ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИНЕРАЛЬНЫХ МАСЕЛ В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ И УПАКОВКЕ РЕШЕНИЕ SHIMADZU: MOSH/МОАН-АНАЛИЗАТОР

УДК 54.084
БАК 02.00.02

Тремасова М.В., Shimadzu Europa
smo_mt@shimadzu.ru

Проблема загрязнения пищевых продуктов и упаковочных материалов компонентами минеральных масел сегодня весьма актуальна. Соответственно, важна задача определения данных токсичных соединений. Компания Shimadzu для этих целей предлагает специальный анализатор, сконструированный на основе своего стандартного оборудования. В чем достоинства новой системы определения насыщенных и ароматических углеводородов, содержащихся в минеральных маслах?

Минеральные масла – продукт переработки сырой нефти, сложная смесь углеводородов. Они состоят в основном из двух классов углеводородов: насыщенных (MOSH, Mineral Oil Saturated Hydrocarbons) и ароматических (МОАН, Mineral Oil Aromatic Hydrocarbons), обладающих токсическим действием. Содержание фракции ароматических углеводородов в минеральных маслах достигает 15–30%, именно эти соединения представляют наибольшую угрозу здоровью из-за возможных канцерогенных и мутагенных свойств [1].

Минеральные масла попадают в пищевые продукты при производстве и транспортировке (например, путем загрязнения смазочными маслами от уборочных машин или механизмов) [2] или мигрируют в пищевые продукты из упаковки. В упаковочные материалы минеральные масла попадают через типографские краски, которыми печатают надписи и рисунки на упаковке. Большое количество минеральных масел может содержать упаковка, произведенная из вторичного сырья. Степень миграции углеводородных соединений из такой упаковки в пищевые продукты может составлять до 70%.

Содержание углеводородов минеральных масел в пищевых продуктах иногда достигает 1000 мг/кг [3]. Согласно экспертному комитету ФАО/ВОЗ по пищевым добавкам (JEFCA), допустимое суточное потребление углеводородов составляет 0,01 мг на килограмм массы тела человека. Исходя из этого, установлено максимальное содержание углеводородов в упакованных продуктах: 0,6 мг/кг для MOSH и 0,15 мг/кг для МОАН.

Для определения насыщенных и ароматических углеводородов в пищевых продуктах и упаковке компания Shimadzu предлагает MOSH/МОАН-анализатор (рис.1). Он совмещает технологии высокоэффективной жидкостной (ВЭЖХ) и газовой хроматографии (ГХ) с пламенно-ионизационным детектированием (ПИД). ПИД является оптималь-

ным детектором для данного анализа, так как, в отличие от масс-спектрометрического детектора, дает одинаковый отклик на все углеводороды. С его помощью можно проводить не только качественный, но и количественный анализ содержания MOSH/МОАН. Анализатор включает ВЭЖХ Shimadzu с насосом LC-20 ADXR, дегазатором и спектрофотометрическим детектором; газовый хроматограф Shimadzu GC-2010 Plus с двумя пламенно-ионизационными детекторами; а также автоматический дозатор CTC PAL3 и контроллер Chronect. Для управления служит программное обеспечение Chronos.

Анализатор позволяет проводить автоматическую пробоподготовку, предварительное разделение MOSH/МОАН и быстрый высокочувствительный анализ, который полностью удовлетворяет требованиям европейского стандарта

Рис.1. MOSH/МОАН-анализатор Shimadzu

Рис.2. Типичные хроматограммы фракций насыщенных углеводородов (верхняя) и ароматических углеводородов (нижняя) минеральных масел, полученные при анализе упаковки для пищевых продуктов

EN 16995:2017 (Foodstuffs – Vegetable oils and foodstuff on basis of vegetable oils – Determination of mineral oil saturated hydrocarbons (MOSH) and mineral oil aromatic hydrocarbons (MOAH) with on-line HPLC-GC-FID analysis).

Разделение MOSH и MOAH, а также отделение мешающих компонентов (например, парафинов и триглицеридов) осуществляется с помощью ВЭЖХ на колонке диаметром 2 мм с нормальной фазой. Таким образом, не тратится время на такие рутинные операции, как твердофазная экстракция или ручная очистка проб. Разделение фракций контролируется с помощью спектрофотометрического детектора.

Важная особенность анализатора – разделение и детектирование компонентов в двух параллельных газовых трактах ГХ. Такой подход позволяет одновременно определять фракции MOSH и MOAH в ходе эксперимента с однократным вводом пробы. Элюаты, полученные после ВЭЖХ-разделения, переносятся на две параллельные предколоники газового хроматографа. Растворители подвижной фазы ВЭЖХ, а также растворители, содержащиеся в матрице анализируемого образца, испаряются и сбрасываются через обогреваемый автоматический клапан. Оставшиеся компоненты распределяются в предколонке по температуре кипения. Небольшое количество растворителя, оставшегося в предколонке, удерживает и концентрирует летучие соединения. После разделения летучих соединений на аналитической колонке происходят концентрирование и разделение низколетучих компонентов. Все соединения определяются ПИД.

Чтобы избежать загрязнения и порчи системы, после переноса основных компонентов фракций на колонки ГХ проводится обратная продувка оставшихся тяжелых соединений из ВЭЖХ-колонки. Весь анализ занимает около 30 минут. Типичные хроматограммы представлены на рис.2.

Анализируемые образцы могут содержать вещества, мешающие правильному определению углеводородов минеральных масел в пищевых продуктах. Это олефины, элюируемые вместе с фракцией MOAH (например, бета-каротин при анализе образцов ягод шиповника), и природные насыщенные углеводороды (содержащиеся, например, в подсолнечном масле), пики которых на хроматограмме накладываются на пики фракции MOSH. Для устранения олефинов анализируемый образец предварительно эпоксируется в автоматическом режиме [4] с помощью системы CTC PAL3. Насыщенные углеводороды удаляются при очистке пробы оксидом алюминия.

* * * *

Таким образом, MOSH/MOAH-анализатор Shimadzu обеспечивает высокую скорость проведения анализа и хорошую чувствительность. Точность и воспроизводимость результатов сравнимы с обычным методом ГХ с вводом проб с делением/без деления потока. Прямое соединение жидкостного и газового хроматографов снижает риск загрязнения образцов по сравнению с методом ручной пробоподготовки, а разделение на двух параллельных капиллярных колонках позволяет определять фракции MOSH и MOAH при однократном вводе пробы.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Lorenzini R., Biedermann M., Grob K., Garbini D., Barbanera M., Braschi I.** Migration kinetics of mineral oil hydrocarbons from recycled paperboard to dry food: monitoring of two real cases // *Food AdditContam.* 2013. Vol. 30, № 4. P. 760–770.
2. Мониторинг углеводородов минеральных масел в пищевых продуктах, материалах и изделиях, предназначенных для контакта с пищевыми продуктами. ФГБУ НЦБРП. <http://fishquality.ru/ru/vetimpleg.html>.
3. **Moret S., Scolaro M., Barp L., Purcaro G., Sander M., Conte L.S.** Optimisation of pressurised liquid extraction (PLE) for rapid and efficient extraction of superficial and total mineral oil contamination from dry foods // *Food Chem.* 2014. Vol 157. P. 471–475.
4. **Nestola M., Schmidt T.C.** Determination of mineral oil aromatic hydrocarbons (MOAH) in edible oils and fats by online liquid chromatography-gas chromatography-flame ionization detection (LC-GC-FID) Evaluation of automated removal strategies for biogenic olefins // *Journal of Chromatography A.* 2017. Vol. 1505. P. 69–76.

Мониторинг углеводородов минеральных масел

MOSH/МОАН-анализатор для мониторинга присутствия углеводородов минеральных масел в пищевых продуктах и материалах, контактирующих с ними

- MOSH/МОАН-анализатор представляет собой комбинацию жидкостного и газового хроматографов с ПИД и предназначен для определения загрязнений минеральными маслами в соответствии со стандартом EN 16995:2017
- Комбинация двух ПИД детекторов позволяет параллельно определять насыщенные (MOSH) и ароматические (МОАН) углеводороды минеральных масел при однократном вводе пробы