

Оригинальные статьи / Original articles

<https://doi.org/10.18619/2072-9146-2019-6-101-104>
УДК 634/.635:664.7

Копцев С.В.,
Глазков С.В.

Всероссийский научно-исследовательский институт технологии консервирования – филиал Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный научный центр пищевых систем им. В.М. Горбатова» РАН (ВНИИТеК – филиал ФГБНУ «ФНЦ пищевых систем им. В.М. Горбатова» РАН)
142703, Россия, Московская область, г. Видное, ул. Школьная, 78
E-mail: s.glazkov@outlook.com, vniitek@vniitek.ru

Конфликт интересов: Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Для цитирования: Копцев С.В., Глазков С.В. Сравнительный анализ содержания нитратов в продуктах переработки фруктов и овощей методом ВЭЖХ. *Овощи России*. 2019;(6):101-104. <https://doi.org/10.18619/2072-9146-2019-6-101-104>

Поступила в редакцию: 29.10.2019

Принята к печати: 10.11.2019

Опубликована: 25.11.2019

Sergey V. Koptsev,
Sergey V. Glazkov

All-Russian Research Institute of Canning Technology – Branch of V.M. Gorbato Federal Research Center for Food Systems of RAS (VNIITeK – Branch of V.M. Gorbato Research Center for Food Systems of RAS)
78, Shkolnaya str., Vidnoe, Moscow region, Russia, 142703
E-mail: s.glazkov@outlook.com, vniitek@vniitek.ru

Conflict of interest: The authors declare no conflict of interest.

For citation: Koptsev S.V., Glazkov S.V. Comparative analysis of nitrate content in fruit and vegetable products by HPLC. *Vegetable crops of Russia*. 2019;(6):101-104. (In Russ.) <https://doi.org/10.18619/2072-9146-2019-6-101-104>

Received: 29.10.2019

Accepted for publication: 10.11.2019

Accepted: 25.11.2019

Сравнительный анализ содержания нитратов в продуктах переработки фруктов и овощей методом ВЭЖХ

РЕЗЮМЕ

Актуальность. Качество продуктов питания, производимых в России, и поставляемых в торговые сети для массового потребления, в настоящее время является одним из важнейших приоритетов пищевой безопасности.

Материал и методы. В статье приведены результаты исследований содержания нитратов в продуктах переработки фруктов и овощей за 2018-2019 года, полученные в Испытательном центре ВНИИТеК. Всего было изучено 252 образца, за период с января 2018 по апрель 2019 года включительно. Содержание нитратов определяли методом жидкостной хроматографии. Для используемого метода проведена дополнительная верификация с целью оценки пригодности, предела обнаружения, предела количественного определения и линейности. Полученные результаты сравнивались с допустимым уровнем ПДК нитратов, которые установлены в ТР ТС 021/2011.

Результаты. Показано, что содержание нитрат-ионов в плодовоовощной продукции колеблется в широком диапазоне, в зависимости от выбранной группы. Для кабачковой икры и томатного соуса в сумме нарушения составили до 60% от общего числа исследований, наиболее низкий уровень нитратов установлен в детских фруктовых пюре.

Ключевые слова: продукты переработки фруктов и овощей, контроль качества, жидкостная хроматография, нитраты, ПДК, технический регламент.

Comparative analysis of nitrate content in fruit and vegetable products by HPLC

ABSTRACT

Relevance. The quality of food products in Russia and delivered to retail chains for mass consumption is currently one of the most important food safety priorities.

Methods. The article contains the results of studies of nitrate content in fruit and vegetable products during 2018-2019 period, obtained from VNIITeK laboratory, comparisons were made with the permissible level of Maximum residue levels (MRL) for nitrate, which are set in Technical regulation TR TS 021/2011. Totally, 252 samples were studied, for the period from January 2018 to April 2018 inclusive 2019.

Results. The nitrate content was determined by liquid chromatography. It was shown, that content of nitrate ions in fruit and vegetable products varies in a wide range, depending on the selected group, at the same time, the lowest level of nitrate is established in children's fruit puree, the highest levels are found in tomato sauce.

Keywords: fruit and vegetable products, quality control, liquid chromatography, nitrates, MRL, technical regulation.

Введение

Качество продуктов питания, производимых в России, и поставляемых в торговые сети для массового потребления, в настоящее время является одним из важнейших приоритетов пищевой безопасности. Одним из ключевых показателей безопасности для продуктов переработки фруктов, и в особенности овощей, являются нитраты, которые представляют собой естественные компоненты растительного сырья, используемого при выработке соответствующей продукции из него. Повышенное содержание нитратов ухудшает качество продукции (уменьшается содержание витамина С и незаменимых аминокислот, изменяется состав макро- и микроэлементов, снижаются органолептические свойства), в результате чего продукты могут оказывать отрицательное влияние на организм человека, которое усиливается еще и тем, что в продуктах и желудочно-кишечном тракте человека они способны восстанавливаться до нитритов, токсическое действие которых на организм значительно выше [1]. Особенно чувствительны к нитритам и нитратам дети раннего возраста, лица преклонных лет, беременные женщины, больные, страдающие заболеваниями дыхательной и сердечно-сосудистой систем [1,2].

Допустимое суточное потребление нитратов для человека не должно превышать 5 мг на 1 кг массы тела, т. е. не более 350 мг в сутки для человека массой 70 кг. Больше всего нитратов в организм человека поступает из овощей и продуктов из них, по причине чего в большинстве стран мира установлены предельно допустимые содержания нитратов в сельскохозяйственной продукции, для некоторых видов которых они могут колебаться даже в значительных пределах. В Техническом регламенте стран Таможенного союза [3] установленные нормы для нитратов в некоторых овощах и продуктах из них соответствуют лишь для наиболее распространенных видов продукции, в том числе и для детского питания, и являются одними из самых жестких, в то же время, на рынке присутствуют и другие виды продуктов из овощей, нормативы для которых до сих пор в [3] не установлены.

В связи с широким применением азотсодержащих веществ в сельском хозяйстве возникла проблема контроля содержания нитратов в почве и в растительной продукции. Внесение азотных удобрений на поля приводит к накоплению излишнего количества нитратов в сельскохозяйственной продукции. От избытка нитратов в овощной продукции можно избавиться и после сбора урожая. В процессе термической обработки (варке, бланшировании, консервировании) уровень нитратов в овощах и фруктах значительно снижается (в результате физических и биохимических процессов).

Квашение, консервирование, соление, мочение и маринование фруктов и овощей имеет свою специфику в случае изменения уровня нитрат-ионов. Первые 3–4 дня идет усиленный процесс восстановления нитратов до нитритов, поэтому нельзя употреблять свежесоленные капусту,

огурцы и другие овощи раньше, чем через 10–15 дней. Салаты и овощные соки желательно употреблять свежеприготовленными. Хранение их не очень длительное время даже в холодильнике способствует размножению в них бактериальной микрофлоры, восстанавливающей NO₃-ионы до опасных для человека NO₂-ионов. Нитриты, в свою очередь, взаимодействуя с аминами в организме человека, образуют канцерогенные нитрозамины [4].

Для оценки содержания нитратов в продукции растениеводства в литературе широко описаны ионометрический и фотометрический методы [5,6]. Однако указанные методы практически не находят применения для продуктов переработки фруктов и овощей, т.к. имеют ряд существенных ограничений – высокая погрешность измерений, мешающее влияние хлоридов и компонентов матрицы (для ионометрического метода), трудоемкость исполнения, токсичность применяемых реагентов (для фотометрического метода).

Выбранный нами метод жидкостной хроматографии [7] нашедший широкое распространение в странах ЕС [8,9], обладает теми преимуществами, что не требует использования дополнительных реактивов для подготовки пробы (экстракция водой), прост и удобен в применении, и главное, в отличие от ионометрического метода, на него не оказывают влияние хлориды, которые в значительной степени содержатся в некоторых группах исследованной продукции.

Объекты и методы исследования

Определение нитратов проводили в различных группах продуктов из фруктов и овощей, присутствующих на рынке, на жидкостном хроматографе Shimadzu LC-20 (Япония), оснащенный спектрофотометрическим детектором SPD-20A.

В мерную колбу вместимостью 100 см³ помещали около 5 г подготовленной пробы продукта, экстрагировали нитраты горячей водой и доводили до метки. Аликвотную часть полученного экстракта подвергали дополнительной очистке методом твердофазной экстракции (ТФЭ) на картриджах BondElut C18, 100 мг (Agilent, США). Очищенный экстракт собирали в пробирку и использовали для ВЭЖХ-определений. Разделение компонентов проводили на колонке BDS Hypersil 150 4,6 мм (Thermo Scientific, США) в режиме ион-парной обращено-фазовой хроматографии (подвижная фаза – смесь ортофосфорной кислоты, н-октиланола, pH 4 и 20% метанола).

Примеры типовых хроматограмм представлены на рисунках 1 и 2.

Расчет массовой доли нитратов в пробе проводили методом градуировочного графика, построенного с применением серии стандартных растворов, с известными значениями массовой концентрации нитратов. На основании полученных данных, проведена оценка предела обнаружения, предела количественного определения и линейности (табл.1).

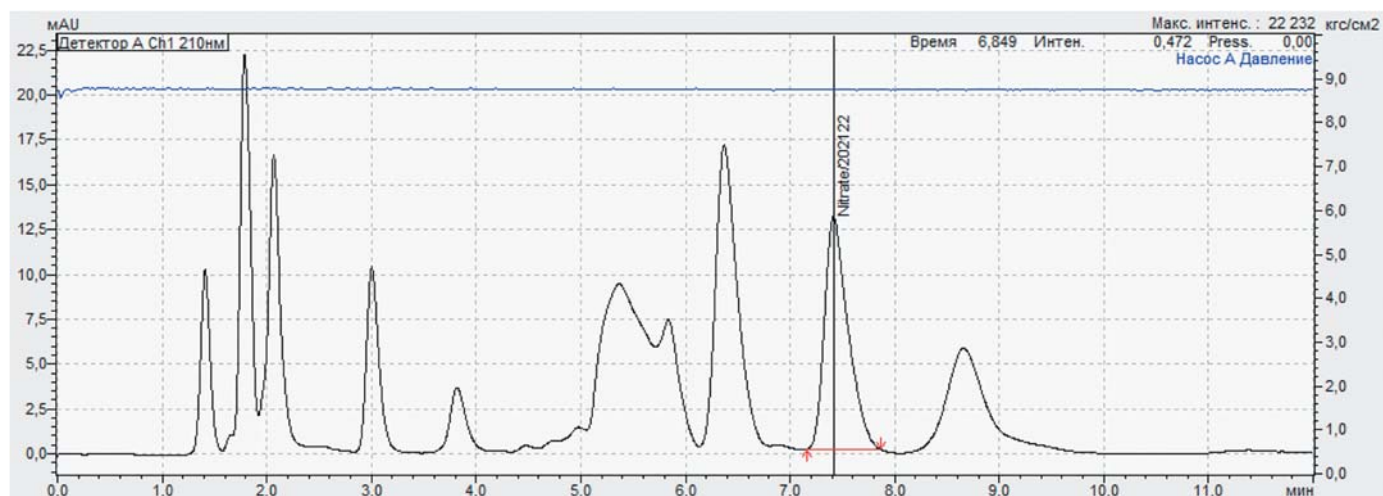


Рис. 1. Типовая хроматограмма нитратов в экстракте из пробы, без очистки на картридже
Fig 1. Typical chromatogram of nitrates, obtained from sample, without SPE clean-up

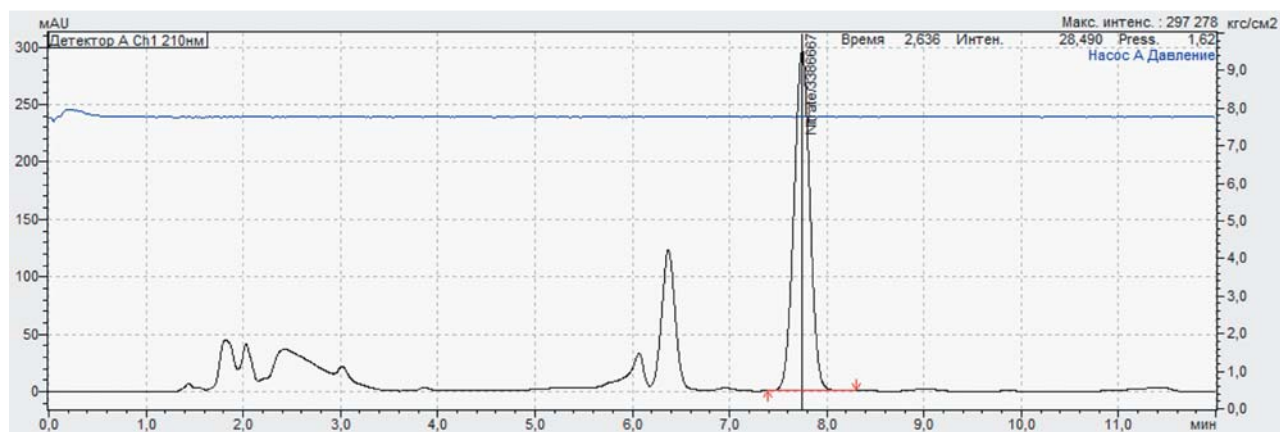


Рис. 2. Типовая хроматограмма нитратов в экстракте из пробы, после очистки на картридже
Fig 2. Typical chromatogram of nitrates, obtained from sample, after SPE clean-up

Таблица 1. Основные характеристики метода определения, $\lambda = 235$ nm
Table 1. Precision and accuracy data of method, $\lambda = 235$ nm

Определяемый ион	Время удерживания, tR	Уравнение градуировочного графика*	R^2 *	Диапазон определяемых содержаний, мг/дм ³	Предел обнаружения, мг/дм ³
NO ₃	7,83 ± 0,01	X = 202961 • S-1620	0,995	20–1000	1

Примечание: X – концентрация иона, мг/дм³; S – площадь пика, усл.ед., 202961 – угловой коэффициент;
* n = 3; P = 0,95\$

Таблица 2. Содержание нитратов в консервах, прошедших тепловую обработку
Table 2. Nitrate content in canned products

Наименование продукта	Число исследованных образцов			Массовая доля нитратов, мг/кг		
	всего, n	с превышением	% от n	минимум	максимум	среднее
Кетчуп томатный	23	2	8,70%	2,81	498,87	250,84
Икра из кабачков, баклажанов	33	21	63,64%	94,74	953,68	524,21
Закуска овощные (лечо, айвар, фасоль с овощами)	11	0	0,00%	3,07	188,00	95,54
Паста томатная	7	1	14,29%	6,73	556,72	281,73
Огурцы соленые, маринованные	18	0	0,00%	7,09	235,60	121,34
Сок томатный	12	1	8,33%	1,82	254,16	127,99
Соус томатный	7	4	57,14%	25,26	2308,00	1166,63
Смеси овощные	4	1	25,00%	80,29	371,5038	225,90
Итого:	115	30				

Таблица 3. Содержание нитратов в продуктах для детского питания
Table 3. Nitrate content in canned products, for infants

Наименование продукта	Число исследованных образцов			Массовая доля нитратов, мг/кг		
	всего, n	с превышением	% от n	минимум	максимум	среднее
Пюре фруктовые	47	1	2,13%	1,00	53,00	27,00
Пюре овощные	37	5	13,51%	7,42	292,60	150,01
Итого:	84	6				

Таблица 4. Содержание нитратов в первых и вторых блюдах, различных закусках без тепловой обработки
Table 4. Nitrate content in semi-canned, salted, pickled and fermented products

Наименование продукта	Число исследованных образцов			Массовая доля нитратов, мг/кг		
	всего, n	с превышением	% от n	минимум	максимум	среднее
Салат и редька по-корейски с морковью, спаржей	13	1	7,69%	2,18	1013,00	507,59
Винегрет, хренодер	5	0	0,00%	5,06	353,44	179,25
Капуста квашеная	15	6	40,00%	32,09	958,76	495,43
Первые и вторые обеденные блюда	20	0	0,00%	0	0	0
Итого:	53	7				

Предел обнаружения (LOD) вычисляли по величине стандартного отклонения сигнала и угловому коэффициенту калибровочного графика, с помощью программного обеспечения LabSolutions:

$$LOD = 3,3 \cdot \frac{S_r}{b}$$

Предел количественного определения (LOQ) вычисляли по величине стандартного отклонения сигнала и угловому коэффициенту калибровочного графика, с помощью программного обеспечения LabSolutions:

$$LOQ = 10 \cdot \frac{S_r}{b},$$

где S_r – стандартное отклонение;

b – коэффициент чувствительности, представляющий собой отношение аналитического сигнала к определяемой величине.

Управление прибором и обработку хроматограмм осуществляли с помощью комплекса программного обеспечения LCSolution. Сложность пробоподготовки заключается в удалении белков, жиров и природных красителей, присутствующих в некоторых продуктах, которые оказывают губительное воздействие на разделяющую колонку. Их удаление проводили дополнительной очисткой методом ТФЭ, коэффициент извлечения при этом составил от 90 до 95 %. (рис. 2).

Результаты и их обсуждение

Полученные нами данные были сгруппированы по основным группам продукции (табл. 2-4) и проанализированы с позиции норм ТР ТС 021 [3]. При отнесении продуктов к той или иной категории, руководствовались терминологией, приведенной в стандарте [10].

Об авторах:

Копцев Сергей Валерьевич – н.с. лаб. качества и безопасности пищевой продукции

Глазков Сергей Владимирович – вед. н.с. лаб. качества и безопасности пищевой продукции

Сравнительный анализ по содержанию нитрат-ионов в плодовоовощной продукции, представленный в таблицах 2-4, в консервах, прошедших тепловую обработку, показал наибольшее число превышений по нитратам для кабачковой икры. При этом для кабачковой икры и томатного соуса в сумме нарушения составили до 60% от общего числа исследований. В кетчупах и кабачковой икре разброс значений максимален, в лечо, пасте томатной, смесях овощных отмечено наименьшее число нарушений.

Согласно результатам исследований, в консервах, не прошедших тепловую обработку (табл.3), лидером по числу нарушений является квашеная капуста. В остальных видах продукции число нарушений оказалось незначительное.

Полученные нами данные также согласуются с результатами измерений ионометрическим и хроматографическим методами, полученными другими исследователями в подобных продуктах [11,12].

Заключение

Из 252 исследованных образцов наибольшее число превышений по содержанию нитратов обнаружено в кабачковой икре (63,6% из общего числа), соусе томатном (57,1% из общего числа) и капусте квашенной (40% из общего числа). Таким образом, представляется возможным разделить их на группы с высоким, средним и низким содержанием.

Данные нарушения объясняются тем, что установленные в [3] нормы по содержанию нитратов относятся как к свежим овощам, так и к продуктам из них. Однако в процессе технологической переработки происходит упаривание влаги, в результате чего содержание сухого вещества увеличивается. Данный факт следует учитывать при установлении норм для конкретного вида продукции.

Полученные результаты показали, что достоинством выбранной методики являются значительно более низкие пределы обнаружения нитратов по сравнению с другими методами, что позволяет использовать и для фруктов.

About the authors:

Sergey V. Koptsev – researcher

Sergey V. Glazkov – senior researcher

Литература

1. Крохалёва С.И., Черепанов П.В. Содержание нитратов в растительных продуктах питания и их влияние на здоровье человека. Вестник Приамурского государственного университета им. Шолом-Алейхема. 2016;3(24):27-36.
2. Parisa Ziarati. Potential health risks and concerns of high levels of nitrite and nitrate in food sources. SF Journal of Pharmaceutical and Analytical Chemistry. 2018;1:3.
3. Технический регламент Таможенного союза «О безопасности пищевой продукции» (ТР ТС 021/2011).
4. Нитраты, нитриты и N-нитрозосоединения. [электронный ресурс] Женева: Всемирная организация здравоохранения. Совместное издание программы ООН по окружающей среде и Всемирной организации здравоохранения, 1981 <https://extranet.who.int/iris/restricted/handle/10665/144415>
5. МУ 5048-89 Методические указания по определению нитратов и нитритов в продукции растениеводства.
6. ГОСТ 29270-95 Продукты переработки плодов и овощей. Методы определения нитратов.
7. ГОСТ EN 12014-2-2014 Продукты пищевые. Определение нитрата и (или) нитрита. Часть 2. Определение нитрата в овощах и продуктах их переработки методами высокоэффективной жидкостной хроматографии и ионной хроматографии.
8. Chou SS, Chung JC, Hwang DF. A high performance liquid chromatography method for determining nitrate and nitrite levels in vegetables. *J. Food Drug Anal.* 2003;11:233-238.
9. Croitoru MD Nitrite and nitrate can be accurately measured in samples of vegetal and animal origin using an HPLC-UV/VIS technique. *J. Chromatogr B Analyt Technol Biomed Life Sci.* 2012;911:154-161.
10. ГОСТ 28322-2014 Продукты переработки фруктов, овощей и грибов. Термины и определения.
11. Nitrates and nitrites in vegetables and vegetable-based products and their intakes by Estonian population, Food Additives and Contaminants.
12. Impact of Food Processing and Storage Conditions on Nitrate Content in Canned Vegetable-Based Infant Foods. *Journal of Food Protection* 2009;72(8):1764-1768.

References

1. Krokhalava S.I., Cherepanov P.V. The content of nitrates in plant foods and their impact on human health. Bulletin of the Amur State University named after Sholem Aleichem. 2016;3(24):27-36. (In Russ.)
2. Parisa Ziarati. Potential health risks and concerns of high levels of nitrite and nitrate in food sources. SF Journal of Pharmaceutical and Analytical Chemistry. 2018;1:3.
3. Technical regulations of the Customs Union "On the safety of food products" (TR CU 021/2011).
4. Nitrates, nitrites and N-nitroso compounds. [electronic resource] Geneva: World Health Organization. Joint publication of the United Nations Environment Program and the World Health Organization, 1981 <https://extranet.who.int/iris/restricted/handle/10665/144415>
5. MU 5048-89 Guidelines for the determination of nitrates and nitrites in crop production.
6. GOST 29270-95 Products of processing fruits and vegetables. Methods for the determination of nitrates.
7. GOST EN 12014-2-2014 Food products. Determination of nitrate and (or) nitrite. Part 2. Determination of nitrate in vegetables and their processed products by high performance liquid chromatography and ion chromatography.
8. Chou SS, Chung JC, Hwang DF. A high performance liquid chromatography method for determining nitrate and nitrite levels in vegetables. *J. Food Drug Anal.* 2003;11:233-238.
9. Croitoru MD. Nitrite and nitrate can be accurately measured in samples of vegetal and animal origin using an HPLC-UV/VIS technique. *J. Chromatogr B Analyt Technol Biomed Life Sci.* 2012;911:154-161.
10. GOST 28322-2014 Processed fruits, vegetables and mushrooms. Terms and definitions
11. Nitrates and nitrites in vegetables and vegetable-based products and their intakes by Estonian population, Food Additives and Contaminants.
12. Impact of Food Processing and Storage Conditions on Nitrate Content in Canned Vegetable-Based Infant Foods. *Journal of Food Protection* 2009;72(8):1764-1768.