

**О. В. ГОЛУБЕЦЬ, В. А. КИЩЕНКО, І. В. ЛЕВЧУК,
В. К. СЕМЕНОВИЧ**, ДП «Укрметртестстандарт», м. Київ

ВИЗНАЧЕННЯ МІНЕРАЛЬНИХ ОЛІЙ В ХАРЧОВИХ ОЛІЯХ МЕТОДОМ ГАЗОВОЇ ХРОМАТОГРАФІЇ

У статті запропонований метод кількісного визначення олій нафтового походження у рослинних оліях у малих кількостях. Вказані обов'язкові умови для отримання коректного результату.

In the article the method of quantitative determination of butters of oil origin in vegetable butters in a few is offered. Obligatory terms for the reception of correct result are indicated

Під загальною назвою «Мінеральні олії» об'єднують суміш насичених та ненасичених вуглеводнів з прямим або розгалуженим ланцюгом, який складається з 10-ти або більше атомів вуглецю. Така суміш утворюється при переробці нафти в результаті процесів дистиляції, екстракції, кристалізації та наступної очистки. В залежності від щільності та середньої молекулярної маси мінеральні олії поділяються на три класи – з низькою, середньою та високою щільністю, які відрізняються за температурою кипіння. Мінеральні олії є основною складовою різних видів дизельного палива.

До теперішнього часу в Україні вміст мінеральних олій у харчових оліях не нормувався, оскільки при належній експлуатації обладнання, що використовується при виробництві та транспортуванні рослинної олії, не повинно відбуватись її забруднення мінеральними вуглеводнями.

Проте, наприкінці квітня 2008 року Агенція по безпеці харчових продуктів Іспанії (AESAN) виявила значний вміст мінеральних вуглеводнів у соняшниковій олії, що була імпортована з України. Забруднену олію було виявлено ще в 11 країнах Європейського Співтовариства: Бельгії, Німеччині, Франції, Великій Британії, Греції, Італії, Нідерландах, Норвегії, Португалії, Румунії, Швеції та в інших країнах: Албанії, Монако, Туреччині, Тайвані. Одразу після виявлення мінеральної олії Європейська комісія запропонувала всім країнам ЄС вилучити з продажу всю забруднену олію, а також харчові продукти, що містили у своєму складі більше 10 % такої олії.

Європейська комісія разом із FEDIOL (спілка виробників олії та зернопродуктів країн ЄС) звернулися до уряду України з проханням встановити джерело забруднення соняшникової олії та вжити заходів для недопущення

подібного забруднення у майбутньому. Крім того, Рішенням Комісії ЄС від 23 травня 2008 року було регламентовано проводити обов'язкові випробування всієї соняшникової олії, яка імпортується з України, на вміст мінеральної олії. Дещо пізніше було встановлено максимально допустимий рівень (МДР) мінеральної олії у соняшниковій – 50 мг/кг. Одночасно FEDIOL опублікувала рекомендації щодо аналітичного методу визначення мінеральних олій у харчових оліях. Жодного офіційного нормативного документу, що встановлює хроматографічний метод визначення мінеральних олій у харчових оліях, досі немає.

Мета роботи полягала у розробці та наступній валідації методу визначення суміші мінеральних вуглеводнів з довжиною ланцюга від 10 до 56 атомів вуглецю у харчових оліях методом газової хроматографії з підтвердженням результатів методом газової хромато-мас-спектрометрії.

Вперше в Україні було розроблено та валідовано метод, що дозволяє визначати домішки мінеральної олії різних класів у рослинній олії.

На підставі розробленого методу створено і затверджено МВВ 17/41-08 «Методика выполнения измерений массовой доли минеральных масел в растительных маслах методом газо-жидкостной хроматографии».

Результати досліджень та їх обговорення.

Згідно рекомендацій FEDIOL метод визначення мінеральних олій у харчовій олії повинен відповідати наступним вимогам:

- аналіз повинен проводитись методом газової хроматографії з полум'яно-іонізаційним детектором або методом газової хромато-мас-спектрометрії;
- метод повинен бути придатним для аналізу аліфатичних вуглеводнів, молекули яких складаються з 10 – 56 атомів вуглецю;
- необхідне попереднє відокремлення фракції мінеральної олії від тригліцеридів за допомогою очистки на колонці, заповненій окисом алюмінію або силікагелем;
- межа кількісного визначення повинна бути нижчою 25 мг/кг і в жодному разі не повинна перевищувати МДР (50 мг/кг);
- коефіцієнт повернення (Recovery) не повинен бути нижчим 85 %;
- в якості стандартного зразка для градування повинен використовуватись зразок виробництва Нідерландського національного інституту охоро-

ни здоров'я та навколишнього середовища RIVM-NMi-001.

Розроблений метод включає виділення мінеральної олії на колонці, заповненій окисом алюмінію та наступним визначенням її концентрації методом газової хроматографії з полум'яно-іонізаційним детектором. Ідентифікація природних вуглеводнів та інших природних сполук здійснюється за допомогою газового хромато-мас-спектрометра.

Підготовка проби. 10,0 г олії розчиняється у 50 см гексану (HPLC grade, Fluka, кат № 52749), перемішується і наноситься на колонку. Для виділення мінеральної олії використовується скляна колонка довжиною 40 см, заповнена 200 г сорбенту. Сорбент – окис алюмінію, 80 – 200 меш (Fluka кат. № 06300), вміст води 0%. Після нанесення зразка колонка промивається гексаном із швидкістю 1 крапля в секунду до об'єму 400 см . Розчинник випарюється на роторному випарювачі при температурі 40 °С. Залишок розчиняється у 0,5 см гексану і вводиться у газовий хроматограф.

Для хроматографічного розділення використовується високотемпературна капілярна колонка «VF-5ht» (Varian), довжиною 15 м, з внутрішнім діаметром 0,32 мм і товщиною плівки фази 0,1 мкм. Газ-носій – гелій, спосіб введення зразка – з поділом потоку (1 : 10), об'єм введення – 1,0 мм. Температура інжектора 390 °С, температура детектора 400 °С, програма термостата колонки від 90 °С до 380 °С.

Межа виявлення методу (LOD) становить 10 мг/кг, межа кількісного визначення (LOQ) – 20 мг/кг. Коефіцієнт повернення (Recovery), встановлений шляхом випробувань зразків соняшникової олії з додаванням стандартного розчину мінеральної олії, становить 87 %.

Запропонований метод очистки дозволяє отримати чисту фракцію мінеральної олії без домішок тригліцеридів, які б заважали подальшому визначенню вуглеводнів, ланцюг яких складається з 40 і більше атомів вуглецю (рис. 1).

Ідентифікація піків мінеральної олії здійснюється за часом утримання. Кількісне визначення проводиться методом зовнішніх стандартів. На початку роботи в якості градуувального зразка використовувалась суміш мінеральної олії середньої щільності (Fluka, кат. № 330760), легкої щільності (Fluka, кат. № 330779) та рідкого парафіну (Fluka, кат. № 18512), а пізніше – стандартний зразок RIVM-NMi-001, який являє собою суміш двох фракцій мінеральної олії (рис. 2). Робочий лінійний діапазон концентрацій мінеральної олії – від 0,25 до 5,0 мг/см³.

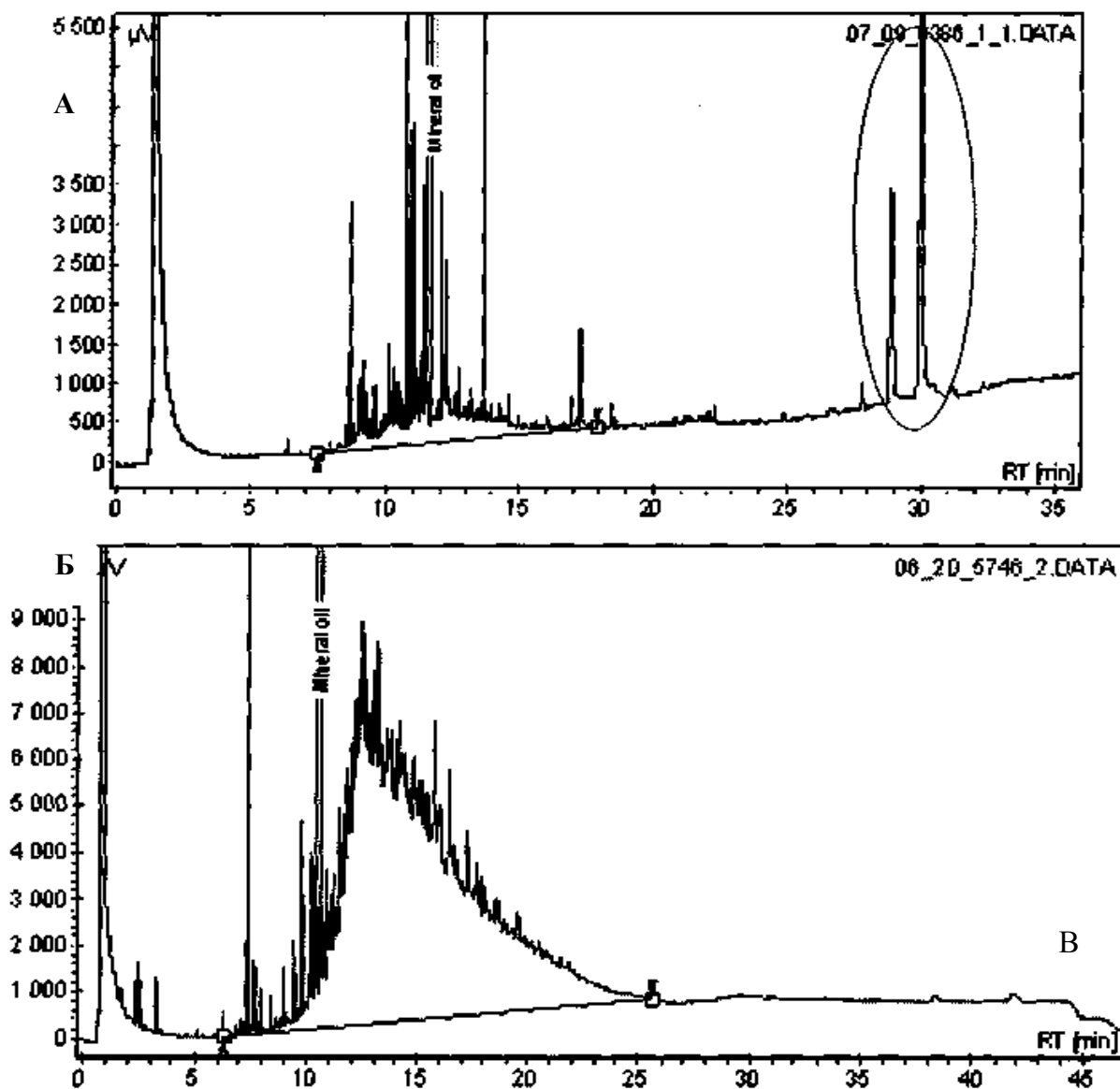


Рис. 1. Хроматограма зразків рослинної олії, що містять домішки мінеральної олії:
 А – незадовільна підготовка проби (залишки тригліцеридів);
 В – правильна підготовка проби (піки тригліцеридів відсутні).

При проведенні випробувань слід мати на увазі, що у складі рослинної олії, особливо одержаної шляхом пресування, міститься значна кількість насичених вуглеводнів природного походження з непарною кількістю атомів вуглецю. У соняшниковій олії основними природними вуглеводнями є гептакозан (С 27), нонакозан (С 29) та гентриаконтан (С 31) (рис. 3).

Для ідентифікації цих речовин було вирішено застосувати метод газової хромато-мас-спектрометрії. Ідентифікацію піків природних вуглеводнів проводили на газовому хромато-мас-спектрометрі HP 6890/5973 в режимі Scan.

Результати міжлабораторних порівняльних випробувань зразка соняшни-

кової олії після «віднімання» піків природних вуглеводнів наведені у таблиці.

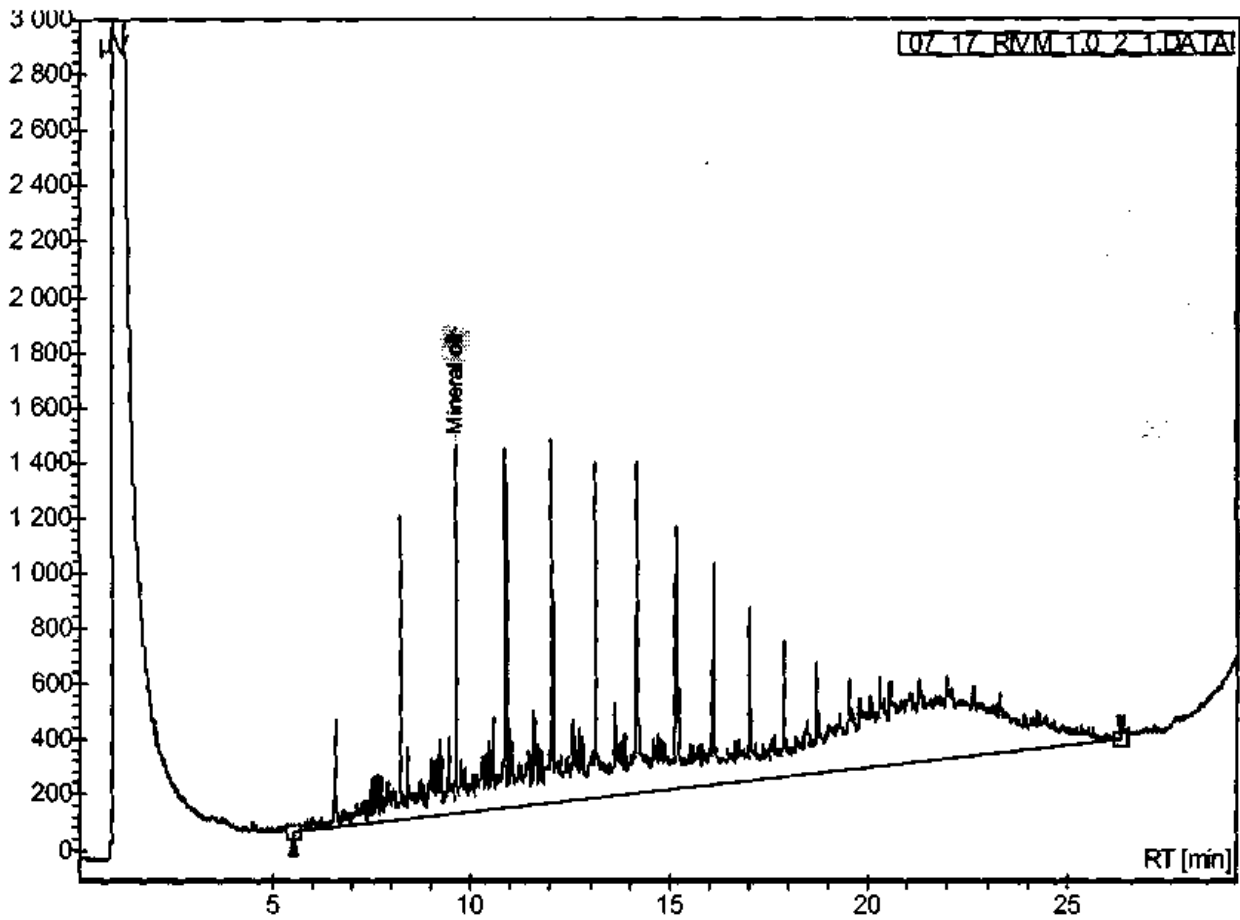


Рис. 2. Хроматограма розчину стандартного зразка RIVM-NMi-001

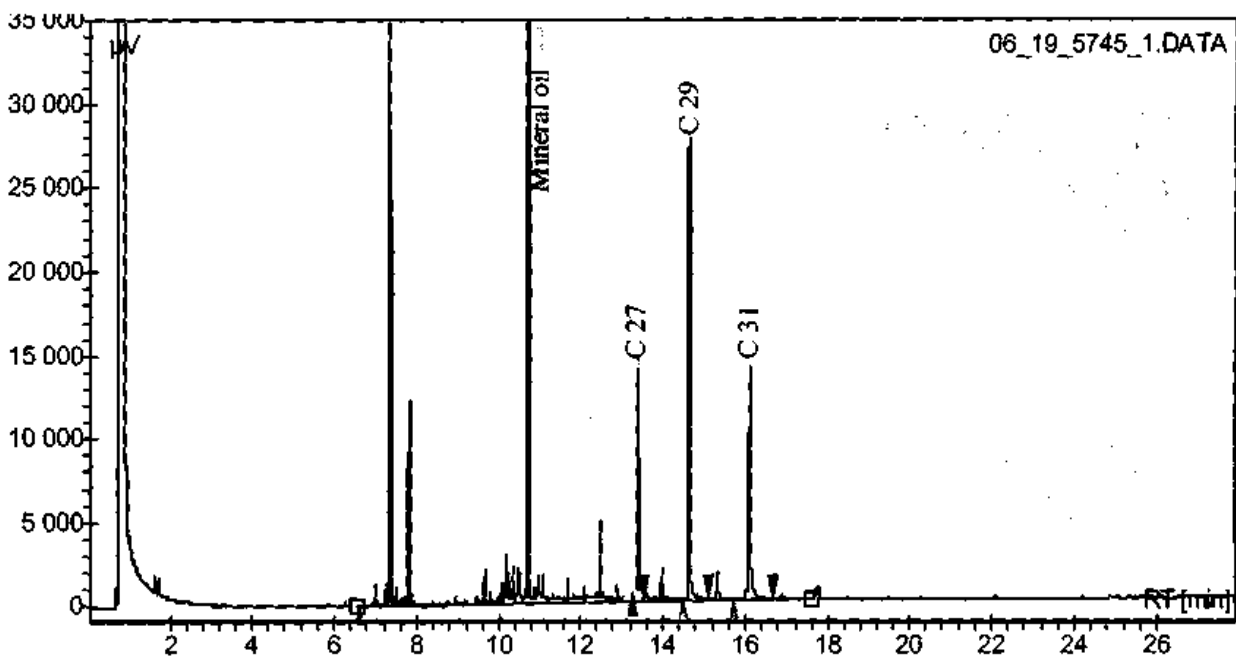


Рис. 3. Хроматограма зразка пресової соняшникової олії із значною кількістю природних вуглеводнів

Результати міжлабораторних порівняльних випробувань зразка соняшникової олії

Найменування зразка	Масова частка мінеральної олії, мг/кг		Міжлабораторна відтворюваність, % $\frac{(X_2 - X_1)}{X_2} \cdot 100$
	1*	2*	
Олія соняшникова нерафінована	880	956	8

*1 – результати SGS CTS Agri-Food Laboratory, Spijkenisse (Нідерланди);

*2 – результати хроматографічної лабораторії науково-дослідного центру випробувань продукції Укрметртестстандарту

Обов'язковою умовою при проведенні визначення мінеральних олій за даним методом є перевірка кожної партії реактивів на чистоту шляхом готування «холостої проби». Реактиви з недостатнім ступенем чистоти можуть суттєво вплинути на результат аналізу.

Результати проведених випробувань свідчать про те, що на даний час на ринку України присутні партії соняшникової олії із вмістом мінеральної олії від 65 до 2160 мг/кг (рис. 4).

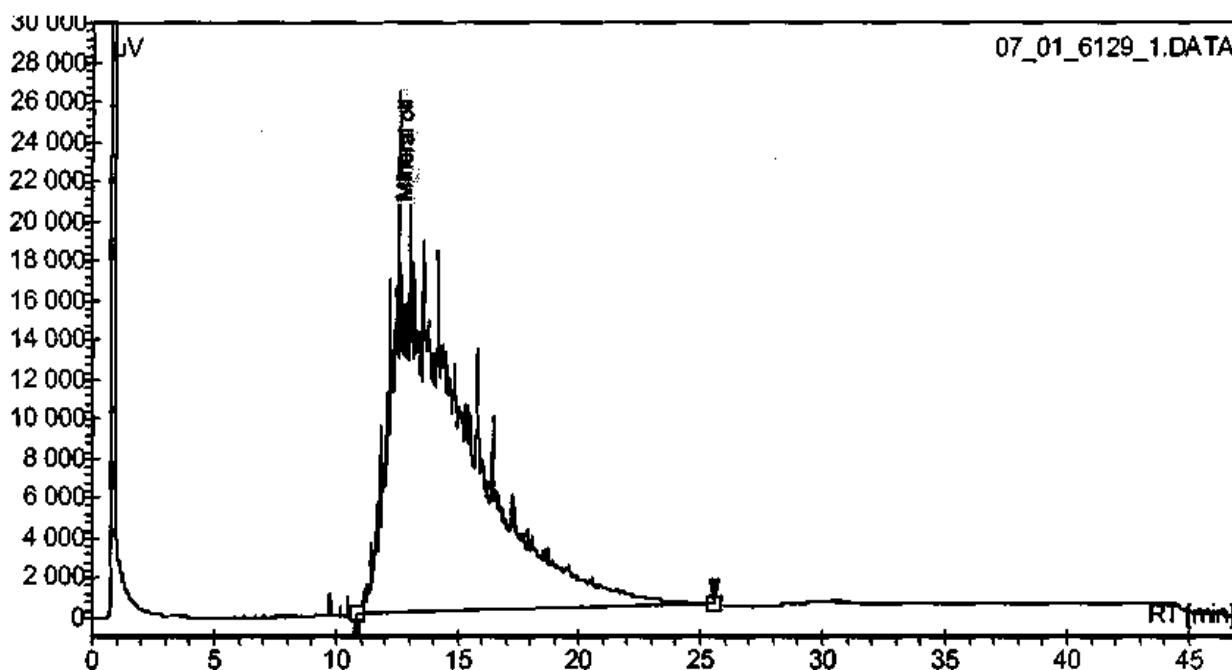


Рис. 4. Хроматограма зразка олії соняшникової нерафінованої.

Масова частка мінеральної олії становить 2090 мг/кг

Висновки. Розроблений метод дозволяє виявляти домішки мінеральних вуглеводнів у рослинних оліях і проводити їх кількісне визначення. Обов'я-

зковими умовами для отримання коректного результату є використання реактивів з високим ступенем чистоти, правильна підготовка проби та ідентифікація природних вуглеводнів.

Надійшла до редколегії 11.11.08