

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ «ФЕДЕРАЛЬНЫЙ  
НАУЧНЫЙ ЦЕНТР МЕДИКО-ПРОФИЛАКТИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ  
УПРАВЛЕНИЯ РИСКОВ ЗДОРОВЬЯ НАСЕЛЕНИЯ»**

---

***Идентификация химического состава  
пищевых продуктов для оценки  
химической безопасности на  
примере контаминации  
N-нитрозоаминами***

**Заместитель заведующего отделом химико-аналитических  
методов исследования, доктор биологических наук  
Нурисламова Татьяна Валентиновна**

Одним из приоритетных направлений деятельности Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека Роспотребнадзора является

участие в мероприятиях направленных на реализацию *Доктрины продовольственной безопасности Российской Федерации*, утвержденной Указом Президента Российской Федерации от 30.01.2010 № 120

**По данным Государственной Думы на российском рынке около 74 % товаров народного потребления фальсифицировано.**

**В целях контроля и предупреждения фальсификации пищевых продуктов приняты Федеральные законы:**

- *«О защите прав потребителей»,*
- *«О стандартизации»,*
- *«О сертификации продукции и услуг»,*
- *«Об обеспечении единства измерений»,*
- *«О санитарно-эпидемиологическом благополучии населения»,*
- *«О качестве и безопасности пищевых продуктов»*

Основным методическим принципом установления фальсификации является идентификация химического состава пищевых продуктов.

Экспертиза пищевых продуктов с подозрением на их фальсификацию требует использования не только специальных физико-химических и химических методов анализа, которые отличаются высокой степенью достоверности и объективности, но и новых эффективных способов определения фальсификации и идентификации с использованием современного аналитического оборудования (газовая и жидкостная хромато-масс-спектрометрия ГХ/МС, ВЭЖХ/МС).

# *Новое направление исследований Центра*

## **Идентификация химического состава пищевой продукции для оценки химической безопасности**

- Санитарно-эпидемиологическими правилами и нормативами СанПиН 2.3.2.1078-01 «Гигиенические требования безопасности и пищевой ценности пищевых продуктов»;
- Техническим регламентом ТР ТС 021/2011  
«О безопасности пищевой продукции»
- В документах:
  - Всемирной торговой организации (ВТО),
  - Европейского Союза (ЕС).

# Установленные нормативы в РФ и международных документах

Наименование продукции	Наименование показателя	ТР ТС 021/2011 «О безопасности пищевой продукции»	Единые санитарные требования	Норматив в санитарных правилах СанПиН 2.3.2.1078-01	Установленные нормативы в международных документах	
					ВТО	ЕС
1. Консервы из мяса, мясорастительные консервы	Нитрозамины Сумма НДМА и НДЭА	<u>Не допускается</u> $\leq 0,001$ мг/кг	<u>Не допускается</u> $\leq 0,001$ мг/кг	<u>0,002</u> мг/кг (для консервов с добавлением нитрита натрия)	Не нормируется (Codex Stan 193-995)	Не нормируется (регламент ЕС 1881/2006)
2. Копченые мясные, мясосодержащие и птичьи продукты	Нитрозамины Сумма НДМА и НДЭА	<u>0,004</u> мг/кг (для копченых продуктов)	<u>0,004</u> мг/кг (для копченых продуктов)	<u>0,004</u> мг/кг (для копченых продуктов)	Не нормируются, (Codex Stan 193-1995)	Не нормируется (регламент ЕС 1881/2006)

## Актуальность исследований по идентификации химического состава и количественного определения N-нитрозоаминов в пищевой продукции

---

N-нитрозоамины (NAS) (N-нитрозометилэтиламин, N-нитрозопирролидин, N-нитрозоди-н-пропиламин, N-нитрозопиперидин, N-нитрозоди-н-бутиламин, N-нитрозодифениламин) 1-ый класс опасности, канцерогены.

○ В любых мясопереработанных продуктах присутствуют нитриты.

○ Изготовленные без применения нитритов мясопереработанные продукты опасны из-за возможности развития в них возбудителя ботулизма.

○ Попадая в пищеварительный тракт человека в результате эндогенного синтеза нитриты могут превращаться в канцерогенные N-нитрозоамины!

# *Актуальность исследований идентификации химического состава пищевой продукции*

## **СХЕМА ИССЛЕДОВАНИЙ**

*Идентификация химических соединений в образцах пищевой продукции в режиме SCAN*



*Выделение приоритетных соединений по коэффициенту совпадения с библиотечными масс-спектрами 50-100%*



*Количественное определение приоритетных химических соединений в режиме селективного ионного мониторинга (SIM)*



*Разработка методических документов по разделу 4.1. Химические факторы*



*Внедрение методики в практику системы Роспотребнадзора*

# Исследования по идентификации химического состава пищевых продуктов включают

Обнаружение органических соединений различных классов, в том числе N-нитрозоаминов в режиме SCAN

Подтверждение их структуры по библиотечным масс-спектрам

Возможность использования этих соединений в качестве **критериев идентификации**, которые могут свидетельствовать о загрязнении пищевых продуктов органическими соединениями, незаявленных производителем

# Для оценки химической безопасности пищевой продукции в химико-аналитическом отделе Центра разрабатываются современные высокочувствительные и селективные методики

1. **МУК 4.1. 3478 – 17** «Измерение массовых концентраций летучих N-нитрозоаминов (N-нитрозодиметиламин, N-нитрозодиэтиламин) в молочной продукции хромато-масс-спектрометрическим методом»
2. **СТО М 24-2016** Измерение содержания N-нитрозоаминов (N-диметилнитрозоамин, N-метилэтилнитрозоамин, N-диэтилнитрозоамин, N-дипропилнитрозоамин, N-дибутилнитрозоамин, N-пиперидиннитрозоамин) в пищевой продукции (консервы из мяса, мясорастительные) методом хромато-масс-спектрометрии (*получено **свидетельство об аттестации методики измерения «88-16207-083-РА.RU.310657-2016»***).
3. **СТО М-29-2017** «Методика измерений содержания N-нитрозоаминов (N-диметилнитрозоамин, N-метилэтилнитрозоамин, N-диэтилнитрозоамин, N-дибутилнитрозоамин, N-дипропилнитрозоамин, N-пиперидиннитрозоамин, N-пирролидиннитрозоамин, N-морфолиннитрозоамин, N-дифенилнитрозоамин) в пробах пищевой продукции (копченые мясные, мясо- и птице- продукты) методом хромато-масс-спектрометрии».

Диапазон определяемых концентраций: 0,0002-0,0016 мг/кг при погрешности методик не более 19%.

# *Идентификация химических соединений, обнаруженных в образцах пищевых продуктов*

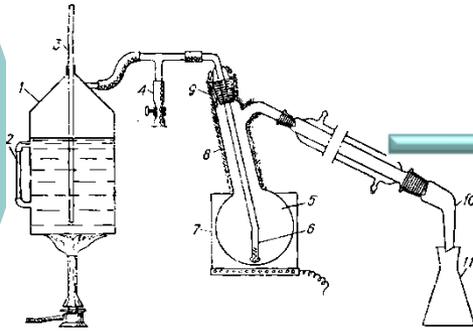
---

- **Гибридный метод** - газовая хроматография и масс-спектрометрия (ГХ/МС) газовый хроматограф Agilent 7890A (USA) с квадрупольным масс-селективным детектором 5975С.
- На этапе пробоподготовки пищевой продукции применяли автоматическую систему твердофазной экстракции ТФЭ (**Sepaths**)



# Идентификация химических соединений, обнаруженных в образцах пищевых продуктов

1



Дистилляция

N-нитрозоаминов из образца перегретым водяным паром

2



Концентрирование  
N-нитрозоаминов  
дистиллята на картридже,  
автоматической системы ТФЭ

3



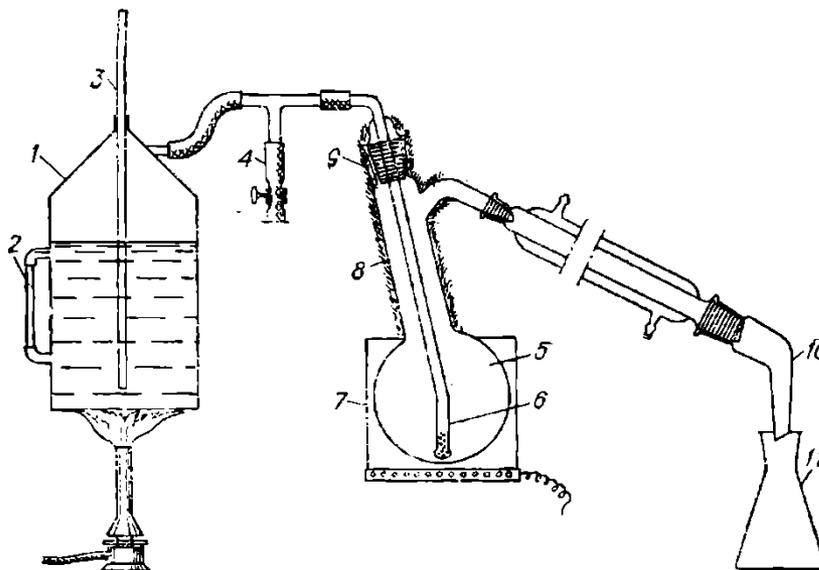
Хромато-масс-  
спектрометрический анализ  
N-нитрозоаминов, содержащихся в  
элюате

*Экспериментальная схема способа подготовки образцов пищевой продукции для химического анализа и идентификации N-нитрозоаминов*

# Алгоритм проведения аналитического исследования пробоподготовки образцов пищевой продукции к идентификации и химическому анализу N-нитрозаминов



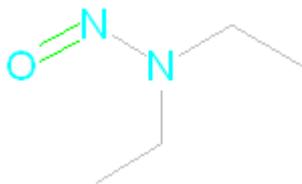
Для устранения матричных эффектов выполняли очистку образцов пищевой продукции от мешающих компонентов и жира методом дистилляции с перегретым водяным паром и добавлением калия гидроксида массой 1,5 г, что обеспечивало увеличение полноты и селективности экстракционного извлечения аналитов из образца.



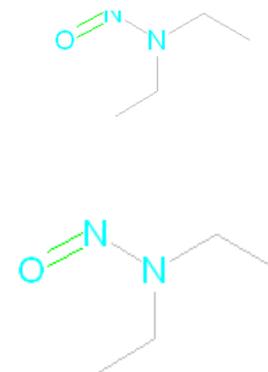
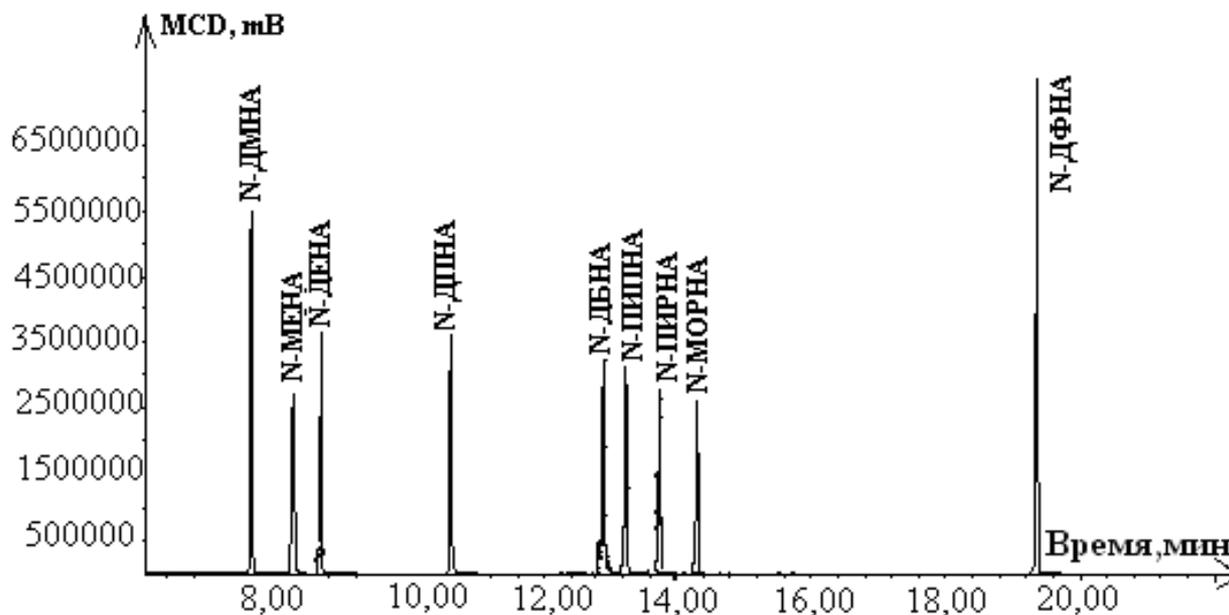
**Установка для дистилляции N-нитрозоаминов из образца пищевой продукции**

- **Стадия кондиционирования** - активация картриджа:
  - промывка хлористым метиленом объемом 2 мл,
  - этилацетатом объемом 2,5 мл с задержкой растворителя в течение 30 сек.
  - для удаления остаточных количеств растворителей картридж промывали водой объемом 2 мл;
- **Стадия адсорбции** - концентрирование целевых аналитов на картридже. Загрузка пробы стандартного образца объемом 70 мл;
- **Сушка картриджа** в течение 20 минут для последующей подачи хлористого метилена;
- **Элюирование целевых аналитов** с картриджа хлористым метиленом объемом 4 мл.



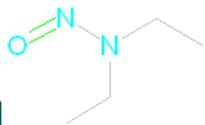


## Хроматограмма стандартного раствора 9 N-нитрозоаминов

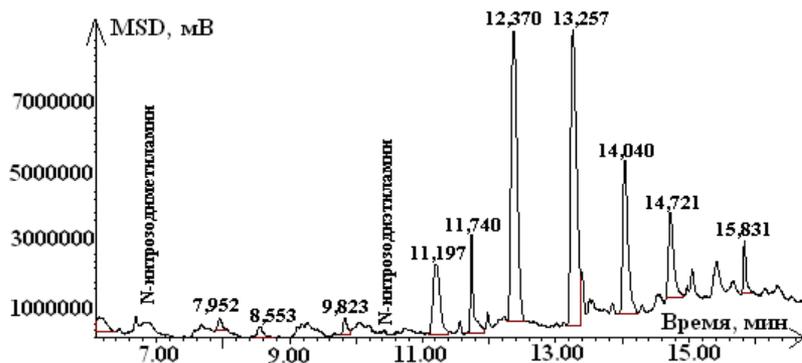
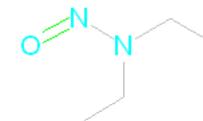


При оптимально отработанных условиях подготовки пищевых проб к химическому анализу (дистилляция и ТФЭ) и хромато-масс-спектрометрического определения достигнута высокая эффективность разделения 9 N-нитрозоаминов стандартного образца. **Полнота извлечения составила 100%.**

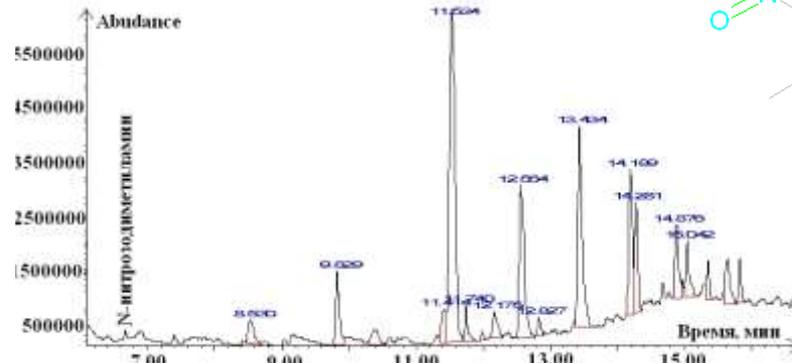
*Результаты  
идентификации  
N-нитрозоаминов,  
обнаруженных  
в образцах пищевой  
продукции  
(детские мясные  
консервы)*



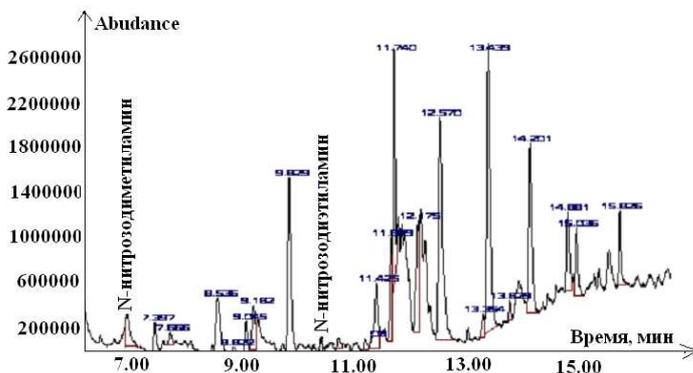
# Хроматограммы N-нитрозаминов, обнаруженных в образцах детских мясных консервов



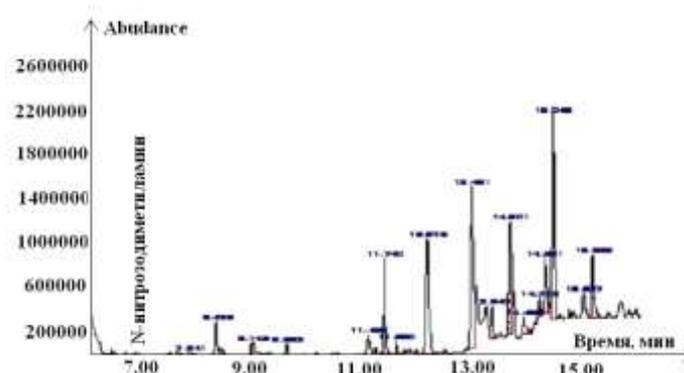
**Мясные консервы №1**



**Мясные консервы №2**

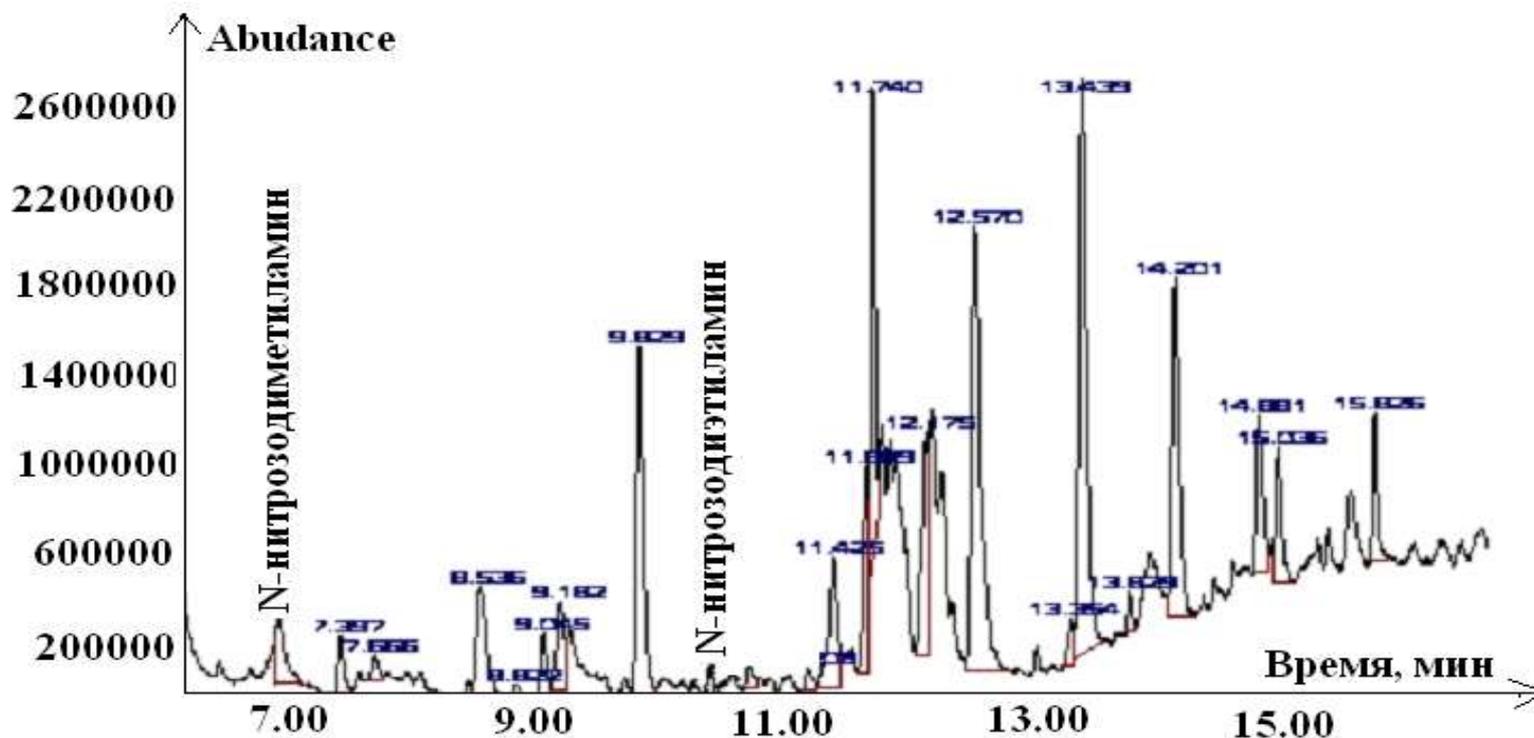


**Мясные консервы №3**



**Мясные консервы №4**

# Идентификация химического состава образцов детских мясных консервов



Хроматограмма химических соединений, обнаруженных в  
**образце №3** мясных консервов  
(время регистрации от 5 до 20 мин).

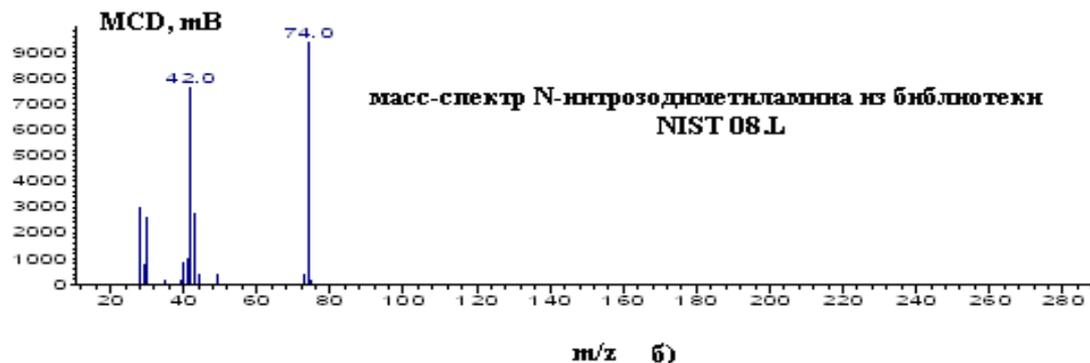
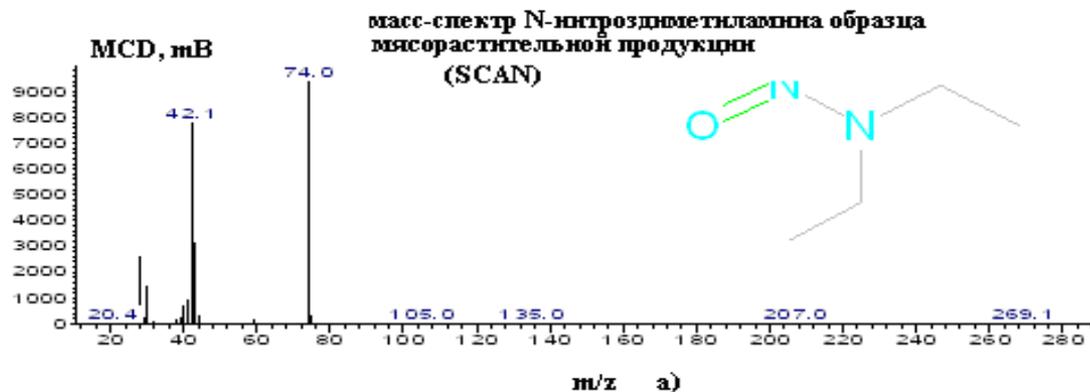
# Результаты хромато-масс-спектрометрических исследований (ГХ/МС) образцов детских мясных консервов

## Химический состав образца мясных консервов №3

Ингредиент	Вероятность совпадения с библиотечными масс-спектрами, %
<b>1. N-нитрозодиэтиламин</b>	<b>77</b>
<b>2. N-нитрозодиметиламин</b>	<b>70</b>
3. Фурфурол	50
4. Фенолметокси	72
5. 2-этилгексанол	78
3. 2-фуранметанол	91
4. Нафталин	72
5. Ацетаминофенол	52

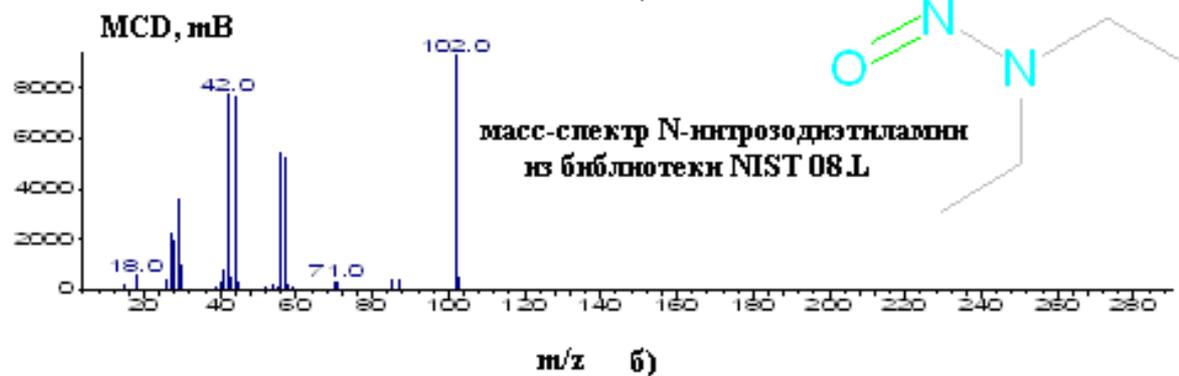
Для расшифровки результатов масс-спектрометрического анализа использованы библиотеки масс-спектральных данных NIST 08.L (около 300 000 масс-спектров), WILEY275.L (около 450 000 масс-спектров) и PMW TOX2.L и идентификационной базы загрязнителей природной среды Американского агентства защиты окружающей среды (около 300 000 масс-спектров)

# Результаты идентификации N-нитрозодиметиламина, обнаруженного в образце детских мясных консервов



Сравнение масс-спектра N-нитрозодиметиламина образца мясных консервов (а) с библиотечным спектром по характеристическим ионам ( $m/z$  74, 42) (б) (по **относительной интенсивности ионов как функции от  $m/z$** )

# Результаты идентификации N-нитрозодиэтиламина, обнаруженного в образце детских мясных консервов



Сравнение масс-спектра N-нитрозодиэтиламина образца мясных консервов (а) с библиотечным спектром по характеристическим ионам ( $m/z$  102, 42) (б) (по **относительной интенсивности ионов как функции от  $m/z$** )

СТО М 24-2016 Измерение содержания  
*N*-нитрозоаминов в пищевой продукции (консервы из  
мяса, мясорастительные)

---

***Результаты количественного  
определения N-нитрозоаминов  
в образцах пищевой продукции  
(детские мясные консервы)***

○ Исследовано 8 образцов детских мясных консервов

---

○ Оценка содержания суммы N-нитрозодиметиламина и N-нитрозодиэтиламина, обнаруженных в образцах выполнена на соответствие :

➤ ТР ТС 021/2011 «О безопасности пищевой продукции». Приложение 3. Гигиенические требования безопасности к пищевой продукции

➤ СанПиН 2.3.2.1078-01 «Гигиенические требования безопасности и ценности пищевой ценности продуктов детского питания».

# Результаты количественного определения N-нитрозоаминов в образцах детской мясной продукции различных производителей

Ингредиент	№1	№2	№3	№4	№5	№6	№7	№8
	Концентрация, мг/кг							
<b>1. N-диметилнитрозоамин</b>	<b>0,0097</b>	<b>0,0015</b>	0,00086	0,00042	<b>0,00167</b>	<b>0,0036</b>	0,0007	<b>0,0014</b>
<b>2. N-метилэтилнитрозоамин</b>	0,0025	0,0023	0,001	0,0010	0,0012	0,0005	0,001	0,00067
<b>3. N-диэтилнитрозоамин</b>	<b>0,00004</b>	<b>0,00014</b>	<b>0,0001</b>	<b>0,000014</b>	<b>0,00003</b>	<b>0,000042</b>	<b>0,00005</b>	Не обнаружено
<b>4. N-дипропилнитрозоамин</b>	0,00024	0,00045	0,00043	Не обнаружено	0,00398	0,0017	0,00038	0,00048
<b>5. N-дибутилнитрозоамин</b>	0,0005	0,00935	0,0059	0,002	0,0019	0,00007	Не обнаружено	0,00055
<b>6. N-пиперидиннитрозоамин</b>	0,0001	0,00024	0,00003	0,000043	0,000042	0,000026	0,00022	0,00004
<b>7. N-пирролидиннитрозоамин</b>	0,0031	0,00255	0,00057	0,00053	0,00253	0,00059	0,00038	0,00056
<b>8. N-морфолиннитрозоамин</b>	Не обнаружено	Не обнаружено	Не обнаружено	Не обнаружено	Не обнаружено	Не обнаружено	Не обнаружено	Не обнаружено
<b>9. N-дифенилнитрозоамин</b>	Не обнаружено	0,000395	0,000097	0,000018	0,0014	Не обнаружено	0,00013	Не обнаружено

В образцах детских мясных консервов определены концентрации N-нитрозоаминов;

N-диметилнитрозоамин, N-метилэтилнитрозоамин, N-диэтилнитрозоамин, N-дипропилнитрозоамин, N-дибутилнитрозоамин, N-пиперидиннитрозоамин, N-пирролидиннитрозоамин, N-дифенилнитрозоамин.

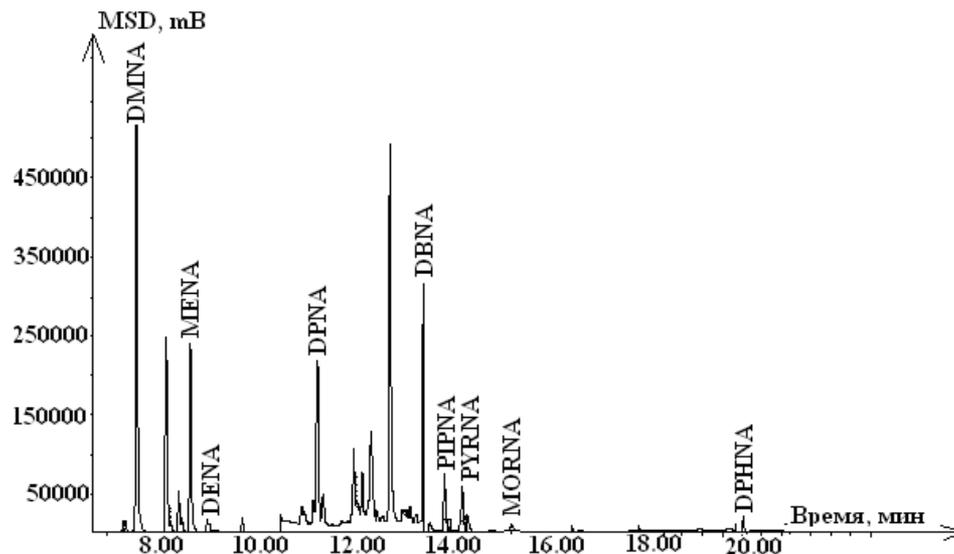
СТО М-29-2017. «Методика измерений содержания  
9 N-нитрозоаминов в пробах пищевой продукции  
(копченые мясные, мясо- и птице- продукты)»

---

***Результаты количественного  
определения N-нитрозоаминов в  
образцах пищевой продукции  
(мясокопченые продукты)***

# Мясокомбинат №1

Ингредиент	Образец №1	Образец №2	Образец №3	Образец №4	Образец №5
<b>ПДК <math>\Sigma</math> N-нитрозоаминов, 0,004 мг/кг</b>					
<b>Концентрация, мг/кг</b>					
<b><math>\Sigma</math> N-нитрозоаминов</b>	<b>0,0165</b>	<b>0,0901</b>	<b>0,3509</b>	<b>0,0437</b>	<b>0,0361</b>
	Образец №6	Образец №7	Образец №8	Образец №9	
<b><math>\Sigma</math> N-нитрозоаминов</b>	<b>0,00031</b>	<b>0,01656</b>	<b>0,07526</b>	<b>0,09194</b>	



Хроматограмма N-нитрозоаминов, обнаруженных в образце мясокомбината №1:

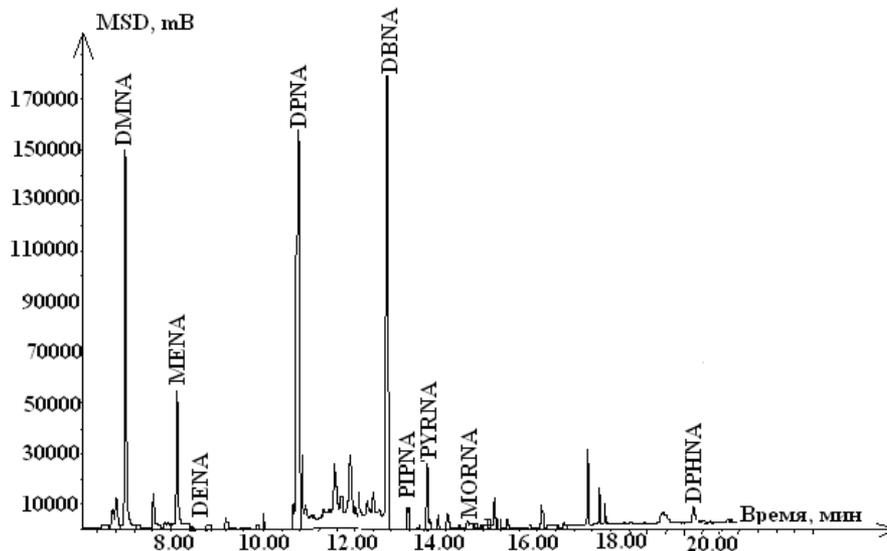
CN-DMNA=0,189 мг/кг,  
 CN-MENA=0,043 мг/кг,  
 CN-DENA=0,0003 мг/кг,  
 CN-DPNA=0,0196 мг/кг,  
 CN-DBNA=0,247 мг/кг,  
 CN-PIPNA=0,0012 мг/кг,  
 CN-PYRNA=0,0278 мг/кг,  
 CN-MORNA=0,083 мг/кг,  
 CN-DPHNA=0,033 мг/кг.

**Обнаружено превышение гигиенического норматива до 2 раз**

# Мясокомбинат №2

Ингредиент	Образец №1	Образец №2	Образец №3
<b>ПДК <math>\Sigma</math> N-нитрозоаминов, 0,004 мг/кг</b>			
<b>Концентрация, мг/кг</b>			
<b><math>\Sigma</math> N-нитрозоаминов</b>	<b>0,1893</b>	0,00078	0,00067
	Образец №4	Образец №5	Образец №6
<b><math>\Sigma</math> N-нитрозоаминов</b>	0,000357	0,00101	<b>0,07322</b>

Хроматограмма N-нитрозоаминов, обнаруженных в образце мясокомбината №2:



CN-DMNA=0,0916 мг/кг,  
 CN-MENA=0,022 мг/кг,  
 CN-DENA=0,00034 мг/кг,  
 CN-DPNA=0,044 мг/кг,  
 CN-DBNA=0,0037 мг/кг,  
 CN-PIPNA=0,0007 мг/кг,  
 CN-PYRNA=0,0044 мг/кг,  
 CN-MORNA=0,056 мг/кг,  
 CN-DPHNA=0,0069 мг/кг.

**Обнаружено превышение гигиенического норматива до 3 раз**

# *Вывод*

**Разработка новых критериев и создание высокочувствительных методик анализа позволяют с высокой степенью вероятности и достоверности выполнять идентификацию химического состава и определять ингредиентный состав химически сложных смесей, не заявленных производителем, в пищевых продуктах**

# *Рекомендации*

---

Для оценки химической безопасности допустимого уровня содержания токсичных химических соединений в пищевой продукции необходима разработка гигиенических нормативов



---

***БЛАГОДАРЮ ЗА ВНИМАНИЕ***