

лов // Белорусские лекарства: материалы Междунар. науч.-практ. конф., Минск, 22—23 нояб. 2012 г. — Минск, 2012. — С. 159—160.

18. Биоцидные коллоидные препараты на основе липидных наноструктур / И.С. Михаловский [и др.] // Наноструктурные материалы — 2012: Россия-Украина-Беларусь: материалы II Междунар. науч. конф., Санкт-Петербург, 19—22 ноября 2012 г. — СПб., 2012. — С. 356.

19. Перспективы использования коллоидных форм препаратов нового поколения для дезинфекции в промышленности и сельском хозяйстве / И.С. Михаловский [и др.] // Экономический рост Республики Беларусь: глобализация, инновационность, устойчивость: материалы V Междунар. науч.-практ. конф. БГЭУ, Минск, 17—18 мая 2012 г. — Минск, 2012. — Т. 1. — С. 371—372.

20. Биоциды на основе производных гуанидина / В.А. Тарасевич [и др.] // Вес. Нац. акад. наук Беларусі. — Сер. хім. навук. — 2009. — № 3. — С. 64—71.

21. *Михаловский, И.С.* Пространственно-временная динамика триглицеридных наноразмерных коллоидов, структурированных поликатионитами / И.С. Михаловский, В.А. Тарасевич, М.В. Самойлов // XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Волгоград, 25—30 сент. 2011 г. — Волгоград: Волгоград. гос. техн. ун-т. — 2011. — Т. 2. — С. 444.

Статья поступила в редакцию 20.12.2012 г.

А.В. Саморядов

БГЭУ (Минск)

Д.С. Владыкина

БГТУ (Минск)

С.А. Ламоткин

кандидат химических наук, доцент

БГЭУ (Минск)

АСПЕКТЫ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ МЕТОДИК ВЫЯВЛЕНИЯ ФАЛЬСИФИЦИРОВАННОЙ ПРОДУКЦИИ

Проведена оценка качества эфирных масел традиционным методом (определение показателя преломления) и прогрессивными методами (газожидкостная хроматография и спектроскопия ядерного магнитного резонанса). Выявлена высокая доля масел с признаками фальсификации среди рассмотренных образцов. Установлено, что традиционным методом не удается выявить фальсифицированные эфирные масла. Результаты хроматографического и спектрального исследований хорошо согласуются и дают объективную оценку качества масел. Предложено внести поправки в действующие технические нормативные правовые акты.

The estimation of the quality of essential oils traditional method (determination of the refractive index) and advanced methods (gas-liquid chromatography and nuclear magnetic resonance spectroscopy). A high proportion of oils with signs of tampering examined samples. Found that the traditional method cannot identify counterfeit essential oils. The results of chromatographic and spectral studies are in good agreement and give an objective assessment of the quality of oil. Proposed amendments to the existing technical regulations.

Важной задачей, стоящей перед отечественными предприятиями, является выпуск качественной продукции. Особую актуальность указанная задача приобретает в наши дни в связи со вступлением Республики Беларусь в Таможенный союз и усилением конкуренции среди производителей, вызванной свободным перемещением товаров между странами — участниками союза.

Качество — это комплексное понятие, включающее свойства товара, которые придают ему способность удовлетворять существующие или предполагаемые потребности покупателя. Одним из факторов, формирующих качество товара, является используемое сырье. В этой связи важно выявить и внедрить в производство такие методы оценки качества, которые не только позволяли бы еще на стадии поступления достоверно выявлять некачественное, фальсифицированное сырье, но при этом не увеличивали бы продолжительность производственного цикла, т.е. были достаточно экспрессными.

Эфирные масла нашли широкое применение в качестве сырья для различных отраслей народного хозяйства: пищевая промышленность (потребление составляет около 50 % общего объема производства), парфюмерия (около 30 % мирового производства эфирных масел), фармацевтика (15 %), косметика (5 %) [1]. Кроме того, возрастает использование эфирных масел в качестве готового продукта, применяемого при ароматерапии.

Введение эфирных масел в состав косметических композиций позволяет придать последним желаемый аромат, помимо этого масла активно воздействуют на кожу, усиливая косметический эффект всей композиции, обладают антиоксидантным и антимикробными свойствами, т.е. являются натуральными консервантами, увеличивая срок годности косметического средства [2].

Для снижения цены недобросовестные производители эфирных масел изменяют их состав либо выдают за натуральные масла их синтетические аналоги. Такая замена видится недопустимой, поскольку синтетические масла не обладают активностью натуральных и могут воспроизвести лишь их аромат.

Целью работы является оценка существующих методик выявления фальсифицированных эфирных масел и внесение рекомендаций по их совершенствованию.

В качестве объекта для анализа были отобраны наиболее применимые на косметических предприятиях виды эфирных масел: лаванды, пихты, апельсина, лимона и ели [3].

Одним из методов, широко применяемых на предприятиях для определения качества эфирных масел, является определение показателя преломления (коэффициента рефракции). При его определении используют методику, регламентированную действующим стандартом ГОСТ 14618.10–78 «Масла эфирные, вещества душистые и полупродукты их синтеза. Методы определения плотности и показателя преломления».

Указанный показатель дает лишь обобщенную характеристику эфирного масла и, как отмечено в научной литературе, не позволяет решить актуальную в настоящее время проблему выявления фальсифицированной продукции. Для того чтобы получить более объективную картину происхождения и качества эфирных масел, рекомендуется использовать данные хроматографических (газовая хроматография и хромато-масс-спектрометрия) и спектроскопических исследований (УФ, ИК и ЯМР-спектроскопия), которые раскрывают вопросы технологического, ботанического и географического происхождения эфирных масел, а следовательно, дают возможность установить факт фальсификации эфирных масел [4].

Для определения объективности указанных методов было проведено сравнение результатов, которые получены при оценке качества эфирных масел с использованием каждого из методов.

Образцы эфирных масел приобретены в розничной сети г. Минска. Кроме того, были

получены образцы эфирномасличного сырья, применяемые косметическим предприятием СОАО «Модум — Наша косметика».

Показатель преломления измеряли по стандартной методике с использованием рефрактометра УРЛ (модель 1).

Хроматографическое разделение масел проводили на хроматографе «Кристалл 5000.1» с использованием пламенно-ионизационного детектора. Для разделения компонентов использовали кварцевую капиллярную колонку длиной 60 м с внутренним диаметром колонки 0,25 мм и нанесенной неподвижной жидкой фазой — 100 %-ным диметилсилоксаном. Температура испарителя — 250 °С. Условия хроматографирования: изотермический режим при температуре термостата колонок 70 °С в течение 20 мин, затем запрограммированный подъем температуры со скоростью 2 °С/мин от 70 °С до 150 °С с выдержкой при конечной температуре 40 мин. Расход газа-носителя (азота) — 0,6 мл/мин, что соответствует входному давлению 50—75 кПа. Величина пробы — 0,2 мкл при сбросе 1/75. Описанный выше режим хроматографического разделения позволяет выявить в составе эфирного масла все компоненты с содержанием более 0,01 %.

Идентификацию отдельных компонентов осуществляли с использованием эталонных соединений, а также на основании известных литературных данных по индексам удерживания отдельных соединений. Количественное содержание компонентов рассчитывали методом внутренней нормализации по площадям пиков [5].

Запись спектров ЯМР проводили на спектрометрах BS-587 А, BS-567 А (Чехия) и AVANCE-500 (Германия) с рабочими частотами для ядер ^1H — 80, 100 и 500 МГц соответственно, и для ядер ^{13}C — 20, 25 и 125 МГц соответственно. Для количественного анализа образцов в зависимости от чувствительности спектрометра готовили растворы эфирных масел определенной концентрации в CDCl_3 (1—10 %).

Химические сдвиги сигналов протонов соединений определяли по сигналу хлороформа (CHCl_3 , $\delta = 7,27$ м.д), который присутствует в качестве примеси в дейтерированном растворителе. Этот же сигнал использовали для количественного анализа компонентов смеси. Запись спектров проводили с учетом релаксации протонов всех соединений.

При записи спектров ^{13}C в качестве реперного также использовали сигнал растворителя ($\delta = 77,7$ м.д). Для количественного анализа спектры записывали с подавлением взаимодействия протонов с использованием импульсных последовательностей, исключающих проявление эффекта Оверхаузера, и с задержками между импульсами $> 5 T_1$, где T_1 — время спин-решеточной релаксации наиболее медленно релаксирующих ядер. Для уменьшения времени спин-решеточной релаксации в растворы добавляли трис.-ацетилацетонат хрома. Поскольку релаксант незначительно изменяет химические сдвиги ядер ^{13}C компонентов эфирных масел, для контроля были записаны спектры доступных соединений, присутствующих в этих маслах: α -пинена, Δ^3 -карена, β -пинена, α -терпинеола, камфена, β -мирцена, лимонена и борнилацетата. Отнесение сигналов проводилось с использованием методик записи спектров с переносом поляризации (DEPT, GATED).

Экспериментально полученные результаты определения показателя преломления эфирного масла лаванды приведены в табл. 1. Поскольку производитель не указывает сведений о происхождении эфирных масел (ограничиваясь лишь указанием об их натуральности), сопоставим полученные нами данные с международными стандартами ISO 8902:2009, ISO 4719:1999, ISO 3054:2001, регламентирующими качество различных разновидностей эфирного масла лаванды.

Таблица 1. Показатель преломления эфирного масла лаванды

Оптическая плотность	Эфирное масло лаванды, № образцов					
	БИАСК 2007	Botanika 2008	Stenders (Латвия)	Vivasan	Модум (31.01.2010)	Модум (09.11.2010)
n_{20}^D	1,4611	1,4579	1,4585	1,4643	1,4651	1,4628
ISO 8902:2009	1,458—1,462					
ISO 4719:1999	1,461—1,468					
ISO 3054:2001	1,460—1,466					

Проведенное исследование выявило отклонение показателя преломления у 4 из 6 образцов от требований стандарта ISO 8902:2009 (1,458—1,462): лаванда ботаника 2008 (1,4579); лаванда Vivasan(1,4643); лаванда Модум (31.01.2010) (1,4651); лаванда Модум (09.11.2010) (1,4628). Наибольшее различие зарегистрировано для эфирного масла лаванда Модум (31.01.2010). Стандартам ISO 4719:1999, ISO 3054:2001 по показателю преломления не соответствуют образцы № 2 (лаванда Botanika 2008) и № 3 (лаванда Stenders (Латвия)).

В процессе хроматографического разделения эфирных масел было идентифицировано более 40 индивидуальных соединений, суммарная доля которых составляет от 95,38 до 97,87 %. Сведения о количественном и качественном составе исследованных образцов эфирного масла лаванды приведены в табл. 2.

Таблица 2. Качественный и количественный состав образцов эфирных масел лаванды

Соединение	Фирма и год выпуска лаванды						ISO 8902:2009	
	Содержание, %						Minimum, %	Maximum, %
	БИАСК 2007	Botanika 2008	Stenders (Латвия)	Vivasan	Модум (31.01.2010)	Модум (09.11.2010)		
№ образца:	1-й	2-й	3-й	4-й	5-й	6-й		
Всего идентифицировано	95,974	95,375	97,445	96,639	96,561	96,523		
В том числе:								
мирцен	0,835	0,863	0,55	0,904	1,28	0,298	0,3	1,0
1,8-цинеол	2,497	5,26	1,707	8,631	3,377	1,626	4,0	8,0
цис-оцимен	2,072	4,026	0,968	1,744	2,996	2,766	0,5	1,5
транс-оцимен	1,308	2,489	1,599	2,299	2,444	1,641	—	1,0
линалоол	37,958	31,058	41,291	34,066	36,897	36,214	24,0	37,0
камфора	6,197	0,929	0,248	7,513	1,587	0,235	6,0	8,5
борнеол	3,297	1,61	0,403	2,165	1,391	1,062	1,5	3,5
а-терпинеол	1,023	0,897	0,688	1,03	0,926	0,644	0,3	1,3
линолилацетат	31,252	31,831	42,222	26,162	34,9	38,689	25,0	38,0
лавандулилацетат	1,202	1,925	0,343	1,364	1,037	1,388	1,5	3,5

Помимо указанных в таблице компонентов, в исследованных образцах также идентифицированы: сантен, трициклен, α -туйен, α -пинен, фенхен, камфен, октен-3-ол, сабинен, β -пинен, α -фелландрен, 3-карен, α -терпинен, р-цимен, γ -терпинен, терпинолен, 3-октенилацетат, терпинен-1-ол, β -терпинеол, нераль, метилтимол, лонгипинен, α -терпенилацетат, нерилацетат, геранилацетат, кариофиллен, транс- α -бергамотен, β -фарнезен, α -гумулен, гермакрен D, β -бисаболен, γ -кадинен.

Сопоставив полученные результаты с международным стандартом ISO 8902:2009, можно отметить, что эфирные масла лаванды разных производителей не идентичны друг другу по составу.

Обращают на себя внимание существенные различия в содержании таких компонентов эфирного масла, как 1,8-цинеол и камфора. По содержанию 1,8-цинеола и камфоры все исследуемые эфирные масла лаванды, кроме образца 4, не соответствуют стандартным значениям в 2 раза и более. Из исследуемых эфирных масел лаванды худшим является образец 3 (лаванда Stenders (Латвия), а лучшим — образец 4 (Vivasan (Швейцария)).

На рис. 1 представлены спектры ЯМР ^1H и ^{13}C исследуемых образцов эфирного масла лаванды и образца № 4.

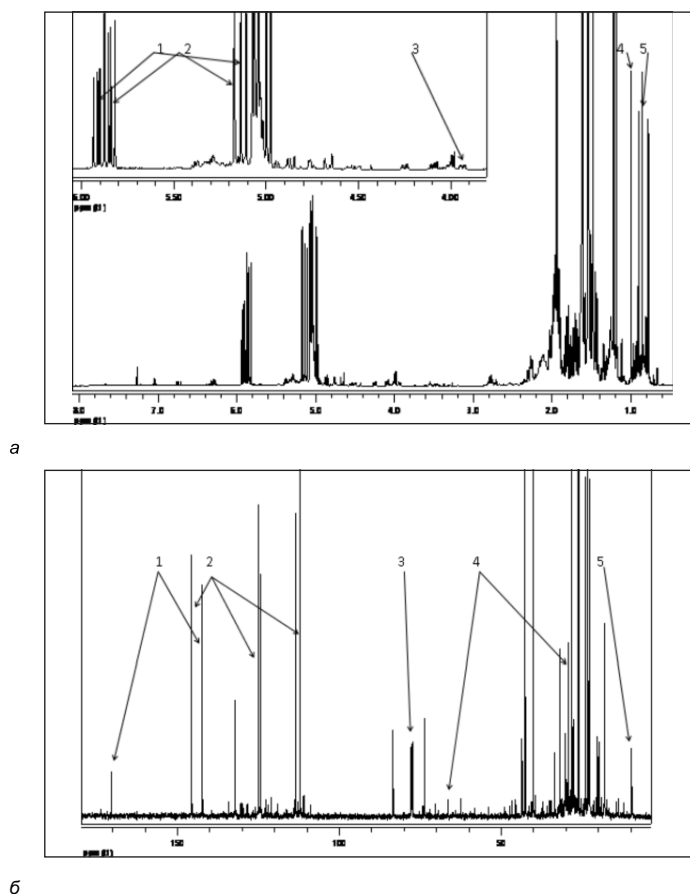


Рис. 1. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C эфирного масла лаванды:
а — исследуемых образцов; б — образца № 4

Как видно, в спектре идентифицированы характерные сигналы линалоола (отмечен на рис. 1 цифрой 2), линалилацетата (1), борнеола (3), камфоры (5), 1,8-цинеола (4). Такие же компоненты в рассматриваемом образце эфирного масла были выделены нами ранее с помощью хроматографического метода.

Следовательно, хроматографический и спектральный методы хорошо согласуются друг с другом и в отличие от метода оценки качества эфирного масла по показателю преломления дают более объективные сведения о натуральности масел. Поскольку проведение анализа эфирных масел с помощью ЯМР-спектроскопии требует значительно меньше времени, его можно использовать в качестве экспресс-метода для выявления фальсифицированных эфирных масел.

Для оценки качества эфирных масел пихты, реализуемых в торговой сети г. Минска, было проведено хроматографическое разделение и анализ компонентного состава масел пихты. В качестве объектов исследования были выбраны следующие эфирные масла: пихта Лазурин — образец № 1, пихта Новосибирск — № 2, пихта БИАСК 12.2009 — № 3, пихта Botanika 2008 — № 4, пихта Botanika 2009 — № 5, пихта ЗАО ОДДИ 2004 — № 6.

На основании проведенного анализа в составе эфирных масел идентифицировано и количественно измерено содержание 47 компонентов, суммарная массовая доля которых составляет от 96,05 до 99,17 %. Основными веществами, содержание которых составляет более 1 % цельного масла, являются: сантен, трициклен, α -пинен, камфен, δ -пинен, 3-карен, δ -фелландрен, лимонен, терпинолен, борнеол, борнилацетат, лонгифолен, δ -кариофиллен. Составы исследованных образцов соответствуют описанным в литературе данным [6].

В результате анализа компонентных составов исследованных масел и их сопоставления с данными стандарта ISO 10869:2010 обнаружено, что содержание сантена, трициклена и борнеола в образцах 3—5 меньше стандартного значения. В образцах № 5, 6 также недостаточно содержание β -кариофиллена и α -гумулена. Содержание β -фелландрена в образцах № 2—5 меньше, чем предусмотрено стандартом. В образцах № 2, 3 и 5 содержание лимонена меньше, установленного стандартом. Содержание α -пинена превышено в образцах № 3—6, 3-карена — в образце № 2. В образцах № 3—5 содержание камфена меньше, установленного стандартом.

Таким образом, количественное содержание основных компонентов эфирного масла пихты существенно отличается от данных стандарта ISO 10869:2010 для всех образцов, кроме образца № 1.

Отмеченные особенности хорошо согласуются с результатами, полученными методом ЯМР-спектроскопии. На рис. 2 изображены спектры ЯМР ^1H образцов эфирных масел пихты № 1, 4 соответственно. Как видно, интенсивности сигналов идентифицированных соединений протонов камфена (отмечен на рисунке цифрой 7), лимонена (2), β -фелландрена (1), 3-карена (3), α -пинена (4) и борнилацетата (5), борнеола (8), β -пинена (6) существенно отличаются, что свидетельствует о различном содержании данных компонентов эфирных масел.

Аналогичные результаты были получены при оценке качества эфирных масел лимона, апельсина и ели. Газохроматографическим и спектральным методами были выявлены образцы, компонентные составы которых не соответствуют составам натуральных эфирных масел, и при этом показатель преломления находился в допустимых стандартами пределах.

Действующие в настоящее время в Республике Беларусь национальные и региональные стандарты в основном регламентируют лишь отдельные показатели качества эфирных масел, которые, как было ранее отмечено, дают лишь обобщенную характеристику эфирного масла и не позволяют выявить фальсифицированные эфирные масла.

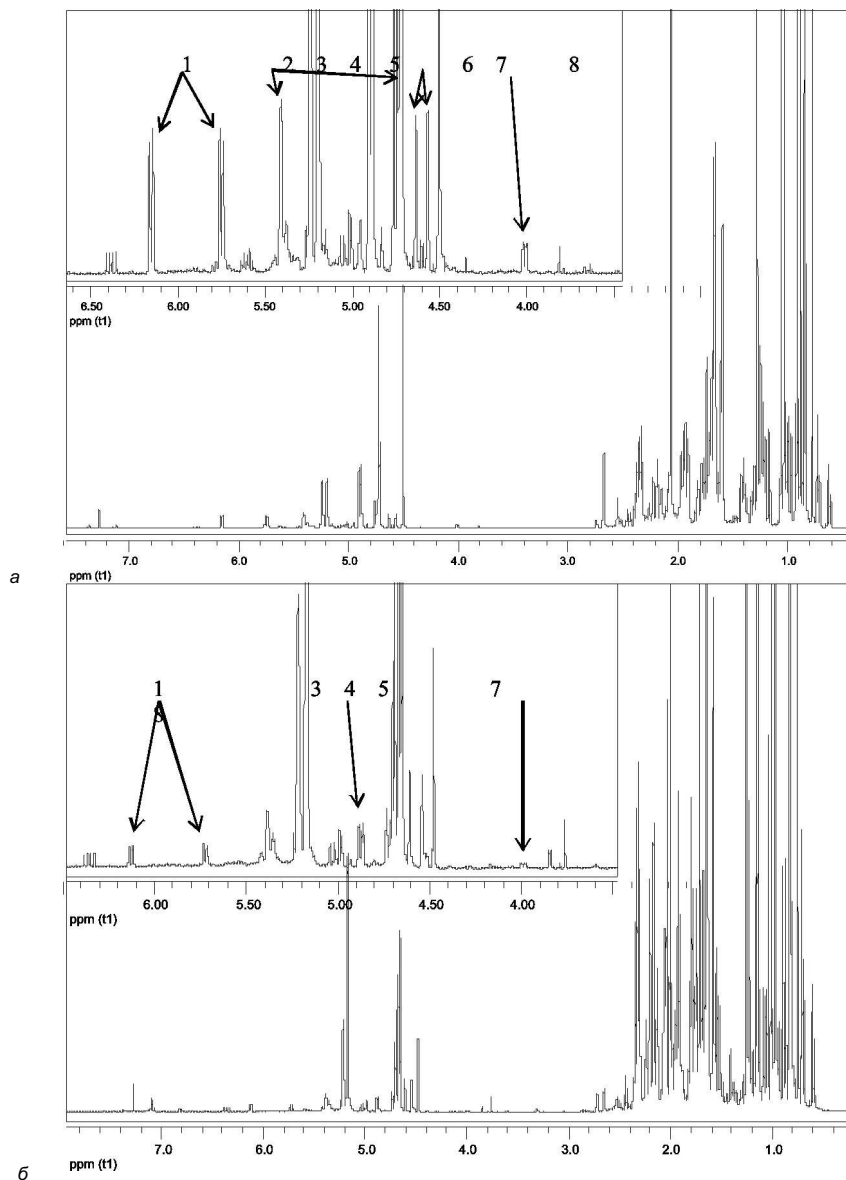


Рис. 2. Спектры ЯМР ^1H эфирного масла пихты:

а — образца № 1; б — образца № 4

Для того чтобы получить более объективную картину происхождения и качества эфирных масел, следует дополнять названные показатели данными хроматографических и спектроскопических исследований.

В этой связи более информативными являются международные стандарты ISO, содержащие помимо физико-химических показателей предельные содержания (минимальные и максимальные) основных компонентов выбранного эфирного масла. Однако даже в этих стандартах указаны далеко не все компоненты эфирного масла (число регла-

ментируемых компонентов обычно не превышает 10—20, в то время как состав эфирного масла обычно является достаточно сложным (может включать сотни компонентов с удельным весом 0,1—1 %). Следовательно, используя указанные методики, невозможно выявить фальсифицированные эфирные масла.

Для решения указанной проблемы следует внести в отечественные технические нормативные правовые акты, регламентирующие качество эфирных масел, сведения об их составе с указанием предельного содержания каждого из компонентов.

Проведенная оценка импортных эфирных масел, применяемых косметическим предприятием СОАО «Модум — Наша косметика» и реализуемых в торговой сети, показала высокую долю фальсифицированной продукции среди исследованных образцов и невозможность их выявления с помощью традиционных методов контроля.

Отмечены преимущества хроматографического и спектрального методов анализа при выявлении фальсифицированных эфирных масел перед традиционными методами.

Рекомендовано внести в отечественные технические нормативные правовые акты, регламентирующие качество эфирных масел, предельные значения количественного содержания компонентов. Это позволит существенно упростить их идентификацию и будет противодействовать фальсификации.

Л и т е р а т у р а

1. Хеймфиц, Л.А. Душистые вещества и другие продукты для парфюмерии / Л.А. Хеймфиц, В.М. Дашунин. — М., 1994. — С. 25—42.
2. Гуринович, Л.К. Эфирные масла: химия, технология, анализ и применение / Л.К. Гуринович, Т.В. Пучкова. — М.: Шк. космет. химиков, 2005. — 192 с.
3. Ткаченко, К.Г. Эфирномасличные растения и эфирные масла: достижения и перспективы, современные тенденции изучения и применения / К.Г. Ткаченко // Вестн. Удмурт. ун-та. — 2011. — № 6-1. — С. 88—100.
4. Определение состава эфирного масла с помощью газовой хроматографии / масс-спектрометрии при использовании колонки с программируемой температурой / Socaci Sonia A. [и др.] / Bul. Univ. Agr. Sci. and Vet. Med., Cluj-Napoca. Agr. — 2008. — 65. — № 2. — С. 486.
5. Глоба, И.И. Хроматографические и спектральные методы анализа: учеб. пособие / И.И. Глоба, С.А. Ламоткин. — Минск: БГТУ, 2008. — 352 с.
6. Ефремов, А.А. Компонентный состав эфирного масла лапки хвойных Сибирского региона по данным хромато-масс-спектрометрии / А.А. Ефремов, Е.Г. Струкова, А.Н. Нарчуганов / Сибир. федерал. ун-т // J. of Siberian Federal University. — 2009. — № 2. — Р. 335—350.

Статья поступила в редакцию 20.12.2012 г.