

УДК 665.37:542/543

**І.В. Левчук**, канд. техн. наук (ДП «Укрметртестстандарт», Київ)

**В.А. Кіщенко**, канд. техн. наук (ДП «Укрметртестстандарт», Київ)

**М.І. Осейко**, д-р техн. наук (НУХТ, Київ)

## **АСПЕКТИ МОНІТОРИНГУ ОЛІЇ ТА НАСІННЯ СОНЯШНИКУ**

*Показано актуальність проведення моніторингу олії та насіння соняшнику на вміст поліциклічних ароматичних вуглеводнів, зокрема бенз(а)пірену. Обґрунтовано необхідність вирішення проблеми канцерогенної безпеки олієжирових та жиромісних харчових продуктів з надійним їх контролем за бенз(а)піреном.*

*Показана актуальність проведення моніторингу масла і насіння підсолончика на содержание полициклических ароматических углеводородов, а именно бенз(а)пирена. Обоснована необходимость решения проблемы канцерогенной безопасности масложировых и жиросодержащих пищевых продуктов с надежным их контролем по бенз(а)пирену.*

*The currency of monitoring of sunflower oil and seeds on the contents of polycyclic aromatic hydrocarbons, namely benz(a)pyrene is shown. The necessity of the decision of a problem of cancerogenic safety of foodstuff contained fats and oils with their reliable control on benz(a)pyrene is proved.*

**Постановка проблеми у загальному вигляді.** Бенз[а]пірен – онкогенна речовина, що відноситься до поліциклічних ароматичних вуглеводнів (ПАВ), які утворюються під час взаємодії деяких органічних речовин за високих температур. ПАВ містяться у газових сумішах – продуктах горіння опалювальних установок, пічному та копильному димі тощо. Вміст ПАВ в атмосферних викидах, у тому числі бенз[а]пірену, складає більше 90% від сумарних викидів усіх вуглеводнів. В олію та інші продукти ці сполуки потрапляють з навколишнього середовища [1-4]. Найбільш вірогідний шлях потрапляння ПАВ у насіння олійних культур – це сушіння насіння димовими газами, які містять продукти неповного згорання палива, у тому числі і ПАВ. На теперішній час у країнах ЄС приділяється багато уваги контролю безпеки олієжировмісних продуктів, у тому числі вмісту бенз[а]пірену в олії та насінні соняшнику. Директива Комісії ЄС 208/2005/ЄС жорстко регламентує вміст ПАВ у харчових продуктах. Зокрема, вміст бенз[а]пірену в олії та жирах не повинен перевищувати 2 мкг/кг.

Оскільки олія використовується у виробництві харчових продуктів дуже широко, то для зниження в ній вмісту бенз[а]пірену,

насамперед необхідно знизити його вміст в олії. Особливо важливими є питання виявлення, ідентифікації та визначення вмісту ПАВ в олії, жирах та харчових продуктах на їх основі.

ПАВ є розповсюдженими забруднювачами олії та харчових продуктів на її основі. Встановлено, що 95% бенз[а]пірену міститься в насінні олійних культур [5-7]. До теперішнього часу вважалося, що джерелом забруднення ПАВ харчових продуктів є високотемпературні піролітичні процеси, але низка досліджень показує, що існують інші джерела забруднення, що зумовлені низькотемпературними процесами. Присутність ПАВ також може бути пов'язана з синтезом їх у процесі життєдіяльності рослин. Наявність бенз[а]пірену в харчових продуктах розглядається як маркер забруднення канцерогенними ПАВ [8]. До канцерогенів, які сприяють виникненню онкологічних захворювань, відноситься бенз[а]пірен, тому здійснюється контроль ПАВ.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** У період 2006-2007 років проведено дослідження бенз[а]пірену в насінні соняшнику та олії. Отримано нові дані щодо тенденції збільшення рівня забрудненості бенз(а)піреном насіння соняшнику та олії порівнянно з даними 70-х років минулого століття [6;7].

Для вирішення проблеми канцерогенної безпеки необхідно забезпечити надійний контроль харчових продуктів за вмістом ПАВ, оскільки, вміст канцерогенних хімічних сполук у харчовому раціоні є причиною 75% всіх онкологічних захворювань[8].

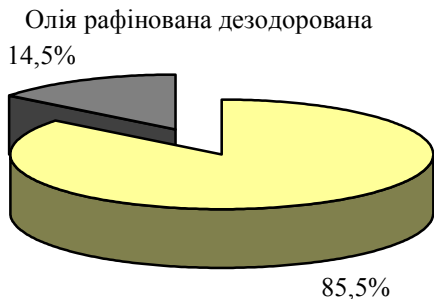
**Метою наших досліджень** є застосування сучасних аналітичних методів для визначення ПАВ, зокрема бенз[а]пірену в олії і насінні соняшнику та проаналізувати вміст його в олії рафінованій, нерафінованій та насінні соняшнику за 2010 р.

**Виклад основного матеріалу дослідження.** Визначення бенз[а]пірену методом ВЕРХ проводилось на рідинному хроматографі HP 1100 з флуоресцентним детектором; підтвердження отриманих результатів здійснювалось методом ГРХ/МС на газовому хроматомаксетрометрі HP 6890/5973 згідно з розробленою методикою, яка увійшла до ДСТУ4689:2006 «Продукти харчові. Методи визначення масової частки бенз[а]пірену», ISO 22959 «Животные и растительные жиры и масла – определение полициклических ароматических углеводородов методом донорно-акцепторной комплексной хроматографии с флюорисцентным детектированием» та аналізатора Agilent 1200 [9-11].

Досліджено більше 1000 зразків олії та насіння соняшнику. У результаті досліджень встановлено, що вміст бенз[а]пірену в олії

соняшниковій дезодорованій знаходиться в межах від 0,1 до 8,0 мкг/кг, олії соняшниковій нерафінованій та насінні соняшнику в межах від 0,9 до 15,0 мкг/кг, а в поодиноких випадках досягає до 100 мкг/кг.

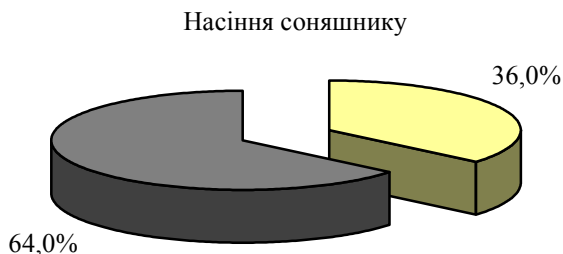
Результат моніторингу бенз[а]пірену в олії та насінні соняшнику за 2010 рік наведено на рис. 1, 2, 3.



**Рисунок 1 – Моніторинг бенз[а]пірену в олії за 2010 р.:** ■ вміст бенз(а)пірену, який не перевищує 2 мкг/кг; ■ вміст бенз(а)пірену, який перевищує 2 мкг/кг

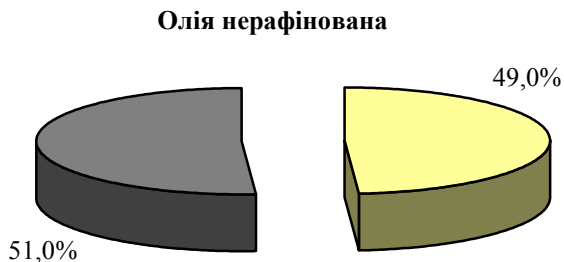
Згідно з отриманими даними (рис. 1), для олії рафінованої, зразки в яких вміст бенз[а]пірену перевищував 2 мкг/кг складає 14,5% від загальної кількості.

У той же час, кількість зразків насіння соняшнику, в яких вміст цього канцерогену перевищував норматив 2 мкг/кг складає вже 64% (рис. 2).



**Рисунок 2 – Моніторинг бенз[а]пірену в насінні соняшнику за 2010 р.:** ■ вміст бенз(а)пірену, який не перевищує 2 мкг/кг; ■ вміст бенз(а)пірену, який перевищує 2 мкг/кг

Отримані статистичні дані для насіння соняшнику (рис. 2) добре корелюють з результатами досліджень олії нерафінованої, частка зразків в яких містить бенз[а]пірен, що перевищує допустимі рівні та складає 51% (рис. 3).



**Рисунок 3 – Моніторинг бенз[а]пірену в нерафінованій олії за 2010 р.: ■ вміст бенз(а)пірену, який не перевищує 2 мкг/кг; ■ вміст бенз(а)пірену, який перевищує 2 мкг/кг**

Дослідженнями встановлено, що в рафінованій олії вміст бенз[а]пірену менше ніж у нерафінованій, а в пресовій менше, ніж в екстракційній. За даними моніторингу встановлено необхідність здійснення технохімічного контролю олії, насіння соняшнику та продуктів його переробки на вміст бенз[а]пірену з метою зменшення його вмісту до рівня, який не перевищує 2 мкг/кг.

У таблиці 1 наведено результати міжлабораторних випробувань зразків соняшникової олії з низьким і високим вмістом бенз[а]пірену. Отримані дані свідчать про ефективність методу визначення бенз[а]пірену [12].

Дослідження олії щодо вмісту бенз[а]пірену за період з 2007-2010 роки показали, що всі досліджувані зразки містили бенз[а]пірен, кількість якого знаходилась в межах від 0,5 до 30,0 мкг/кг і навіть більше. У таблиці 2 наведено дані, щодо вмісту бенз[а]пірену в зразках олії нерафінованої. Отримані дані свідчать про те, що вміст бенз(а)пірену, який перевищує норматив 2 мкг/кг знаходиться в межах від 53...73% від загальної кількості досліджуваних зразків. Встановлено, що вирішення проблеми щодо зниження забруднення олії ПАВ, а саме бенз[а]піреном є актуальною.

**Таблиця 1 – Результати міжлабораторних випробувань зразків соняшникової олії та насіння соняшнику**

Зразок	Вміст бенз[а]пірену, мкг/кг			Розходження результатів, %
	1*	2*	3*	
Олія соняшникова нерафінована (зразок №1)	4,5	4,0	4,2	5,5
Олія соняшникова рафінована	1,2	1,2	1,3	2,7
Насіння соняшника	2,3	2,5	2,7	0
Олія соняшникова (перший віджим)	11	9,1	10	9,1
Олія соняшникова (екстракційна)	14	13	15	7,1
Олія соняшникова нерафінована (зразок №2)	12	11	12,5	7,0

Примітка: \*1 – результати, отримані в лабораторії American Oil Chemists Society (США); \*2 – результати, отримані в лабораторії ДП «Укрметртрестстандарт» (м.Київ, Україна); \*3 – результати, отримані в центральній лабораторії з аналізу олій та жирів (Нідерланди).

**Таблиця 2 – Вміст бенз[а]пірену в оліях нерафінованих за період 2007-2010 роки**

Олія нерафінована		
рік	Вміст бенз(а)пірену, що не перевищує 2 мкг/кг, % від сотки	Вміст бенз(а)пірену, що перевищує 2 мкг/кг, % від сотки
2007	42	58
2008	26	73
2009	27	73
2010	45	54

Для оцінки точності отриманих результатів нами використано проби з добавками та внутрішньолабораторні контрольні зразки з відомою масовою часткою бенз[а]пірену на рівні максимально допустимих. Нами вибрано зразок із вмістом бенз[а]пірену 2,7 мкг/кг результати досліджень наведено на рис. 4.



**Рисунок 4 – Результати досліджень контрольного зразка олії соняшникової за допомогою аналізатора Agilent 1200**

У результаті проведених 23 досліджень внутрішньо-лабораторного контрольного зразка визначено відносно середньоквадратичне відхилення (СКВ) 4,2 %. Отриманий результат свідчить про те, що відтворюваність результатів досліджень, отриманих за допомогою донорно-акцепторної хроматографії, порівняно з іншими методами, дозволяє зменшити похибку вимірювань більше ніж у десять разів.

Кількісне визначення бенз[а]пірену можливе за умов використання внутрішнього стандарту, а позитивні результати потребують підтвердження методом газової хроматомас-спектрометрії в тих випадках, коли не використовується донорно-акцепторна хроматографія. Встановлено, що використання аналізатора Agilent 1200 за допомогою донорно-акцепторної хроматографії збільшує точність та достовірність отриманих результатів досліджень. Підтверджено, що найбільш вірогідний шлях потрапляння бенз(а)пірену та інших ПАВ у насіння олійних культур – це сушіння теплоносієм, який містить продукти неповного згорання палива та зберігання на елеваторі з асфальтованим покриттям.

#### **Висновки.**

Необхідно:

- забезпечити підприємства олієжирової галузі технічними засобами для визначення ПАВ;
- удосконалити технохімічний контроль визначення ПАВ;

- удосконалити методи визначення бенз[а]пірену для його надійної ідентифікації та кількісного визначення.

Це надасть можливість виконання прийнятої міжнародної норми, яка складає 2 мкг/кг, і дозволить знизити ризик токсичної та канцерогенної дії ПАВ на організм людини.

Для захисту здоров'я споживачів, необхідно максимально обмежити вміст бенз[а]пірену в окремих харчових і спеціальних продуктах, особливо з підвищеним вмістом олії, жирів, модифікованих жирів, а також у продуктах, при виробництві яких процеси копчення або висушування можуть призвести до високого рівня забрудненості. Перспективи подальших розвідувань у даному напрямку – це проведення моніторингу вмісту бенз[а]пірену в олії, насінні олійних культур, оліежированих продуктах під час контролю за безпечністю харчових продуктів.

#### *Список літератури*

1. Guillén, M. D. Food as a source of polycyclic aromatic carcinogens [Text] / M. D. Guillén, P. Sopelana, M. A. Partearroyo // Rev. Environ. Health. – 1997. – Vol.12. – P. 133–146.

2. Factors affecting the polycyclic aromatic hydrocarbon content of cereals, fats and other food products [Text] / M. J. Dennis [et al.] // 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 [Text] / F. Lacoste // French Institute for Fats and Oils PESSAC, France AOCS/IUPAC Workshop. – 6-8 December 2004.

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. К вопросу о регламентации. Содержание 3,4 бенз(а)пирена в растительном масле и жирах [Текст] / В. А. Голодняк [и др.] // Зб. пр. УкрНДЮЖ УААН. – Х., 2007. – Вип.1. – С. 107-111.

7. Щербаков В.Г. Химия и биохимия переработки масличных семян [Текст] / В. Г. Щербаков. – М. : Пищ. пром. – 1997.

8. The cigarette smoke carcinogen benzo[a]pyrene enhances human papillomavirus synthesis / A. Alam [et al.] // Journal of Virology. – 2008. – Vol. 82, №. 2. – P. 1053–1058.

9. Масла и маслосодержащие продукты. Определение бенз(а) пирена методами ВЭЖХ и ГЖХ-МС [Текст] / И.В. Левчук [и др.] // Масложировая индустрия-2007 : 7-я Междунар. конф., 2007 г., 24-25 окт., г. Санкт-Петербург : [тезисы]. – С.-Пб. : ВНИИЖМ, 2007. – С. 56–57.

10. Осейко М. Інноваційні технології та безпечність оліежированої продукції [Текст] / М. Осейко, В. Кіщенко, І. Левчук // Харчова і переробна промисловість. – К. : НУХТ, 2008. – Вип. 3 (343). – С. 22–24.

11. Левчук И. В. Масла и маслосодержащие продукты. Определение бенз(а)пирена методами ВЭЖХ и ГЖХ-МС [Текст] / И. В. Левчук, В. А. Кищенко // Вісник Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут». – Харків : НТУ «ХПІ», 2008. – № 43. – С. 51–57.

12. Левчук І. В. Удосконалення методів контролю показників безпеки у технології олієжирових виробництв [Текст] : автореф. Дис. ... канд. техн. наук / І. В. Левчук. – Харків. – 2011. – С. 8.