

Определение синтетических красителей в пищевых продуктах методами тонкослойной хроматографии, УФ- и ИК-спектроскопии

Чибисова М.В., Березкин В.Г.

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

Поступила в редакцию 19.10.2010 г.

Аннотация

Рассмотрена комплексная методика, основанная на последовательном выделении синтетических красителей из многокомпонентной смеси путем их предварительной сорбции из продукта с помощью твердых сорбентов (патроны Диапак-Амин, ЗАО БиохимМак СТ), десорбции с последующей диагностикой методами ТСХ, УФ- и ИК-спектроскопии.

Ключевые слова: тонкослойная хроматография, твердофазная экстракция, УФ-спектроскопия, ИК-спектроскопия, синтетические красители

Complex method, based on following allocation of synthetic dyes from multicomponent mixtures using preliminary sorption of product with solid sorbents (cartridges Diapak-Amin, ZAO Biohimmak ST), desorption with the following identification with the methods TLC, UV- and IR-spectroscopy, was considered.

Keywords: thin-layer chromatography, solid-phase extraction, UV- spectroscopy, IR-spectroscopy, synthetic dyes

Введение

Производство современных пищевых продуктов невозможно без использования различных пищевых добавок. К одним из наиболее распространенных добавок можно отнести пищевые синтетические красители. Несложная технология изготовления пищевых продуктов, доступность приобретения красителей, многие из которых не разрешены или запрещены к применению в отечественной пищевой промышленности, привели к тому, что ряд продукции часто подвергается фальсификации. К таким продуктам можно отнести практически любые напитки (безалкогольные, слабоалкогольные, ликероводочные, вина, коньяки), некоторые кондитерские изделия (конфеты, пастила, мармелад) и пр.

Для определения содержания синтетических красителей (СК) существует множество классических методов.

Основной трудностью при определении СК является необходимость экстрагирования последних из очень сложной матрицы. Для выделения и концентрирования СК из пищевых продуктов применяются: достаточно трудоемкие методы окрашивания обезжиренной белой шерсти [1, 2] и осаждения на полиамидный порошок [3], твердофазная экстракция (ТФЭ) [4-8], препаративная ТСХ [8].

Для разделения и идентификации СК в пищевых продуктах в ряде аккредитованных и судебных лабораторий Российской Федерации наиболее часто

используют методы бумажной, тонкослойной, жидкостной хроматографии, капиллярного электрофореза, УФ- и ИК-спектроскопии [7-11].

В зарубежных странах для определения СК получили широкое распространение методы капиллярного электрофореза и ВЭЖХ [12-15].

В последние годы несколько изменилась ситуация с нормативно-технической документацией, действующей на территории Российской Федерации. Вступили в действие ГОСТ, регламентирующие методы анализа ряда синтетических красителей в алкогольной продукции и карамели [4-6]. В действующих нормативно-технических документах для идентификации СК рекомендуется метод ТСХ, для определения количественного содержания СК – методы денситометрии и спектрофотометрии, для выделения СК предлагается использовать патроны для ТФЭ с сорбентом оксидом алюминия. Метод ТСХ - это достаточно простой, широко распространенный метод, позволяющий добиться хорошего разделения многих сложных смесей. Однако в некоторых случаях возникает необходимость применения препаративной ТСХ для выделения достаточного количества СК для последующего инструментального анализа. Регламентируемые в ГОСТ [4-6] системы растворителей (подвижные фазы) содержат в своем составе пиридин, диэтиламин. Данные растворители трудно удаляются с пластин, загрязняют пробу при экстракции, мешают идентификации СК, например, методом ИК-спектроскопии. Кроме того, предлагаемая ГОСТ методика практически не позволяет провести идентификацию близких по структуре СК - понсо 4R и амаранта, запрещенного к использованию в пищевых целях на территории РФ, при совместном их присутствии.

Одним из требований, предъявляемых к судебной экспертизе, является обязательное подтверждение результатов анализа не менее чем двумя достоверными методами. Поэтому целью настоящей работы являлось создание методики экспертного исследования СК, используемых в ряде пищевых продуктов и спиртосодержащих жидкостях непищевого назначения для проведения дифференциации СК и их смеси, на основе анализа совокупных результатов исследования с применением комплекса методов.

В статье рассматривается вариант применения методов ТСХ, УФ- и ИК-спектроскопии для анализа СК с предварительным концентрированием методом ТФЭ на патронах Диапак-Амин (ЗАО БиоХимМак СТ, г. Москва).

Эксперимент

Объектами исследования являлись товарные («Гиорд-пищевик», «Warner jenkinson», «H. Reynaud & Fils») и экспертные образцы синтетических красителей: азорубин (E122), понсо 4R (E124), красный очаровательный АС (E129), амарант (E123); желтый «солнечный закат» (E110); тартразин (E102), желтый хинолиновый (E104); зеленый S (E142), зеленый прочный FCF (E143); синий патентованный V (E131), индигокармин (E 132), синий блестящий FCF (E133); черный блестящий PN (E151), а также некоторые виды пищевых продуктов (безалкогольные, слабоалкогольные и алкогольные напитки; кондитерские изделия) и спиртосодержащих жидкостей непищевого назначения (ССЖ), поступающие на экспертное исследование.

Выделение красителей методом ТФЭ. Метод твердофазной экстракции представляет собой современный вариант колоночной хроматографии, основанный на взаимодействии распределенных в матрице компонентов с твердой фазой. Матрицей, как правило, является вода или водно-спиртовой раствор, в котором

растворен исследуемый краситель; твердая фаза – специальный сорбент, помещенный в патрон из химически устойчивого полимера между двух пористых фильтров. В качестве сорбента используется силикагель и продукты его модификации. Для модификации применяют вещества, содержащие различные функциональные группы: нитрил-, amino-, диол-, карбокси-, фенил-, сульфо-, ароматические (фенил-) и алифатические (C_1-C_{18}).

Для извлечения СК использовались концентрирующие патроны ДИАПАК-Амин (фракция 60-160 мкм, ионообменная емкость 0,35 ммоль/г). Применение патронов «Диапак-Амин» позволило в несколько раз уменьшить количество растворителя, необходимого для десорбции СК по сравнению с действующей нормативно-технической документацией [4 - 6].

Перед первым применением патрона необходимо провести его кондиционирование. Для этого через патрон последовательно пропускали 2 см³ метанола и 5 см³ дистиллированной воды (со скоростью 1 - 2 капли/мин).

При исследовании жидкостей не требуется подготовка пробы перед этапом выделения СК. Исследование кондитерских изделий предполагает предварительную подготовку последних.

Подготовка кондитерских изделий. К 5 г предварительно растертого до однородной массы кондитерского изделия помещенного в стакан емкостью 100 см³ приливали 30 см³ дистиллированной воды. Полученный раствор отфильтровывали через фильтр. Фильтрат использовали для дальнейшего концентрирования СК методом ТФЭ.

Выделение СК методом ТФЭ. 2 см³ фильтрата (нативного образца напитка/ССЖ) пропускали через патрон «Диапак Амин». Для удаления мешающих дальнейшему исследованию методом ТСХ углеводов, крахмала сорбент промывали 10 см³ дистиллированной воды. Десорбцию СК с сорбента проводили путем пропускания через патрон 5 см³ дистиллированной воды, подщелоченной 1 каплей аммиака ($\rho = 0,880 \text{ г/см}^3$). При необходимости полученные экстракты упаривали до объема 1,0 см³ (как правило, данная операция необходима при определении красителей желтого цвета).

Определение СК методом ТСХ. Разделение проводили на пластинах «Сорбфил ПТСХ-П-В-УФ» (г. Краснодар, Россия), «Силуфол УФ-254» (Чехия), «Кизельгель 60 F 254» (Мерск, Германия). Объем наносимой пробы 10 мкл. Системы растворителей, используемые для элюирования, значения R_f и цвет хроматографических зон приведены в таблице 1. Следует отметить, что предлагаемые авторами системы растворителей позволили получить лучшее разделение СК по сравнению с используемыми в настоящее время [4 - 6].

Качественное определение красителей осуществляли визуально на основании величин R_f и цвета выявленных окрашенных хроматографических зон. Количественную обработку проводили на денситометре «Сорбфил» (ООО «Имид», г. Краснодар).

Описанный выше метод ТСХ достаточно прост, экспрессен, не требует дорогостоящего оборудования и широко распространен, однако требует наличия образцов сравнения. При отсутствии реперных образцов получение достоверной информации о природе и компонентном составе исследуемых красителей становится затруднительным, поэтому возникает необходимость применения дополнительных методов исследования.

Таблица 1. Системы растворителей и значения R_f красителей

Наименование красителя	Системы растворителей	R_f	Цвет хроматографических зон
<u>Красные красители</u>			
Азорубин	Н-пропанол–этилацетат–аммиак–вода (100:30:30:1)	0,35	Малиновый
Понсо 4R	Н-пропанол–этилацетат–аммиак–вода (100:30:30:1)	0,12 0,38	Красно-малиновый Бледно-розовый
Амарант	Н-пропанол–этилацетат–аммиак–вода (100:30:30:1)	0,12 0,25	Красно-малиновый Брусничный
<u>Желтые красители</u>			
Тартразин	Изобутанол–этанол–аммиак–вода (10:20:1:10)	0,76	Желтый
	Изопропанол–аммиак (4:1)	0,1	Лимонный
	Изопропанол–аммиак–вода (35:10:5)	0,6	Желтый
	Н-пропанол–этилацетат–аммиак–вода (100:30:30:1)	0,1	Желтый
Желтый хинолиновый	Изобутанол–этанол–аммиак–вода (10:20:1:10)	0,82 0,9	Лимонный Лимонный
	Изопропанол–аммиак (4:1)	0,3 0,370,72 0,78	Лимонный Лимонный Лимонный Лимонный
	Изопропанол–аммиак–вода (35:10:5)	0,66 0,74 0,88 0,9	Лимонный Лимонный Лимонный Лимонный
	Н-пропанол–этилацетат–аммиак–вода (100:30:30:1)	0,24 0,33 0,6 0,7	Лимонный Лимонный Лимонный Лимонный
Желтый «солнечный закат»	Изобутанол–этанол–аммиак–вода (10:20:1:10)	0,82	Оранжевый
	Изопропанол–аммиак (4:1)	0,37	Оранжевый
	Изопропанол–аммиак–вода (35:10:5)	0,64 0,7	Оранжевый Оранжевый
	Н-пропанол–этилацетат–аммиак–вода (100:30:30:1)	0,33	Оранжевый
	Н-бутанол–этанол–аммиак–вода (50:25:10:25)	0,58	Оранжевый
<u>Синие красители</u>			
Синий патентованный V	Изобутанол–этанол–аммиак–вода (10:20:1:10)	0,78 0,86	Голубой Голубой
	Изопропанол–аммиак–вода (35:10:5)	0,33 0,57	Голубой Голубой

Наименование красителя	Системы растворителей	R _f	Цвет хроматографических зон
	Н-бутанол–этанол–аммиак–вода (50:25:10:25)	0,58 0,61	Голубой Голубой
	Этанол–н-бутанол–вода (9:2:1)	0,73 0,88	Голубой Голубой
Индигокармин	Изобутанол–этанол–аммиак–вода (10:20:1:10)	0,78 0,84	Светло-лиловый Светло-лиловый
	Изопропанол–аммиак–вода (35:10:5)	0,60	Светло-лиловый
	Н-бутанол–этанол–аммиак–вода (50:25:10:25)	0,58	Светло-лиловый
	Этанол–н-бутанол–вода (9:2:1)	0,9	Светло-лиловый
Синий блестящий FCF	Изобутанол–этанол–аммиак–вода (10:20:1:10)	0,86	Голубой
	Изопропанол–аммиак–вода (7:2:1)	0,55	Голубой
	Н-бутанол–этанол–аммиак–вода (50:25:10:25)	0,61	Голубой
	Этанол–н-бутанол–вода (9:2:1)	0,86	Голубой
Фиолетовый краситель			
Черный блестящий PN	Изобутанол–этанол–аммиак–вода (10:20:1:10)	0,82	Фиолетовый
	Изопропанол–аммиак–вода (7:2:1)	0,6	Фиолетовый
	Н-бутанол–этанол–аммиак–вода (50:25:10:25)	0,53	Фиолетовый
	Этанол–н-бутанол–вода (9:2:1)	0,87	Фиолетовый
Зеленые красители			
Хлорофиллин	Изобутанол–этанол–аммиак–вода (10:20:1:10)	0,48 0,66 0,75	Оливковый Оливковый Оливковый
Зеленый S	Н-бутанол–этанол–аммиак–вода (50:25:10:25)	0,47 0,58 0,61	Лимонный Голубой Голубой
	Изобутанол–этанол–аммиак–вода (10:20:1:10)	0,84 0,88	Лимонный Голубой
	Изопропанол–аммиак–вода (7:2:1)	0,52 0,57	Лимонный Голубой
Зеленый смесевой № 2	Н-бутанол–этанол–аммиак–вода (50:25:10:25)	0,47 0,58 0,61	Лимонный Голубой Голубой
	Изобутанол–этанол–аммиак–вода (10:20:1:10)	0,84 0,88	Лимонный Голубой

Наименование красителя	Системы растворителей	R _f	Цвет хроматографических зон
	Изопропанол–аммиак–вода (7:2:1)	0,52 0,57	Лимонный Голубой
<u>Коричневый краситель</u>			
Коричневый смесевой	Изопропанол–аммиак–вода (7:2:1)	0,45	Голубой
		0,57	Красный
		0,61	Желто-зеленый
		0,75	Оранжевый
		0,76	Розовый
	Н-бутанол–этанол–аммиак–вода (50:25:10:25)	0,44	Лимонный
		0,48	Фиолетовый
		0,53	Красный
		0,56	Коричневый
		0,59	Голубой
		0,61	Оранжевый

Примечания: 1. Аммиак ($\rho = 0,880 \text{ г/см}^3$) 2. Значения R_f приведены для пластин «Кизельгель 60 F 254» (Merck, Германия). Порядок распределения хроматографических зон и значения R_f аналогичны для пластин «Сорбфил ПТСХ-П-В-УФ» (г. Краснодар, Россия).

Для решения ряда практических задач может быть с успехом использован метод ИК спектроскопии, позволяющий идентифицировать исследуемый объект при отсутствии образца сравнения, на основании компьютерных информационно-поисковых систем, спектральных библиотек и справочной информации. Для этого необходима предварительная пробоподготовка, направленная на выделение красителей из исследуемой смеси.

Исследование СК методом ИК-спектроскопии.

Подготовка проб. Для выделения СК использовали описанный выше метод ТФЭ с последующим упариванием экстракта до сухого остатка. Полученные пробы помещали на полированную металлическую пластину и раскатывали при помощи роликового ножа. Спектры регистрировали с тонких слоев в режиме «отражение».

Аппаратура: исследовательский комплекс ИК-микроскоп Continuum/ИК-спектрометр Nexus фирмы Thermo Nicolet(США).

Условия анализа: диапазон волновых чисел от 4000 до 650 см⁻¹, режим «отражение»; верхняя маскирующая переменная апертура; объектив Reffachromat 32x; детектор МСТ-А; разрешение 8 см⁻¹; количество сканирований 120.

Полученные спектры анализировали, изучая форму, положение и относительные интенсивности характеристических полос поглощения с помощью баз данных (электронных спектральных библиотек), а также справочных материалов и специальной литературы [8, 16, 17]. При этом было показано, что красители различных типов отличаются друг от друга по ИК-спектрам и могут быть дифференцированы. Как и следовало ожидать, одни и те же красители, представляющие собой продукцию различных фирм, по ИК-спектрам неразличимы, поскольку однородны по молекулярному составу основных компонентов.

Исследование СК методом УФ-спектроскопии. К достоинствам УФ-спектроскопии относятся: возможность исследования водных и спиртовых растворов; отсутствие влияния некоторых примесей (например, углеводов) на результаты измерений. Метод отличается высокой чувствительностью (~10⁻⁹ г), что при необходимости делает возможным его применение для количественного

анализа. Однако такие особенности УФ-спектроскопии, как невысокая селективность и низкая информативность получаемых спектров, обязывают осторожно подходить к их интерпретации: спектры в ультрафиолетовой и видимой области неприменимы для диагностики; данные о форме и расположении максимумов поглощения могут расцениваться как дополнительная информация об объектах, а в случае сравнительных исследований – как добавочный признак «за» или «против» однородности сравниваемых образцов.

Подготовка проб. Возможно исследование нативных водных и водно-спиртовых растворов, при условии, что в их состав входит один СК. При исследовании мутных растворов требуется предварительная фильтрация. Твердые образцы должны быть обработаны 1% раствором аммиака в 50% смеси этанола и воды, после чего отцентрифугированы. Далее может быть использован описанный выше метод ТФЭ.

Аппаратура: спектрофотометр Lambda 14P (PerkinElmer, США), программное обеспечение Winlab), кварцевые кюветы с толщиной поглощающего слоя 1 см.

Условия анализа: щель 2,0 нм; скорость сканирования 480 нм/мин; шаг 1,0 нм; диапазон 200–800 нм. Спектрофотометрирование проводится относительно холостой пробы (матрицы).

Получаемые электронные спектры использовали для качественных исследований, проводя сравнение со справочными данными [8]. При исследовании водных растворов СК методом УФ-видимой спектроскопии было установлено, что красители различных групп отличаются между собой по характеру поглощения. Красители со сходным химическим строением имеют похожие электронные спектры. Следует обратить внимание на то, что некоторые СК, отличающиеся по ИК-спектрам, неразличимы по электронным спектрам (например, амарант и понсо 4R). Максимумы поглощения и диапазоны исследования водных растворов красителей в УФ- и видимой области приведены в таблице 2.

Таблица 2. Основные параметры исследования водных растворов отечественных и импортных красителей в ультрафиолетовой и видимой области

Наименование красителя (фирма-производитель)	Основные максимумы поглощения, нм	Волновой диапазон, нм
Синий патентованный V («Гиорд-пищевик»); Синий блестящий FCF («Гиорд-пищевик», Warner jenkinson)	635, 411, 310	200–800
Индигокармин («Гиорд-пищевик»); Индигокармин (Warner jenkinson, H. Reynaud & Fils)	610, 281, 252	200–800
Амарант (экспертный образец); Понсо 4R («Гиорд-пищевик»)	508, 215	200–700
Азурин («Гиорд-пищевик»)	516, 321, 218	200–700
Черный блестящий PN («Гиорд-пищевик»)	572, 207	200–700
Зеленый S («Гиорд-пищевик»); Зеленый бриллиантовый B11 (H. Reynaud & Fils)	629, 423, 258	200–700
Желтый «солнечный закат» («Гиорд-пищевик»); Желтый «солнечный закат» (Warner jenkinson)	482, 315, 235	200–600
Тартразин («Гиорд-пищевик»)	427, 258	200–600

Совпадение спектральных характеристик образцов в УФ-видимом диапазоне не является свидетельством их однородности по химическому составу, а говорит

лишь о том, что сравниваемые образцы однородны по поглощению в указанном диапазоне при отмеченных условиях. При наличии данных об исследовании тех же объектов другими методами (например, ТСХ, ИК-спектроскопии и т.д.) можно, суммируя полученные результаты, по совокупности признаков сделать вывод об однородности образцов.

В случае предварительного выделения чистого компонента и определения его каким-либо из методов прямой идентификации УФ-спектроскопия может быть использована для количественного анализа.

Заключение

Рассмотренная в данной работе комплексная методика позволяет определять разрешенные и запрещенные к использованию в пищевых целях СК в составе разнообразных пищевых продуктов: безалкогольных, слабоалкогольных и алкогольных напитков, кондитерских изделиях (конфеты, пастила, мармелад и пр.), спиртосодержащих жидкостей непищевого назначения.

Использование для выделения СК концентрирующих патронов Диапак-Амин (ЗАО БиоХимМак СТ, г. Москва) позволяет сократить время (по сравнению с сорбентом на основе оксида алюминия), затрачиваемого на десорбцию СК. Немаловажной является возможность регенерации патронов. Методика определения СК методом ТСХ может представлять собой альтернативу другим методикам ТСХ-разделения красителей при выборе оптимальных условий анализа для решения поставленных задач.

Методы ИК- и УФ-спектроскопии, позволяют диагностировать исследуемый объект при отсутствии образца сравнения на основании компьютерных информационно-поисковых систем, спектральных библиотек и справочной информации.

Применение комплекса методов: ТСХ, УФ- и ИК-спектроскопии позволяет не только провести идентификацию СК, но и определить их степень очистки, а также установить источник происхождения.

Методика успешно применяется при проведении судебных экспертиз пищевых продуктов и судебных экспертиз материалов, веществ и изделий.

По нашему мнению, развитие исследований в области идентификации красителей, используемых в пищевой промышленности, будет способствовать решению задач, направленных на установление соответствия продукции рецептурам, требованиям безопасности, а также возможности применения единых принципов и подходов к подобным исследованиям, проводимым в аккредитованных и судебных лабораториях.

Список литературы

1. Методические указания по лабораторному контролю качества пищи. Отбор проб и физико-химические методы испытаний. - Киев: УкрНИИТОП, 1983 г. с. 233-234.
2. Чупраков И.А. Обнаружение синтетических красителей в фальсифицированных винах и соках. - М.: ВНИИ МВД России, 1995. с. 14.
3. Nordisk Metodikkomitee For Livsmede. 1990. № 134 «Colours, Synthetic, Water-soluble. Semi-quantitative Determination By Chromatography and Spectrophotometry».

4. ОСТ 10-298-2002 «Алкогольные напитки. Методы идентификации и определения содержания синтетических красителей». – СПб.: Минсельхоз России, 2002, с. 26.

5. ГОСТ Р 52470-2005 «Продукты пищевые. Методы идентификации и определения массовой доли синтетических красителей в алкогольной продукции». – М.: Стандартинформ, 2006, с. 23.

6. ГОСТ Р 52671-2006 «Продукты пищевые. Методы идентификации и определения массовой доли синтетических красителей в карамели». – М.: Стандартинформ, 2007, с. 20.

7. Малахова И.И., Красиков В.Д., Пацовский А.П., Кулев Д.Х. Способ разделения и идентификации пищевых синтетических красителей// Пат. России №2177150.

8. Чибисова М.В., Артамошкина О.М., Орлова О.С., Паничкина Н.А. Исследование красителей, используемых в безалкогольной и слабоалкогольной продукции, в целях установления природы и наименования красящего вещества. – М.: ЭКЦ МВД России. 2003, с. 40.

9. Хроматография в тонких слоях. Под ред. Э.Шталя, пер. с нем. – М.: «Мир», 1965, с. 558.

10. Пацовский А.П., Рудометова И.В., Каменцев Я.С. Электрофоретическое определение синтетических красителей в алкогольных напитках// ЖАХ, 2004. т. 59. № 2. с. 170-175.

11. Киселева М.Г., Пименова В.В., Эллер К.И. Оптимизация условий определения синтетических красителей в пищевых продуктах методом ВЭЖХ// ЖАХ, 2003. т. 58. № 7. с.766-772.

12. Ротаупт М. Анализ пищевых продуктов. Введение в способы решения прикладных задач. Германия: Вальдброн, 1994 г. с. 23-30.

13. Greenway G.M., Kometa N., Macrae R. The determination of sugars in beverages and medicines using on-line dialysis for sample preparation.// Food Chemistry. 1992. V. 43. P. 137-140.

14. Perez-Urquiza M., Beltran J.L. Determination of dyes in foodstuffs by capillary zone electrophoresis.// J. Chromatography A. 2000. V. 898. P. 271-275.

15. Perez-Urquiza M., Beltran J.L. Determination of the dissociation constants of sulfonated azo dyes by capillary zone electrophoresis and spectrophotometry methods.// J. Chromatography A. 2001. V. 917. P. 331-336.

16. Джонс Р.Н., Сандорфи К. Применение спектроскопии в химии. Под ред. Веста, пер. с англ. – М.: Издательство, 1959, с.

17. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. Практическое руководство. Под ред. А.А. Мальцева, пер. с англ. – М.: «Мир», 1965, с. 210.

Чибисова Маргарита Вячеславовна – аспирант заочного обучения Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, г. Москва, (499) 745-79-30

Березкин Виктор Григорьевич – д.х.н., профессор, главный научный сотрудник Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, почетный нефтехимик СССР, лауреат Государственной премии РФ, заслуженный деятель науки РФ, Москва

Chibisova Margarita V. – the post-graduate student, A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis. RAS, Moscow, e-mail: mvchibisova@mail.ru.

Berezkin Victor. G. - Dr.Sc.Chem., professor, chief researcher, A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis. RAS, honorary neftekhimik USSR, laureate of the State Prize of the Russian Federation, honoured worker of science of the Russian Federation, Moscow