

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ**  
**НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ХАРЧОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ**

**В.Г.ДРОКОВ**

**НЕШКІДЛИВІСТЬ ХАРЧОВИХ ПРОДУКТІВ ТА МЕТОДИ ЇЇ  
КОНТРОЛЮ**

**КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ** з дисципліни «**Методи контролю харчових продуктів та сировини на нешкідливість**»  
для студентів V курсу спеціальностей 7.091701 «Технологія зберігання і переробки зерна» та 7.091702 «Технологія хліба, кондитерських, макаронних виробів і харчоконцентратів» денної та заочної форм навчання

СХВАЛЕНО на  
засіданні кафедри  
аналітичної хімії  
Протокол №8 від  
11.12.03

**Київ НУХТ 2004**

**Дроков В.Г. Нешкідливість харчових продуктів та методи її контролю: Конспект лекцій з дисципліни «Методи контролю харчових продуктів та сировини на нешкідливість» для студ. V курсу спец. 7.091701 “Технологія зберігання та переробки зерна” та 7.091702 “ Технологія хліба, кондитерських, макаронних виробів та харчоконцентратів” ден. тазаоч.форм навч.— К.: НУХТ, 2004.— 23 с.**

Рецензент М.Г.Христіансен, канд. хім. наук



**В.Г. Дроков, канд. хім. наук**

© В.Г.Дроков, 2004  
©НУХТ, 2004

## 1. ОСНОВНІ ДЖЕРЕЛА НЕБЕЗПЕКИ, ПОВ'ЯЗАНІ З ХАРЧОВИМИ ПРОДУКТАМИ

Нешкідливими можна вважати харчові продукти, що не містять токсичних компонентів або містять такі їхні кількості, які допускаються санітарно-біологічними нормами. Розвиток методів хімічного аналізу, особливо підвищення чутливості цих методів протягом останніх 30 років, дав змогу виявляти у харчових продуктах дуже невеликі кількості вкрай небезпечних речовин. У зв'язку з цим виникло занепокоєння — і розвиток науки це підтверджує, що абсолютна безпека харчових продуктів практично неможлива.

Нешкідливість — важливий показник якості харчових продуктів, що привертає до себе увагу споживача. На жаль, обговорення проблеми частіше стосується окремих прикрих випадків і не охоплює її в цілому. Насправді ж потрібно розглядати *усі* джерела небезпеки, пов'язані з харчовими продуктами, з урахуванням *відносного ризику* для споживача. Якщо виходити з таких факторів, як тяжкість наслідків, поширеність випадків і час настання негативного ефекту, ці джерела небезпеки можна розташувати у такій послідовності: I — небезпека мікробного походження; II — небезпека порушення балансу поживних речовин; III — небезпека забруднень із зовнішнього середовища; IV — небезпека речовин природного походження; V — небезпека харчових та технологічних добавок.

### 1.1. Небезпека мікробного походження

Небезпека мікробного походження пов'язана з наявністю у харчових продуктах патогенних мікроорганізмів, а також токсичних речовин, утворених внаслідок їхньої життєдіяльності. Тому захворювання, що виникають у людей, можна розділити на дві форми - харчові отруєння та харчові інфекції.

*Харчовим отруєнням* (або інтоксикацією) називається хвороба, спричинена токсинами, що їх виробляють мікроорганізми у харчових продуктах. Прикладом можуть бути стафілококове отруєння та ботулізм.

Стафілококове отруєння дає 20 — 40 % спалахів кишкових захворювань. Їх викликають ентеротоксини, які продукують стафілококи у процесі свого росту в харчових продуктах найчастіше тваринного походження. Кондитерські ж вироби із заварним кремом також можуть бути токсичними, якщо вони оброблялись неправильно і забруднені стафілококами.

Тяжким захворюванням, часто зі смертельними наслідками, є *ботулізм*. Білковий токсин ботулізму вважається найсильнішою отрутою

для людини “Смертельна доза становить ОД - 1,0 мкг. Харчові продукти, вживання яких може викликати ботулізм, найчастіше обробляють не на харчових підприємствах, а у побутових умовах — під час консервування низькокислотні продукти піддаються недостатній тепловій обробці. Теплова обробка руйнує і спори ботулізму, і самий токсин.

Головною причиною кишкових захворювань, пов'язаних з харчовими продуктами, є *харчова інфекція*, що виникає внаслідок споживання разом з харчовими продуктами патогенних мікроорганізмів. Найпоширенішою харчовою інфекцією є *сальмонельоз*. Більшість спалахів сальмонельозу пов'язана з порушеннями санітарних норм у процесі оброблення харчових продуктів тваринного походження як у громадському харчуванні, так і в домашніх умовах.

У боротьбі з хворобами мікробного походження важливе місце належить освітнім програмам з основних принципів правильного оброблення і зберігання харчових продуктів у процесі приготування їжі, а саме: швидке оброблення сирих продуктів і запобігання їхньому зараженню після оброблення;

зберігання продуктів, що подаються до столу, у гарячому стані при достатньо високій температурі для запобігання росту бактерій;

швидке охолодження залишків гарячих готових продуктів для запобігання росту шкідливих бактерій у процесі поступового охолодження;

використання відповідних засобів для санітарного оброблення обладнання;

контроль за особистою гігієною праці вників, які обробляють продукти. Ці правила можуть змінюватись залежно від типу продуктів або виробничих технологічних процесів. Відповідні *нормативні документи* регламентують проведення санітарного контролю.

## 1.2. небезпека порушення балансу поживних речовин

На другому місці серед джерел ризику для здоров'я, що пов'язані з харчуванням, стоїть порушення балансу поживних речовин. Людині для життя потрібне повітря (точніше кисень), вода, а також п'ять основних категорій поживних речовин — білки, жири, вуглеводи, вітаміни і мінеральні речовини.

*Білки* вважаються найважливішим компонентом харчування людини. Організм весь час відновлює свій білковий статус, а для цього йому потрібен певний набір амінокислот в достатній кількості. Джерелом таких амінокислот і є ті білки, які споживаються з їжею. Вміст білків у харчових продуктах та їхній амінокислотний склад визначено методами аналітичної хімії. Існують прилади, що називаються амінокислотними аналізаторами, у яких процес розділення амінокислот методом *іонообмінної хроматографії* та кількісного визначення їх на *спектрофотометричному детекторі* після виходу з хроматографічної колонки повністю автоматизовано. Існують інші *хроматографічні методи* визначення амінокислот. Одержані дані наводяться у довідниках про хімічний склад харчових продуктів, на основі яких складається правильний баланс харчування.

Серед речовин білкової природи дуже рідко, проте зустрічаються, небезпечні. Токсин ботулізму — це поліпептид — речовина білкової природи. Ентеротоксини, що їх виробляє стафілокок, також є поліпептидами. Гриби містять значну кількість білків, і саме білкові компоненти можуть бути отруйними. У деяких екзотичних продуктах також містяться небезпечні білки. Якщо ж харчуватися звичайними для нас продуктами, то можна говорити лише про безпеку, пов'язану з недостатньою кількістю білків у харчуванні, особливо для дітей і молодих людей. У штучних умовах вчені відзначають негативні наслідки, якщо в організм людини потрапляє амінокислот в 10 раз більше необхідного рівня. Надлишок незамінних амінокислот переноситься гірше, ніж замінних.

Отже, кількість білків та їхній амінокислотний склад повинні бути збалансовані з іншими компонентами їжі — жирами, вуглеводами, вітамінами та мінеральними речовинами.

*Жири* містять незамінний для харчування людини тип речовин (вітамін F) — ненасичені жири, так звані *есенціальні*, кислоти— ліно- леу, ліноленову та ін. Якщо людина з їжею споживає недостатню кількість жирів, до складу яких ці кислоти входять, це призводить до зменшення їхніх запасів в організмі, порушень нервової системи та імунітету. Підвищується рівень холестерину у крові, збільшується загроза атеросклерозу, зменшується тривалість життя. Ненасичені жири кислоти входять до складу рідких жирів - рослинних олій. Саме їм треба надавати перевагу у харчуванні. Оптимальний баланс насичених, моно- та поліненасичених жирних кислот становить 3:6:1.

Ріпак (рапс) — нова культура, що поступово поширюється у нашому сільському господарстві. Олія, що витискається з рапсу, містить еру- кову кислоту (33 % від усіх жирних кислот, що входять до складу жирів рапсової олії). Ця речовина гальмує розвиток підслідних тварин. З огляду на це рапсова олія використовується у технічних цілях. Часто говорять про нові сорти рапсу, олія з яких у складі своїх жирів нібито не містить ерукової кислоти. Наявність або відсутність її можна перевірити тільки методом *газорідинної хроматографії*, який є класичним і єдиним для визначення складу жирних кислот у харчових продуктах.

*Вуглеводи* забезпечують основні енергетичні потреби організму. Недостатня кількість вуглеводів призводить до того, що організм на енергетичні потреби використовує білки і жири. У результаті у крові накопичуються кетоніві сполуки. Вони отруюють організм, передусім головний мозок, який без глюкози не може нормально працювати. Вуглеводи забезпечують процес використання білків для побудови тканин, а у печінці сприяють обмінові жирів.

Необхідними для процесу травлення є високомолекулярні вуглеводи - целюлоза, геміцелюлоза і пектин. Вони сприяють виведенню з організму холестерину. З недостатньою кількістю цих речовин пов'язують жовчнокам'яну хворобу, серцево-судинні захворювання, а також утворення ракових пухлин кишечника.

Найближчим до вуглеводів традиційним продуктом є *алкоголь*. Він має високу калорійність — 7 ккал/г (вуглеводи і білки — 4,1 ккал/г).

Тому крім безпосереднього токсичного впливу на органи і тканини, алкоголь заміщує інші компоненти дієти в енергетичному плані. Але він не здатен замінити їх у процесі обміну речовин. Тому у разі систематичного вживання великих доз алкоголю виникає патологічна перебудова основних механізмів харчування організму. У випадку глибокого алкоголізму необоротні порушення обміну речовин закріплюються на біологічному рівні.

*Вітаміни* — це речовини, які не синтезуються в організмі людини і мають щоденно споживатися людиною разом з їжею. Вони були відкриті наприкінці XIX - на початку XX ст. у результаті вивчення хвороб, які виникають у людей через неповноцінне харчування. Під час тривалих експедицій у людей розвивались цинга - хвороба, пов'язана з відсутністю аскорбінової кислоти (вітаміну С), пелагра — як наслідок недостатнього споживання нікотинової кислоти та її похідних — вітаміну РР (“проти пелагри” — так перекладається назва вітаміну). У дітей, які не споживають достатньої кількості вітаміну D, виникає рахіт.

Авітамінози викликали необхідність вітамінізації продуктів, проте надлишок деяких вітамінів виявив їхню токсичність, що проявилась у вигляді хвороб, які назвали гіпервітамінозами. Токсичність водо- та жиророзчинних вітамінів проявляється неоднаково. Перша виникає дуже рідко, оскільки надлишок водорозчинних вітамінів (В<sub>1</sub>, В<sub>2</sub> і С) швидко виводиться з організму. Частіше виникають гіпервітамінози жиророзчинних вітамінів, особливо А і D.

Інтоксикація вітаміном А через звичайні харчові продукти спостерігається дуже рідко — тільки вживання печінки білого ведмеда (або акули чи палтуса), які містять незвичайно високу кількість вітаміну А, може спричинити отруєння. Корисніше збагачувати харчові продукти каротином - провітаміном А, оскільки він не викликає отруєння.

Прискіплива увага має приділятися оліям невідомого походження. Приміром, концентрат вітаміну D зовні дуже подібний до звичайної рослинної олії. Вітамін D регулює засвоєння кальцію. У людей, які випадково вживали концентрат вітаміну D, кальцій відкладався у м'яких тканинах, нирках та інших органах, що призводило до інвалідності, а то і до смерті постраждалих.

*Мінеральні речовини* — макро- і мікроелементи. Іони натрію і калію підтримують осмотичну рівновагу на клітинній мембрані: натрій — іззовні, а калій — з середини. Звикнувши підсолювати їжу, люди часто вживають натрію більше, ніж потрібно. Це зайве вживання натрію треба врівноважувати вживанням калію. Інакше виникає гіпертонія. Певного співвідношення слід дотримуватися у вживанні кальцію і магнію, кальцію і фосфору. З калієм і кальцієм конкурують радіонукліди цезію і стронцію.

Недостатнє надходження в організм людини, особливо дітей, заліза спричиняє анемію. Попередження цієї хвороби вимагає збагачення борошна і хлібобулочних виробів препаратами заліза. Проте якщо препарати заліза комбінувати з деякими біологічно активними добавками може статися інтоксикація. Надлишкове засвоєння заліза викликає хворобу — сидероз.

*Збагачення харчових продуктів поживними компонентами для створення їхнього балансу.* Найбільш відомими з історії харчування

б

прикладом збагачення харчових продуктів життєво необхідними речовинами є такі: йод у вигляді КJ додають у харчову сіль для попередження ендемічного зобу; вітамін D додають у молоко для дітей з метою попередження рахіту; каротин спочатку додавали у маргарин для надання йому кольору вершкового масла, а з часом — у молоко для збагачення провітаміном A; борошно збагачують тіаміном, ніацином та залізом.

Були вироблені такі *принципи збагачення* харчових продуктів поживними речовинами:

збагачення потрібне, якщо вміст поживної речовини нижче бажаного рівня у харчуванні багатьох людей;

збагачуваний продукт має становити значну частину у харчуванні населення;

добавка поживної речовини не викликати дисбалансу незамінних поживних речовин;

добавлена поживна речовина має бути стійкою при правильному зберіганні і споживанні;

поживна речовина фізіологічно засвоюється з даного продукту; існує гарантія від надлишкового прийому на токсичному рівні; додаткова вартість, пов'язана із збагаченням, доступна для споживача.

Загальні рекомендації для підтримання оптимального балансу поживних речовин:

треба їсти різноманітні харчові продукти; слід

підтримувати оптимальну масу тіла;

потрібно уникати занадто великої кількості жирів, насичених жирів, холестерину;

варто їсти продукти з достатнім вмістом високополімерних вуглеводів (крохмаль, целюлоза, пектин);

слід уникати великої кількості цукру; потрібно уникати

великої кількості натрію (солі).

Природа небезпеки дисбалансу поживних речовин така, що оптимальною є помірність: вживайте різні харчові продукти, уникайте зайвої кількості калорій з будь-якого джерела, а також зайвої кількості будь-якої поживної речовини або харчового продукту.

### 1.3. Небезпека забрудників із зовнішнього середовища

Забрудники із зовнішнього середовища — це група різноманітних за своєю хімічною природою речовин. Найбільш шкідливими є токсичні елементи (важкі метали) і органічні речовини, з яких найнебезпечнішими є галогенопохідні ароматичних вуглеводнів.

Забрудникам із зовнішнього середовища властиві: хімічна стійкість; здатність накопичуватись у харчових продуктах; мала інтенсивність обміну і видалення з організму; вища токсичність для людини, ніж для тих організмів, у яких вони накопичуються і які може споживати людина.

У зовнішнє середовище ці забрудники потрапляють з промисловими викидами хімічних відходів у повітря, зі стічними водами у ріки, у зв'язку з неправильним використанням хімічних добрив та пестицидів, зі звільненням небезпечних хімічних речовин з природних джерел, наприклад під час руйнуванні геологічних формацій.

Такий, зокрема, важкий метал як свинець потрапляє у зовнішнє середовище з вихлопними газами. Для підвищення октанового числа до бензину додають тетраетилсвинець і одержують етильований бензин (заборонений у тих країнах, де піклуються про екологію). Як наслідок продукти, вирощені уздовж автомагістралей, перенасичених вихлопними газами, містять свинцю у багато разів більше допустимого рівня. Іншим джерелом надходження свинцю у харчові продукти є консервні банки, запаяні сплавами, які містять свинець. З них він переходить у консервовані продукти.

Цей забрудник особливо небезпечний для дітей. Саме вони найбільше потерпають від підвищеного споживання свинцю та інших важких металів, — руйнується, перш за все, їхня нервова система.

Вміст свинцю у зерні, крупах і борошні не повинен перевищувати 0, 5 (0,3), кадмію - 0,03, ртуті - 0,03, арсену -0,2 мг/кг (у дужках наведені обмеження для дитячого харчування) [10]. Тільки високочутливі методи хімічного аналізу — *атомної абсорбції, молекулярної абсорбції та вольтамперометрії* - дають можливість визначати важкі метали у харчових продуктах.

До галогенопохідних ароматичних вуглеводнів належить, зокрема, дихлордифенілтрихлорметилметан (ДДТ) — дуже ефективний пестицид.

У 1963 р. у СІЛА його було вироблено 80000 т. ДДТ - стійка речовина, що у природних умовах дуже повільно перетворюється на інші токсичні речовини. Вони накопичуються у жирових тканинах людини та інших живих істот, навіть у пінгвінів в Антарктиді. Це було встановлено методом *газорідинної хроматографії*, коли у газовому хроматографі почали використовувати *детектор електронного захоплення*, дуже чутливий до найменших кількостей галогеновмісних органічних сполук.

Необхідність суворого контролю за вмістом пестицидів у харчових продуктах і сировині стало рушійною силою розвитку цього методу аналітичної хімії. Були розроблені *термоіонний* і *термо люмінесцентний* детектори та *детектор фотометрії полум'я* — надзвичайно чутливі до органічних пестицидів, молекули яких містять атоми сірки і фосфору.

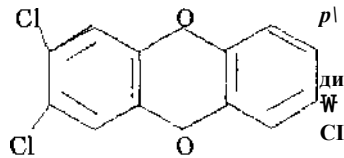
Заборона на використання ДДТ та інших екологічно небезпечних пестицидів у розвинених країнах призводить до того, що їхні запаси переміщуються до менш розвинених країн, де їх продовжують використовувати.

Основним заходом боротьби із забрудниками є хімічний контроль якості харчових продуктів. Продукти, які містять забрудників більше ніж допустимо нормами - вилучаються із споживання. При цьому треба враховувати, що токсичність є функцією дози, а доза залежить не тільки від рівня забрудненості, а й від кількості споживання забрудненого харчового продукту. Це означає не абсолютний, а відносний характер обмежень.

Розвиток методів хімічного аналізу відкриває у харчових продуктах забруднення, які ще не регулюються обмеженнями. Прикладом може бути



діоксин, який утворюється під час спалювання хлорвмісних полімерів. У медико-біологічних вимогах і санітарних нормах якості продовольчої сировини і харчових продуктів [10] ця дуже небезпечна речовина ще не згадується. Не затверджені й методи її контролю у харчових продуктах.



Діоксин — точніше 2,3,7,8-тетрахлор-дибензо-р-диоксин, або ТХДД

#### 1.4. Небезпека речовин природного походження

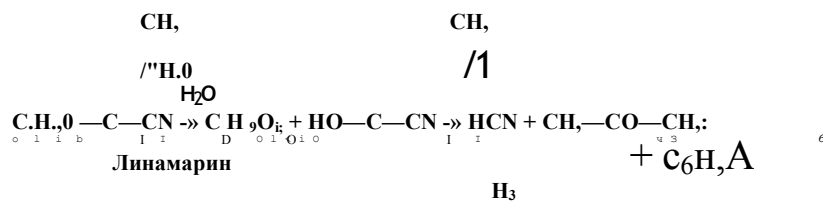
Кількість хімічних сполук, які входять до складу харчових продуктів сягає десятків і сотень тисяч. Більшість з них ще не ідентифікована. Під час зберігання внаслідок природних процесів, що проходять у харчових об'єктах, а також під час технологічного оброблення хімічний склад харчових продуктів поповнюється новими речовинами. Багато з них можуть бути предметом вивчення з погляду їхньої токсичності.

*Істотні компоненти харчових продуктів рослинного походження.*

Прикладом цієї групи речовин можуть бути:

глікоалкалоїди у картоплі (зелені частини клубнів): соланін і ча-конін — ці речовини, особливо в комбінації з іншими, викликають інтоксикацію, навіть зі смертельними наслідками;

ціаногенні глікозиди: линамарин - компонент білої квасолі, амиг-далін - міститься у кісточках деяких фруктів (персики і абрикоси), дху-рин — міститься у сорго. Під час пережовування цих продуктів руйнуються клітини, виділяються ферменти, які розкладають ціаногенні глікозиди з утворенням отруйного ціанистого водню HCN:



гемаглютиніни: рослинні білки, які викликають руйнування червоних кров'яних клітин (аглотинацію). Вони містяться у квасолі та інших бобових рослинах.

Якщо правильно обробляти ці продукти, то гемаглютиніни (а також линамарин), не становлять небезпеки, руйнуючись під час проварювання (інактивація).

Отруєння грибами: пов'язане з такими компонентами природного походження, які викликають ураження клітин печінки і нирок, ушкоджують вегетативну та центральну нервову систему, спричиняють кишковий розлад.

Крім звичайних отруйних грибів, відомі мікроскопічні грибки — пліснява, або цвіль, які виробляють дуже токсичні сполуки — *міко-токсини*. Відомим прикладом корисних грибкових метаболітів є пеніцилін та інші антибіотики. Проте антибіотики треба вживати обачно — це небезпечні ліки.

Мікотоксинами називають продукти життєдіяльності мікроскопічних грибів, які справляють токсичну дію на людей і тварин. Відповідні хвороби називають мікотоксикозами.

Мікотоксикози — гострі отруєння мікотоксинами. Існують також хвороби, пов'язані з тривалим вживанням продуктів, забруднених мікотоксинами — ракові ураження печінки, хронічні захворювання нирок — нефропатії. Щодо гострих мікотоксикозів, то з середніх віків відома хвороба — ерготизм, супроводжувана конвульсіями, галюцинаціями, гангrenoю кінцівок. Спричинює цю хворобу вживання хліба та інших продуктів, виготовлених із борошна, одержаного внаслідок переробки зерна, зараженого продуктами життєдіяльності грибків *Claviceps purpurea*.

Аліментарно-токсична алейкія — хвороба, супроводжувана кровотечами, виникає після вживання злаків (пшениця, просо, гречиха) які перезимували у полі і були вражені грибками роду *Fusarium tricinatum*. Особливо ця хвороба була поширена у період другої світової війни.

Хвороба жовтого рису (Японія) — це судоми, параліч, зупинка дихання.

Хвороби, пов'язані з мікотоксинами, виникали і виникають з двох причин: незнання можливих наслідків вживання продуктів, вражених цвілью (недостатня інформація або рівень освіти населення), а також нестача продуктів харчування у різних регіонах світу у різні історичні періоди.

Нині відомі понад 250 видів мікроскопічних грибів, які виробляють кілька сотень мікотоксинів. Саме розвиток методів *хімічного аналізу* виявив актуальність цієї проблеми.

Зупинимось на найпоширеніших і вже досить вивчених мікотоксинах, контроль за вмістом яких у харчових продуктах передбачений нормативними документами.

*Афлатоксини* є основними забрудниками харчових продуктів. До них належить більше 15 мікотоксинів. Нормативними документами передбачений контроль за вмістом у харчових продуктах афлатоксинів B<sub>1</sub> і B<sub>2</sub> (від “blue” — блакитна флуоресценція), G<sub>1</sub> і G<sub>2</sub> (від “green” — зелена флуоресценція) та M<sub>1</sub> і M<sub>2</sub> (від “milk” — молоко).

Афлатоксини вперше були виявлені у земляних горіхах (арахіс), нині їх найчастіше знаходять у кукурудзі. У деяких країнах Азії і Африки, де спостерігаються гострі афлатоксикози, виявлений зв'язок між захворюванням на рак печінки та вмістом афлатоксинів у харчових продуктах. Токсичність афлатоксинів зумовлена взаємодією з нуклеофільними ділянками молекул білків, ДНК, РНК. В Індії максимально допустимий вміст афлатоксину B<sub>1</sub> встановлений на рівні 30 мкг/кг., а у розвинених країнах (США, ФРГ) — 5 мкг/кг. Для кормів допускається його вміст 50 мкг/кг. Потрапляючи разом з кормами в організм корів, афлатоксини B<sub>1</sub>,

і В<sub>2</sub> переходять у молоко у вигляді афлатоксинів М<sub>3</sub> і М<sub>2</sub> їхній вміст у вершковому маслі не повинен перевищувати 0,5 мкг/кг [14].

Знизити вміст афлатоксинів у кормах до безпечного рівня можна детоксикацією: амоніаком при підвищених температурі й тиску та пероксидом водню (хоча при цьому зменшується вміст поживних речовин і знижується якість кормів). Найперспективніша біологічна детоксикація деякими видами мікроорганізмів.

*Патудін* виробляється грибом яблучної гнилі. Виявлений також у інших гнилих фруктах. Перші аналізи (коли був відкритий патудін) показали, що 37 % зразків яблучного соку містили 40 — 400 мкг/л [1]. Зараз встановлено, що допустимий вміст патудіну у різних харчових продуктах не повинен перевищувати 0 — 50 мкг/кг [14].

*Зеараленон* вперше був виявлений у 1962 р. у кормовій кукурудзі, враженій цвілью. Корми, які містять зеараленон, спричиняють гострі міко-токсикози у свиней та інших домашніх тварин. У харчових продуктах рослинного походження його вміст не повинен перевищувати 1 мг/кг.

*Охратоксини* — знайдені у багатьох злакових та бобових культурах. Вражаючи нирки, вони викликають нефропатію. Балканська ендемічна нефропатія — важка хвороба, на яку хворіють люди у деяких балканських країнах, де виявлений підвищений рівень охратоксинів. З кормів охратоксини потрапляють в організм домашніх тварин, викликають патологічні процеси у нирках. У Данії вміст охратоксинів у м'ясі обмежений рівнем 0,025 мг/кг [14].

*Трихотецени* виробляються багатьма видами грибків. Ця назва об'єднує 80 різних сполук, що їх підрозділяють на чотири групи: А, В, С і Д. З усіх трихотеценів природними забрудниками харчових продуктів є тільки чотири - представники груп А і В. Зокрема вміст токсину Т-2 (група А) у крупах не повинен перевищувати 0,1 мг/кг, дезоксинівале-нолу (група В) — 0,5 мг/кг [10]. Трихотецени викликають мікотокси-кози, супроводжувані блюванням, носовими і горловими кровотечами), враженнями шкіри (дерматит), розладами нервової системи. Їх токсична дія пов'язана з блокуванням біосинтезу білків.

Вміст мікотоксинів у харчових продуктах і кормах змінюється у широких межах. Мікроскопічні грибки здатні уражати зернові, олійні та бобові культури у полі ("на корню"), під час збирання, транспортування та особливо у разі неправильного зберігання, навіть у процесі приготування їжі. Мікотоксини частіше зустрічаються у кормах тварин, ніж у їжі людей, тому вони є можливими забрудниками продуктів тваринництва та птахівництва.

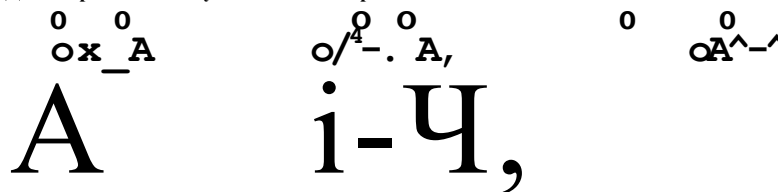
У багатьох країнах світу діють системи контролю за забрудненням харчових продуктів мікотоксинами, які використовують простіші методи для виявлення і складніші - для точного визначення кількості мікотоксинів (табл. 1, після таблиці представлені формули мікотоксинів).

Таблиця 1

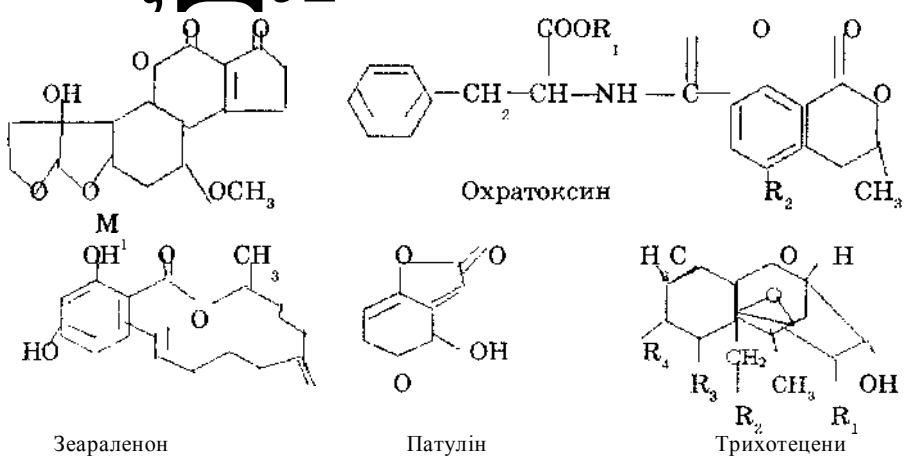
Виявлення та визначення мікотоксинів

Мікотоксини	Поглинання світла СФ, $\lambda$ , нм	Випромінювання ФЛ, Я, нм	Чутливість, мкг/кг	Метод	ГДК мкг/кг
Афлатоксини В <sub>1</sub> , (blue) G <sub>1</sub> , G <sub>2</sub> , (green) М <sub>1</sub> , М <sub>2</sub> , (milk)	265,362 265,367	425 450 425	1-2 5 (СФ) 0,25 (ФЛ) 0,25 (ФЛ)	ТШХ РХВТ	5-Ю 5-Ю 0,1-1,0
Охратоксини	213,332	475	10 5(ФЛ)	ТШХ РХВТ	10—25
Зеараленон	274,316	440	20-100 5 (ФЛ)	ТШХ РХВТ	500
Пагулін	276	—	20 5 (СФ)	ТШХ РХВТ	0—50
Трихотецени: Т-2 дезоксиніваленол	218	—	1—5 5-10 (СФ)	ГХ-МС РХВТ	500—100

Примітка: СФ — спектрофотометричний детектор; ФЛ — флуоресцентний детектор; ТШХ — тонкошарова хроматографія; РХВТ — рідинна хроматографія високого тиску; ГХ-МС — газовий хроматограф з мас-спектрометром (у вигляді ТМС-похідних); ГДК — гранично допустима концентрація Мікотоксини:



,Дл



Методом виявлення понад 30 мікотоксинів є *тонкошарова хроматографія* (ТШХ). Вона виконується таким чином: на металеву пластинку наноситься тонкий шар адсорбента - силікагелю або оксиду алюмінію. Мікотоксини рухаються по площині адсорбента під дією органічного розчинника з різною швидкістю і розділяються.

Визначити на пластинці їх можна завдяки здатності більшості мікотоксинів до флуоресценції.

Складнішими, проте точнішими і чутливішими є методи *газорідинної хроматографії* (ГХ) та *рідинної хроматографії високого тиску* (РХВТ) [14]. Вони дають змогу визначити 0,25 мкг/кг афлатоксинів, 5 мкг/кг охратоксинів, зеараленону та патуліну. Ще більш чутливими є *імуноферментні* та *біологічні* методи. На жаль, для визначення часто немає стандартів, тобто чистих зразків мікотоксинів, за якими калібруються прилади [14].

З нерівномірністю забруднення харчових продуктів мікотоксинами пов'язані деякі особливості аналізу. Дуже важливою є стадія відбору і підготовки проби. Якщо помилка методу визначення може становити 20 %, то помилка на стадії відбору проби може сягати 100%. Тому, визначаючи афлатоксини з однієї партії арахісу, треба відібрати 40 зразків; зерна кукурудзи — 10 зразків; сухофруктів — 50 зразків. Зразки подрібнюють, об'єднують, перемішують і тільки після цього відбирають середню пробу. Далі перед визначенням мікотоксинів їх треба виділити з цієї проби харчового продукту екстракцією органічним розчинником і відокремити від інших компонентів, що екстрагуються.

До основних заходів боротьби з мікотоксинами належать: визначення і впровадження умов виробництва і зберігання харчових продуктів, які запобігають розмноженню в них мікроскопічних грибків (плісені, цвілі);

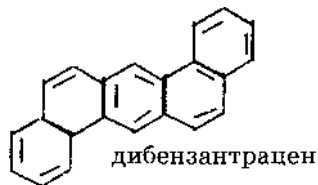
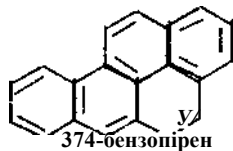
розроблення речовин (фунгіцидів), не шкідливих для людей, що затримують розвиток грибків і вироблення ними токсинів;

створення сортів рослин, стійких проти зараження грибками; заборона виробництва певних продуктів харчування у регіонах зі сприятливими умовами для розвитку грибків;

встановлення граничних рівнів забруднення, *розроблення нових і удосконалення чинних методів контролю*, недопущення вживання забруднених продуктів;

розроблення методів детоксикації харчових продуктів і використання детоксикованих продуктів як корми.

*Поліциклічні ароматичні вуглеводні* — одні з найкраще вивчених канцерогенів, тобто речовин, які спричиняють розвиток ракових пухлин. Найбільшу канцерогенність виявляють 3,4-бензопірен, 1,2,5,6-добензантрацен, 9,10-диметилбензантрацен та деякі інші.



Для розвитку ракової пухлини (карциноми, саркоми) потрібна зовсім невелика кількість (доза) цих речовин у певному місті, де потім виникає пухлина ■— від 0,4 до 0,003 мкг, якщо досліди на тваринах проводили зі спиртовими розчинами цих речовин. Якщо ж поліциклічні ароматичні вуглеводні потрапляють в організм разом з їжею, для канцерогенезу потрібні більші дози. Оскільки переважна більшість ракових захворювань пов'язана зі шлунково-кишковим трактом, то контроль за цими речовинами у харчових продуктах вкрай необхідний.

Найчастіше ракові захворювання, пов'язані з поліциклічними ароматичними вуглеводнями, спостерігаються у людей, які працюють з *гарячим асфальтом* або на виробництві сажі та смол. При палінні *тютюнових виробів* основною небезпекою є не так нікотин, як смоли і канцерогенні вуглеводні, які викликають рак горла і дихальних шляхів.

Найбільша кількість поліциклічних ароматичних вуглеводнів потрапляє у харчові продукти під час таких технологічних операцій, як сушіння і коптіння. Зокрема, продукти домашнього коптіння можуть містити до 50 мкг/кг бензопірена [13].

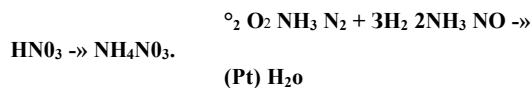
Якщо зерно вирощувалось у не дуже забрудненому регіоні, воно містить 1 мкг/кг бензопірена. Сушіння зерна збільшує вміст бензопірена у ньому на 20 — 25 %, якщо воно проводиться з використанням побутового газу, на 70 % ■— з використанням дизельного пального, у 2 — 3 рази — з використанням мазуту, у 10 разів — з використанням бурого вугілля [13].

Методи визначення бензопірену в повітрі, воді та харчових продуктах базуються на його здатності до флуоресценції. *Спектрально-люмінесцентне* визначення бензопірена у природній воді, якщо застосовується екстракція і концентрування, має чутливість 0,0005 мкг/л [8], тоді як гранично допустима концентрація становить 0,005 мкг/л [8]. Запропонований більш простий вольтамперометричний метод з чутливістю до 0,1 мкг/мл [9].

До групи небезпечних речовин природного походження, які містяться у харчових продуктах, входять *сполуки азоту: нітрати, нітрити, аміни, нітрозаміни*.

Азот — один з основних елементів, необхідних для розвитку рослин і тварин. Атмосферний азот  $N_2$  не засвоюється ними. Тільки деякі бобові культури розвиваються разом з бульбочковими бактеріями, які фіксують азот з атмосфери, переводячи його в аміний азот, що його можуть засвоювати рослини, а потім — тварини.

Науковцями розроблений промисловий метод зв'язування атмосферного азоту в амоніак. За каталітичного окиснення амоніаку утворюється оксид азоту, який переводять в азотну кислоту. Амоніак з азотною кислотою дає нітрат амонію, що тривалий час є найпоширенішим азотним добривом для сільськогосподарських культур ("аміачна селітра"), з найвищим вмістом поживного азоту серед твердих добрив:



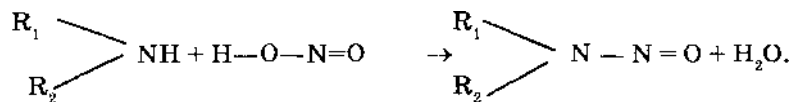
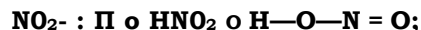
Якщо розчином нітрату амонію обприскувати посіви зернових перед збиранням урожаю, дозрівання зерна пришвидшується, а якість його підвищується. Неправильне застосування азотних добрив призводить до підви

шеної концентрації нітрату у природній воді та продуктах харчування. Існує багато факторів, які сприяють підвищеному вмісту нітратів у продуктах землеробства. Головні з них — відхилення від оптимальних агротехнічних термінів обробки, нераціональне застосування азотних добрив та використання сортів рослин, схильних до накопичення нітратів.

Найбільша кількість нітратів надходить в організм людини з овочами (60 — 80 %), питною водою (20 — 30 %), м'ясними продуктами (10 — 15 %), фруктами і фруктовими соками (5 — 10 %). Перші ознаки отруєння нітратами спостерігаються, приміром, при їх концентрації 100 мг у 1 л соку [3]. У разі концентрації нітрату у воді або соках 1200 — 2000 мг/л (тобто 1 — 2 г/л) відбувається тяжке отруєння аж до смертельних наслідків (загальна слабкість, головний біль, потемніння в очах, обмеження рухливості, втрата свідомості). Отже, кількість нітратів, яка спричиняє отруєння, вимірюється у грамах.

У процесі відновлення нітратів утворюються нітрити, які проявляють токсичну дію за значно менших концентрацій. Нітрит взаємодіє з гемоглобіном і перетворює його на метгемоглобін, що на відміну від гемоглобіну не здатний переносити кисень, через що блокується процес дихання. Дитина, яка випила сік з моркви з підвищеним вмістом нітратів, що постояв на підвіконні 1-2 год, синіє і задихається: кількість нітратів, яку містить сік, не може викликати отруєння, проте під час руйнування клітин моркви починають діяти ферменти, які відновлюють нітрат до нітриту, і сік стає отруйним.

Процес відновлення нітратів до нітритів відбувається як у природі, так і в організмі людини. Нітрити здатні взаємодіяти з вторинними амінами і утворювати нітрозаміни:



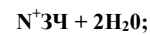
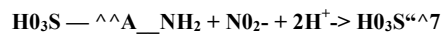
Аміни, потрібні для нітродування, широко представлені у харчуванні людини. А утворювані нітрозаміни мають канцерогенну дію. Багато харчових продуктів містять нітрозаміни в різних кількостях: копчені ковбаси і риба, смажені бекон та шинка, сальми, сухі ковбаси, сир, молоко, пшениця, борошно, гриби тощо. Нітрозаміни виявлені також у солоді, пиві та інших напоях.

Кількість нітрозамінів, що потрапляє в організм людини за добу, не повина перевищувати 5 мкг/кг. Для визначення кількості нітрозамінів, їх виділяють з харчових продуктів *відгонкою з водяною паром* та *екстракцією органічними розчинниками*. Після хроматографічного очищення екстрактів, нітрозаміни визначають методами *газової або рідинної хроматографії*. Чутливість визначення становить 0,1 мкг/кг продукту.

Вміст нітратів і нітритів також постійно контролюють у багатьох харчових продуктах. Нітрати у продуктах рослинного походження найчастіше визначають *потенціометричним* методом, використовуючи нітратселективний електрод з чутливим елементом - плівковою мембраною, що складається з полівінілхлориду, диоктилфталату та нітрату тетраоктиламонію у співвідношенні 1:3:0,1. Якщо електрод занурений у розчин, на поверхні такої

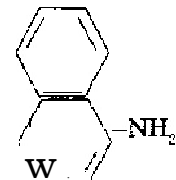
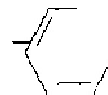
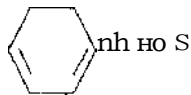
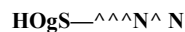
мембрани виникає потенціал, величина якого залежить від концентрації нітратів у цьому розчині. Для вимірювання цього потенціалу використовують хлорид-срібний електрод порівняння. Електроди підключають до потенціометра і проводять калібрування за стандартними розчинами нітрату.

Нітратселективна мембрана не працює у присутності жирів та інших подібних сполук, тому в продуктах тваринного походження нітрати визначають *колориметричними* методами. Найчастіше нітрати відновлюють до нітритів металічним цинком або амальгамою кадмію, а потім визначають нітрити за реакцією Грісса:



Діазотування

Сіль діазонію



Азосполучення

Червоний азобарвник

Потенціометрично можна визначити від  $10^4$  до 1 моль/л нітрату, тобто від 6 до  $6 \cdot 10^4$  мг/л. Колориметрично можна визначити нітрати в межах від 0,005 до 0,5 мг/л.

Існують також *хроматографічні методи* визначення нітратів з високою точністю та чутливістю. Іонообмінна колонка 220x 6 мм, що містить гранули співполімеру полістиролу з дивінілбензолом з групами четвертинної аміної основи, успішно використовується для виділення та наступного кондуктометричного визначення нітратів. Метод газорідної хроматографії має більш високу чутливість.

Закінчуючи характеристику шкідливих речовин природного походження, можна сказати, що нітрати і нітрити потрапляють також до такої категорії небезпек, як небезпека харчових добавок і барвників. З одного боку, нітрати і нітрити - речовини природного походження як форми існування азоту у природі. У невеликій кількості вони завжди наявні у харчових продуктах і живих організмах, тільки треба створювати умови, щоб їхній вміст не перевищував безпечий рівень. З іншого боку, їх додають у харчові продукти, особливо м'ясні вироби, з метою консервації: нітрат калію  $\text{KNO}_3$  з давніх часів додавали до кухонної солі  $\text{NaCl}$ , засолюючи м'ясо та рибу. Нітрит натрію  $\text{NaNO}_2$ , як доведено, гальмує розвиток ботулізму у ковбасах.

### 1.5. Небезпека харчових добавок і барвників

Небезпека харчових добавок і барвників стоїть на останньому місці з погляду таких критеріїв безпеки, як гострота, частота і тяжкість захворювань. На жаль, індивідуальні споживачі та групи активістів-споживачів і навіть деякі спеціалісти постійно зараховують харчові добавки до найбільшого ризику.



*Харчовими добавками* називають речовини, які свідомо вносять у харчові продукти з метою підвищення їхньої якості або покращання технологічних властивостей під час обробки.

Найменша шкідливість харчових добавок пов'язана з тим, що кожен харчову добавку можна ретельно вивчити перед застосуванням з погляду токсичності. Це вивчення включає в себе вплив певних доз речовини на піддослідних тварин. За високих доз інколи спостерігаються негативні наслідки. Тоді виникає суперечка: як треба враховувати негативні результати, що виникають за високих доз речовини, використовуюваної як харчова добавка у значно менших концентраціях. Саме ці суперечки, що точаться між спеціалістами, привертають увагу громадськості.

Під час випробувань розробляються чутливі *методи визначення* добавок у харчових продуктах.

Перша і найдавніша категорія харчових добавок — це *консерванти*. Консерванти для м'ясних і рибних продуктів —  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_2$ . У напівфабрикатах і сировині для виробництва кондитерських виробів, у цукерках може міститися діоксид сірки, бензойна та сорбінова кислоти, що їх використовують як консерванти. Вміст діоксиду сірки у крохмалі, ізюмі та пастилі не повинен перевищувати 100 мг/кг, у цукерках — 20 мг/кг. Маргарин може містити до 1000 мг/кг бензойної та 800 мг/кг сорбінової кислоти [10,13]. У кремах для тортів допускається до 2000 мг/кг сорбінової кислоти [10]. Ці консерванти у харчових продуктах визначаються *хімічними та хроматографічними методами*.

*Антиоксиданти*, приміром, бутилгідрокситолуол (БГТ), запобігають окисненню жирів і руйнуванню жиророзчинних вітамінів. Токсичність БГТ вивчалася у широких межах — до 0,2 — 6 мг/кг. *Хроматографічними методами* визначаються як антиоксиданти, так і можливі продукти їхнього перетворення у харчових продуктах.

Проте є випадки внесення таких добавок у харчові продукти, які спрямовані на їхню фальсифікацію: солі міді надають консервованим огіркам зеленого кольору, етиленгліколь (дуже токсична речовина) покращує зовнішній вигляд і смакові якості вина. Фальсифікації — кримінальна справа, а визначенням таких речовин займається судово-медична експертиза.

Особливою категорією харчових добавок можна вважати *лікарські препарати* (антибіотики, гормони), що їх додають у корми домашніх тварин і які потім потрапляють у харчові продукти тваринного походження. У США з'ясували, що майже 100 % птиці, 90 % свиней і телят, 60 % великої рогатої худоби одержують з кормами антибактеріальні препарати, 70 % яловичини виробляється з тварин, яким давали гормональні препарати [1]. Між США і Західною Європою, де гормональні препарати заборонені, свого часу виникла торговельна війна. Часто продукти, які не можуть бути реалізовані у західних країнах, потрапляють до України.

Унікальність цього виду добавок полягає у тому, що між ними і людиною стоїть природний фільтр — організм тварини, де ці препарати можуть втрачати активність, перетворюватись у менш або більш небезпечні, концентруватись у деяких органах або у молоці. Нормативними документами передбачена відсутність у харчових продуктах діетил-стильбестролу. Вміст естрадіолу обмежений 0,5 мкг/кг. Антибіотики обмежені вмістом 0,01 од/г (пеніцилін) і 0,5 од/г (стрептоміцин) [10]. Залишки цих препаратів у харчових продуктах визначаються біологічними і хімічними (хроматографічними) методами.

## 2. МЕТОДИ ХІМІКО-АНАЛІТИЧНОГО КОНТРОЛЮ НЕШКІДЛИВОСТІ ТА ОСНОВНІ ЕТАПИ АНАЛІЗУ ХАРЧОВИХ ПРОДУКТІВ НА ВМІСТ ТОКСИЧНИХ КОМПОНЕНТІВ

Уявлення про нешкідливість харчових продуктів формуються завдяки розвитку методів хімічного аналізу. Підвищення чутливості методів аналітичної хімії дало змогу виявити у харчових продуктах дуже малі кількості вкрай небезпечних речовин. Детектор електронного захоплення у газовій хроматографії був призначений спеціально для визначення залишкових кількостей хлорорганічних пестицидів. Мікотоксини були відкриті завдяки розвитку методів рідинної хроматографії.

*Методи аналітична хімії*, які забезпечують контроль хімічного складу харчових продуктів, мають різні можливості, що слід враховувати, вибираючи оптимальний метод визначення токсичних компонентів (табл. 2).

Таблиця 2

Методи хімічного аналізу

Показники, одиниці вимірювання	Хімічні (класичні)	Інструментальні	
		Фізико-хімічні	Фізичні
Чутливість, мг/л	1,0 - 0,1	0,05 - 0,005	0,01 - 0,001
Точність(помилка,%)	0,01 - 0,5	1 - 10	2 - 20
Тривалість, хв	30 - 200	15 - 60	10 - 30
Селективність	Задовільна	Добра	Висока
Ціна апаратури	1	20 - 100	100 - 500
Додатковий інструктаж персоналу	Не обов'язковий	Обов'язковий	Обов'язковий
Зручність автоматизації для масових аналізів	Низька	Середня	Висока

*Чутливість* — це найменша кількість або найменша концентрація токсичної речовини, що її можна визначити даним методом.

*Селективність* методу визначається кількістю сторонніх речовин, які не заважають визначенню і у присутності яких можна проводити аналіз, не витрачаючи час на операції відокремлення цих сторонніх речовин.

*Точність* методу включає в себе поняття правильності й відтворюваності результатів. *Правильність* визначається якнайменшим відхиленням одержаного результату від істинного значення. *Відтворюваність* характеризується стандартним відхиленням від середнього результату.

Методи, у яких вимірюється маса і об'єм, називаються *класичними*, оскільки ці властивості речовини вимірюються навіть у побуті. Найскладнішим приладом у застосуванні цих методів є аналітичні терези. Ці методи також називаються *хімічними*, тому що правильність аналізу визначається правильним виконанням аналітичної реакції, якій приділяється основна увага.

*Інструментальними* називаються методи, які базуються на вимірюванні, крім маси і об'єму, інших властивостей речовини, пов'язаних з її хімічним складом (оптична густина, електропровідність та ін.). Для вимірювання цих властивостей речовини потрібні складніші прилади, ніж аналітичні терези. Інструментальні методи інколи підрозділяють на *фізичні* та *фізико-хімічні*. Фізичні методи не передбачають проведення аналітичної реакції. У фізико-хімічних методах вимірюється зміна фізичних властивостей, пов'язана з проведенням хімічних реакцій.

Інформація табл. 2 є орієнтовною. Наведені у ній показники узагальнені і окремий метод аналізу може бути більш або менш чутливим, точним і експресним, ніж визначено в таблиці. Можливості кожного методу аналізу часто залежать від хімічного складу об'єкта аналізу та від властивостей визначуваного компонента.

У загальному випадку найбільш точними і дешевими є хімічні методи, хоч вони досить тривалі й малопридатні для автоматизації. Найбільш чутливими, селективними і експресними є фізичні методи аналізу. Вони зручні для автоматизації, але вимагають дорогої апаратури та спеціальної підготовки працівників лабораторії. Зручними, досить чутливими, точними та селективними є фізико-хімічні методи.

Класичні (хімічні) методи використовують для визначення основних компонентів харчових продуктів, кількості яких споживає людина, вимірюються у грамах. Основні поживні речовини у харчуванні людини мають бути збалансовані. Систематичне порушення оптимального балансу поживних речовин стоїть на другому місці серед небезпек, пов'язаних з харчуванням.

Для визначення незначних кількостей токсичних компонентів, які можуть міститися у харчових продуктах, використовують інструментальні методи - фізичні і фізико-хімічні. Вони дають можливість визначити кількості речовин на рівні міліграмів, мікрограмів і менше.

В інструментальних методах аналізу вимірюється величина, яка в ідеальному випадку прямо пропорційна концентрації визначуваної речовини. Вона називається *аналітичним сигналом*. Але вимірювання аналітичного сигналу є лише одним з етапів аналізу на нешкідливість. Загальна схема та *основні етапи* аналізу мають такий вигляд, як показано на схемі.

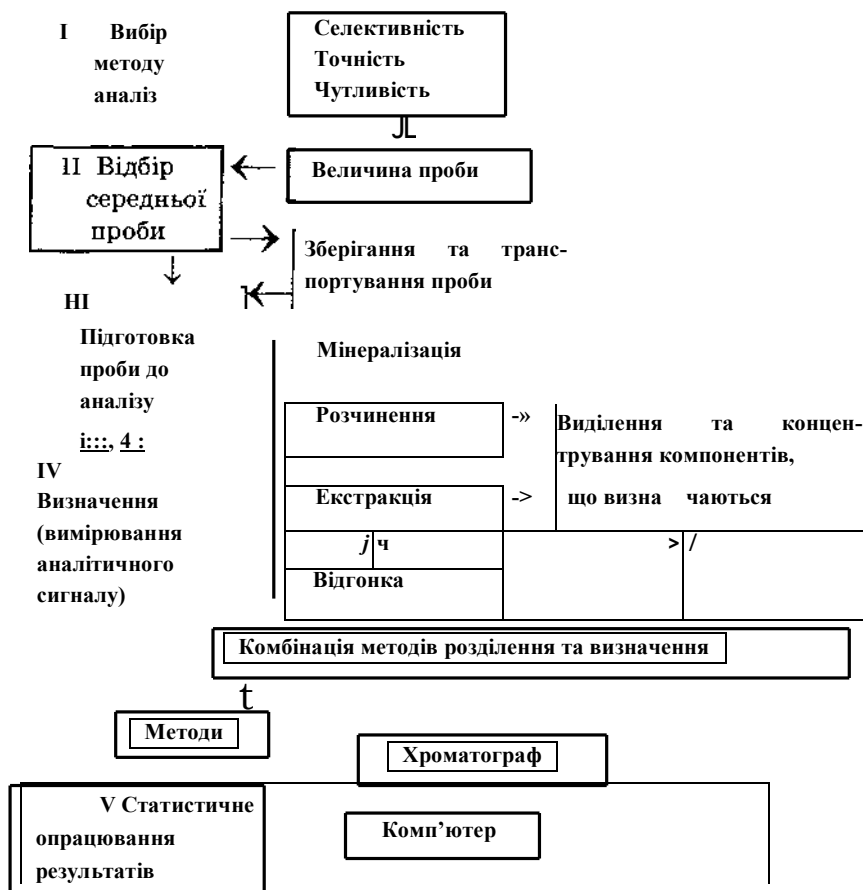
*Основними етапами аналізу* є вибір методу (I), відбір середньої проби (II), підготовка проби до аналізу (III), виконання аналізу і вимірювання аналітичного сигналу (IV) та статистичне оцінювання результатів (V). Лише в окремих випадках можна провести аналіз, не використовуючи інші допоміжні операції.

*Вибір методу аналізу* є першим і дуже важливим етапом. Від обраного методу залежить величина проби, а також складність і тривалість аналізу. Вибір залежить від конкретного аналітичного завдання і від можливостей аналітичної лабораторії (наявність приладів і реактивів).

Величина проби залежить від вмісту визначуваного компонента та чутливості аналітичного методу. Збільшення очікуваного вмісту компонента і підвищення чутливості методу зменшує величину проби.

Селективність обраного методу визначає тривалість та точність аналізу. Більш селективний метод дає змогу витратити менше часу на аналіз, оскільки немає потреби відокремлювати компоненти, які заважають аналізу. Уникнення допоміжних операцій позитивно позначається і на точності аналізу.

Відбір середньої проби і підготовка проби до аналізу є найважливішими стадіями виконання аналізу на нешкідливість, яким, на жаль, не завжди приділяється відповідна увага.



Точність аналізу (відтворюваність результатів) характеризують довірчим інтервалом

$$A = \bar{A} \pm t_a \frac{s}{\sqrt{m}} \frac{1}{\sqrt{n}}$$

де  $t_a$  — коефіцієнт нормованих відхилень;  $S$  — стандартне відхилення,  $n$  — кількість проб,  $m$  — кількість паралельних визначень,  $a$  — надійність. Якщо кожне визначення вимагає дорогих реактивів і апаратури, то для підвищення точності краще збільшувати кількість проб  $n$ , а не кількість визначень  $m$ .

Під час визначення мікотоксинів найбільша помилка пов'язана зі стадією відбору проб. У зв'язку з неоднорідністю забруднень вона може досягати 100 %, тоді як на стадії визначення середня помилка становить 20 %. З однієї партії зерна кукурудзи треба, як уже відзначалося, відібрати 10 зразків, арахісу — 40 зразків, сухофруктів — 50 зразків. Ці порції подрібнюються, об'єднуються, перемішуються і з суміші відбирається середня проба.

Найважливішою умовою правильності аналізу є однорідність матеріалу перед відбором середньої проби. Вона досягається якнайтоншим подрібненням і перемішуванням сухих продуктів. Продукти рідкі й пастоподібні подрібнювати не треба, їх слід ретельно перемішувати. Існують нормативні документи на відбір і підготовку проби залежно від продуктів і компонентів, що визначаються.

Середню пробу готують безпосередньо перед аналізом. Усі операції проводять швидко, щоб запобігти втратам летких компонентів. Подрібнений матеріал з продуктів, які не псуються, зберігають у добре закритому скляному посуді. Хліб і хлібобулочні вироби розрізають на чотири частини і беруть дві діаметрально протилежні четвертини. Їх ріжуть на скибки завтовшки 2 — 3 мм. Далі можливі два варіанти залежно від того, що визначають: I — скибки хліба швидко пропускають через м'ясорубку, перемішують і беруть наважки; II — хліб висушують, враховують втрату вологи, сухарі розтирають, перемішують і беруть наважки.

Зерно, крупу, макаронні вироби подрібнюють на лабораторному млині до частинок розміром не більше 1 мм, ретельно перемішують і беруть наважки.

Після відбору середньої проби відбувається *підготовка проби до аналізу*. Методика цього етапу залежить від специфіки аналізованого продукту та компонентів, що визначаються у цьому продукті. Якщо визначають мінеральні компоненти — важкі метали, — найважливішою операцією підготовки проби є *мінералізація* (“озолення”).

Токсичний елемент може існувати у харчовому продукті у різних формах, бути зв'язаний у різні органічні сполуки. Їх треба зруйнувати і перевести токсичний елемент у єдину форму, що дає відповідний аналітичний сигнал. *Мінералізацією* називають процес руйнування органічних сполук і переведення їх у неорганічні (мінеральні) сполуки: вуглець, кисень і водень дають вуглекислий газ і воду, аміний азот перетворюється на амоніак або іони амонію, сірка переходить у сульфат, фосфор — у фосфат. Важкі метали після мінералізації можуть існувати у вигляді оксидів, карбонатів, сульфатів або фосфатів разом з іншими макро- і мікроелементами.

*Суха мінералізація* базується на руйнуванні органічних сполук під час спалювання проби в контрольованому температурному режимі. Навжка береться у спеціально підготовленому (фарфоровому) посуді, що не забруднює пробу. Температура поступово підвищується до 450...500 °С. Тривалість процесу — від 4 до 16 год. Додаток нітрату магнію і азотної кислоти пришвидшують мінералізацію і зменшують втрати летких компонентів — для визначенні арсену такі добавки обов'язкові.

*Мокра мінералізація* полягає у руйнуванні органічних сполук у процесі нагрівання з концентрованими сірчаною або азотною кислотами, до яких додають хлорну кислоту або пероксид водню. Мокру міне

ралізацію проводять у колбах Кьельдаля або інших скляних апаратах, які виключають втрати летких компонентів.

Кожен з двох варіантів мінералізації має свої переваги і недоліки. Якщо вміст токсичного елемента дуже малий, то суха мінералізація дає змогу взяти більшу наважку (5 — 10г), вона не потребує дорогих реактивів. Але для продуктів, які містять велику кількість хлоридів (кухонної солі — NaCl), виникає можливість втрати елементів, які утворюють леткі хлориди — Cd, Hg, Pb. Для таких продуктів проводиться мокра мінералізація, яка дає менші втрати летких елементів, але маса зразків обмежена величиною 2 — 5 г.

Комбінована, або змішана, мінералізація полягає у тому, що під час сухої мінералізації до проби додають реактиви:

- 1) каталізатор, що пришвидшує мінералізацію (скорочення тривалості мінералізації зменшує втрати летких елементів);
- 2) азотну і сірчану кислоти, які переводять леткі хлориди у нелеткі сульфати і також пришвидшують мінералізацію;
- 3) спиртовий розчин нітрату магнію, що зв'язує фосфат, бо він гальмує мінералізацію.

Для вершкового масла, тваринних та рослинних жирів і продуктів з великим вмістом жирів (сири) у процесі визначення важких металів застосовують неповну мінералізацію - кислотну екстракцію. Цей спосіб базується на екстракції токсичних елементів із проби таких продуктів кип'ятінням з розведеними соляною (1:1) або азотною (1:2) кислотою у термостійкій колбі зі зворотним холодильником протягом 1,5 год. Екстракт після охолодження відокремлюють і обробляють залежно від того, що треба визначити.

Усі варіанти мінералізації дають водний розчин, що містить певну концентрацію однієї форми кожного токсичного елемента. Вона і дає відповідний аналітичний сигнал під час проведення подальшого аналізу.

Мінералізація проби *не проводиться*, якщо визначають небезпечні *органічні* речовини у харчових продуктах: пестициди, мікотоксини, нітрозаміни. У цьому випадку для підготовки проби виконують *екстракцію* та *відгонку з водяною парою*.

Для виділення мікотоксинів з харчового продукту спочатку проводять *екстракцію* органічним розчинником. Далі здійснюється *очищення екстракту* для відокремлення мікотоксинів від інших сполук, які також переходять до екстракта і заважають визначенню мікотоксинів.

Схема визначення пестицидів різних класів передбачає наважку середньої проби 60 г і оброблення її сумішшю гексану і ацетону (1:2). Наважку обробляють спочатку 150 мл цієї суміші, потім ще двічі сумішшю по 75 мл. Екстракти об'єднують і одержують 300 мл, які розділяють на три рівні частини по 100 мл для визначення пестицидів хлороорганічних, фосфорорганічних та інших класів. Подальшою стадією є також очищення екстрактів.

*Відгонка з водяною парою* застосовується при визначенні нітрозамнів. Результатом такої відгонки є водний розчин, у якому крім нітрозамнів є інші речовини, які також відганяються з водяною парою. У розчині створюють лужне середовище і екстрагують нітрозаміни діхлорметаном.

Екстракція дає розчин визначуваних компонентів в органічному розчиннику. Концентрація такого розчину дуже мала - визначають 22

вкрай незначні кількості дуже небезпечних речовин. Навіть методи з дуже високою чутливістю не завжди дають можливість визначити такі малі концентрації. Тому перед визначенням і вимірюванням аналітичного сигналу екстракт треба сконцентрувати. Якщо зі 100 мл екстракту випаровують або відганяють органічний розчинник до об'єму 1 мл, то концентрація визначуваних компонентів підвищується у 100 разів. Під час *концентрування* створюють умови, які не допускають втрати або розкладання розчинених речовин.

Після підготовки проби до аналізу відбувається виконання самого аналізу, тобто визначення певного компонента або групи компонентів і вимірювання відповідного аналітичного сигналу. Цей етап проводиться саме тим методом, який був обраний на початку аналізу. Проте, крім приладів, використовуваних у методах, розглянутих раніше (див. табл.

2) , з розвитком аналітичної хімії та аналітичного приладобудування з'явилися прилади, які об'єднують етапи розділення і визначення кількох речовин, дуже близьких за своїми хімічними властивостями.

Така комбінація розділення і визначення реалізується у хрома- тографі. Цей аналітичний прилад складається з кількох блоків, кожен з яких є складним приладом. Ці блоки контролюють умови хроматографічного процесу, що проходить у хроматографічній колонці. Після розділення складної суміші компоненти потрапляють у детектор, де визначається їхня кількість. Якщо поєднати газовий хроматограф з мас- спектрометром і комп'ютером, то така система дає змогу визначити десятки і сотні речовин, які входять до складу харчових продуктів.

## ЛІТЕРАТУРА

### Основна

1. *Безвредность* пищевых продуктов. / Под ред. Г.Р. Робертса/; Пер. с англ. — К.: Агропромиздат, 1986. — 287 с.
2. *Данченко Л.В., Надыкта В.Д.* Безопасность пищевой продукции. — М.: Пищепромиздат, 2001. — 528 с.
3. *Домареицкий В.А., Златев Т.П.* Екологія харчових продуктів. — К.: Урожай, 1993. —,192 с.
4. *Набиванець Б.Й., Сухан В.В, Калабина Л.В.* Аналітична хімія природного середовища. — К.; Либідь, 1996. — 304 с.
5. *Пономарьов П.Х., Сирохман І.В.* Безпека харчових продуктів та продовольчої сировини. — К.: Лібра, 1999. - 272 с.
6. *Руководство* по методам анализа качества и безопасности пищевых продуктов / Под ред. И.М.Скурихина, В.А.Тутельяна — М.; Брандес, Медицина, 1998. — 342 с.

### Додаткова

7. ГОСТ 26929 — 94. Сырье и продукты пищевые. Подготовка проб для определения токсичных элементов. — К.: Госстандарт Украины, 1997. — 16 с.
8. *Дмитриев М.Т.,Казнина Н.И., Пинигина И.А.* Санитарно-химический анализ загрязняющих веществ в окружающей среде; Справ, изд. — М.: Химия, 1989. — 368 с.
9. *Киреев Г.В.* Определение бенз(а)пирена электрохимическим методом / Гигиена и санитария. — 1998 — №5 — С. 75—76.