



СОНЯШНИКОВА ОЛІЯ: ЗАБРУДНЕННЯ МІНЕРАЛЬНОЮ ОЛІЄЮ, НАЙБІЛЬШ ЕФЕКТИВНІ МЕТОДИ ВИЗНАЧЕННЯ

Г.М. Проданчук, Є.Г. Мистецький, Є.О. Фоміна, А.Л. Носенко, К.В. Молчанова
Інститут екогієни і токсикології ім. Л.І. Медведя, Київ, Україна

Резюме. В статті розглянуто питання забруднення мінеральним маслом продуктів харчування в Україні та в світі. Проблема мінеральних масел охоплює велику кількість харчових продуктів. На основі токсикологічних даних встановлено допустимі рівні вживання мінерального масла в складі харчових продуктів, що вимагає відповідної методики контролю його вмісту. Приведено дані апробації спеціалістами Інституту екогієни і токсикології ім. Л.І. Медведя методики визначення мінерального масла в підсолецьному маслі за допомогою газової хроматографії з пламенно-іонізаційним детектором. **Ключові слова:** визначення мінерального масла в підсолецьному маслі, біогенні вуглеводороди, газова хроматографія з пламенно-іонізаційним детектором.

Summary. The article deals with the question of mineral oil contamination of food in Ukraine and in the world. Available toxicological data determine the acceptable daily intake of mineral oil with food, which requires the availability of the adequate method of its content control.

Approbation of the method of mineral oil determination in sunflower oil using gas chromatography with flame-ionization detector was performed by the specialists of the L.I. Medved's Institute of Ecohygiene and Toxicology. The results are given in the article.

Key words: Mineral oil determination in sunflower oil, natural occurred hydrocarbons, gas chromatography with flame ionization detector

У квітні 2008 року за рекомендаціями EFSA (European Food Safety Authority) — органу Євросоюзу з оцінки ризиків, пов'язаних із харчовими продуктами — уряд Євросоюзу зобов'язав відповідні національні представництва з безпеки харчових продуктів вилучити із продажу українську соняшкову олію, імпортовану обсягом понад 100 тис. тонн [2], забруднену мінеральною олією, а також продукцію, що містить забруднену соняшкову олію у кількості понад 10%. Приводом для цього стало виявлення мінеральної олії у соняшковій олії, імпортованій до Франції, яка, в свою чергу, здійснювала її реекспорт. Згодом попередніми та остаточними дослідженнями EFSA був підтверджений факт забруднення у 22 пробах різних партій до Греції, Франції, Італії, Португалії, Іспанії та Нідерландів. Концентрація мінеральної олії у зазначених зразках сягала значень до 7300 мг/кг у нерафінованій соняшковій олії та до 2000 мг/кг у рафінованій соняшковій олії, призначених для споживання людиною [1]. Восени 2008 також було виявлено 10 тис. тонн забрудненої української олії в інших країнах світу [2]. Уряд України взяв зобов'язання впровадити контроль за вмістом мінеральної олії у соняшковій олії. Відповідне звернення щодо впровадження методу кількісного визначення від Міністерства охорони здоров'я надійшло до Інституту екогієни і токсикології ім. Л.І. Медведя.

У статті розглянуто методику, запропоновану фахівцями Інституту, та проведений огляд хімічної природи мінеральної олії, токсикологічних даних та

джерел її потрапляння у харчові продукти.

Мінеральна олія є похідним продуктом від нафти, вона не є однорідною речовиною. Мінеральна олія являє собою суміш вуглеводнів лінійної (парафіни, або алкани), розгалуженої (ізопарафіни, або ізоалкани), циклічної (нафтени), ароматичної та цикло-ароматичної будови, а також киснево-, сірчано- або азотовмісних похідних цих вуглеводнів з різною часткою їх вмісту [8]. За призначенням використання мінеральні олії поділяють на технічні та придатні до споживання людиною. Мінеральною олією, придатною для споживання людиною, вважається вуглеводнева суміш високоочищених середньо- та низьков'язких алканів та циклоалканів з точкою кипіння понад 200°C (середньої та низької в'язкості) або вище 350° (високої в'язкості)[3]. Крім мінеральної олії, до харчових продуктів потрапляють також інші фракції нафтових вуглеводнів, такі як воски. За складом воски подібні до мінеральних олій, але переважно містять ізоалкани та нафтени, що обумовлює їх твердий агрегатний стан.

Джерелами потрапляння мінеральної олії та восків до організму людини через систему травлення можуть бути:

- лікарські засоби;
- харчові продукти (при виробництві яких застосовують мінеральну олію; із технологічним потраплянням мінеральної олії та восків, наприклад, через контакт із поверхнями, обробленими змащувальними матеріалами, пакувальними ма-

теріалами та фарбами, одноразовий картонний посуд, при обробці зернових розпиленням, через транспортувальні контейнери);
 — при фальсифікації рослинних олій;
 — атмосферогенно;
 — біогенно, при біосинтезі в рослинах.

Так, у хлібопекарстві мінеральна олія використовується для попередження злипання тіста та прилипання випічки до поверхонь пекарських піддонів. Але ряд європейських країн та США обмежили її використання. Зокрема, у США діє максимально допустимий рівень 1500 мг/кг. За даними досліджень, що проводились у Великобританії, вміст мінеральної олії в хлібопекарських виробках знаходився у межах 220–490 мг/кг. Подібне вивчення у Німеччині показало середній вміст у нижній скоринці хліба 330 мг/кг та менше, ніж 1 мг/кг, у середині буханки хліба та в її верхній скоринці. За дослідженнями, проведеними у США, середній вміст у хлібобулочних виробках становив 533 мг/кг. До речі, у Великобританії нормування вмісту мінеральної олії проводилось вже з 1949 року, коли було введено заборону на продаж харчових продуктів, які вміщували понад 0,2% мінеральної олії до маси продукту. Зазначений відсоток допускався через технологічну неможливість уникнення контакту із поверхнями, обробленими змащувальними матеріалами. При цьому мінеральною олією вважався будь-який вуглеводневий продукт у рідкому, напіврідкому або твердому стані, отриманий з нафтової сировини [5].

Деякі овочі та фрукти обробляються мінеральною олією та восками для попередження втрати ними вологи, для утримання фунгіцидних препаратів на їх поверхні, надання привабливого товарного вигляду шляхом посилення блиску їх поверхонь.

Зернові та олійні культури можуть вміщувати залишки мінеральної олії внаслідок використання її як протипилового засобу на елеваторах для запобігання займання полум'я. У США максимально допустимий рівень для різних зернових та соєвих бобів знаходиться у межах 40–200 мг/кг. Для кондитерських виробів, наприклад, цукерок та шоколаду, де мінеральна олія використовується для запобігання злипанню та в якості глазуруючого агента, у США встановлено верхню межу вмісту 200 мг/кг. Пакувальні матеріали та посуд з провощеного картону слугують джерелами потрапляння восків та мінеральної олії до самих різноманітних харчових продуктів та напоїв.

Окрім вуглеводнів нафтового походження, у харчових продуктах зустрічаються також біогенні вуглеводні. Вони можуть бути представлені алканами, ізоалканами та циклоалканами [9]. Крім того, їх склад може бути доповнений алкенами, тобто вуглеводнями із ненасиченими подвійними зв'язками [6]. За даними ФАО (Reich et al., 1997) вміст біогенних вуглеводнів становить (мг/кг): пшениця — 15, кукурудза — 1,4, бобові — 3,1, арахіс — 13, соняшникове насіння — 63, ріпакова, гірчична та бавовняна олії — 44, кунжутна олія — 24, оливки — 44, інші олійні культури — 44, соєве масло — 17, арахісове масло — 34, соняшникова

олія — 120, оливкова олія — 60, кукурудзяна олія — 30, інші рослинні олії — 59, овочі — 4,6, апельсини — 14, лимони — 14, грейпфрути — 17, інші цитрусові — 14, яблука — 140, виноград — 3,1, вино — 3,1, яловичина — 0,15, баранина — 0,15, свинячий жир — 40, нежирна свинина — 6,8, м'ясо птиці — 0,03, інше м'ясо — 0,15, тваринні жири — 27, топлене масло — 87, вершки — 87, прісноводна риба — 0,85, морська риба — 46, ракоподібні — 0,17, інші молюски — 0,17, жир молока — 4,4.

Враховуючи неоднорідність складу мінеральної олії та восків, для можливості порівняння експериментів було запропоновано їх класифікацію за фізико-хімічними властивостями. Виокремлюють воски, мінеральну олію високої, середньої та низької в'язкості, з поділом останньої групи на 3 класи [1, 4, 9]. Такий підхід дозволив вивчати токсикологічні ефекти залежно від певного складу мінеральних вуглеводневих продуктів. Проведено ряд короткострокових та довгострокових токсикологічних експериментів на лініях лабораторних щурів Fisher 344 та Sprague-Dawley, мишах та кролях з вивченням патоморфологічних та імунотоксичних ефектів [7, 9, 11].

Загальною особливістю токсичних ефектів, хоча і різного ступеня вираженості, була посилена затримка мінеральних вуглеводнів у тканинах через недостатню можливість метаболізування, що спостерігалось у мезентеріальних та перипортальних лімфатичних вузлах, печінці, селезінці, мітральному клапані серця лабораторних тварин. Крім того, були відзначені підвищені рівні печінкових трансаміназ, лейкоцитоз із нейтрофіліозом, гіперімунноглобулінемія. Слід зазначити, що наявність реакцій та ступінь їх проявів відрізнялись залежно від виду, ліній та статі лабораторних тварин. Цими дослідженнями встановлено NOEL (no observable effects limit, межа відсутності ефектів, що спостерігалися) для відповідних компонентів мінеральних масел та восків, які слугували основою для розрахунків допустимої добової дози у мг/кг маси тіла. Для мінеральної олії високої в'язкості допустима добова доза у мг/кг маси тіла становить 0–20, для мінеральної олії середньої та низької в'язкості 1-го класу — 0–10, для мінеральної олії середньої та низької в'язкості 2-го та 3-го класів — 0–0,01 [9].

Встановлено: спожите мінеральне масло на 98% не засвоюється, а лише 2% стають біодоступними [11]. На основі досвіду застосування вазелінової олії в медичній практиці можна стверджувати, що накопичення мінеральної олії, подібно до того, що спостерігалось у лабораторних тварин, характерні і для людини також у мезентеріальних та перипортальних лімфатичних вузлах, печінці, селезінці та жировій тканині.

Крім того, нерафіновані фракції мінеральних масел з високою точкою кипіння в апікаційних тестах на мишах та кролях виявляли канцерогенну дію. Мінеральні вуглеводні також погіршують засвоєння жиророзчинних вітамінів та незамінних жирних кислот [11].

Нами у відповідь на запит Міністерства охорони здоров'я щодо методу контролю вмісту мінераль-

ної олії у соняшниковій олії був проведений аналіз існуючих методичних підходів з метою вибору оптимального поміж них. Враховуючи, що на сьогодні відсутня стандартизована методика визначення мінеральної олії, авторами за основу були взяті рекомендації європейської федерації маслотоворобників FEDIOL. Відповідно до них, у частині, яка стосується аналітичних параметрів, методика має відповідати наступним вимогам: — діапазон мінеральних вуглеводнів має охоплювати вуглеводневі ланцюги алканів з кількістю вуглецевих атомів від 10 до 56 ($n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}$ — $n\text{-C}_{56}\text{H}_{114}$). Для цього рекомендується, щоб алканові стандартні зразки містили вуглеводневі ланцюги як мінімум із 40 вуглецевими атомами, при цьому тривалість хроматографування повинна бути достатньою для виходу $n\text{-C}_{56}\text{H}_{114}$; — при використанні алюмінію оксиду або силікагелю як сорбентів, показник повернення має становити не менше 85%; — як метод детектування необхідно застосовувати газову хроматографію із полум'яно-іонізаційним або мас-спектрометричним детектором; — межа кількісного визначення має становити 50 мг/кг; — в якості внутрішнього стандарту має бути використаний алкан із 9 вуглецевими атомами ($n\text{-C}_9\text{H}_{20}$) або його еквівалент; — в якості стандартного зразка для кількісного обрахування доцільно використовувати стандартизовану мінеральну суміш Інституту охорони здоров'я та довкілля (Нідерланди) або її еквівалент; — проводити контроль за холостими пробами реактивів та соняшникової олії.

У рекомендаціях FEDIOL також наводиться шкала оцінки результатів випробування кількісного вмісту мінеральної олії у соняшниковій. Згідно з ними вміст мінеральної олії до 50 мг/кг вважається прийнятним, при вмісті у межах 50–160 мг/кг виробника зобов'язують надати докази природного походження зазначеного рівня вмісту алканів, при вмісті алканів понад 160 мг/кг — масло вважається непридатним для споживання.

Беручи до уваги неоднорідний склад мінеральних вуглеводнів, стає неможливим звичне калібрування аналітичних інструментів за стандартною речовиною індивідуального складу. В той же час, газова хроматографія із використанням полум'яно-іонізаційного детектора (ГХ-ПІД) має практично однакову чутливість до можливих вуглеводневих компонентів в перерахунку на одиницю маси, що обґрунтовує можливість застосування даного методу для кількісного визначення мінеральної олії. Проте ГХ-ПІД не здійснює хроматографічне розділення як окремих вуглеводневих компонентів, так і поєднання їх у вузький хроматографічний пік. Таким чином, на хроматограмі обчислюється так званий "нерозділений горб", який являє собою сигнал детектора від суміші попередньо виділеної за допомогою відповідної пробопідготовки багатокомпонентної фракції мінеральних вуглеводнів. Ця нерозділена фракція обмежена на хроматограмі піками зовнішньо внесених реперних вуглеводневих ланцюгів $n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}$ та $n\text{-C}_{40}\text{H}_{82}$ з розширенням часу хроматографування до розрахункового часу виходу $n\text{-C}_{56}\text{H}_{114}$ або хро-

матографування $n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}$ та $n\text{-C}_{56}\text{H}_{114}$, що дозволяє обчислювати площу мінеральної фракції у "стандартизованому" діапазоні.

Для усунення можливих природних вуглеводнів під час визначення вмісту мінеральних вуглеводнів проводиться бромовання зразка олії перед екстрагуванням. Це перетворює вуглеводні із ненасиченими зв'язками, притаманні тільки природним вуглеводням, на полярні сполуки, які утримуються на оксиді алюмінію під час твердофазної екстракції. Неполарні молекули мінеральних вуглеводнів не затримуються на оксиді алюмінію, на противагу ліпідам, жирним кислотам та бромованим вуглеводням, та потрапляють до кінцевого екстракту. Проводиться хроматографування аліквоти проби із введенням 50–100 мкл екстракту для забезпечення відповідної чутливості. Зазначений об'єм вводу потребує застосування "утримувальної петлі" у вигляді непокритого сорбентом кварцевого капіляра перед основною капілярною колонкою із 5% метилполісилоксаном.

За даними авторів статті під час виконання описаної вище методики, особливо важливо виключити можливість контамінації кінцевих екстрактів зовнішньо привнесеними мінеральними вуглеводнями, що можливе навіть через забруднений оксид алюмінію, враховуючи широке використання змащувальних засобів. Оцінюючи даний методичний підхід із відтворенням усіх рекомендацій FEDIOL автори статті дійшли висновку: попередньо описаний підхід забезпечує дотримання усіх поставлених аналітичних вимог, а також межу кількісного детектування 50 мг/кг. У випадку вмісту мінеральних компонентів в макрокількостях у досліджуваних зразках, наприклад, при фальсифікації рослинної олії, можливим є застосування гравіметричного методу, який полягає в очищенні екстрагованих ліпідів на колонці з оксидом алюмінію, елююванні мінеральних компонентів органічним розчинником з подальшим випарюванням розчинника та зважування залишку на аналітичних вагах. Однак для концентрацій на рівнях домішок цей метод не рекомендується [9].

Таким чином, хоча мінеральна олія та воски не мають вираженої токсичності за наявними на сьогодні токсикологічними даними, їх вживання за рекомендаціями фахівців ВООЗ потребує обмеження. Окрім того, їх наявність може бути маркером забруднення харчових продуктів компонентами нафтової сировини, які можуть мати канцерогенні властивості.

Метод газової хроматографії з полум'яно-іонізаційним детектором з попередньою елімінацією природних алкенів з подальшим очищенням екстракту на оксиді алюмінію дозволяє отримувати стандартизований у діапазоні вуглеводневих ланцюгів $n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}$ — $n\text{-C}_{56}\text{H}_{114}$ результат кількісного вмісту мінеральних вуглеводнів із необхідною на сьогодні чутливістю. Для оцінки можливості впровадження даного методичного підходу як стандартизованого необхідно провести міжлабораторні випробування для встановлення ступеня відтворюваності результатів.

ЛІТЕРАТУРА

1. EFSA statement on the contamination of sunflower oil with mineral oil exported from Ukraine [Електронний ресурс] // EFSA Corrigendum –2008. –№ 29/05. –С. 1–2. –Режим доступу до документа: <http://www.efsa.europa.eu>.
2. Koni Grob. Mineral Oil Contamination in Humans: A Health Problem? // European Journal of Lipid Science and Technology. –2008. –№ 11 (Issue 110). –С. 22–25.
3. Summary of Evaluations Performed by the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives // Geneva: WHO, 2003.
4. WHO Technical Report Series 859, Forty-Fourth Report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives // Geneva: WHO, 1995.
5. No.614 The mineral oil in food order // British Standard Institution, Ministry of Food. – 1949.
6. Christoph Wagner, Hans-Peter Neukom, Valeria Galetti and Koni Grob. Determination of mineral paraffins in feeds and foodstuffs by bromination and pre-separation on aluminium oxide: Method and results of a ring test, Travaux de chimie alimentaire et d'hygiene. –2001. –№ 3 (Issue 92). –С. 22–30.
7. Twentieth Report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives // Geneva: WHO, 1976.
8. Химия минеральных масел / Н.И. Черножуков. –М.: Государственное научно-техническое издательство нефтяной и горно-топливной литературы, 1959. –С. 6–21.
9. E. Vavasour, Junshi Chen. Mineral oils (Medium- and low-viscosity) and paraffin waxes // Geneva: WHO, 2005.
10. Neukom Hans-Peter, Grob Koni, Biedermann Maurus, Noti Anja. Food contamination by C20-C50 mineral paraffins from the atmosphere // Atmospheric environment. –2002. –№ 30 (Issue 36). –С. 4839–4847.
11. Fourteenth report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives, FAO Nutrition Meetings Report Series 48A // Geneva: WHO, 1970.
12. Mineral oil hydrocarbon in sunflower oil Fediol preliminary recommendations on analytical method and levels // Brussels: FEDIOL, 2008.

Поступила 13.02.09