

рецептура не передбачає застосування саломасів, оскільки широко застосовувані гідрогенізовані жири містять у значних кількостях (20-40%) мононенасичені C_{18:1} жирні кислоти у транс-формі. Головним компонентом запропонованої нами маргаринової продукції є купажі свинячого та яловичого жиру з різними рослинними оліями. Харчова цінність купажів обумовлюється оптимальним вмістом поліненасичених жирних кислот та їх збалансованістю з іншими жирними кислотами.

Приблизна собівартість упаковки вагою 250 грам столового маргарину становить 1,5 грн., кондитерського маргарину – 1,2 грн. Тому за відпускну ціною розроблений продукт може конкурувати з відомими аналогами.

Список літератури: 1. Кудряшева А. А. Секреты хорошего здоровья и активного долголетия. - М.: Пищепромиздат, 2000. - 320 с. 2. Азнаурьян М.П., Калашева Н. А. Современные технологии очистки жиров, производства маргарина и майонеза. - М.: „Сампо-принт”, 1999. – 495 с. 3. Кочеткова А. А. Пищевые эмульсии – эмульгаторы: некоторые научные обобщения и практические подробности. // Пищевые ингредиенты. Сырье и добавки. – 2002. - № 2. – С. 8-13. 4. Олійно-жирова галузь України. Інформаційно-аналітичний бюлетень олійно-жирової галузі України та Російської Федерації. Показники роботи за 1-е півріччя та липень 2007 року, 2006/2007 МР. – Харків, 2007. – 100 с. 5. Tsai C-J., Leitzmann M.F., Willett W.C., Giovannucci E.L. Long-term Intake of trans-Fatty Acids and Risk of Gallstone Disease in Men. Arch Intern Med. May 9, 2005; 165:1011-1015. 6. Самсонов М. А., Исаев В. Л. Новое в профилактике и лечении атеросклероза, ишемической болезни сердца, гиперлипидемии и других заболеваний. // Вопросы питания. – 1995. – № 4, – С. 33– 34.

Надійшла до редколегії 12.11.08

ЛЕВЧУК И.В., научно-исследовательский центр испытаний продукции, Укрметртестстандарт; КИЩЕНКОВ.А., научно-исследовательский центр испытаний продукции, Укрметртестстандарт;

МАСЛА И МАСЛОСОДЕРЖАЩИЕ ПРОДУКТЫ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЕНЗ[А]ПИРЕНА МЕТОДАМИ ВЭЖХ И ГЖХ-МС

Разработана методика качественного и количественного определения бенз[а]пирена в маслах и масложиродержащих продуктах методами ВЭЖХ и ГЖХ-МС. Установлено, что флуоресцентный и масс-селективный детекторы обладают высокой селективностью при анализе ПАУ. Достоверное количественное определение ПАУ возможно только при условии применения внутреннего стандарта. Положительные результаты, полученные методом ВЭЖХ, необходимо подтверждать методом газовой хроматомасс-спектрометрии.

The method of qualitative and quantitative determination of benzo(a)pyrene in oils and fat products by HPLC and GC-MS is developed. High selectivity of fluorescent and mass-selective detectors for PAH analyses was established. The authentic quantitative determination is possible only with application of the internal standard. The positive results are necessary for confirming by method of gas chromatomass-spectrometry.

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) являются распространенными загрязнителями растительных масел и пищевых продуктов на их основе. Для решения проблемы канцерогенной безопасности необходимо обеспечить надежный контроль этой группы пищевых продуктов за содержанием ПАУ, поскольку, как известно, наличие канцерогенных химических соединений в пищевом рационе человека является причиной 75 % всех онкологических заболеваний.

Бенз[а]пирен – онкогенное вещество, представляющее собой полициклический ароматический углеводород, образующийся при воздействии высокой температуры на некоторые органические вещества. ПАУ содержатся в выхлопных газах, продуктах горения печей и отопительных установок, в табачном и коптильном дыме. В масла и другие продукты эти соединения попадают из окружающей среды. Наиболее вероятный путь попадания ПАУ в масличные семена - это сушка дымовыми газами, которые содержат продукты неполного сгорания топлива, в том числе и ПАУ. Значительное количество ПАУ образуется при сжигании мусора, пищи, нефтепродуктов, а также выбросов автотранспорта. Бенз[а]пирен обнаруживают в продуктах, возможность загрязнения которых ранее не рассматривалась. Установлено, что 95% бенз[а]пирена содержится в семенах масличных культур [1; 2; 3].

Наличие бенз[а]пирена в пищевых продуктах рассматривается как маркер загрязнения канцерогенными ПАУ [4]. К канцерогенам, способствующим возникновению онкологических заболеваний, относится бенз[а]пирен, поэтому контроль ПАУ осуществляется по бенз[а]пирену.

В настоящее время в странах ЕС уделяется большое внимание контролю безопасности маслосодержащих продуктов, в том числе определению содержания бенз[а]пирена в растительных маслах. Директива Комиссии ЕС 208/2005/ЕЕС жестко регламентирует содержание полициклических ароматических углеводородов в пищевых продуктах. Например, содержание бенз[а]пирена в жирах не должно превышать 0,002 мг/кг [5].

В Украине такой гигиенический норматив отсутствует. Несмотря на это, наличие канцерогенных химических соединений в пищевых продуктах необходимо контролировать, и в ближайшее время должен быть утвержден гигиенический норматив для контроля за содержанием бенз[а]пирена в маслах и маслосодержащих продуктах.

Определение бенз[а]пирена в жиросодержащих продуктах на уровне 0,002 мг/кг является сложной и трудоемкой аналитической задачей.

Для определения бенз[а]пирена обычно используют следующие хроматографические методы: газожидкостная хроматография с пламенно-ионизационным детектором, газожидкостная хроматография с масс-селективным детектором (ГЖХ/МС), высокоэффективная жидкостная хроматография с детектором на диодной матрице (ВЭЖХ/УФ), высокоэффективная жидкостная хроматография с флуоресцентным детектором, высокоэффективная жидкостная хроматография с детектором на диодной матрице (ВЭЖХ/УФ) и флуоресцентным детектором, соединенными последовательно [6; 7].

Основными требованиями, предъявляемыми к методам определения ПАУ в маслах и маслосодержащих продуктах, является высокая чувствительность и селективность. Данные о пределе количественного определения бенз[а]пирена различными методами представлены в таблице 1. Флуоресцентный и масс-селективный детекторы обладают высокой селективностью, в то же время чувствительность флуоресцентного детектора в 50-100 раз выше, чем у масс-селективного, что позволяет уменьшить массу аналитической пробы, увеличить конечный объем подготовленной пробы и приводит к значительному уменьшению влияния матрицы на качество анализа [8]. Ультрафиолетовый и пламенно-ионизационный детекторы не обладают ни высокой чувствительностью, ни высокой специфичностью, в связи с этим проведение анализа с использованием этих детекторов более ограничено.

Таблица 1 – Предел количественного определения бенз[а]пирена в масложировой продукции

Метод измерения	Предел количественного определения, мкг/кг
ВЭЖХ с флуоресцентным детектором	0,07
ГЖХ с масс-селективным детектором	0,5
Газожидкостная хроматография с пламенно-ионизационным детектором	5
Высокоэффективная жидкостная хроматография с УФ-детектором	7

Нами разработана и оценена на пригодность (валидирована) методика определения бенз[а]пирена в маслах и масложиродержащих продуктах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с флуоресцентным детектором. Метод заключается в щелочном гидролизе пробы, экстракции гексаном бенз[а]пирена и неомыляемой части липидов, реэкстракции бенз[а]пирена смесью вода : N,N-диметилформамид, повторной экстракции бенз[а]пирена гексаном, очистке экстракта на флоризиле, концентрировании в токе азота с последующим растворением полученного остатка в смеси ацетонитрил : вода (8:2) и определении массовой концентрации бенз[а]пирена методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с флуоресцентным детектированием. Подтверждение положительных результатов проводится методом газовой хроматомасс-спектрометрии.

Определение бенз[а]пирена методом ВЭЖХ проводилось на жидкостном хроматографе HP 1100 с использованием флуоресцентного детектора; подтверждение полученных результатов методом ГЖХ-МС проводилось на газовом хроматомасс-спектрометре HP 6890/5973.

Для анализа бенз[а]пирена нами были выбраны следующие условия хроматографирования: колонка MOS 2,1 x 200 с зернением 5 микрон; длина волны возбуждения 399 нм, длина волны регистрации 418 нм; температура термостата колонок 30 °С; скорость потока элюента 0,3 см³/мин; состав элюента: ацетонитрил : вода в градиентном режиме (от 20 до 100 % воды); хроматографируемый объем пробы 5 мкл. Выбранная колонка пригодна для анализа жиров, поэтому не критично, если в пробе останутся остатки жира при пробоподготовке. Колонка легко регенерируется тетрагидрофураном и ацетоном, а длина колонки позволяет при необходимости разделить все основные ПАУ.

Особое внимание при определении бенз[а]пирена необходимо уделять достоверности положительных результатов. Идентификация бенз[а]пирена в методе ВЭЖХ осуществляется по времени удерживания компонента. На рисунке 1 представлена хроматограмма стандарта бенз[а]пирена с внутренним стандартом, в качестве которого выступает бенз[б]хризен – вещество, не встречающееся в пищевых продуктах. Бенз[б]хризен, как и бенз[а]пирен, относится к группе ПАУ, при концентрации 1 мкг/см³ отклик его аналитического сигнала сопоставим с откликом бенз[а]пирена. Время удерживания бенз[б]хризена близко к времени удерживания бенз[а]пирена.

Подтверждение достоверности результатов анализа, полученных методом ВЭЖХ, проводится на газовом хроматомасс-спектрометре. Для этого пробу, подготовленную для жидкостной хроматографии, нужно сконцентрировать в токе азота и растворить в 50 мм³ гексана. На рисунке 2 приведен пример подтверждения наличия бенз[а]пирена в образце масла подсолнечного методом ГХ-МС. Идентификация бенз[а]пирена осуществлялась

на основании совпадения времен удерживания пиков и соотношения основного (252) и характеристических (253, 125) ионов бенз[а]пирена в образце и стандартном растворе. При анализе на газовом хроматографе с масс-селективным детектором следует учесть, что остатки жира в пробе очень критичны.

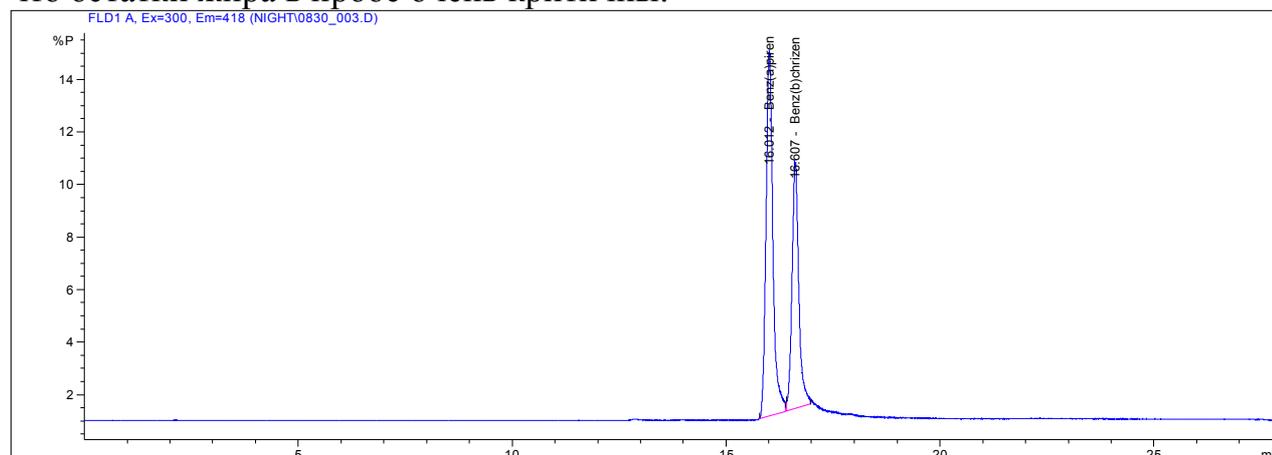


Рис.1 Хроматограмма стандарта бенз[а]пирена и внутреннего стандарта бенз[б]хризен с концентрацией 1 мкг/см³, полученная методом высокоэффективной хроматографии (флуоресцентный детектор)

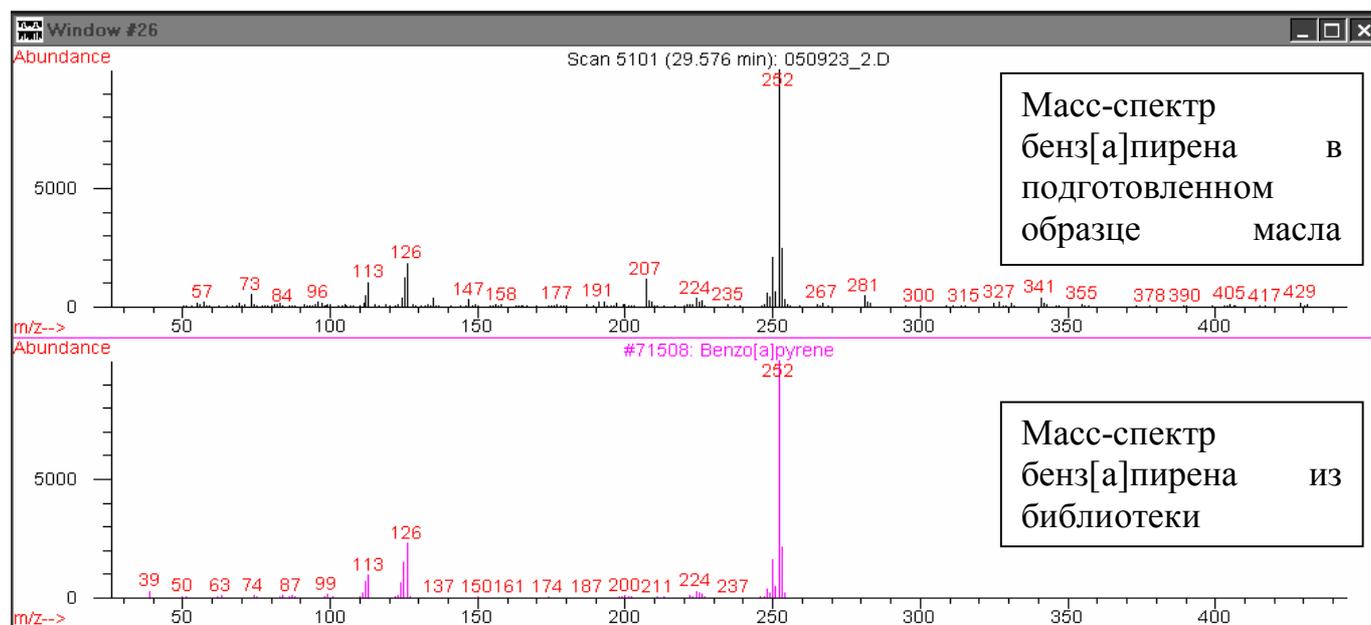


Рис. 2. Идентификация бенз[а]пирена в образце подсолнечного масла по масс-спектрам

Особое внимание необходимо уделять достоверности полученных результатов. Обязательным условием является проверка всех реактивов на чистоту. В таких случаях обязательным является анализ «холостой» пробы, который подтвердит чистоту применяемых реагентов, растворителей, посуды.

При проверке каждого реактива в отдельности была найдена причина загрязнения холостой пробы. Ею оказалось загрязнение диметилформаида – реактива, используемого в процессе анализа. Из рисунка 3 видно, что реактивы такого качества не позволяют определить наличие бенз[а]пирена в пробе, так как массовая концентрация бенз[а]пирена в диметилформаиде составила 5 мкг/дм³.

Для качественного определения бенз[а]пирена использовали метод внешнего стандарта. Отклик флуоресцентного детектора по бенз[а]пирену линеен в диапазоне от 0,1 нг до 10 нг. Количественное определение бенз[а]пирена проводили методом

внутреннего стандарта, в качестве которого использовали бенз[б]хризен. Контроль правильности результатов осуществлялся с использованием метода добавок, по внутрилабораторному контрольному образцу и по результатам межлабораторных сличительных испытаний.

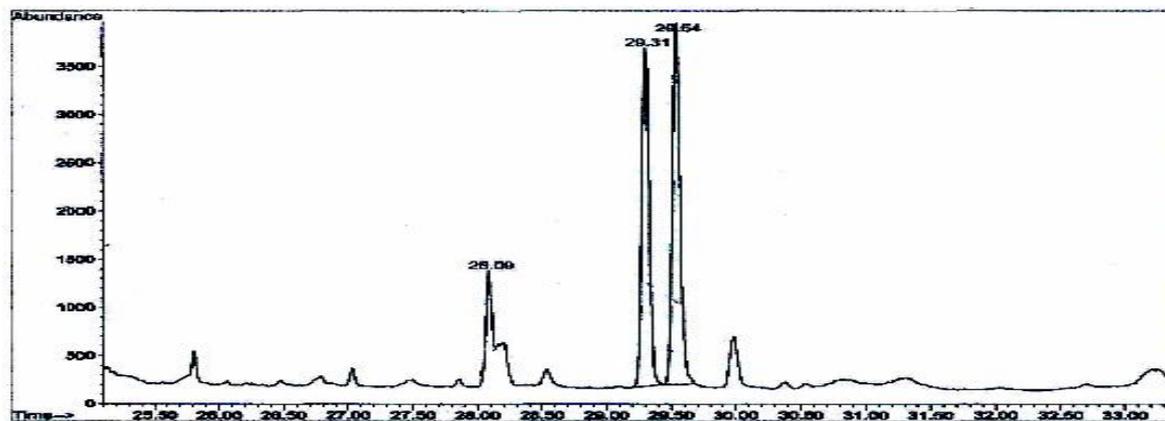


Рис. 3. Хроматограмма диметилформаида, содержащего бенз[а]пирен и другие ПАУ, полученная методом ГЖХ-МС (режим СИМ)

Участие в межлабораторных сличительных испытаниях является одним из важных этапов подтверждения точности результатов испытаний. В таблицах 2 а) и 2б) представлены результаты межлабораторных испытаний образцов масел с низким и высоким содержанием бенз[а]пирена. Полученные данные свидетельствуют об эффективности разработанного нами метода определения бенз[а]пирена.

Таблица 2а) – Результаты межлабораторных испытаний образцов подсолнечного масла и семян подсолнечника

Наименование образца	Содержание бенз[а]пирена, мкг/кг		Расхождение результатов, %
	1*	2*	
Семена подсолнечника	2,3	2,5	4,2
Масло подсолнечное (первый отжим)	11	9,1	9,5
Масло подсолнечное (экстракт)	14	13	3,7
Масло подсолнечное не рафинированное	12	11	4,3

Таблица 2 б) – Результаты межлабораторных испытаний образцов масел

Наименование образца	Содержание бенз[а]пирена, мкг/кг		Расхождение результатов, %
	3*	2*	
Масло подсолнечное не рафинированное	4,5	4,0	5,9
Масло подсолнечное рафинированное	1,2	1,2	0

*1 – результаты, полученные в лаборатории American Oil Chemists Society (Американское общество химиков по анализу масел)

*2 – результаты, полученные в лаборатории Укрметртестстандарта

*3 – результаты, полученные в центральной лаборатории по анализу масел и жиров (Голландия)

С помощью разработанной методики проведены также испытания семян масличных культур и масложиросодержащих пищевых продуктов. Бенз[а]пирен был выявлен в семенах масличных культур, растительных маслах и маслосодержащих продуктах отечественного производителя (спредах, майонезах и т. д.). На рис. 5 приведена хроматограмма масла подсолнечного с массовой долей бенз[а]пирена 5 мкг/кг. Количественные результаты проведенных исследований представлены в таблицах 3 и 4. В результате проведенных испытаний установлено, что в пробах масел и масложировых продуктов редко присутствуют одиночные ПАУ, чаще всего наблюдается присутствие многих представителей этого класса (рис.5).

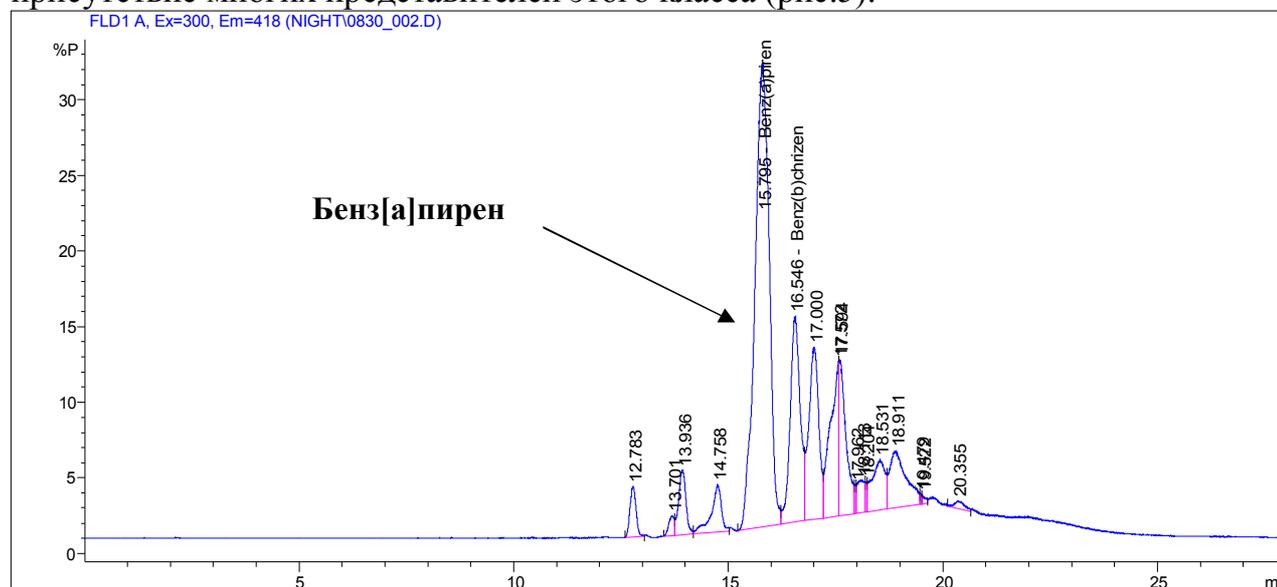


Рис. 5. Хроматограмма масла подсолнечного, содержащего бенз[а]пирен и другие ПАУ, полученная методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (флуоресцентный детектор).

Таблица 3– Содержание бенз[а]пирена в семенах масличных культур и жмыхе

Наименование образца	Количество исследованных образцов	Содержание бенз[а]пирена, мкг/кг жира
Семена подсолнечника	15	от 0,5 до 6,0
Семена кукурузы	5	от 0,5 до 25,0
Жмых подсолнечный	5	от 0,5 до 8,0

Проведено испытание более 40 проб подсолнечного масла. В результате проведенных испытаний установлено, что содержание бенз[а]пирена в масле подсолнечном находится в пределах от 0,9 до 30,0 мкг/кг. А в семенах масличных культур содержание бенз[а]пирена находится в пределах от 0,5 до 25,0 мкг/кг жира. Согласно представленным данным в таблице 4 содержание бенз[а]пирена в маслосодержащих продуктах, таких как маргарины, майонезы, спреды, находится в пределах от 0,8 до 6,6 мкг/кг, что свидетельствует о том, что растительное масло, использованное для изготовления этих продуктов, содержало значительное количество бенз[а]пирена.

Мониторинг содержания бенз[а]пирена в растительных маслах и жирах, а также масложиросодержащих продуктах, осуществляемый при контроле за безопасностью и качеством пищевых продуктов в научно-исследовательском центре испытаний продукции Укрметртестстандарта, в настоящее время продолжается.

Таблица 4 – Содержание бенз[а]пирена (мкг/кг) в масложировых продуктах

Название образца	Содержание бенз[а]пирена, мкг/кг				
	Образец № 1	Образец № 2	Образец № 3	Образец № 4	Образец № 5
Майонезы	0,5	0,6	5,1	3,6	5,4
Маргарины	0,6	1,9	4,2	6,6	4,8
Спреды	0,8	3,4	1,2	2,0	0,6
Масло рапсовое пищевое	0,8	1,4	13,2	8,0	24,0
Масло подсолнечное	от 0,9 до 30,0				

Результаты наших исследований позволяют сделать несколько выводов:

1. Для анализа бенз[а]пирена успешно используется метод высокоэффективной жидкостной хроматографии с флуоресцентным детектором.
2. Достоверное количественное определение возможно только при условии применения внутреннего стандарта.
3. Положительные результаты необходимо подтверждать на газовом хроматомасс-спектрометре.
4. Необходимо проведение мониторинга содержания бенз[а]пирена в растительных маслах и жирах, а также масложиродержащих продуктах для контроля безопасности этой группы пищевых продуктов.

Список литературы: 1. Guillén, M. D., Sopelana P., Partearroyo M. A.. Food as a source of polycyclic aromatic carcinogens // Rev. Environ. Health.–1997.–Vol.12.–P. 133–146. 2. Dennis, M. J., Massey R. C., Cripps G., Venn I., Howarth N., Lee G. Factors affecting the polycyclic aromatic hydrocarbon content of cereals, fats and other food products. // Food Addit. Contam. – 1991.–Vol. 8.–P. 517–530. 3. Lacoste F. Undesirable Compounds And Contaminants In Fats And Oils In Fats And Oils Processing And Utilization // French Institute for Fats and Oils PESSAC, France AOCS/IUPAC Workshop, 6-8 December 2004 –Tunis. 4. PAH and Benzo (a) pyrene in Food Products. Publication of SGS. REFERENCE NUMBER: 039/05. DATE: SEP 2005. 5. COMMISSION REGULATION (EC) No 208/2005 of 4 February 2005 No 466/2001 as regards polycyclic aromatic hydrocarbons. 6. Guillén M. D., Sopelana P., Partearroyo M. A. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in commercial liquid smoke flavorings of different compositions by gas chromatography-mass spectrometry. // J. Agric. Food Chem.–2000.–Vol. 48.–P.126–131. 7. Howard, J. W., Teague R. T., White Jr., R. H., Fry B. E. Extraction and estimation of polycyclic aromatic hydrocarbons in smoked foods. I. General method. // J. AOAC –1996.–Vol. 49.–P.595–611. 8. García Falcón M. S., González Amigo S., Lage Yusty M. A., Simal Lozano J. Determination of benzo(a)pyrene in some Spanish commercial smoked products by HPLC-FL. // Food Addit. Contam. –1999.–Vol. 16.–P. 9–14.

Поступила в редколлегию 12.11.2008

УДК 622.324; 664.3:547

А.П. МЕЛЬНИК, д-р техн. наук, **Я.І СЕНИШИН** ДК “Укргазвидобування”, **КРАМАРЕВ С.О., МАТВЄЄВА Т.В.**, канд. техн. наук

ПЕРСПЕКТИВНІ ТЕХНОЛОГІЇ ПЕРЕРОБКИ ОЛІЄЖИРОВОЇ ТА ВІДНОВЛЮВАНОЇ СИРОВИНИ В ПОВЕРХНЕВОАКТИВНІ РЕЧОВИНИ ТА ПАЛИВА

Розглянуті шляхи отримання поверхнево-активних речовин та вуглеводнів з відновлюваної речовини. Розроблені технології отримання інгібіторів корозії дизельного палива та низки реагентів для нафтогазової та інших галузей.