

Chemometric Approaches in Analysis of Vegetable Oils as a Way to Improve an Efficiency of Forensic Examination

V. Rudniev*, E. Simakova-Yefremian, V. Khosha, V. Ostropilets

Hon. Prof. M.S. Bokarius Kharkiv Research Institute of Forensic Examinations, Str. Zolochivska 8a, Kharkiv, 61172, Ukraine; *e-mail: vasiliiy.rudniev@gmail.com

Received: April 24, 2019; Accepted: November 26, 2019

DOI: 10.17721/moca.2019.192-199

The approach to forensic examination performance through accelerated classification and identification research of vegetable oils is demonstrated. It includes derivatization of the original objects, analysis of obtained methyl esters mixture using GC-MS technique and applying of chemometric tools for gathering preliminary data. Subsequent processing of obtained chromatograms using principal component analysis for grouping of objects simplifies further detailed examination. An analysis of hidden correlations between variables and influence of the initial data on the first to third major components formation is provided. Using values of content of only 5 most widespread fat acids leads to satisfied visual pattern for prior recognition of oil samples. Applying of various split ratios is recommended at different stages of gas-chromatographic analysis. Split ratio 1:50 is recommended for gathering of data treated by chemometric methods and 1:2 is useful for determination of minor components presence as specific features.

Keywords: vegetable oils, GC-MS, fatty acid methyl ethers, chemometrics, principal component analysis (PCA)

Хемометричні методи при дослідженні рослинних олій як спосіб підвищення ефективності роботи судового експерта

В. Руднєв*, Е. Сімакова-Єфремян, В. Хоша, В. Остропілець

Харківський науково-дослідний інститут судових експертиз ім. Засл. проф. М.С. Бокаріуса, вул. Золочівська 8а, м. Харків, 61172, Україна; *e-mail: vasiliiy.rudniev@gmail.com

Надійшла: 24 квітня 2019 р; Прийнята: 26 листопада 2019 р

DOI: 10.17721/moca.2019.192-199

В роботі показаний підхід до ідентифікації та класифікації зразків рослинних олій, що включає пробопідготовку з дериватизацією, хроматомаспектрометричний аналіз, обробку отриманих результатів за п'ятьма компонентами суміші з використанням методу головних компонент та подальший, більш детальний хроматографічний аналіз компонентного складу. Використання хемометричних засобів для обробки хроматографічних даних дозволяє проводити попередню класифікацію олій. Перші дві головні компоненти сумарно охоплюють більше 75% варіювання вихідних змінних. Показана можливість виявлення окремих сполук, специфічних для вузької групи олій, після дериватизації вихідного зразку. Використання хемометричних методів дозволяє диференціювати тваринні та рослинні олії, а також групувати зразки олій одного виду.

Ключові слова: рослинні олії, ГХ-МС, метилові ефіри жирних кислот, хемометрика, метод головних компонент

Проблема підвищення експресності аналізу багатокомпонентних об'єктів, до яких відносяться рослинні олії, обумовлена значними витратами часу, використанням коштовного обладнання та кваліфікованого персоналу для проведення повного комплексу досліджень [1,2]. Одним з шляхів вирішення цієї проблеми є використання наглядних та доступних хемометричних підходів, що ґрунтуються на даними інструментальних методів, у тому числі хроматографічних та спектральних [3,4]. Методи рідинної та газової хроматографії часто використовують для визначення метилових

ефірів жирних кислот (МЕЖК), отриманих під час дериватизації вихідних олій [5]. Результати досліджень можуть представлятися як вмістом індивідуальних сполук та їх груп [6,7], так і з застосуванням хемометричних методів до обробки отриманих даних [8-15].

В роботі [8] запропоновано використання ряду хемометричних підходів – методу головних компонент (principal component analysis – PCA), регресії часткових найменших квадратів (principal least squares – PLS), формального незалежного моделювання класів (soft independent

modeling of class analogy – SIMCA) за даними вольтамперометрії. Досліджувались як окремі різновиди рослинних олій, так і олії одного виду (оливкові) з домішками інших, більш дешевих продуктів. Показана можливість визначення належності олій до певних класів та виявлення факту їх розбавлення. При цьому, для вирішення різних завдань найбільш ефективним виявилось використання окремих методів, наприклад, PCA використовується для виявлення взаємозв'язків між досліджуваними змінними, а різновиди дискримінантного аналізу й метод опорних векторів – для класифікації [9]. Одним з основних підходів до кількісної оцінки вмісту компонентів суміші є внутрішня нормалізація за площиною [10].

Для класифікації олій можуть бути використані не тільки дані стосовно вмісту вищих кислот. У роботі [11] показана ефективність обробки хемометричними методами (PCA та дискримінантний аналіз) результатів, отриманих методом ГХ-МС при встановленні одорологічних характеристик олій (визначення летючих сполук). Підхід до класифікації вихідних та розбавлених олій за Раман спектрами наведений в роботі [12]. Як наглядний та інформативний метод, що дозволяє суттєво зменшити розмірність вихідного масиву даних при обробці отриманих результатів, запропоновано PCA. При вирішенні діагностичних завдань була виявлена ефективність комбінування хемометричних методів з виявленням деталізованих даних щодо складу олій або їх похідних, у тому числі характеристичних складників. У роботі [13] наведений підхід до встановлення характеристичної домішки у оливковій олії – стигмаста-3,5-диену, наявність якого є ознакою очищення олії. Обробка даних для визначення цієї домішки проводилася з використанням лінійного дискримінантного аналізу (linear discriminant analysis – LDA).

Метод рідинної хроматографії також придатний для дослідження МЕЖК, отриманих з рослинних олій. В роботі [14] показана можливість комбінування результатів рідинного хроматографування МЕЖК з обробкою хемометричними методами для встановлення якісних та кількісних показників пальмових та оливкових олій, що містили домішки у широкому концентраційному діапазоні. Дані щодо ефективності застосування ряду хемометричних методів для диференціації оливкових олій від інших видів за результатами рідинної хроматографії наведені в роботі [15].

Незважаючи на існування спеціалізованих колонок для повного розділення МЕЖК, наприклад, CP-Sil 88 (Agilent) [16], деякі дослідження проводяться в універсальній комплектації обладнання з використанням розповсюджених колонок довжиною 30 м з нерухомою фазою типу DB-5 (HP-5) для газової хроматографії з мас-спектрометричним детектуванням [9].

Метою даної роботи було встановлення можливостей швидкої попередньої класифікаційної оцінки зразків невідомих олій методом ГХ-МС з універсальною комплектацією та використанням хемометричних підходів.

Експериментальна частина

Матеріали та реактиви. Гексан, хч (Угорщина); метанолат натрію, 98% (Україна); метиловий спирт, хч (Україна); паперові фільтри типу «Червона лента» (Україна).

Пробопідготовка. У віалі (4 мл) розчиняли 0.1 г рослинної олії в 1.9 мл гексану й додавали 0.1 мл 0.1 н розчину метанолату натрію в безводному метанолі. Віалу інтенсивно струшували протягом 2 хв. й відстоювали 3 хв. Одержаний розчин фільтрували через паперовий складчастий фільтр у віалу (20 мл) та доводили гексаном до об'єму ~ 10 мл. Отримані розчини поміщали до холодильної камери й зберігали при температурі від 2 до 6 °С. Перед хроматографічним дослідженням зразки витримували протягом 1 год. при кімнатній температурі.

Об'єкти дослідження. Всього досліджувалися 34 зразки олій, з них 2 зразки – тваринні (Україна). Рослинні олії (заявлені виробником як незмішані) – кокосова (1 зразок, США), оливкова (4 зразки, Іспанія; 2 зразки, Греція), лляна (3 зразки, Україна, 1 зразок, США), кунжутна (4 зразки, Україна), соняшникова (5 зразків, Україна), конопляна (1 зразок, Україна, 1 зразок, Польща, 1 зразок, США), обліпіхова (2 зразки, Україна), гарбузова (2 зразки, Україна), кукурудзяна (5 зразків, Україна). Зразки тваринних олій та два зразки соняшникової олії були придбані у виробників відповідної продукції на роздрібному ринку товарів харчування, інші зразки – в магазинах роздрібної торгівлі.

Обладнання та умови дослідження. У роботі використовували газовий хроматограф з мас-спектрометром (Shimadzu GCMS-QP2020). Умови хроматографування: (1) колонка – HP-5, 30 м x 0.25 мм; (2) програмування температури – температура I (початкова температура колонки) – 60 °С, тривалість ізотермічного режиму при температурі I – 1 хв., швидкість нагріву після ізотермічного режиму I – 10 °С/хв., температура II – 180 °С, тривалість ізотермічного режиму при температурі II – 30 хв., швидкість нагріву після ізотермічного режиму II – 3 °С/хв., температура III – 200 °С, тривалість ізотермічного режиму при температурі III – 20 хв., швидкість нагріву після ізотермічного режиму III – 8 °С/хв., температура IV – 280 °С, загальний час аналізу – 119 хв.; (3) температура випаровувача – 250 °С, інтерфейсу – 250 °С, іонного джерела – 220 °С; (4) газ-носії – гелій, об'єм проби – 1 мкл, поділ потоку – 1 : 50 (режим 1) та 1 : 2 (режим 2), витрата газу носія через колонку – 0.75 мл/хв. Реєстрація маспектрів проводилася за повним іонним током (Scan); діапазон сканування m/z

– 35-500; інтервал сканування – 0,2 с; іонізація – електронним ударом (70 еВ); спектральні бази даних – NIST 17 та Wiley (11th Edition).

Встановлення компонентного складу. Вміст МЕЖК розраховувався в режимі 1 за внутрішньою нормалізацією без поправочних коефіцієнтів для цільових компонентів (табл. 1). Такий вибір обумовлений тим, що вони стало визначалися на якісному рівні; елюювалися окремо між собою; були наявними у всіх досліджуваних зразках (присутні на кожному каналі хроматограми); мали прийнятну форму хроматографічного піку (без перевантаження колонки).

В режимі 2 обиралися піки більш легких та важких МЕЖК для більшої деталізації складу, що обумовлено суттєвими відмінностями у картині хроматографічного розділення при різних коефіцієнтах поділу потоку. До отриманих даних проводилося масштабування на стандартне відхилення з використанням програми Statistica 10 за рівнянням 2.1:

$$x_i^{st} = \frac{x_i - \mu}{s}, \quad (2.1)$$

де x_i^{st} – значення i -го показника після масштабування; x_i – значення i -го показника до масштабування; μ – середнє значення; s – стандартне відхилення.

Встановлення метрологічних характеристик. Для оцінки прецизійності аналізу застосовувався метод однофакторного дисперсійного аналізу, успішно реалізований в нашій попередній роботі [17]. Його реалізація полягала в проведенні чотирьох досліджень одного й того ж самого зразку етерифікованої оливкової олії у режимі 1, зроблених послідовно в один день, на протязі трьох днів. Подальше дослідження проводилося по наступному алгоритму:

- визначення середніх значень різних компонентів у пробах, проаналізованих протягом одного дня (всього 3 дня по 4 досліді). Кількість днів позначалася як m , загальна кількість дослідів – N ;
- визначення середніх значень, отриманих протягом усього дослідження (12 дослідів);
- розрахунок дисперсій (оцінки) між серіями та всередині серій;
- установлення значимості відмінності між дисперсіями в різних серіях аналізу. При розрахунках використовувався критерій Бартлетта. При $M < \chi^2(\alpha, f)$, де α – статистична значущість, f – число ступенів свободи ($f = m - 1$), m – кількість днів досліджень (всього 3), дисперсії відрізняються незначуще;
- перевірка гіпотези про рівність групових середніх значень, яка підтверджується за умови, якщо:

$$F < F(\bar{P}, f_{\text{еф}}, f_{\text{зал}}), \quad (2.2)$$

де $F < F(\bar{P}, f_{\text{еф}}, f_{\text{зал}})$, – процентна точка F -розподілу при прийнятій довірчій імовірності $\bar{P}$ і ступенях свободи $f_{\text{еф}}$ та $f_{\text{зал}}$ (табличне значення F). При цьому:

$$f_{\text{еф}} = m - 1, \quad (2.3)$$

$$f_{\text{зал}} = m(N - 1), \quad (2.4)$$

Табличне значення $\chi^2(0.05; 2)$ складає 5.99, а F -критерію ($F(0.95; 2; 9)$) – 4.26 та 8.02 (для $F(0.99; 2; 9)$).

Якщо виявлено, що дисперсії відрізняються незначуще, а гіпотеза про рівність середніх значень не відхиляється щодо всіх застосованих компонентів, розраховується стандартне відхилення за всіма отриманими значеннями по кожному компоненту:

$$\bar{s} = \sqrt{\frac{\sum (x_{ji} - \bar{x})^2}{m \cdot N - 1}}, \quad (2.5)$$

де x_{ji} – вміст компоненту по кожному досліді; $\bar{x}$ – середнє значення вимірювань.

Результати та їх обговорення

Газохроматографічне розділення МЕЖК Приклад хроматограми МЕЖК з числом вуглецевих атомів 18, які зазвичай незадовільно розділяються у широкому діапазоні температур та газових потоків із колонкою з застосованою нерухомою фазою, показано на рис. 1. Склад суміші жирних кислот та позначення хроматографічних піків їм відповідних метилових ефірів, наведено в табл. 1.

Таблиця 1. Жирні кислоти, піки метилових ефірів яких обиралися як характеристичних при хеометричній обробці.

№ з/п	Найменування кислоти	Умовне позначення
1	н-гексадеканова кислота	C-16
2	9,12-октадекадієнова кислота	C-18-2-9,12
3	9-октадеценева кислота	C-18-1-9
4	11-октадеценева кислота	C-18-1-11
5	н-октадеканова кислота	C-18

Примітка: найменування кислот надані за результатами ідентифікації зі спектрами з спектральних баз даних.

На рис. 2-3 наведені фрагменти хроматограм одного й того ж зразку етерифікованої оливкової олії в обох використаних режимах.

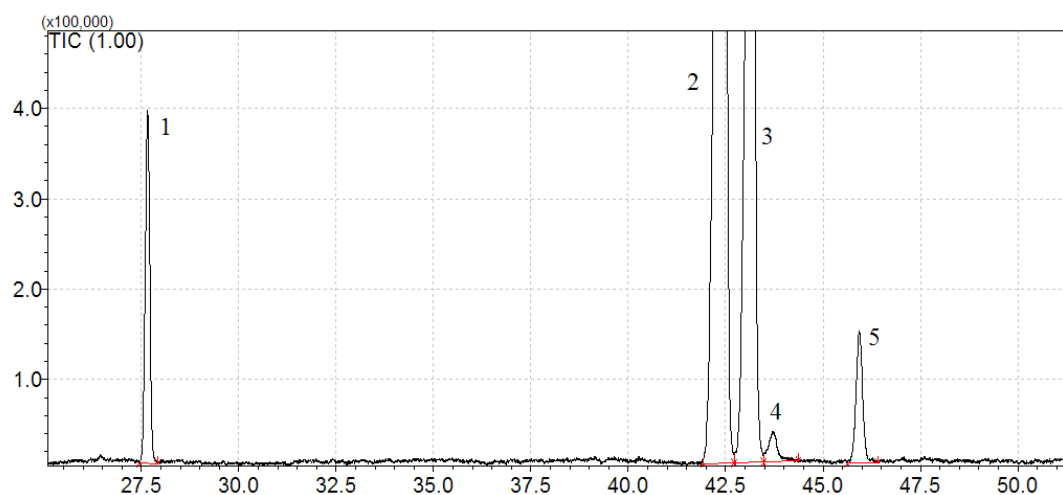


Рис. 1. Приклад розділення МЕЖК у запропонованих умовах хроматографування, де цифрами позначені піки метилових ефірів жирних кислот (див. табл. 1).

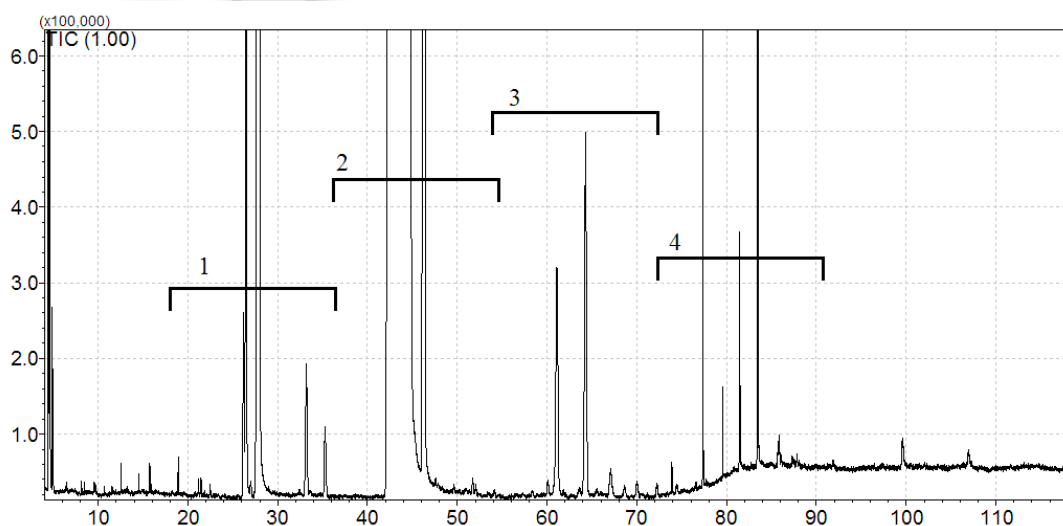


Рис. 2. Хроматограма етерифікованої оливкової олії у режимі 2, де цифрами позначені орієнтовні області елювання метилових ефірів жирних кислот з числом вуглеводневих атомів (кислот): 1 – C-16, 2 – C-18, 3 – C-20, 4 – C-22.

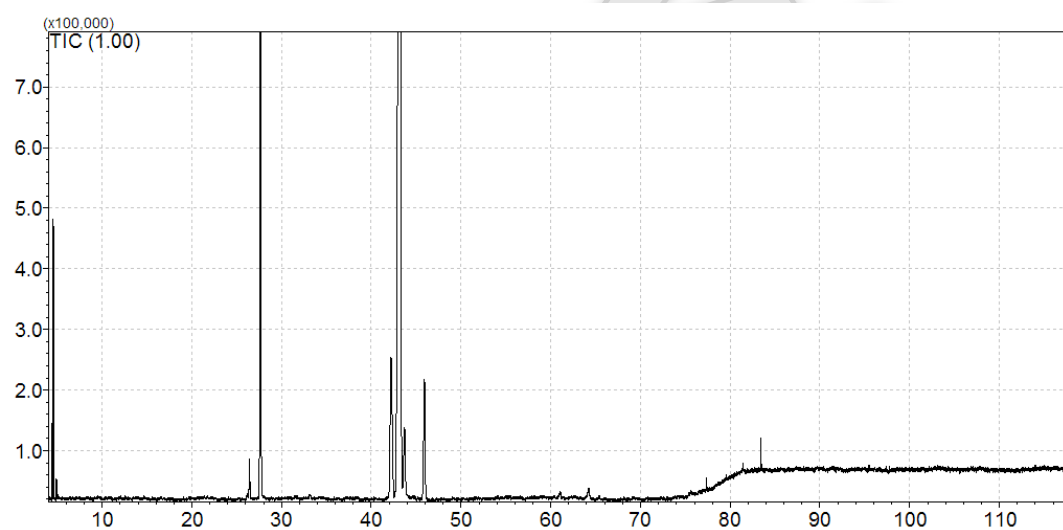


Рис. 3. Хроматограма етерифікованої оливкової олії у режимі 1.

Оцінка прецизійності аналізу. Розраховані значення M за критерієм Бартлетта, F -критерію, та по компонентах наведено в таблиці 2.

Аналіз даних з табл.2 показує, що найбільші значення відносного стандартного відхилення очікувано характерні для компонентів суміші з найменшою концентрацією, а найменші – для сполук з найбільшим відносним вмістом. Це свідчить про дещо кращу відтворюваність результатів для МЕЖК найбільшої концентрації.

Таблиця 2. Розраховані значення M , F , $\bar{x}$ та $\bar{s}$.

Компонент	M	F	$\bar{x}, \%*$	$\bar{s}, \%*$	$RSD, \%$
C-16	1.67	1.22	11.5	0.22	1.9
C-18-2-9,12	5.80	3.50	5.6	0.19	3.5
C-18-1-9	1.59	1.79	77.5	1.23	1.6
C-18-1-11	3.61	1.87	2.2	0.11	5,0
C-18	1.63	4.88	4.1	0.19	4.5

Примітки. *Площі піка.

Виявлення прихованих зв'язків. Дослідження впливу обраних змінних на формування перших головних компонент (PC1 – перша головна компонента, PC2 – друга, PC3 – третя) виявило наявність суттєвих позитивних та негативних кореляцій (рис.4). Це надає змогу стверджувати

стосовно наявності скритих взаємозв'язків між обраними вихідними даними. В табл.3 показані основні характеристики отриманого масиву вихідних даних – мінімальне, максимальне та середнє значення, медіана, коефіцієнт варіювання (для груп, які включають більше 2 об'єктів).

З рис.4 видно, що спостерігається позитивна кореляція для компонентів C-16, C-18, що особливо помітно для перших двох головних компонент, а для PC3 – негативна, яка враховує залишкові відмінності між змінними. Компонент C-18-1-11 має найслабший вплив на формування PC1, PC2, PC3, що пояснюється варіюванням його вмісту відносно інших компонентів, причому, найбільший його вплив спостерігається для PC2 та PC3. Компоненти C-18-1-9 та C-18-2-9,12 негативно корелюються між собою за PC2, а їх взаємна кореляція за PC1 та PC2 є незначною. Більшою є їх кореляція за PC1 та PC2 з компонентами C-16, C-18.

Таким чином, на формування PC1 найбільше вплив мають змінні C-16, C-18 та C-18-2-9,12 (остання особливо варіюється у лляній та оливковій оліях, на відміну від більшості інших олій); на формування PC2 – C-18-1-11, C-18-1-9 та протипоставлені їм інші компоненти; на формування PC3 – переважно відмінності між компонентами C-18-1-11 та C-18-1-9.

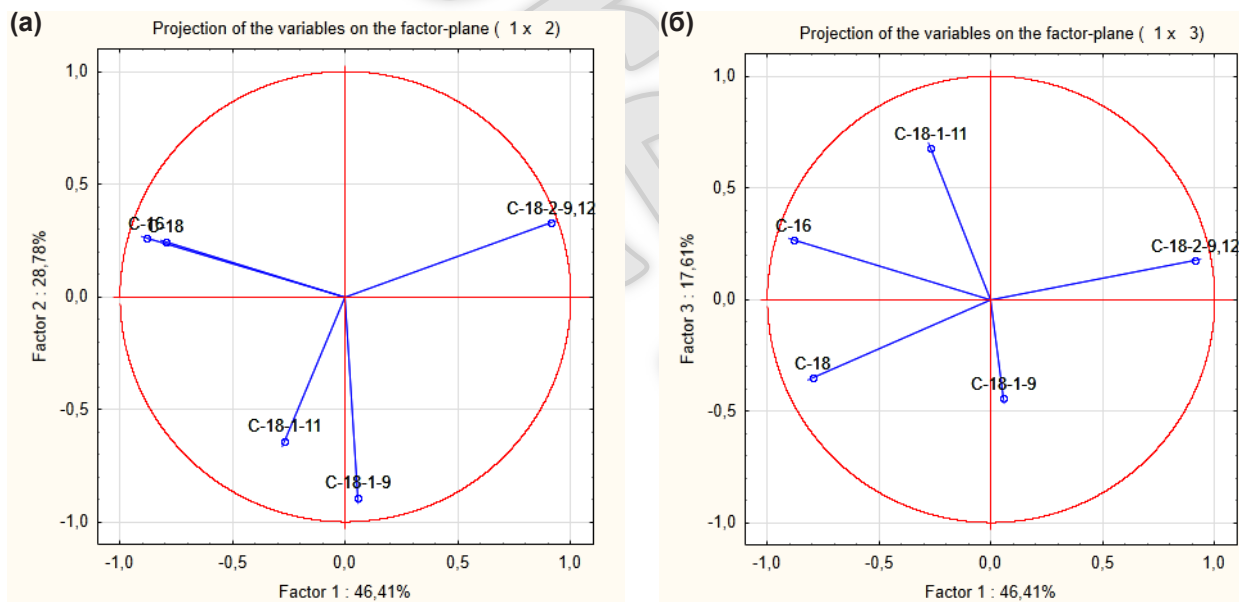


Рис.4. Кореляції та вклад змінних у формуванні перших двох головних компонент PC1 та PC2 (а), першої та третьої головної компоненти PC1 та PC3 (б).

Таблиця 3. Показники газохроматографічного аналізу рослинних олій (за групами більше 2 об'єктів).

Показник	Компонент, % (від площини піків)				
	C-16	C-18-2-9,12	C-18-1-9	C-18-1-11	C-18
Лляна олія					
Мінімум	4.670	14.750	67.900	0.011	5.174
Максимум	6.940	21.440	73.860	0.124	6.173
Середнє значення	5.665	18.233	70.270	0.078	5.755
Медіана	5.524	18.370	69.660	0.089	5.836
Коефіцієнт варіації,%	16.6	17.1	4.1	61.0	7.4
Оливкова олія					
Мінімум	9.567	5.412	55.820	0.977	3.012
Максимум	24.130	12.540	77.500	2.270	6.532
Середнє значення	14.025	8.934	69.338	1.795	4.176
Медіана	12.390	8.892	72.015	1.967	3.580
Коефіцієнт варіації,%	37.1	32.6	13.5	31.6	38.2
Соняшникова олія					
Мінімум	5.880	53.250	31.740	0.086	3.152
Максимум	6.490	57.580	36.820	0.283	4.101
Середнє значення	6.114	55.902	34.232	0.159	3.593
Медіана	6.010	56.340	33.510	0.093	3.633
Коефіцієнт варіації,%	3.9	3.3	6.2	60.6	12.0
Конопляна олія					
Мінімум	6.031	52.000	32.512	0.071	2.731
Максимум	8.190	55.100	38.410	0.114	4.082
Середнє значення	6.977	53.473	35.917	0.094	3.519
Медіана	6.710	53.320	36.830	0.096	3.745
Коефіцієнт варіації,%	15.8	2.9	8.5	23.0	20.0
Кукурудзяна олія					
Мінімум	6.645	47.240	36.800	0.031	0.157
Максимум	8.514	55.080	45.000	0.081	0.278
Середнє значення	7.482	51.402	40.840	0.052	0.218
Медіана	7.421	52.490	39.700	0.051	0.215
Коефіцієнт варіації,%	10.1	6.4	8.7	37.9	26.4
Кунжутна олія					
Мінімум	7.323	32.200	36.680	0.086	2.382
Максимум	10.450	50.290	52.420	0.205	6.280
Середнє значення	9.032	41.700	44.140	0.159	4.984
Медіана	9.178	42.155	43.730	0.173	5.637
Коефіцієнт варіації,%	14.4	19.1	15.1	35.1	36.3

Примітка. Коефіцієнт варіації – безрозмірний.

Найменші значення показників коефіцієнта варіації для більшості складових соняшникової та кукурудзяної олій можливо пояснити через однакове географічне походження зразків, припускаючи схожість сировинної бази й особливостей технологічних процесів виробництва. При цьому найбільші значення показника варіації спостерігаються переважно для компонента з найменшою концентрацією – C-18-1-11. Для подальшого застосування PCA були перевірені перші три головні компоненти.

Вказане обумовлено тим, що сумарна варіація, яку вони охоплюють, складає більше 90 %. Залишкові головні компоненти відкинуті як шумові складові.

За результатами даних PCA було встановлено ефективність запропонованого підходу, яка полягала в наявності розподілених зон належності досліджуваних зразків олій. Ці області характеризувалися явною відокремленістю рослинних олій від тваринних, а також рослинних олій різних видів між собою. Проекції на площину PC1 та PC2 наведені на рис. 5.

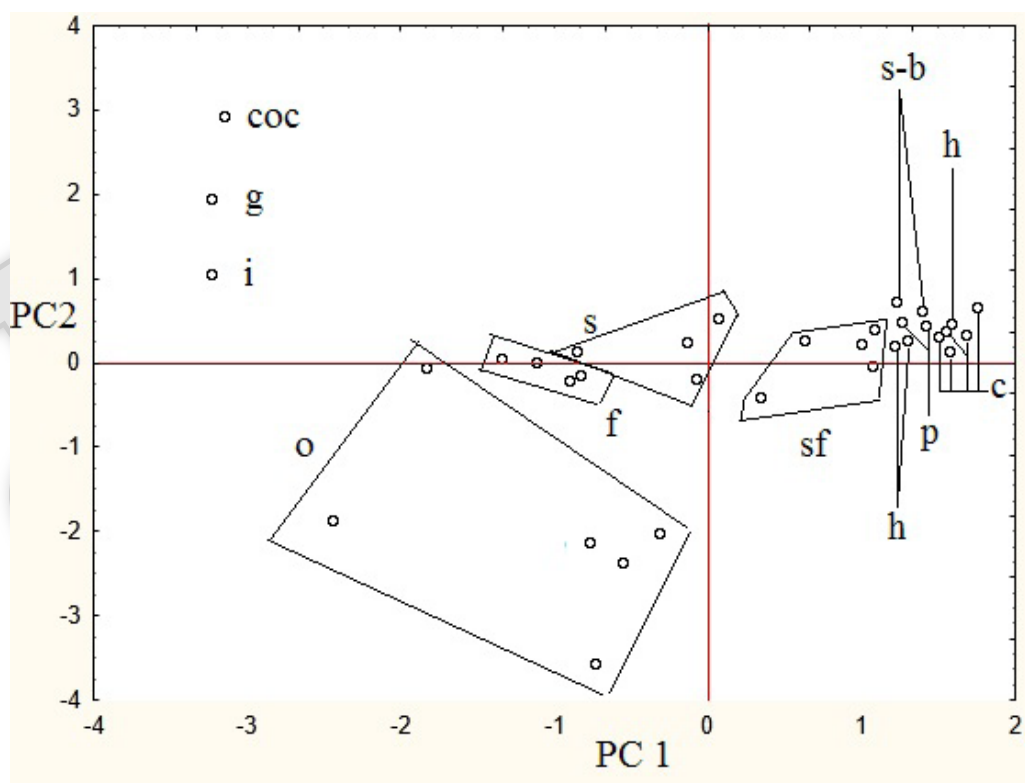


Рис. 5. Проекції досліджуваних об'єктів на площину головних компонент PC1 та PC2, де літерами позначені зразки наступних олій: о – оливкова; f – лляна; s – кунжутна; sf – соняшникова; h – конопляна; p – гарбузова; c – кукурудзяна; s-b – обліпихова; coc – кокосова; i – внутрішній свинячий жир; g – козячий жир.

З аналізу результатів застосування PCA до вихідних даних щодо нормалізованого вмісту МЕЖК відмічена окрема зона проєкцій рослинних олій відносно тваринних, а також зони, характерні для олій різних видів. Проекцію зразку кокосової олії, як такої, що принципово відрізняється за компонентним складом від інших рослинних видів, спостерігали також окремо.

Серед проєкцій виділялися зони оливкової, соняшnikової, лляної, кунжутної олій, хоча межа між ними не була чітко виражена. Проекції інших об'єктів групувалися переважно разом, при цьому виокремити певні межі не виявилось можливим через замалу відстань між ними.

При дослідженні проєкцій на площини PC2 та PC3, а також PC1 та PC3 виявилось, що принцип їх розподілення залишається сталим. При цьому якість розділення була гірше, ніж для площини проєкції PC1 та PC2. Навіть проєкції широких груп оливкових та соняшникових олій перекривалися між собою та з іншими зразками. Слід наголосити, що олії, які мали принципово відмінний компонентний склад, а саме, кокосова та два зразки тваринних олій, класифікувалися повністю окремо.

Загальна картина розподілення проєкцій на площину перших двох головних компонент за результатами аналізу у режимі 1 дає можливість оцінити орієнтовну належність олій за наявності готової бази даних за складом МЕЖК. Для уточнення

результатів попереднього дослідження можливе застосування результатів більш детального аналізу у режимі 2 (з меншим співвідношенням поділу потоку) для отримання відомостей щодо вмісту мінорних компонентів, характерних для певного виду олій. Так, наприклад, при попередньому дослідженні було встановлено, що група проєкцій на площині PC1 та PC2 кунжутної олії знаходиться між двома групами проєкцій соняшnikової та лляної олій. При аналізі у режимі 2 на всіх хроматограмах кунжутної олії був виявлений пік сезаміну, який є її невід'ємним компонентом [18], що підтверджує правильність класифікації олій як кунжутної. Проведення такого більш детального аналізу за наявності орієнтовної інформації щодо ймовірної належності олій суттєво прискорює процедуру дослідження, оскільки зменшує звернення до довідкових джерел стосовно кожного зразка й дозволяє групувати та сумісно аналізувати подібні групи олій.

Висновки

Проведені дослідження дозволяють ідентифікувати та класифікувати рослинні олії за показниками жирнокислотного складу, встановленого за допомогою газової хроматографії з мас-спектрометричним детектуванням після дериватизації зразків олій розчином метанолату натрію в метанолі. Запропоновані умови

хроматографування дають можливість отримати дані щодо компонентного складу олій з подальшою обробкою методом головних компонент. Показано, що при ідентифікації олії достатньо інформації щодо вмісту п'яти складників етерифікованих зразків при великому співвідношенні поділу потоку (1:50). Формування PC1 здійснюється переважним чином за рахунок ефірів насичених кислот та 9,12-октадекадієнної кислоти, PC2 та PC3 – за рахунок ефірів ненасичених кислот. Перші три головні компоненти описують більше 90 % варіації вихідних змінних та включають вихідні дані з вираженими позитивно та негативно корельованими

прихованими зв'язками. Формування PC1 за вмістом метилових ефірів 9,12-октадекадієнної кислоти призводить до розподілу проєкцій зразків вздовж цієї компоненти та описує 46 % варіації вихідних змінних. Хроматографування з меншим поділом потоку (1:2) дозволяє цілеспрямовано виявляти характеристичні ознаки, притаманні певному виду олії, та остаточно класифікувати олії. В зразках МЕЖК, отриманих після дериватизації, залишаються ознаки початкового складу, які свідчать про природу вихідної олії, зокрема кунжутної.

Література

1. Wang T., Wu H.L., Long W.J., Hu Y., Cheng L., Chen A.Q., Yu R.Q. Rapid identification and quantification of cheaper vegetable oil adulteration in camellia oil by using excitation-emission matrix fluorescence spectroscopy combined with chemometrics. *Food Chem.* 2019, 293, 348–357.
2. Ozulku G., Yildirim R.M., Toker O.S., Karasu S., Durak M.Z. Rapid detection of adulteration of cold pressed sesame oil adulterated with hazelnut, canola, and sunflower oils using ATR-FTIR spectroscopy combined with chemometric. *Food Control.* 2017, 82, 212–216.
3. Jiménez-Carvelo A.M., Lozano V.A., Olivieri A.C. Comparative chemometric analysis of fluorescence and near infrared spectroscopies for authenticity confirmation and geographical origin of Argentinean extra virgin olive oils. *Food Control* 2019, 96, 22–28.
4. Ruiz-Samblás C., Cuadros-Rodríguez L., González-Casado A., Mata-Espinosa P., García F., Bosque-Sendra J.M., Multivariate analysis of HT/GC-(IT)MS chromatographic profiles of triacylglycerol for classification of olive oil varieties. *Anal. Bioanal. Chem.* 2011, 399, 2093–2103.
5. Lamba N., Modak J.M., Madras G. Fatty acid methyl esters synthesis from non-edible vegetable oils using supercritical methanol and methyl tert-butyl ether. *Energy Conversion and Management.* 2017, 138(15), 77–83.
6. Moradi-Kheibari N., Ahmadzadeh H., Murry M. A. Advances in Feedstock Conversion Technologies for Alternative Fuels and Bioproducts. *Woodhead Publishing Series in Energy.* 2019, 239–254.
7. Kiritsakis A., Christie W.W. Analysis of Edible Oils. Handbook of Olive Oil. *Springer, Boston, MA.* 2000, 129–158.
8. Tsopelas F., Konstantopoulos D., Kakoulidou A.T. Voltammetric fingerprinting of oils and its combination with chemometrics for the detection of extra virgin olive oil adulteration. *Analyt. Chim. Acta.* 2018, 1015, 8–19.
9. Li X., Kong W., Shi W., Shen Q. A combination of chemometrics methods and GC-MS for the classification of edible vegetable oils. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems.* 2016, 155, 145–150.
10. Niftaliev S.I., Mel'nikova E.I., Selivanova A.A. Gazohromatograficheskoe opredelenie zhirnokisloto-nogo sostava zamenitelej molochnogo zhira i drugih specializirovannyh zhirov. *Sorbcionnye i hromatograficheskie processy.* 2009, 9(4), 574–581.
11. Sales C., Portolés T., Johnsen L.G., Danielsen M., Beltrana J. Olive oil quality classification and measurement of its organoleptic attributes by untargeted GC-MS and multivariate statistical-based approach. *Food Chemistry.* 2019, 271, 488–496.
12. Baeten V., Aparicio R. Edible oils and fats authentication by Fourier transform Raman spectrometry. *Biotechnol. Agron. Soc. Environ.* 2000, 4(4), 196–203.
13. Jabeur H., Zribi A., Bouaziz M. Extra-Virgin Olive Oil and Cheap Vegetable Oils: Distinction and Detection of Adulteration as Determined by GC and Chemometrics. *Food Analytical Methods.* 2016, 9, 712–723.
14. Jiménez-Carvelo A.M., González-Casado A., Cuadros-Rodríguez L. A new analytical method for quantification of olive and palm oil in blends with other vegetable edible oils based on the chromatographic fingerprints from the methyl-transesterified fraction. *Talanta.* 2017, 164, 540–547.
15. Jiménez-Carvelo A. M., Pérez-Castaño E., González-Casado A., Cuadros-Rodríguez L. One input-class and two input-class classifications for differentiating olive oil from other edible vegetable oils by use of the normal-phase liquid chromatography fingerprint of the methyl-transesterified fraction. *Food Chemistry.* 2017, 221, 1784–1791.
16. Agilent Technologies. Last access 13.10.2019: <https://www.agilent.com/en/products/gas-chromatography/gc-columns/capillary/cp-sil-88-for-fame>.
17. Rudnev V.A., Boichenko A.P., Karnozhytskiy P.V. Classification of gasoline by octane number and light gas condensate fractions by origin with using dielectric or gas-chromatographic data and chemometrics tools. *Talanta.* 2011, 84(3), 963–970.
18. Kamal-Eldin A., Moazzami A., Washi S., Sesame Seed Lignans: Potent Physiological Modulators and Possible Ingredients in Functional Foods & Nutraceuticals. *Recent Patents on Food, Nutrition & Agriculture.* 2011, 3(1), 17–19.