination of hydrogen and oxygen isotope ratios from water and hydrous minerals // *Chemical geology.* 2001. V. 178. P. 197-210.
136. Токарев М.И., Файнберг В.С., Ходеев Ю.С. Современные возможности и перспективы масс-спектрометрии легких элементов (обзор) // *Масс-спектрометрия.* 2004. Т. 1. С. 179-190.
137. Forensic applications of isotope ratio mass spectrometry – A review / S. Benson [et al.] // *Forensic Sci. Int.* 2006. V. 157. P. 1-22.
138. Галимов Э.М., Севастьянов В.С., Кузнецова О.В. О точности определения изотопного состава легких элементов при уменьшении величины анализируемых проб // *Масс-спектрометрия.* 2009. Т. 6. С. 37-46.
139. The use of nafion membranes to measure of  $^2\text{H}/^1\text{H}$  and  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  isotopic ratios in water / V. López Díaz [et al.] // *J. Membr. Sci.* 2019. V. 572. P. 128-139.
140. Meier-Augenstein W. Review: applied gas chromatography coupled to isotope ratio mass spectrometry // *J. Chromatogr. A.* 1999. V. 842. P. 351-371.
141. Determination of  $2\text{H}/^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  isotope ratios of (E)-methyl cinnamate from different sources using isotope ratio mass spectrometry / K. Fink [et al.] // *J. Agric. Food Chem.* 2004. V. 52. P. 3065-3068.
142. Culp R.A., Noakes J.E. Determination of Synthetic Components in Flavors by Deuterium/Hydrogen Isotopic Ratios // *J. Agric. Food Chem.* 1992. V. 40. P. 1092-1097.
143. Butzenlechner M., Rosmann A., Schmidt H.-L. Assignment of bitter almond oil to natural and synthetic sources by stable isotope ratio analysis // *J. Agric. Food Chem.* 1989. V. 37. P. 410-412.
144. Authenticity of citrus volatiles based on carbon isotope ratios / L. Schipilliti [et al.] // *J. Essent. Oil Res.* 2018. V. 30. № 1. P. 1-15.
145. Comprehensive cGC-IRMS analysis in the authenticity control of flavours and essential oils. Part I: Lemon oil / R. Braunsdorf [et al.] // *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 1993. V. 197. 137-141.
146. Schipilliti L., Bonaccorsi I.L., Mondello L. Evaluation of the carbon isotope ratios of selected volatiles determined in several citrus authentic petitgrain oils. Bigarade (*C. aurantium*) petitgrain oil's first case report // *J. Essent. Oil Res.* 2019. V. 31. P. 99-110.
147. Characterization of cold-pressed and processed bergamot oils by using GC-FID, GC-MS, GC-C-IRMS, enantiogc, MDGC, HPLC and HPLC-MSIT-TOF / G. Dugo [et al.] // *J. Essent. Oil Res.* 2012. V. 24. P. 93-117.
148. Isotopic Ratio Mass Spectrometry Study for Differentiation Between Natural and Adulterated Essential Oils of Lemongrass (*Cymbopogon flexuosus*) and Palmarosa (*Cymbopogon martinii*) / A. Kumar [et al.] // *J. Essent. Oil Res. Plants.* 2015. V. 18. P. 368-373.
149. Carbon isotope ratios of selected volatiles in Citrus sinensis and in orange-flavoured food / L. Schipilliti [et al.] // *J. Sci. Food Agric.* 2015. V. 95, P. 2944-2950.
150. Bilke S., Mosandl A. Authenticity assessment of lavender oils using GC-P-IRMS:  $2\text{H}/^1\text{H}$  isotope ratios of linalool and linalylacetate // *Eur. Food Res. Technol.* 2002. V. 214. P. 532-535.
151. Multidimensional enantio gas chromatography/mass spectrometry and gas chromatography-combustion-isotopic ratio mass spectrometry for the authenticity assessment of lime essential oils (*C. aurantifolia Swingle* and *C. latifolia Tanaka*) / I. Bonaccorsi [et al.] // *J. Chromatogr. A.* 2012. V. 1226. P. 87-95.
152. Butzenlechner M., Rossmann A., Schmidt H.-L. Assignment of bitter almond oil to natural and synthetic sources by stable isotope ratio analysis // *J. of Agric. Food Chem.* 1989. V. 37. P. 410-412.
153.  $2\text{H}/^1\text{H}$  ratio analysis of flavor compounds by on-line gas chromatography pyrolysis isotope ratio mass spectrometry (HRGC-P-IRMS): Benzaldehyde / C. Ruff [et al.] // *J. High Res. Chrom.* 2000. V. 23. P. 357-359.
154. Authentication of mustard oils by combined stable isotope analysis (SNIF-NMR and IRMS) / G.S. Remaud [et al.] // *J. Agric. Food Chem.* 1997. V. 45. P. 1844-1848.
155. Nhu-Trang T.-T., Casabianca H., Grenier-Loustalot M.-F. Deuterium/hydrogen ratio analysis of thymol, carvacrol,  $\gamma$ -terpinene and p-cymene in thyme, savory and oregano essential oils by gas chromatography-pyrolysis-isotope ratio mass spectrometry // *J. Chromatogr. A.* 2006. V. 1132. P. 219-227.
156. Evaluation of Gas Chromatography-Combustion-Isotope Ratio Mass Spectrometry (GC-C-IRMS) for the Quality Assessment of Citrus Liqueurs / L. Schipilliti [et al.] // *J. Agric. Food Chem.*, 2013. V. 61. P. 1661-1670.
157. Аксенова Ю.Б., Лапко И.В., Кузнецова О.В. Исследование методом масс-спектрометрии изотопных отношений изменений изотопного состава углерода и водорода эфирного масла корицы при его фальсификации // *Тез. докл. XXII симпозиума по геохимии изотопов имени академика А.П. Виноградова.* Москва: Акварель, 2019. С. 15.

## REFERENCES

- Chueshov V.I., Gladuh Ye.V., Sayko I.V., Lyapunova O.A., Sichkar' A.A., Krutskih T.V., Ruban Ye.A., Chernyayev S.V. *Tekhnologiya lekarstv promyshlennogo proizvodstva: ucheb. dlia stud. vyssh. ucheb. zaved.: perevod s ukr.: v 2 ch. Ch. 1 [Technology of drugs for industriak production: the textbook for students of higher ed. Inst. in two parts. Part 2].* Vinnitsa, Nova Kniga, 2014. 696 p. (in Russian).
- Hüsni K., Başer C., Demirci F. *In Flavours and Fragrances:* ed. R. Berger, Springer. 2007. P. 43.
- Ponomareva Ye.I., Molokhova Ye.I., Kholov A.K. [The application of essential oils in pharmacy]. *Sovremennye problemy nauki i obrazovaniia [Modern problems of science and education]*, 2015, no. 4, P. 567 (in Russian).
- Kheifits L.A., Dashunin V.M. *Dushistye veshchestva i drugie produkty dlia parfumerii [Fragrant substances and other products for the perfumery].* Moscow, Khimiya, 1994. 226 p. (in Russian).
- Shaaban H.A.E., El-Ghorab A., Shibamoto T. Bioactivity of essential oils and their volatile aroma components: Review. *J. Essent. Oil Res.*, 2012, vol. 24, no. 2, pp. 203–212. doi: 10.1080/10412905.2012.659528.

6. *Mirovoe proizvodstvo efirnykh masel [World production of essential oils]*. Available at: [http://vershen.ru/info/mirovoe\\_proizvodstvo\\_efirnyh\\_masel.html](http://vershen.ru/info/mirovoe_proizvodstvo_efirnyh_masel.html) (accessed 30.09.2019) (in Russian).
7. Lamotkin S.A., Vladykina D.S., Samoryadov A.V., Malahovskaya G.V., Maruk Ye.S. [Quality control of raw materials for the production of cosmetics]. *Trudy BGTU [Proc BGTU]*, 2011, no. 4, pp. 11–13 (in Russian).
8. Gurinovich L.K., Puchkova T.V. *Efirnye masla: khimiia, tekhnologiia, analiz i primeneniie [Essential oils: technology, analysis and application]*. Moscow, School of cosmetic physicist, 2005. 192 p. (in Russian).
9. Ayupova R.B., Sakipova Z.B., Dil'barkhanov R.D. [Essential oils: achievements and prospects, current trends in the study and application]. *Vestnik KazNMU [Bulletin of KazNMU]*, 2013, no 5, pp. 74 (in Russian).
10. Sarkis A., Stappten I. Essential Oils and Their Single Compounds in Cosmetics – A Critical Review. *Cosmetics*, 2018, vol. 5, no 11, pp. 1–21. doi: 10.3390/cosmetics5010011.
11. Tongnuanchan P., Benjakul S. Essential Oils: Extraction, Bioactivities, and Their Uses for Food Preservation. *J. Food Sci.*, 2014, vol. 79, no 7, pp. R1231–R1248. doi: 10.1111/1750-3841.12492.
12. Asbahani A.El, Miladi K., Badri W., Sala M., Addi E.H. Ait, Casabianca H., Mousadik A. El, Hartmann D., Jilale A., Renaud F.N.R., Elaissari A. Essential oils: From extraction to encapsulation. *International Journal of Pharmaceutics*, 2015, vol. 483, pp. 220–243.
13. Rubiolo P., Sgorbini B., Liberto E., Cordero C., Bicchi C. Essential Oils and volatiles: sample preparation and analysis. A review. *Flavour Fragr. J.*, 2010, vol. 25, pp. 282–290. doi: 10.1002/ffj.1984.
14. *Gosudarstvennaia farmakopeia Rossiiskoi Federatsii. T. 2. Obshchie metody analiza. Izd. XIII-e, dop. [State pharmacopoeia of the Russian Federation. V.2. General methods of analysis. XIII ed., supp.]*. M.: Nauchnyy tsentr ekspertizy sredstv meditsinskogo primeneniya, 2018. P. 2284 (in Russian).
15. Seguru N.V, Rudakova I.P., Vandyshev V.V., Samylina I.A. [Essential oil quality control methods]. *Farmatsiya [Pharmacy]*, 2005, no. 3, pp. 3–5 (in Russian).
16. Bakkali F., Averbeck S., Averbeck D., Idaomar M. Biological effects of essential oils – a review. *Food Chem. Toxicol.*, 2008, vol. 46, pp. 446–475. doi: 10.1016/j.fct.2007.09.106.
17. Bonaccorsi I., Trozzi A., Cotroneo A., Dugo G. Composition of industrial bergamot petitgrain produced in Calabria. *J. Essent. Oil Res.*, 2013, vol. 25, no 5, pp. 359–363. doi: 10.1080/10412905.2013.809324.
18. Verma R.S., Verma R.K., Yadav A.K., Chauhan A. Changes in essential oil composition of rose-scented geranium (*Pelargonium graveolens* L'Herit ex Ait.) due to date of transplanting under hill conditions of Uttarakhand. *Ind. J. Nat. Prod. Res.*, 2010, vol. 1, no 3, pp. 367–370.
19. Punetha D, Tewari G., Pande C. Compositional variability in inflorescence essential oil of *Coriandrum sativum* from North India. *J. Essent. Oil Res.*, 2018, vol. 30, no 2, pp. 113–119. doi: 10.1080/10412905.2017.1399169.
20. Khalil N., Ashour M., Fikry S., Singab A.N., Salama O. Chemical composition and antimicrobial activity of the essential oils of selected Apiaceous fruits. *Fut. J. Pharmaceut. Sci.*, 2018, no 4, pp. 88–92. doi: 10.1016/j.fjps.2017.10.004.
21. Misharina T.A., Terenina M.B., Krikinova N.I., Kalinchenko M.A. [The effect of the composition of lemon essential oils on their antioxidant properties and component stability]. *Khimiia rastitel'nogo syr'ia [Chemistry of the plant raw materials]*, 2010, no. 1, pp. 87–92 (in Russian).
22. Aziz E.E., Craker L.E. Essential Oil Constituents of Peppermint, Pennyroyal, and Apple Mint Grown in a Desert Agro-system. *J. Herbs, Spices Med. Plants.*, 2009. vol. 15, pp. 361–367. doi: 10.1080/10496470903507940.
23. Kürçüoğlu M., AbdelMegeed A., Başera K.H.C. The composition of Taif rose oil. *J. Essent. Oil Res.*, 2013, vol. 25, no 5, pp. 364–367. doi: 10.1080/10412905.2013.809322.
24. Kumar R., Sharma S., Pathania V. Effect of shading and plant density on growth, yield and oil composition of clary sage (*Salvia sclarea* L.) in north western Himalaya. *J. Essent. Oil Res.*, 2013, vol. 25, no 1, pp. 23–32. doi: 10.1080/10412905.2012.742467.
25. Sahraoui N., Vian M.A., Bornard I., Boutekedjiret C., Chemat F. Improved microwave steam distillation apparatus for isolation of essential oils. Comparison with conventional steam distillation. *J. Chromatogr. A.*, 2008, vol. 1210, pp. 229–233. doi: 10.1016/j.chroma.2008.09.078.
26. Acimovic M., Stankovic J., Cvetkovic M., Kiprovski B., Todosijevic M. Essential Oil Quality of Tetraploid Chamomile Cultivars Grown in Serbia. *J. Essent. Oil Bear. Plants.*, 2018, vol. 21, no 1, pp. 15–22. doi: 10.1080/0972060X.2017.1401962.
27. Chahal K.K., Bhardwaj U., Kaushal S., Sandhu A.K. Chemical composition and biological properties of *Chrysopogon zizanioides* (L.) Roberty syn. *Vetiveria zizanioides* (L.) Nash. – A Review. *Ind. J. Nat. Prod. Res.*, 2015, vol. 6, no 4, pp. 251–260. IPC code; Int. cl. (2015.01)– A61K36/00.
28. Figueredo G., Özcan M.M., Chalchat J.C., Chalard P., Çelik B., Özcan M.M. The Effect of Harvest Years on Chemical Composition of Essential Oil of Basil (*Ocimum minimum* L.) Leaves. *J. Essent. Oil Bear. Plants.*, 2017, vol. 20, no 3, pp. 864–868. doi: 10.1080/0972060X.2017.1355266.
29. Huang X.-w., Feng Y.-c., Huang Y., Li H.-I. Chemical composition, antioxidant and the possible use as skin-care ingredient of clove oil (*Syzygium aromaticum* (L.) Merr. & Perry) and citronella oil (*Cymbopogon goeringii*) from China. *J. Essent. Oil Res.*, 2013, vol. 25, no 4, pp. 315–323. doi: 10.1080/10412905.2013.775082.
30. Xin-Hua Z., Jaime A. Teixeira da Silva, Yong-Xia J., Jian Y., Guo-Hua M. Essential Oils Composition from Roots of *Santalum album* L. *J. Essent. Oil Bear. Plants.*, 2012, vol. 15, no 1, pp. 1–6. doi: 10.1080/0972060X.2012.10644011.
31. Saxena S.N., Kakani R.K., Rathore S.S., Meena R.S., Vishal M.K., Sharma L.K., Agrawal D., John S., Panwar A., Singh B. Genetic Variation in Essential Oil Constituents of Fennel (*Foeniculum vulgare* Mill) Germplasm. *J. Essent. Oil Bear. Plants.*, 2016, vol. 19, no 4, pp. 989–999. doi: 10.1080/0972060X.2016.1191378.
32. Baydar H., Baydar N.G. The effects of harvest date, fermentation duration and Tween 20 treatment on essential oil content and composition of industrial oil rose (*Rosa damascena* Mill.). *Industr. Crops Prod.*, 2005, vol. 21, pp. 251–255. doi: 10.1016/j.indcrop.2004.04.004.
33. Neneleva Ye.V. [Comparative pharmacological study of the genus *Cinnamomum* L. as a source of drugs]. *Dis. ... kand. farm. nauk [Diss. ... cand. pharm. sci.]*: 04.04.17. Sankt-Petersburgh, 2017. 163 p. (in Russian).
34. Farhat G.N., Affara N.I., Gali-Muhtasib H.U. Seasonal changes in the composition of the essential oil extract of East Mediterranean sage (*Salvia libanotica*) and its toxicity in mice. *Toxicol.*, 2001, vol. 39, no 10, pp. 1601–1605. PII: S0041-0101(01)00143-X.
35. Voytkovich S.A. *Efirnyye masla dlia parfumerii i aromaterapii [Essential oils for perfumes and aromatherapy]*. Moscow, Pishchevaya promyshlennost', 1999. 282 p. (in Russian).
36. *Nekotorye voprosy kachestva efirnykh masel i ikh standartizatsii [Some issues of the quality of essential oils and*

- their standardization.*] Available at: <http://www.sib-bio.com/literature/24-quality-and-standardization-of-essential-oils.html> (Accessed 30.09.2019) (in Russian).
37. Metodologiya ispol'zovaniia efirnykh masel dlia meditsinskikh tselei [Methodology for the use of essential oils for medical purposes]. Available at: <https://www.korolevpharm.ru/dokumentatsiya/efirnie-masla/primenenie-efirnykh-masel-v-meditsine.html> (Accessed 06.10.2019) (in Russian).
  38. Manouchehri R, Saharkhiz M.J., Karami A., Niakousari M. Extraction of essential oils from damask rose using green and conventional techniques: Microwave and ohmic assisted hydrodistillation versus hydrodistillation. *Sustainable Chem. Pharm.*, 2018, vol. 8, pp. 76–81. doi: 10.1016/j.scp.2018.03.002.
  39. Mohamadi M., Shampur T., Mostafavi A. Comparison of microwave-assisted distillation and conventional hydrodistillation in the essential oil extraction of flowers *Rosa damascena* Mill. *J. Essent. Oil Res.*, 2013, vol. 25, no 1, pp. 55–61. doi: 10.1080/10412905.2012.751555.
  40. Wang H.-Wu, Liu Y.-Q., Wei S.-L., Yan Z.-J., Lu K. Comparison of Microwave-Assisted and Conventional Hydrodistillation in the Extraction of Essential Oils from Mango (*Mangifera indica* L.) Flowers. *Molecules*, 2010, vol. 15, pp 7715–7723. doi: 10.3390/molecules15117715.
  41. Baseri H., Haghighi-Asl A., Lotfollahi M.N. Effects of Operating Parameters on the Cinnamaldehyde Content of Extracted Essential Oil Using Various Methods. *Chem. Eng. Technol*, 2010, vol. 33, no 2, pp. 267–274. doi: 10.1002/ceat.200900263.
  42. Tikhomirov A.A. [Principles of the use of essential oils for medical purposes]. *Sbornik nauchnykh trudov GNBS [Collection of scientific works of the GNBS]*, 2014, vol. 139, pp. 116–126 (in Russian).
  43. Franz C.M. Essential oil research: past, present and future. *Flavour Fragr. J.*, 2010, vol. 25, pp. 112–113. doi: 10.1002/ffj.1983.
  44. Plata-Rueda A., Campos J.M., Rolim G.S., Martínez L.C., Dos Santos M.H., Fernandes F.L., Serrão J.E., Zanoncio J.C. Terpenoid constituents of cinnamon and clove essential oils cause toxic effects and behavior repellency response on granary weevil, *Sitophilus granaries*. *Ecotoxicol. Environm. Saf.*, 2018, vol. 156, pp. 263–270. doi: 10.1016/j.ecoenv.2018.03.033.
  45. Standarty po ISO/TC 54 [Standarts according to ISO/TC 54]. Available at: <https://www.iso.org/ru/committee/48956/x/catalogue/p/1/u/0/w/0/d/0> (Accessed 07.10.2019) (in Russian).
  46. *EOA Book of Standards and Specification. Essential Oil Association of U.S.A.*, 1978. 582 p.
  47. *Setting the standard for safe use of fragrance materials.* Available at: <http://www.ifraorg.org/> (Accessed 07.10.2019).
  48. *Research institute for fragrance materials.* Available at: <https://www.rifm.org> (Accessed 07.10.2019).
  49. *British Pharmacopoeia: British Pharmacopoeia Commission Laboratory London. 2009.* Available at: <https://www.pharmacopoeia.com/> (Accessed 07.10.2019).
  50. *Ispytaniya efirnykh masel [Testing of essential oils].* Available at: <http://www.ilab-inbi.ru/services/analysis/ispytaniya-efirnykh-masel> (Accessed 07.10.2019) (in Russian).
  51. GOST 31791 – 2017. *Efirnye masla i tsvetochno-travjanistoe efiromaslichnoe syr'e. Tekhnicheskie usloviia [State Standard 31791-2017. Essential oils and floral-herbaceous essential oil raw materials. Technical conditions]*. Moscow, 2018. 19 p. (in Russian).
  52. *Federal'nyi zakon № 29-FZ ot 2 ianvaria 2000g. «O kachestve i bezopasnosti pishchevykh produktov» [Federal Law no. 29-FL from 02.01.2000. "About the quality and safety of food products]*. Available at: [http://www.consultant.ru/document/cons\\_doc\\_LAW\\_25584](http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_25584) (Accessed 05.10.2019) (in Russian).
  53. Chepurnoy I.P. *Identifikatsiia i fal'sifikatsiia prodovol'stvennykh tovarov [Identification and falsification of food products]*. Moscow, Izdatel'sko-torgovaia korporatsiia «Dashkov i Ko», 2002. 460 p. (in Russian).
  54. Dmitrichenko M.I. *Ekspertiza kachestva i obnaruzhenie fal'sifikatsii prodovol'stvennykh tovarov [Expertise of quality and detection of food products adulteration]*. Sankt-Petersburg, Piter, 2003. 60 p. (in Russian).
  55. Koenig W.A., Hochmuth D.H. Enantioselective gas chromatography in flavor and fragrance analysis: strategies for the identification of known and unknown plant volatiles *J. Chromatogr. Sci.*, 2004, vol. 42, pp. 423–439. doi: uaccess.univie.ac.at/10.1093/chromsci/42.8.423.
  56. Salgueiro L., Martins A.P., Correia H. Raw materials: the importance of quality and safety. A review. *Flavour. Fragr. J.*, 2010, vol. 25, pp. 253–271. doi: 10.1002/ffj.1973.
  57. McHale D. Adulteration of citrus oils. *Med. Aromat. Plants Ind. Profiles.*, 2002, vol. 26, pp. 496–517.
  58. Schulz H., Quilitzsch R., Krüger H. Rapid evaluation and quantitative analysis of thyme, origano and chamomile essential oils by ATR-IR and NIR spectroscopy. *J. Mol. Struct.*, 2003, vol. 661–662, pp. 299–306. doi: 10.1016/S0022-2860(03)00517-9.
  59. Boren K.E., Young D.G., Woolley C.L., Smith B.L., Carlson R.E. Detecting Essential Oil Adulteration. *J Environ. Anal. Chem.*, 2015, vol. 2, no 2, pp. 1000132. doi: 10.4172/2380-2391.1000132Revi.
  60. Jung J., Sewenig S., Hener U., Mosandl A. Comprehensive authenticity assessment of lavender oils using multielement/multicomponent isotope ratio mass spectrometry analysis and enantioselective multidimensional gas chromatography–mass spectrometry. *Eur Food Res. Technol.*, 2005, vol. 220, pp. 232–237. doi: 10.1007/s00217-004-1049-4.
  61. Hoer K., Ruff C., Weckerle B., Koenig T., Schreier P. Flavor authenticity studies by 2H/1H ratio determination using on-line gas chromatography pyrolysis isotope ratio mass spectrometry. *J. Agric. Food Chem.*, 2001, vol. 49, pp. 21–25. doi: 10.1021/jf000829x.
  62. Souza R., Eiras M., Cabral E., Barata L., Eberlin M., Catharino R. The famous Amazonian rosewood essential oil: characterization and adulteration monitoring by electrospray ionization mass spectrometry fingerprinting. *Anal. Lett.*, 2011, vol. 44, pp. 2417–2422. doi: 10.1080/00032719.2011.551852.
  63. Feudjio W., Ghalila H., Nsangou M., Majidi Y., Kongbonga Y., Jaïdane N. Fluorescence Spectroscopy Combined with Chemometrics for the Investigation of the Adulteration of Essential Oils. *Food Anal. Methods*. 2017, vol. 10, pp. 2539–2548. doi: 10.1007/s12161-017-0823-4.
  64. Baser K.H.C., Buchbauer G. *Handbook of Essential Oils: Science, Technology, and Applications*. Boca Raton, Taylor & Francis, 2009. 1128 p.
  65. Cordella C., Moussa I., Martel A.-C., Sbirrazzuoli N., Lizani-Cuvelier L. Recent developments in food characterization and adulteration detection: technique oriented perspectives. *J. Agric. Food Chem.*, 2002, vol. 50, pp. 1751–1764. doi: 10.1021/jf011096z.
  66. *Application Note of HPTLC Association, Ylang-Ylang oil (Cananga odorata)*. Available at: <http://www.hptlc-association.org>, 29/04/2012) (Accessed 07.10.2019).
  67. Kuriakose S., Thankappan X., Joe H., Venkataraman V. Detection and quantification of adulteration in sandalwood oil through near infrared spectroscopy. *Analyst*, 2010, vol. 135, pp. 2676–2681. doi: 10.1039/c0an00261e.

68. Skaria B.P., Joy P.P., Mathew S., Mathew G., Joseph A., Joseph R. *Aromatic Plants. Horticulture Science series – 1*: ed. K.V. Peter. New Delhi, New India publishing Agency, 2007. 270 p.
69. Beale D., Morrison P., Karpe A., Dunn M. Chemometric Analysis of Lavender Essential Oils Using Targeted and Untargeted GC-MS Acquired Data for the Rapid Identification and Characterization of Oil Quality. *Molecules*, 2017, vol. 22, pp. 1339. doi: 10.3390/molecules22081339.
70. Sewenig S., Hener U., Mosandl A. Online determination of 2H/1H and 13C/12C isotope ratios of cinnamaldehyde from different sources using gas chromatography isotope ratio mass spectrometry. *Eur. Food Res. Technol.*, 2003, vol. 217, no 5, pp. 444–448. doi: 10.1007/s00217-003-0801-5.
71. Schipilliti L., Tranchida P., Sciarrone D., Russo M., Dugo P., Dugo G., Mondello L. Genuineness assessment of mandarin essential oils employing Gas Chromatography-Combustion-Isotope Ratio Mass Spectrometry (GC-C-IRMS). *J. Sep. Sci.*, 2010, vol. 33, pp. 617–625. doi: 10.1002/jssc.200900504.
72. Schipilliti L., Dugo P., Bonaccorsi I., Mondello L. Authenticity control on lemon essential oils employing Gas Chromatography-Combustion-Isotope Ratio Mass Spectrometry (GC-C-IRMS). *Food Chem.*, 2012, vol. 131, pp. 1523–1530. doi: 10.1016/j.foodchem.2011.09.119.
73. Acosta G., Arce S., Martínez L.D., Llabot J., Gomez M.R. Monitoring of phenolic compounds for the quality control of melissa officinalis products by capillary electrophoresis. *Phytochem. Anal.*, 2012, vol. 23, pp. 177–183. doi: 10.1002/pca.1340.
74. Pellati F., Orlandini G., Leeuwen K. A., Anesin G., Bertelli D., Paolini M., Benvenuti S., Camin F. Gas chromatography combined with mass spectrometry, flame ionization detection and elemental analyzer/isotope ratio mass spectrometry for characterizing and detecting the authenticity of commercial essential oils of *Rosa damascena* Mill. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 2013, vol. 27, pp. 591–602. doi: 10.1002/rcm.6489.
75. Ng T.B., Fang E.F., Bekhit A.El-Din.A., Wong J.H. Methods for the Characterization, Authentication, and Adulteration of Essential Oils. *Essential Oils in Food Preservation, Flavor and Safety*. 2016, pp. 11–16. doi: 10.1016/B978-0-12-416641-7.00002-X.
76. Osman S.M.E., El-Obeid H.A., Ayoub M.H. Physical and chemical analysis of some imported essential oils in the Sudanese market. *Afr. J. Pharm. Pharmacol.*, 2012, vol. 6, pp. 1477–1481.
77. GOST ISO 279-2014 *Masla efirnyye. Metod opredeleniia odnositel'noi plotnosti pri temperature 20 °C. Kontrol'nyi metod. [State Standart 279-2014. Essential oils. Method for determining the relative density at a temperature of 20 °C. Control method]*. Moscow, 2015. 8 p. (in Russian).
78. GOST ISO 280-2014 *Masla efirnyye. Metod opredeleniia pokazatelya prelomeniia. [State Standart 280-2014 Essential oils. Method for determination of the refractive index]*. Moscow, 2015. 6 p. (in Russian).
79. Peter K.V. *Handbook of Herbs and Spices*, USA, CRC Press, 2001. 319 p.
80. GOST ISO 1242-2014 *Masla efirnye. Metod opredeleniia kislotnogo chisla [State Standart 1242-2014 Essential oils. Method for determination of the acid number]*. Moscow, 2015. 6 p. (in Russian).
81. *European Pharmacopoeia. 7th edition. Strasbourg: EDQM; 2010*. Available at: <http://online.edqm.eu/entry.htm> (Accessed 30.09.2019).
82. GOST ISO 709-2014 *Masla efirnye. Metod opredeleniia efirnogo chisla [State Standart 709-2014 Essential oils. Method for determination of the either number]*. Moscow, 2015. 6 p. (in Russian).
83. GOST ISO 875-2014 *Masla efirnyye. Metod opredeleniia rastvorimosti v etilovom spirte [State Standart 875-2014 Essential oils. Method for determination of solubility in ethyl alcohol]*. Moscow, 2015. 8 p. (in Russian).
84. Howes M.-J.R., Simmonds M.S.J., Kite G.C. Evaluation of the quality of sandalwood essential oils by gas chromatography–mass spectrometry. *J. Chromatogr. A.*, 2004, vol. 1028, pp. 307–312. doi: 10.1016/j.chroma.2003.11.093.
85. Sciarrone D., Costa R., Ragonese C., Tranchida P.Q., Tedone L., Santi L., Dugo P., Dugo G., Mondello L. Application of a multidimensional gas chromatography system with simultaneous mass spectrometric and flame ionization detection to the analysis of sandalwood oil. *J. Chromatogr. A.*, 2011, vol. 1218, pp. 137–142. doi: 10.1016/j.chroma.2010.10.117.
86. Thao N.T. *Enantiomeric and stable isotope analysis. Citrus Essential Oils: Flavor and Fragrance*: ed. M. Sawamura. Hoboken, John Wiley & Sons, 2010, pp. 165–168.
87. Shutova A.G. [Optically active isomers of representatives of the genus pinus and their use in chemosystematics]. *Fakторы eksperimental'noi evoliutsii organizmov [Factors of experimental evolution of organisms]*, 2017, vol. 20. pp. 154–158 (in Russian).
88. Tkachev A.V. [Chirospecific analysis of volatile plant substances]. *Uspekhi khimii. [Russian chem. rew.]*, 2007, vol. 76, no 10, p. 1014–1033 (in Russian).
89. Mosandl A. Enantioselective capillary gas chromatography and stable isotope ratio mass spectrometry in the authenticity control of flavors and essential oils. *Food Rev. Int.*, 1995, vol. 11, pp. 597–664.
90. Konig W.A., Fricke C., Saritas Y., Momeni B., Hohendorf G. Adulteration or natural variability enantioselective gas chromatography in purity control of essential oils. *J. High Resolut. Chromatogr.*, 1997, vol. 20, pp. 55–61.
91. Kreis P., Mosandl A. Chiral compounds of essential oils. Part XVI. enantioselective multidimensional gas chromatography in authenticity control of balm oil (*melissa officinalis* L.). *Flavour Fragr. J.*, 1994, vol. 9, pp. 249–256.
92. Hener U., Faulhaber S., Kreis P., Mosandl A. On the authenticity evaluation of balm oil. *Pharmazie*, 1995, vol. 50, pp. 60–62.
93. Smelcerovic A., Djordjevic A., Lazarevic J., Stojanovic G. Recent Advances in Analysis of Essential Oils. *Curr. Anal. Chem.*, 2013, vol. 9, no 1, pp. 61–70. doi: 1875-6727/13.
94. Bansal S., Singh A., Mangal M., Mangal A.K., Kumar S. Food adulteration: Sources, health risks, and detection methods. *Crit. rev. food sci. nutr.*, 2017, vol. 57, no. 6, pp. 1174–1189. doi: 10.1080/10408398.2014.967834.
95. Bonaccorsi I.L., McNair H.M., Brunner L.A., Dugo P., Dugo G. Fast HPLC for the Analysis of Oxygen Heterocyclic Compounds of Citrus Essential Oils. *J. Agric. Food Chem.*, 1999, vol. 47, pp. 4237–4239. doi: 10.1021/jf990417s.
96. Russo M., Bonaccorsi I., Costa R., Trozzi A., Dugo P., Mondello L. Reduced time HPLC analyses for fast quality control of citrus essential oils. *J. Essent. Oil Res.*, 2015, vol. 27, no 4, pp. 307–315. doi: 10.1080/10412905.2015.1027419.
97. Waksmundzka-Hajnos M., Sherma J., Kowalska T. *Thin Layer Chromatography in Phytochemistry*. Chromatographic science series, CRC Press, Boca Raton, 2008. 896 p.
98. Talibova A.G., Kolesnov A.Yu. [Evaluation of the quality and safety of food products by isotope ratio mass spectrometry]. *Analitika [Analytics]*, 2011, no. 1, pp. 44–48 (in Russian).
99. Li S., Zhu X., Zhang J., Li G., Su D., Shan Y. Authentication of pure camellia oil by using near infrared spectroscopy.

- copy and pattern recognition techniques. *J. Food Sci.*, 2012, vol. 77, pp. C374–C380. doi: 10.1111/j.1750-3841.2012.02622.x.
100. Hidalgo F.J., Zamora R. Edible oil analysis by high-resolution nuclear magnetic resonance spectroscopy: recent advances and future perspectives. *Trends Food Sci. Technol.*, 2003, vol. 14, pp. 499–506. doi: 10.1016/j.tifs.2003.7.001.
101. Kuriakose S., Joe I.H. Feasibility of using near infrared spectroscopy to detect and quantify an adulterant in high quality sandalwood oil. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2013, vol. 115, pp. 568–573.
102. Kuriakose S., Thankappan X., Joe H., Venkataraman V. Detection and quantification of adulteration in sandalwood oil through near infrared spectroscopy. *Analyst*, 2010, vol. 135, pp. 2676–2681. doi: 10.1039/c0an00261e.
103. Jentzsch P.V., Gualpa F., Ramos L.A., Ciobotă V. Adulteration of clove essential oil: Detection using a handheld Raman spectrometer. *Flavour Fragr J.*, 2018, vol. 33, pp. 184–190. doi: 10.1002/ffj.3438.
104. Pisarev D.I., Novikov O.O. [Methods for the isolation and analysis of essential oils]. *Farmatsiya [Pharmacy]*, 2012, no. 10, pp. 25–29 (in Russian).
105. Skakovskiy Ye.D., Kiselev V.P., Tychinskaya L.Yu., Shutova A.G., Goncharova L.V., Spiridovich Ye.V., Lamotkin S.A., Bovdey N.A., Kiselev P.A. [Development of an approach for express analysis of the authenticity and quality of essential oils based on high resolution NMR spectroscopy]. *Trudy BGU [Proc BGU]*, 2010, vol. 5, no. 2, pp. 16–26 (in Russian).
106. Krause A., Wu Y., Tian R., Beek T. Is Low-field NMR a Complementary Tool to GC-MS in Quality Control of Essential Oils? A Case Study: Patchouli Essential Oil. *Planta Med.*, 2018, vol. 84, pp. 953–963. doi: 10.1055/a-0605-3967.
107. Braunsdorf R., Hener U., Przibilla G., Piecha S., Mosandl A. The influence of analytical and technological procedures on the  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  ratio of orange oil compounds. *Z. Lebensm. Unters Forsch.*, 1993, vol. 197, pp. 24–28.
108. Nhu-Trang T.-T., Casabianca H., Grenier-Loustalot M.-F. Authenticity control of essential oils containing citronellal and citral by chiral and stable-isotope gas-chromatographic analysis. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2006, vol. 386, pp. 2141–2152. doi: 10.1007/s00216-006-0842-2.
109. Wagner S., Vreca P., Leis A., Boechzelt H. Carbon isotope ratio analysis of authentic and commercial essential oils of lemon balm. *Nat. Prod. Commun.*, 2008, vol. 3, no. 7, pp. 1165–1170.
110. Frank C., Dietrich A., Kremer U., Mosandl A. GC-IRMS in the authenticity control of the essential oil of *Coriandrum sativum* L. *J. Agric. Food Chem.*, 1995, vol. 43, pp. 1634–1637.
111. Faber B., Bangert K., Mosandl A. GC-IRMS and enantioselective analysis in biochemical studies in dill (*Anethum graveolens* L.). *Flavour Fragr. J.*, 1997, vol. 12, pp. 305.
112. Bilke S., Mosandl A.  $2\text{H}/1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  isotope ratios of trans-anethole using gas chromatography-isotope ratio mass spectrometry. *J. Agric. Food Chem.*, 2002, vol. 50, no. 14, pp. 3935–3937. doi: 10.1021/jf0117208.
113. Ruff C., Hör K., Weckerle B., König T., Schreier P. Authenticity Assessment of Estragole and Methyl Eugenol by On-Line Gas Chromatography-Isotope Ratio Mass Spectrometry. *J. Agric. Food Chem.*, 2002, vol. 50, pp. 1028–1031. doi: 10.1021/jf011204h.
114. Greule M., Moreno A., Castro M., Falqué E. Feed additives: authenticity assessment using multicomponent-/multi-element-isotope ratio mass spectrometry. *Eur. Food Res. Technol.*, 2008, vol. 227, pp. 767–776. doi: 10.1007/s00217-007-0770-1.
115. Bonaccorsi I., Sciarrone D., Schipilliti L., Trozzi A., Fakhry H.A., Dugo G. Composition of Egyptian neroli oil. *Nat. Prod. Comm.*, 2011, vol. 6, pp. 1009–1014.
116. Schipilliti L., Dugo G., Santi L., Paola Dugo, Mondello L. Authentication of bergamot essential oil by gas chromatography-combustion-isotope ratio mass spectrometer (GC-C-IRMS). *J. Essent. Oil Res.*, 2011, vol. 23, no. 2, pp. 60–71. doi: 10.1080/10412905.2011.9700447.
117. Galimov E.M. *Geokhimiya stabil'nykh izotopov ugleroda [The geochemistry of stable isotopes of carbon]*. Moscow, Nedra, 1968, 226 p. (in Russian).
118. Rundel P.W., Ehleringer J.R., Nagy K.A. Stable Isotopes in Ecological Research. New York, Springer, 1989. 525 p.
119. Brand W.A., Coplen T.B. Stable isotope deltas: tiny, yet robust signatures in nature. *Isotopes Environ Health Stud.*, 2012, vol. 48, no. 3, pp. 393–409. doi: 10.1080/10256016.2012.666977.
120. Wieser M.E., Holden N., Coplen T.B., Bühlke J.K., Berglund M., Brand W.A., Bièvre P.D., Gröning M., Loss R.D., Meija J., Hirata T., Prohaska T., Schünberg R., O'Connor G., Walczyk T., Yoneda S., Zhu X.-K. Atomic weights of the elements 2011 (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.*, 2013, vol. 85, pp. 1047. doi: 10.1351/PAC-REP-13-03-02.
121. Galimov E.M. *Priroda biologicheskogo fraktsionirovaniya izotopov [The nature of the biological fractionation of isotopes]*. Moscow, Nauka, 1981. 247 p. (in Russian).
122. *Stabil'nye izotopy v prirode – na sluzhbu cheloveka [Stable isotopes in nature - at the service of man]*. Available at: <https://textronica.com/?p=823> (Accessed 07.10.2019) (in Russian).
123. Krueger H.W., Reesman R.H. Carbon isotope analyses in food technology. *Mass Spectrom. Rev.*, 1982, vol. 1, pp. 205–236.
124. O'Leary M.H. Carbon isotopes in photosynthesis fractionation techniques may reveal new aspects of carbon dynamics in plants. *Bio Sci.*, 1988, vol. 38, pp. 328–336.
125. Winkler F.J. *Chromatography and mass spectrometry in nutrition science and food safety*: ed. A. Frigerio, H. Milon. Amsterdam, Elsevier Science Publishers B.V., 1984. P. 173.
126. *BIPM. International Vocabulary of Metrology – Basic and General Concepts and Associated Terms (VIM)*, 3rd ed. Bureau International des Poids et Mesures, Geneva. Available at: <http://www.bipm.org/en/publications/guides/vim>. [https://nucleus.iaea.org/rpst/referenceproducts/ReferenceMaterials/Stable\\_Isotopes/2H13C15Nand18O/index.htm](https://nucleus.iaea.org/rpst/referenceproducts/ReferenceMaterials/Stable_Isotopes/2H13C15Nand18O/index.htm) (accessed 07.10.2019).
127. Meier-Augenstein W.M., Coleman M. Ignoring IUPAC guidelines for measurement and reporting of stable isotope abundance values affects us all. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 2014, vol. 28, pp. 1953–1955. doi: 10.1002/rcm.6971.
128. Coplen T.B. Guidelines and recommended terms for expression of stable isotope-ratio and gas-ratio measurement results. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 2011, vol. 25, pp. 2538–2560. doi: 10.1002/rcm.5129.
129. Carter J.F., Fry B. Ensuring the reliability of stable isotope ratio data-beyond the principle of identical treatment. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2013, vol. 405, pp. 2799–2814. doi: 10.1007/s00216-012-6551-0.
130. *Reference and intercomparison materials for stable isotopes of light elements. IAEA-TECDOC-825*. Vienna, International Atomic Energy Agency, 1995, 159 p.
131. Sevast'yanov V.S. *Izotopnaya mass-spektrometriya legkikh gazoobrazuiushchikh soedinenii [Isotopic mass-spectrometry of light gas-generating elements]*. Moscow, FIZMATHLIT, 2011. 236 p. (in Russian).
132. Gauchotte-Lindsay C., Turnbull S.M. On-line high-precision carbon position-specific stable isotope analysis: A review.

- Trends Analyt. Chem.*, 2016, vol. 76, pp. 115-125. doi:10.1016/j.trac.2015.07.010.
133. *Flash EA for IRMS Operating Manual. Thermo Fisher Scientific Inc.*, 2011, Chapter 3, pp. 1-27.
134. *High Temperature Conversion Elemental Analyzer (TC/EA). Operating Manual. ThermoFinnigan*, 2001, pp. 11.
135. Sharp Z.D., Atudorei V., Durakiewicz T.A. A rapid method for determination of hydrogen and oxygen isotope ratios from water and hydrous minerals. *Chemical geology*, 2001, vol. 178, pp. 197-210. PII: S0009-2541Ž01.00262-5.
136. Tokarev M.I., Faynberg V.S., Khodeyev Yu.S. [Modern possibilities and prospects of mass-spectrometry of light elements (review)]. *Mass-spektrometriia [Mass-spectrometry]*, 2004, vol. 1, pp. 179-190 (in Russian).
137. Benson S., Lennard C., Maynard P., Roux C. Forensic applications of isotope ratio mass spectrometry – A review. *Forensic Sci. Int.*, 2006, vol. 157, pp. 1-22. doi: 10.1016/j.forsciint.2005.03.012.
138. Galimov E.M., Sevast'yanov V.S., Kuznetsova O.V. [On the accuracy of determination of the isotopic composition of light elements while reducing the size of the analyzed samples]. *Mass-spektrometriia [Mass-spectrometry]*, 2009, vol. 6, pp. 37-46 (in Russian).
139. López Días V., Hoang H.Q., Martínez-Carreras N., Barnich F., Wirtz T., McDonnell J.J., Pfister L. The use of nafion membranes to measure of  $^2\text{H}/^1\text{H}$  and  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  isotopic ratios in water. *J. Membr. Sci.*, 2019, vol. 572, pp. 128-139. doi: 10.1016/j.memsci.2018.11.003.
140. W.Meier-Augenstein. Review: applied gas chromatography coupled to isotope ratio mass spectrometry. *J. Chromatogr. A.*, 1999, vol. 842, pp. 351-371. PII: S0021-9673(98)01057-7.
141. Fink K., Richling E., Heckel F., Schreier P. Determination of  $2\text{H}/1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  Isotope Ratios of (E)-Methyl Cinnamate from Different Sources Using Isotope Ratio Mass Spectrometry. *J. Agric. Food Chem.*, 2004, vol. 52, pp. 3065-3068. doi: 10.1021/jf040018j.
142. Culp R.A., Noakes J.E. Determination of Synthetic Components in Flavors by Deuterium/Hydrogen Isotopic Ratios. *J. Agric. Food Chem.*, 1992, vol. 40, pp. 1092-1097.
143. Butzenlechner M., Rosmann A., Schmidt H.-L. Assignment of bitter almond oil to natural and synthetic sources by stable isotope ratio analysis. *J. Agric. Food Chem.*, 1989, vol. 37, pp. 410-412.
144. Schipilliti L., Bonaccorsi I.L., Occhiuto C., Dugo P., Mondello L. Authenticity of citrus volatiles based on carbon isotope ratios. *J. Essent. Oil Res.*, 2018, vol. 30, no. 1, pp. 1-15. doi: 10.1080/10412905.2017.1377123.
145. Braunsdorf R., Hener U., Stein S., Mosandl A. Comprehensive GC-IRMS analysis in the authenticity control of flavours and essential oils. Part I: Lemon oil. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.*, 1993, vol. 197, no. 2, pp. 137-141.
146. Schipilliti L., Bonaccorsi I.L., Mondello L. Evaluation of the carbon isotope ratios of selected volatiles determined in several citrus authentic petitgrain oils. Bigarade (*C. aurantium*) petitgrain oil's first case report. *J. Essent. Oil Res.*, 2019, vol. 31, no. 2, pp. 99-110. doi: 10.1080/10412905.2018.1556745.
147. Dugo G., Bonaccorsi I., Sciarrone D., Schipilliti L., Russo M., Cotroneo A., Dugo P., Mondello L., Raymo V. Characterization of cold-pressed and processed bergamot oils by using GC-FID, GC-MS, GC-C-IRMS, enantio-GC, MDGC, HPLC and HPLC-MSIT-TOF. *J. Essent. Oil Res.*, 2012, vol. 24, no. 2, pp. 93-117. doi: 10.1080/10412905.2012.659526.
148. Kumar A., Niranjana A., Lehri A., Tewari S., Amla D., Raj S., Srivastava R., Shukla S. Isotopic Ratio Mass Spectrometry Study for Differentiation Between Natural and Adulterated Essential Oils of Lemongrass (*Cymbopogon flexuosus*) and Palmarosa (*Cymbopogon martinii*). *J. Essent. Oil Res. Pl.*, 2015, vol. 18, pp. 368-373. doi: 10.1080/0972060X.2014.971061.
149. Schipilliti L., Bonaccorsi I., Cotroneo A., Dugo P., Mondello L. Carbon isotope ratios of selected volatiles in Citrus sinensis and in orange-flavoured food. *J. Sci. Food Agric.*, 2015, vol. 95, pp. 2944-2950. doi: 10.1002/jsfa.7037.
150. Bilke S., Mosandl A. Authenticity assessment of lavender oils using GC-P-IRMS:  $2\text{H}/1\text{H}$  isotope ratios of linalool and linalyl acetate. *Eur. Food Res. Technol.*, 2002, vol. 214, pp. 532-535. doi: 10.1007/s00217-002-0508-z.
151. Bonaccorsi I., Sciarrone D., Schipilliti L., Dugo P., Mondello L., Dugo G. Multidimensional enantio gas chromatography/mass spectrometry and gas chromatography-combustion-isotopic ratio mass spectrometry for the authenticity assessment of lime essential oils (*C. aurantifolia Swingle* and *C. latifolia Tanaka*). *J. Chromatogr. A.*, 2012, vol. 1226, pp. 87-95. doi: 10.1016/j.chroma.2011.10.038.
152. Butzenlechner M., Rossmann A., Schmidt H.-L. Assignment of bitter almond oil to natural and synthetic sources by stable isotope ratio analysis. *J. of Agric. Food Chem.*, 1989, vol. 37, pp. 410-412. doi: 0021-8561/89/1437-0410\$01.50/0.
153. Ruff C., Hör K., Weckerle B., Schreier P.  $2\text{H}/1\text{H}$  ratio analysis of flavor compounds by on-line gas chromatography pyrolysis isotope ratio mass spectrometry (HRGC-P-IRMS): Benzaldehyde. *J. High Res. Chrom.*, 2000, vol. 23, pp. 357-359. doi: 10.1002/(SICI)1521-4168(20000501)23:5<357::AID-JHRC357>3.0.CO;2-R.
154. Remaud G.S., Martin Y.-L., Martin G.G., Naulet N. Authentication of mustard oils by combined stable isotope analysis (SNIF-NMR and IRMS). *J. Agric. Food Chem.*, 1997, vol. 45, pp. 1844-1848.
155. Nhu-Trang T.-T., Casabianca H., Grenier-Loustalot M.-F. Deuterium/hydrogen ratio analysis of thymol, carvacrol,  $\gamma$ -terpinene and p-cymene in thyme, savory and oregano essential oils by gas chromatography-pyrolysis-isotope ratio mass spectrometry. *J. Chromatogr. A.*, 2006, vol. 1132, pp. 219-227. doi: 10.1016/j.chroma.2006.07.088.
156. Schipilliti L., Bonaccorsi I., Cotroneo A., Dugo P., Mondello L. Evaluation of Gas Chromatography-Combustion-Isotope Ratio Mass Spectrometry (GC-C-IRMS) for the Quality Assessment of Citrus Liqueurs. *J. Agric. Food Chem.*, 2013, vol. 61, pp. 1661-1670. doi: 10.1021/jf3028073.
157. Aksenova Yu.B., Lapko I.V., Kuznetsova O.V., Vasilevskiy S.V., Aksenov A.V. [Isotope ratio mass spectrometry study of changes in the isotopic composition if carbon and hydrogen of cinnamon essential oil during adulteration]. *Tez. dokl. simpoziuma po geokhimii izotopov imeni akademika A.P. Vinogradova. [Proc. XXII Symp. Isotope geochemistry im. A.P. Vinogradova]*. Moscow, 2019, P. 15 (in Russian).