

АВТОМАТИЗАЦИЯ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА В ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ РОБОТИЗИРОВАННЫЕ КОМПЛЕКСЫ AXEL SEMRAU

УДК 54.053
БАК 02.00.02

Медведева О.М., к.х.н., ООО "ЭЛЕМЕНТ", ekb@element-msc.ru

Государственные законы в области охраны здоровья населения регламентируют необходимость контроля качества и безопасности пищевого сырья, пищевых продуктов и кормов. Соблюдение норм по содержанию посторонних вредных компонентов и примесей требует применения чувствительных методов анализа и совершенных аналитических систем. Уже более 35 лет компания Axel Semrau активно занимается созданием уникальных и надежных решений для автоматизации анализа с использованием методов хроматографии и масс-спектрометрии. Разрабатываемые ею системы с успехом применяются в сфере контроля качества и безопасности пищевого сырья, пищевых продуктов и кормов.

Нормативно-технические документы развитых стран, регламентирующие содержание посторонних соединений, особенно экотоксикантов, в готовой пищевой продукции и сырье, предъявляют все более жесткие требования к контролю качества и безопасности. Россия заинтересована в обеспечении своей продовольственной безопасности и развитии экспорта сельскохозяйственной продукции, поэтому контроль качества отечественного продовольствия должен соответствовать высоким международным стандартам.

Как правило, пробоподготовка – наиболее сложный, трудозатратный и длительный этап контроля качества продовольствия. Пищевые продукты – это чрезвычайно сложная матрица, в которой целевые компоненты содержатся в малых или даже следовых концентрациях. От качества подготовки пробы во многом зависит эффективность последующего анализа. Именно поэтому современные лаборатории и производители аналитического оборудования стараются максимально роботизировать процессы пробоподготовки.

Компания Axel Semrau создает уникальные и надежные аналитические комплексы для автоматизации пробоподготовки и последующего анализа методами хроматографии и масс-спектрометрии. Эти комплексы с успехом применяются для контроля качества и безопасности пищевого сырья, пищевых продуктов и кормов. "Мозгом" каждого комплекса является программное обеспечение CHRONOS, благодаря которому процессы пробоподготовки и анализа максимально оптимизируются с целью повышения производительности. Так, CHRONOS может запустить пробоподготовку последующего образца во время проведения текущего анализа.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) – высокотоксичные соединения, которые попадают в пищевые продукты в процессе технологической обработки и хранения, а также при транспортировке. Согласно требованиям Европейского ведомства по продовольственной безопасности, содержание 16 наиболее опасных для здоровья ПАУ жестко контролируется, предельно допустимые концентрации для этих соединений лежат в интервале 0,1–50 мкг/кг. Несмотря на то что определение ПАУ входит в число рутинных анализов в большинстве лабораторий контроля качества пищевых продуктов, у химиков часто возникают сложности при работе с матрицами, в которых присутствуют биогенные компоненты, близкие по структуре к ПАУ, или эмульгаторы. Важную роль в таком анализе играет пробоподготовка, одна из задач которой состоит в устранении мешающего влияния компонентов матрицы. Для облегчения и автоматизации этой задачи компания Axel Semrau разработала специальное техническое решение, в основе которого лежит метод imPAHct (innovative multidimensional PAH clean-up technology – инновационная многомерная технология очистки ПАУ).

Процесс пробоподготовки включает последовательную очистку образца на двух ВЭЖХ-колонках. XYZ-робот вводит образец в силикагелевую колонку с нормальной фазой, где происходит очистка от высокополярных соединений. Затем фракция, содержащая ПАУ, подается на вторую, μ -донорно-акцепторную колонку, неподвижная фаза которой вступает в π - π -взаимодействие с ароматическими группами ПАУ. После элюирования полученная смесь, обогащенная ПАУ, анализируется методом ГХ/МС [1]. Перенос пробы между системами ВЭЖХ и ГХ/МС осуществляется автоматически при помощи интерфейса CHRONECT LC-GC. Вся система

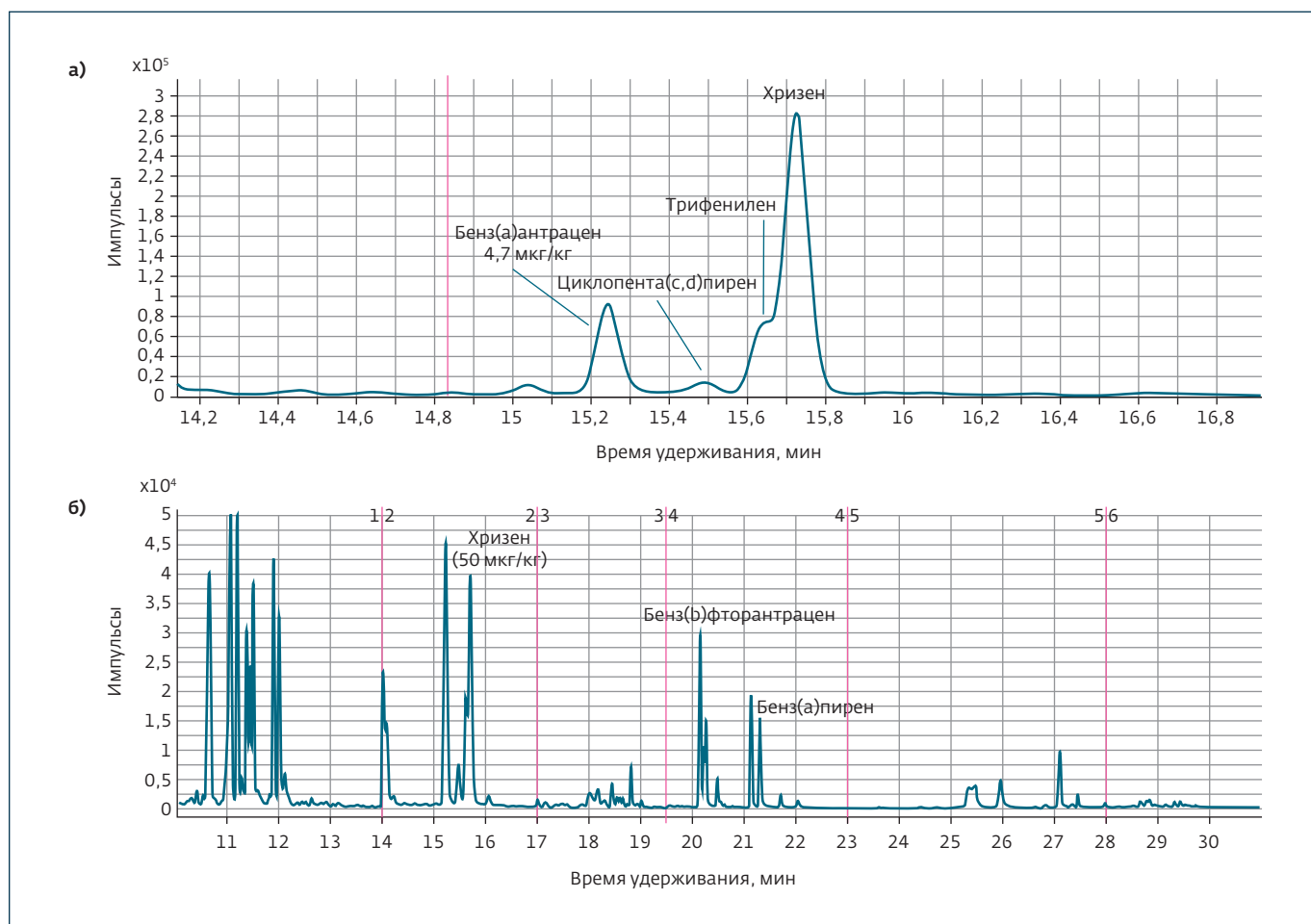


Рис.1. ГХ/МС-хроматограмма экстракта перца (а) и амарантового масла (б)

работает под управлением единого программного обеспечения CHRONOS. Общее время анализа составляет 45 минут.

Пищевые масла можно анализировать непосредственно после разбавления, для других пищевых продуктов необходима дополнительная пробоподготовка, включающая экстракцию, омыление щелочью и высушивание.

В качестве ВЭЖХ- и ГХ/МС-модулей могут быть интегрированы хроматографы различных компаний. Ключевым звеном для объединения отдельных модулей служит управляющее программное обеспечение CHRONOS, которое в сочетании с интерфейсом LC-GC CHRONOS координирует все подсистемы.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЛЕДОВ МИНЕРАЛЬНЫХ МАСЕЛ

Углеводороды минеральных масел – обширный класс продуктов нефтепереработки, которые могут попасть в пищевые продукты из упаковки, смазочных материалов или при транспортировке. Условно выделяют две группы углеводородов минеральных масел – насыщенные (MOSH, mineral oil saturated hydrocarbons) и ароматические (MOAH, mineral

oil aromatic hydrocarbons) [2]. Многие из этих соединений токсичны, насыщенные углеводороды имеют свойство накапливаться в организме, а ароматические соединения обладают канцерогенными свойствами. В 2016 году в Европе разгорелся крупный скандал после того, как общественная организация по защите прав потребителей Foodwatch обнаружила ароматические углеводороды минеральных масел в кондитерских изделиях Kinder.

Согласно Рекомендации Комиссии ЕС 2017/84 [3], страны-члены ЕС, при активном участии операторов хозяйственной деятельности в сфере производства продуктов питания, производителей, переработчиков и дистрибьюторов материалов, контактирующих с пищевыми продуктами, а также других заинтересованных сторон, должны осуществлять мониторинг присутствия углеводородов минеральных масел в пищевых продуктах. В тех случаях, когда такие соединения обнаруживаются, следует проводить дальнейшие расследования на предприятиях пищевой промышленности с целью определения возможных источников.



Рис.2. Аналитический комплекс для определения следов минеральных масел в пищевых продуктах CHRONECT LC-GC Workstation MOSH/MOAH на базе газового хроматографа Shimadzu GC-2030

В документах Европейского агентства по безопасности продуктов питания указан наиболее эффективный метод определения минеральных масел: газовая хроматография с пламенно-ионизационным детектированием (ПИД) [4]. Однако одновременное выявление MOSH/MOAH затруднено наличием большого числа мешающих компонентов: стероидов, каротиноидов, скваленов и др.

Компания Axel Semrau разработала аналитический комплекс CHRONECT LC-GC Workstation MOSH/MOAH для одновременного определения MOSH/MOAH, в котором последовательно соединены автосемплер, бинарная система ВЭЖХ и двухканальный ГХ с ортогональными колонками и двумя независимыми ПИД. Программное обеспечение CHRONOS полностью контролирует ввод и анализ образцов. Система допускает использование газовых и жидкостных хроматографов других брендов, например KNAUER, Agilent или Shimadzu.

В традиционных методах анализа для разделения MOSH и MOAH, а также отделения от мешающих примесей используют дериватизацию: эпоксилирование по двойной связи м-хлорбензойной кислотой, которая позволяет увеличить полярность ненасыщенных соединений. В системе CHRONECT LC-GC Workstation MOSH/MOAH стадия эпоксилирования полностью автоматизирована и осуществляется в режиме онлайн. Перед началом анализа образец экстрагируют гексаном и пропускают через стеклянную колонку с силикагелем, фильтрат концентрируют и переносят в виалу автосемплера. Все последующие операции проводятся в автоматическом режиме. Автосемплер добавляет в каждую виалу м-хлорбензойную кислоту, по завершении реакции эпоксилирования и последующего центрифуги-

рования образец подается на ВЭЖХ, где происходит выделение целевых компонентов и разделение их на две фракции – MOSH и MOAH. Обе фракции автоматически вводятся в два тракта газового хроматографа и детектируются параллельно. Такой подход позволяет одновременно определять компоненты фракций MOSH и MOAH в ходе эксперимента с однократным вводом пробы.

Аналитический комплекс обеспечивает высокую чувствительность, воспроизводимость и точность [5]. Прямое соединение жидкостного и газового хроматографов снижает риск загрязнения образцов по сравнению с ручной пробоподготовкой. Анализ занимает всего 30 минут.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ 3-МХПД И ГЛИЦИДОЛА

Еще одна группа высокотоксичных технологических загрязнителей, которые необходимо контролировать в пищевых продуктах и сырье, – 3-хлорпропан-1,2-диол (3-МХПД) и его эфиры, а также глицидол. Эти вещества были обнаружены в некоторых маслах и жирах, в частности, пальмовом масле и рыбьем жире, а также в грецких орехах, крекерах и соевом соусе. Согласно существующим нормам, максимально допустимое содержание 3-МХПД в пищевых продуктах составляет 2,0 мкг/кг, а глицидиловых эфиров – 1 мг/кг для растительных масел и жиров и 0,01 мг/кг в смесях для детского питания.

Американским химическим обществом по изучению жиров (AOCS) разработаны и официально утверждены методы пробоподготовки при определении 3-МХПД, включающие этапы кислотной или щелочной перэтерификации, жидкостно-жидкостной экстракции и дериватизации МПХД. Основываясь на этих методах, компания Axel Semrau создала специальный аналитический комплекс CHRONECT Workstation MCPD, который автоматизирует трудоемкую ручную пробоподготовку и последующий анализ методом ГХ/МС. Все этапы пробоподготовки, выполняемые комплексом, соответствуют утвержденным нормам AOCS. Некоторые изменения были внесены только в стадию дериватизации. Во всех утвержденных методах определения для дериватизации 3-МХПД используется фенилбороновая кислота, остаточные количества которой поступают с пробой в систему ГХ/МС. Фенилбороновая кислота оседает на колонке, соединительных узлах и источнике ионов масс-спектрометра, что вызывает необходимость в дополнительном обслуживании оборудования. Для преодоления этого недостатка в комплексе CHRONECT Workstation MCPD к пробе после дериватизации добавляется этиленгликоль. Избыток фенилбороновой кислоты реагирует с этиленгликолем, образуя летучий продукт, который не загрязняет колонки или источник ионов.

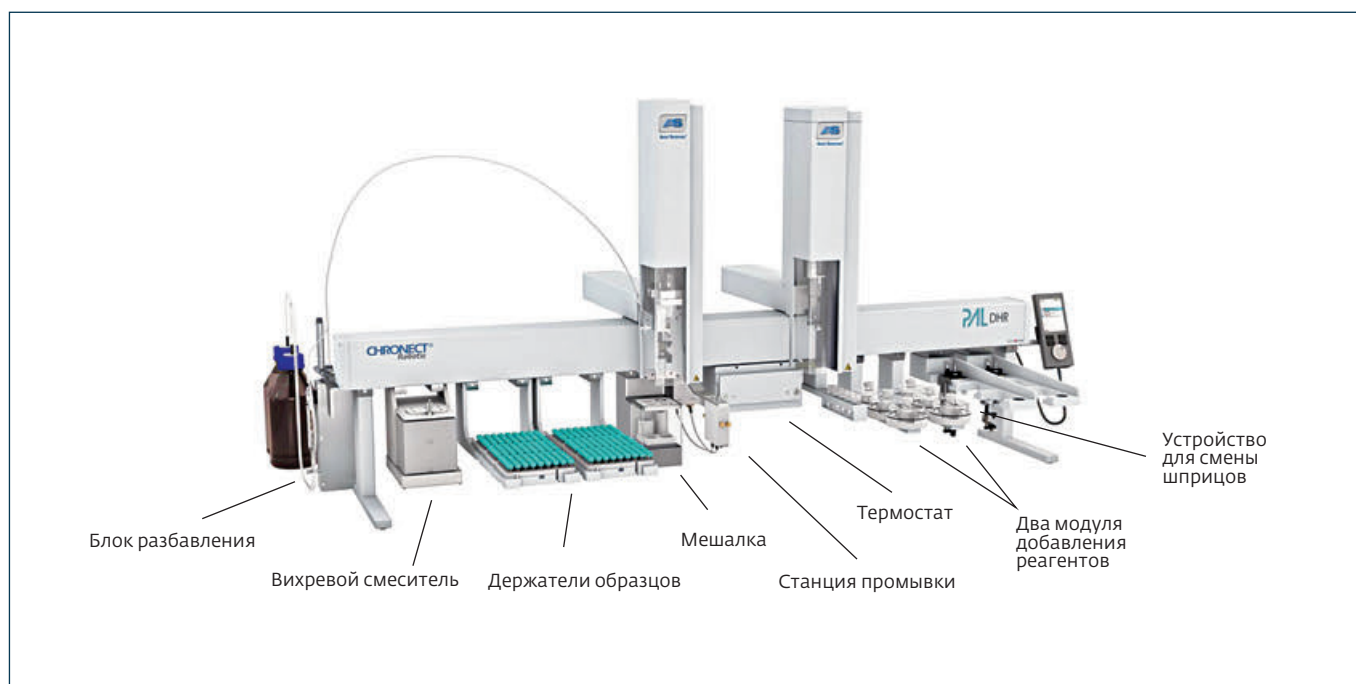


Рис.3. Блоки подготовки и ввода пробы CHRONECT Robotic

В комплексе реализуется эффективное перекрытие нескольких этапов подготовки образцов. Например, во время анализа одного из образцов на ГХ/МС может осуществляться подготовка второго образца, поэтому результат для обоих образцов может быть получен уже через 46 минут. Использование масс-спектрометра с тройным квадруполом позволяет достичь предела количественного определения 0,025 мг/кг.

Система CHRONECT Robotic (рис.3) выполняет практически все этапы пробоподготовки в автоматическом режиме – добавление реагентов и растворителей, встряхивание, нагревание и промывку системы, а затем вводит пробу в газовый хромато-масс-спектрометр. Система работает под управлением программного обеспечения CHRONOS. Оператор отвечает только за взвешивание образца.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Nestola M.** Reliable determination of PAHs in foodstuff – imPAHct (innovative multidimensional PAH clean-up technology // eFood-Lab International. 2018. V2.
2. **Тремасова М.В.** Определение минеральных масел в пищевых продуктах и упаковке. Решение SHIMADZU: MOSH/MOAH-анализатор // Лаборатория и производство. 2018. № 4. С. 113–115.
3. Commission Recommendation (EU) 2017/84 of 16 January 2017 on the monitoring of mineral oil hydrocarbons in food and in materials and articles intended to come into contact with food. https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=uriserv%3AOJ.L_.2017.012.01.0095.01.ENG
4. CEN/TC 275. 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.
5. **Funke T.** Advanced methods for Mineral Oil Hydrocarbons (MOSH/MOAH) analytics. Automated solutions increase sample throughput and minimize sources of error // eFood-Lab International. 2018. V4.
6. **Uber T.** Time is running – Fast determination of 2-/3-MCPD and glycidol content in foodstuff // eFood-Lab International. 2018. V4.