

*На правах рукописи*

**КУЛИКОВСКИЙ АНДРЕЙ ВЛАДИМИРОВИЧ**

**КОМПЛЕКСНАЯ ОЦЕНКА СОДЕРЖАНИЯ  
ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ  
УГЛЕВОДОРОДОВ И ОСОБЕННОСТИ ИХ НАКОПЛЕНИЯ  
В МЯСНОЙ ПРОДУКЦИИ**

Специальность 05.18.04 - технология мясных, молочных и  
рыбных продуктов и холодильных  
производств

**Автореферат**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Москва 2013

Работа выполнена в Государственном научном учреждении Всероссийский научно-исследовательский институт мясной промышленности им. В.М. Горбатова Россельхозакадемии (ГНУ ВНИИМП им. В.М. Горбатова Россельхозакадемии)

**Научный руководитель:** доктор химических наук, профессор  
**Иванкин Андрей Николаевич**

**Официальные оппоненты:** **Савенкова Татьяна Валентиновна**  
доктор технических наук, профессор ГНУ Научно-исследовательский институт кондитерской промышленности Россельхозакадемии, зам. директора по научной работе

**Апраксина Светлана Константиновна**  
кандидат технических наук ФГБОУ ВПО Московский государственный университет пищевых производств, ведущий научный сотрудник

**Ведущая организация:** ГНУ Всероссийский научно-исследовательский институт консервной и овощесушильной промышленности Россельхозакадемии

Защита диссертации состоится «26» декабря 2013 г. в 13-00 ч. на заседании диссертационного совета ДМ 006.021.01 при Государственном научном учреждении Всероссийский научно-исследовательский институт мясной промышленности им. В.М. Горбатова Российской академии сельскохозяйственных наук по адресу: 109316, Москва, ул. Талалихина, д.26.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ГНУ ВНИИМП им. В.М. Горбатова Россельхозакадемии

Автореферат разослан «22» ноября 2013 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
кандидат технических наук,  
старший научный сотрудник

А.Н. Захаров

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы** В настоящее время непрерывно расширяется ассортимент пищевых продуктов, изменяется характер питания. В производство, хранение и распределение продуктов питания внедряются новые технологические процессы, применяются все возрастающие количества различных химических соединений и т. п. Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) является наиболее типичными пищевыми канцерогенами, и опасны для человека даже при малой концентрации, поскольку обладают свойством биоаккумуляции.

Вступление РФ в ВТО требует гармонизации нормативной базы. В ЕС выделены приоритетные ПАУ, которые подлежат контролю. Так согласно нормативу ЕС 1881/2006, а именно постановление 835/2011 от 19.08.2011, с 01.09.2012 в пищевых продуктах контролю подлежат бенз(а)пирен, бенз(а)антрацен, бенз(б)флуорантен и хризен, суммарное содержание которых не должно превышать 30мкг/кг, а с 01.09.2014 - не более 12 мкг/кг. В РФ в согласно СанПиН 2.3.2.1078-01 и ТР ТС 021/2011 нормируется только бенз(а)пирен – не более 1 мкг/кг.

Решение задач, поставленных в работе, основано на трудах ученых как Мезенова О.Я., Кими И.Н., Яньшева Н.Я., Курко В.И., Черниченко И.А., Шабал Л.М., Другов Ю. С., Рубенчик Б.Л., Т. W. Thorslund, I. C. Nisbet, P. K. LaGoy, P. Urso и др.

С появлением в практике лабораторий современного химико-аналитического оборудования, а именно газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС) и tandemной жидкостной хромато-масс-спектрометрии (ЖХ-МС/МС), стали возможны высокоточные, селективные исследования контаминантов пищевых продуктов, и в частности ПАУ. Эти исследования сопряжены с трудоемкими и длительными процессами, как подготовки проб, так и настройки параметров приборной идентификации. Оптимизация методологии исследования ПАУ позволит повысить эффективность системы контроля безопасности пищи.

Задача совершенствования методологии оценки качества и безопасности пищевой продукции и продовольственного сырья, является актуальной и своевременной.

**Цель работы** – разработка методики идентификации полициклических ароматических углеводородов и выявления особенностей их накопления в мясной продукции.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

- проанализировать нормативно-методическую базу РФ, США, ЕС. Провести сравнительные испытания существующих методик количественной идентификации ПАУ, оценить степень извлечения и чувствительность при обнаружении следовых количеств, для выбора оптимального химико-аналитического оборудования;
- разработать новые методические подходы к подготовке проб и определению ПАУ с использованием метода ЖХ-МС/МС;
- на основании мониторинговых исследований количественного содержания ПАУ, проанализировать зависимости их накопления от технологии копчения, рецептуры, технологии производства и от типа упаковочного материала;
- установить индикаторы присутствия ПАУ в мясной продукции, оценить потенциальную опасность ПАУ и рассчитать экспозицию воздействия ПАУ на организм человека при употреблении различных видов мясной продукции;
- разработать методические рекомендации по технологическим приемам снижения канцерогенных ПАУ в мясной продукции.

**Научная новизна** Раскрыты проблемы идентификации ПАУ (низкая селективность детектора, ложные результаты, низкий процент извлечения ПАУ), предложены новые методические подходы к хромато-масс-спектрометрическому анализу ПАУ, повышена селективность экстракции за счет использования современных сорбентов.

Изучены зависимости количественного содержания ПАУ от условий формирования компонентов дымных композиций, вида древесины, рецептуры, технологии производства и типа упаковочного материала.

Доказана перспективность использования барьерных технологий защиты, веществ обладающих антирадикальной активностью, защитных пленок для снижения остаточного содержания ПАУ на примере модельных мясных систем.

Раскрыта степень канцерогенной опасности мясной продукции, представлена комплексная оценка содержания ПАУ в копченой мясной продукции. Выявлены индикаторы присутствия ПАУ. Определена экспозиция воздействия ПАУ на организм человека при постоянном употреблении в пищу мясной продукции.

**Практическая ценность** Разработан проект методики измерений «Определение содержания полициклических ароматических углеводородов методом тандемной жидкостной хромато-масс-спектрометрии».

Представлены технологические приемы снижения канцерогенных ПАУ в мясной продукции, включающие комплексный подход, как к условиям формирования дымных композиций, так и к технологическим аспектам выработки копченой продукции.

Результаты работы будут использованы в совместном мониторинге с Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека и «НИИ питания» РАМН для введения нормативных значений ПАУ в регламентирующие документы.

Получен патент RU 134406 «Устройство для введения дымных компонентов древесины в объекты животного происхождения» по заявке № 2013119172 на полезную модель от 06.06.13. Опубликован 2013 / Бюллетень №32.

**Апробация работы** Основные положения работы и результаты исследований были представлены на: 56-ой Международной конференции мясной промышленности (Белград, Сербия, 2011 г.); 5-ой Конференции молодых ученых и специалистов институтов Отделения Хранения и переработки сельскохозяйственной продукции Россельхозакадемии (Москва, 2011г.); 6-ой Конференции молодых ученых и специалистов институтов Отделения Хранения и переработки сельскохозяйственной продукции Россельхозакадемии (Видное, 2012г.); Международной научно-практической конференции «Пути интенсификации производства и переработки сельскохозяйственной продукции в современных условиях» (Волгоград, 2012); Международной научно-практической конференции «Зоотехническая наука: история, проблемы, перспективы» (Каменецк-Подольск, Украина, 2013); 59-ой Международном конгрессе мясной науки и технологии (Измир, Турция, 2013); Всероссийской научно-практической конференции «Актуальные проблемы повышения конкурентоспособности продовольственного сырья и пищевых продуктов в условиях ВТО» (Углич, 2013г.); Всероссийской научно-практической конференции «Инновационные исследования и разработки для научного обеспечения производства и хранения экологически безопасной сельскохозяйственной и пищевой продукции» (Краснодар, 2013г.); 6-ом Международном симпозиуме по последним достижениям в области анализа пищевых продуктов (Прага, Чехия, 2013г.)

2-ое место за работу «Анализ копченых мясных продуктов на наличие ПАУ и возможные технологические приемы их снижения» на 5-ой Конференции молодых ученых и специалистов институтов ОХИПС РАСХН, 12октября 2011г., Москва.

Лучшая поисковая работа 2012г. «Комплексная оценка полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в копченой мясной продукции» по результатам конкурса-гранта «Наука молодая» в поддержку молодых ученых и специалистов ГНУ ВНИИМП им. В.М. Горбатова.

2-ое место за работу «Мониторинговые исследования накопления полициклических ароматических углеводородов в копченой мясной продукции» на Международной научно-практической конференции «Пути интенсификации производства и переработки сельскохозяйственной продукции в современных условиях» 28-29 июня 2012г., Волгоград.

В 2012 г. присуждена премия В.М. Горбатова за комплексные исследования по совершенствованию методологии разработки и применения системных высокоточных методов анализа сырья животного происхождения и продуктов на его основе, награжден авторский коллектив в составе к.т.н. Н.Л. Востриковой, д.х.н. А.Н. Иванкина, А.В. Куликовского

**Публикации** По результатам исследования опубликовано 16 печатных работ, в том числе 4 в журналах, рекомендованных ВАК РФ, и 1 монография.

**Объем и структура диссертации** Диссертационная работа включает введение, обзор научно-технической литературы, характеристику объектов и методов исследования, результаты исследования и их анализ, выводы, список источников использованной литературы и приложения. Содержание работы изложено на 132 страницах машинописного текста, сопровождаемых 22 рисунками, 20 таблицами и 2 приложениями. Библиография включает 120 источников, в том числе 57 зарубежных автора.

## **СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность выбранного направления исследований, сформулированы научная новизна, практическая ценность работы и направленность исследований.

**В первой главе** приведён аналитический обзор научно-технических публикаций, посвященных проблеме загрязнения мясных продуктов ПАУ, обобщен зарубежный и отечественный опыт исследований ПАУ и их биологическое воздействие на организм человека. Изучены вопросы химических и физико-химических изменений в продуктах при копчении, механизм образования и миграции ПАУ. Проанализировано нормативно-методическое обеспечение количественной идентификации ПАУ в пищевых продуктах и применяемое химико-аналитическое оборудование. Обоснована необходимость более глубокого рассмотрения вопросов оценки потенциальной опасности химических канцерогенов пищевой продукции и

продовольственного сырья. Анализ состояния вопроса позволил обосновать цель и сформулировать задачи исследования.

Во второй главе дана характеристика объектов и методов исследования, представлена схема выполнения диссертационной работы. Приведены инновационные подходы к качественному анализу дымных компонентов распада древесины и дисперсности образующегося дыма.

В третьей главе представлены результаты мониторинговых исследований количественного содержания ПАУ в мясной продукции. Разработан алгоритм хромато-масс-спектрометрического определения ПАУ в присутствии однородных контаминантов. Описан анализ дымных компонентов распада древесины. Выявлены факторы, влияющих на количественное содержание ПАУ. Определены критерии безопасности копченых мясных, проведена оценка потенциальной опасности ПАУ, выбран индикатор присутствия ПАУ. Выполнен расчет экспозиции воздействия ПАУ на организм человека при употреблении мясных продуктов. Исследования модельных мясных систем, позволили разработать технологические приемы снижения канцерогенных ПАУ в копченой мясной продукции, с применением барьерные технологии защиты от проникновения ПАУ.

В приложениях представлен проект методики измерений «Определение содержания полициклических ароматических углеводородов методом тандемной жидкостной хромато-масс-спектрометрии». Выполнен расчет экономической эффективности применения современных методов подготовки проб для анализа ПАУ.

## **ОРГАНИЗАЦИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА, ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ**

В качестве объектов исследования были использованы образцы мясной продукции торговых марок: «Микоян», «Черкизово», «Останкино», «Дымов», «Талина», «Мясные деликатесы плюс», «Колбико», «МАРР РУСИЯ». Различные по способу копчения (дымом, бездымное); по температурной обработке (горячее, холодное копчение); по рецептуре; по типу упаковочного материала (в натуральной, белковой, фиброузной оболочках).

Для поиска потенциальных путей снижения количественного содержания ПАУ, проводились исследования модельных мясных продуктов, выработанных с использованием барьерных технологий, а именно пленочная защита, композиционная оболочка, использование в составе рецептуры ингредиентов, обладающих антирадикальной активностью, таких как аскорбиновая и уксусная кислоты.

Работа проводилась по схеме представленной на рис. 1.  
 Отбор проб осуществляли по ГОСТ 9792–73, ГОСТ Р 51447–99.  
 В испытуемых образцах определяли содержание:  
 - общего бела по ГОСТ 25011-81; жира по ГОСТ 23042-86; влаги по ГОСТ 9793-74;  
 - методики определения ПАУ: ГОСТ Р 51650-2000, ГОСТ Р 53152-2008, МУ 4721-88, БСТ-МВИ-03-03, ISO 15753:2006, ISO15302:2007, ISO 22959:2009.

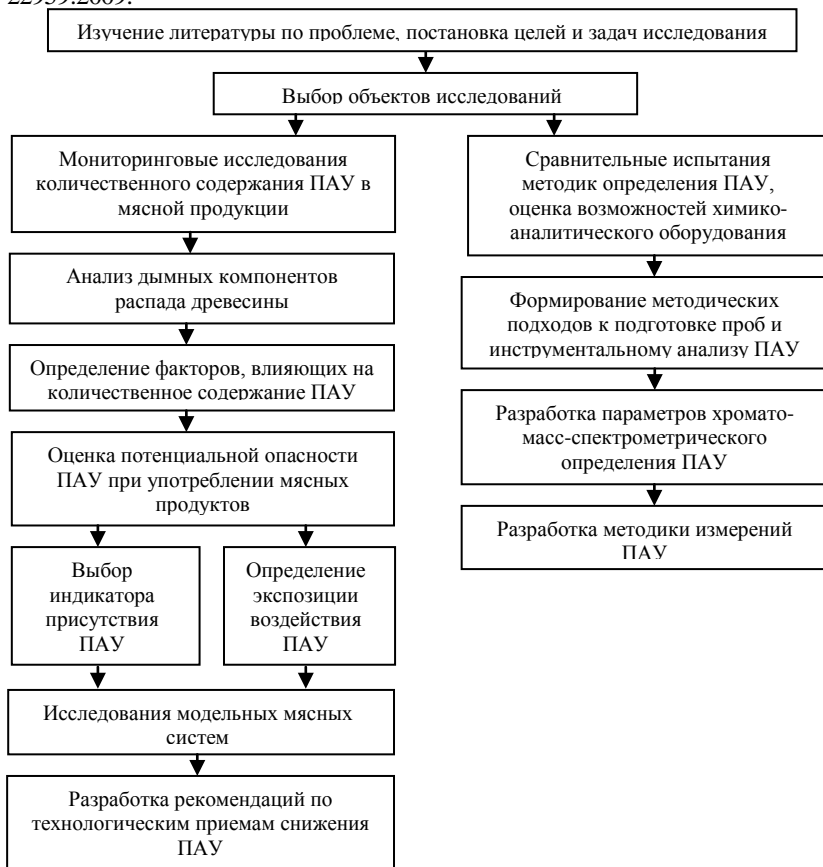


Рис. 1. Схема экспериментальных исследований



Инструментальную идентификацию 15 ПАУ проводили:

- методом ВЭЖХ на хроматографе Ultimate 3000 (Dionex) с флуоресцентным детектором RF200 (Dionex) и колонкой Supelco LC-ПАН, 150x4.6мм, 5мкм.

- методом ЖХ-МС-МС на хроматографе Agilent 1200 с трехквадрупольным масс-селективным детектором Agilent 6410В, оборудованным источником химической ионизации при атмосферном давлении (APCI), а так же источником ионизации распылением в электрическом поле (EI). Анализ дымных компонентов распада древесины (спиртов, карбоновых кислот, эфиров и фенолов) проводили на газовом хроматографе Agilent 7890А с масс-спектрометрическим детектором MSD 5975С. Хроматографическое разделение веществ проводили на капиллярной колонке НР-5ms (5%-фенил-95%-диметил-полисилоксан) 30м x 0,32 мм x 0,25 мкм. Образующийся пиролитический древесный дым подвергали анализу на дисперсность методом корреляционной спектроскопии на лазерной установке с системой обчета фотонов Malvern Instruments с фотоприемным анализирующим блоком – коррелятором Malvern K7023.

## **ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ**

### **Методология количественной идентификации ПАУ**

В настоящее время большинство существующих отечественных и зарубежных методик определения и бенз(а)пирена, и других ПАУ, в пищевых продуктах, базируется на методе ВЭЖХ с флуоресцентным детектором. Чувствительность ВЭЖХ с флуоресцентным детектором позволяет идентифицировать следовые количества ПАУ, однако при извлечении ПАУ из сложных матриц, таких как пищевые продукты, готовые пробы могут содержать посторонние органические примеси, и могут возникать ошибки, вследствие присутствия веществ, дающих перекрестные сигналы. В последнее десятилетие особенно активно развивается и внедряется в практику аналитических лабораторий метод газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС). Применительно к ПАУ идентификация по библиотечным масс-спектрам не исключает возможность ошибки. Для примера на рис. 2. представлены масс-спектры трех соединений с массой молекулы 252: бензо(б)флуорантена, бензо(к)флуорантена, а также бенз(а)пирена. Масс-спектры практически идентичны, несмотря на то, что соединения отличаются строением. Свой вклад в ошибку идентификации вносит низкая селективность разделения некоторых пар ПАУ.

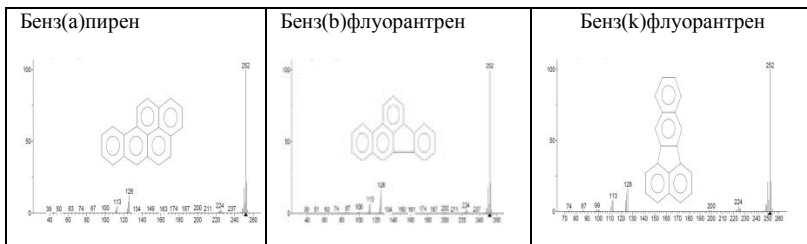


Рис. 2. Масс-спектры бенз(а)пирена, бенз(б)флуорантена, бенз(к)флуорантена

Возможности разделения, однозначность качественного анализа делает оптимальной техникой для исследования ПАУ метод тандемной жидкостной хромато-масс-спектрометрии (ЖХ-МС/МС).

Основной проблемой постановки метода является минимизация потерь целевых ПАУ, связанных непосредственно с процедурой пробоподготовки. Процесс подготовки проб для определения ПАУ включает в себя не только экстракцию целевых аналитов, но и специфичные процедуры очистки экстракта. Для количественной идентификации ПАУ были апробированы 3 принципиально разных подхода к подготовке проб: БСТ-МВИ-03-03, ГОСТ Р 53152-2008 и разработанный метод на основе сорбентов, одобренных Ассоциацией Аналитических Сообществ (АОАС, Officialmethod 2007.01).

По результатам исследований среднее значение степени извлечения для 15 ПАУ методом БСТ-МВИ-03-03 составило лишь 67,23%. Столь низкий показатель обусловлен потерями, связанными со смывом аналитов с концентрирующих сорбентов. К достоинствам метода следует отнести качественную очистку и концентрирование фракции ПАУ за счет использования сверхсшитого полистирола и сорбента на основе силикагеля С18. Степень извлечения ПАУ при использовании пробоподготовки по ГОСТ Р 53152-2008 составило 79,16%, извлечение же бенз(а)пирена было на уровне 91,2%. Метод позволяет многократно сконцентрировать искомые ПАУ. Существенным недостатком является использование больших объемов растворителей, относящихся ко 2 и 3 классу опасности. В связи с чем процесс определения ПАУ длительный и дорогостоящий. Извлечение ПАУ методом разработанным методом позволяет отказаться от дорогостоящих опасных растворителей, при этом использование специфичных сорбентов дает возможность экстракции ПАУ быстро и с приемлемыми показателями извлечения ПАУ на уровне 83,03%.

### **Разработка параметров хромато-масс-спектрометрического определения ПАУ в присутствии однородных контаминантов**

Оптимальной техникой для приборной идентификации ПАУ является ЖХ-МС/МС. Основной сложностью определения ПАУ методом ЖХ-МС/МС, стал метод ионизации. Ионизации распылением в электрическом поле (ESI), предполагает нахождение определяемого вещества в растворе в ионной форме. Так как ПАУ являются неполярными веществами, ионизация в растворе не происходит. Для получения молекулярного иона необходима дериватизация. Для этого была использована постколоночная дериватизация нитратом серебра ( $\text{AgNO}_3$ ). Образующиеся при этом производные комплексы  $[\text{ПАУ}+\text{Ag}]^+$  и  $[2\text{ПАУ}+\text{Ag}]^+$ , позволяли идентифицировать ПАУ, однако их относительное процентное содержание в растворе было не стабильным, и как следствие – низкая воспроизводимость результата измерений. Недостатком метода так же стало использование дополнительно каналахроматографического насоса для дериватизации. В связи с неоднозначность получаемых результатов, выбор пал на метод химической ионизации при атмосферном давлении (APCI), который позволяет ионизировать неполярные вещества коронным разрядом. За счет оптимизация параметров масс-селективного детектора, удалось на порядок снизить предел обнаружения искомым ПАУ. Задачи, поставленные перед разработкой мультikomпонентного метода определения ПАУ были реализованы в разработанном проекте методики.

### **Мониторинговые исследования количественного содержания ПАУ в мясной продукции**

#### **Анализ дымных компонентов распада древесины**

Основную роль в специфике аромата играют фенольные и карбонильные вещества, а так же  $\beta$ -лактоны. Ключевыми в аромате копильного дыма являются следующие вещества: циклотен, вератрол, *p*-этилфенол, гваякол, 4-метилгваякол, 4-пропилгваякол, метилсирингол. Проведенные нами исследования методом газовой хромато-масс-спектрометрии, помимо вышеперечисленных веществ, позволили обнаружить в значительных количествах терпеновые спирты – 0,01-0,1% (фитол, изофитол и др.), карбоновые кислоты – 0,01-0,05% (фталевая кислота и др.), фенольные вещества – 0,05-0,2% (фенол, дифенилметан, 3,3'-диметилбифенил, 2,2',3,3'-тетраметилбифенил и др.) и эфиры – 0,1-0,3% (дибутилфталат) образующие вкусоароматические свойства продукта. А так же токсичные вещества, такие как ароматические амины в количестве 0,01-

0,05 % (анилин), ациклические углеводороды 0,02-0,1% (генэйкозан), ароматические углеводороды 0,02-0,05% (нафталин) и ПАУ 5-50 мкг/кг.

Доля фенолов в формировании типичного аромата копчения в среднем оценивается на 66%, карбонильных веществ на 14%, а остальных составляющих на 20%. Исследования по обработке фенолами, изолированными из жидких коптильных препаратов, образцов сала, показали, что в среднем около 75% фенольных веществ препарата по мере диффузии в жировую фракцию сала, состоящую в основном из насыщенных триглицеридов, в дальнейшем не идентифицируются. Таким образом, в образовании вкуса и аромата копчения участвуют в белковые и углеводные составляющие продукта. Но по результатам исследований количественного содержания ПАУ, было показано, что в сырокопченых колбасах, с содержанием в рецептуре хребтового шпика остаточное количество ПАУ до 30% выше, чем в продуктах данного типа копчения, в рецептуру которых хребтовый шпик не включен.

#### **Определение факторов, влияющих на количественное содержание ПАУ**

Проведенные мониторинговые исследования по количественному содержанию ПАУ в копченой мясной продукции, позволили выявить закономерности остаточного содержания ПАУ от типа копчения, упаковочного материала, рецептуры мясного продукта. В первую очередь представляло интерес оценить влияние условий формирования компонентов дымных композиций на содержание полного перечня опасных ПАУ в копченых продуктах.

В табл. 1 представлены результаты определения содержания ПАУ в пиролизной жидкости, образующейся при прогревании наиболее используемой для копчения пищевой продукции древесины в течение 20 мин при 300 °С. Видно, что термическая обработка различных пород древесины приводит к образованию значительных количеств ПАУ, которые при дымной обработке попадают через газовую фазу в массу пищевого продукта.

Большое количество ПАУ, образовавшееся из древесины ореха, возможно, связано с повышенным содержанием веществ хиноидной структуры, характерное для ореховых пород. Процесс нагревания древесины во времени также приводил к росту содержания ПАУ.

Таблица 1

## Образование ПАУ при термической обработке древесины

ПАУ	Содержание ПАУ в термализированной древесине, мкг/кг			
	Орех лесной	Бук	Яблоня	Вишня
Циклопента[ <i>c,d</i> ]пирен	18,66	9,75	1,6	1,05
Бенз[ <i>a</i> ]антрацен	9,03	0,24	0,54	0,77
Хризен	53,24	2,47	7,25	2,37
5-метилхризен	102,36	2,77	2,12	7,34
Бенз[ <i>j</i> ]флуорантен	47,67	2,2	3,81	1,87
Бенз[ <i>b</i> ]флуорантен	1,09	1,24	1,21	0,06
Бенз[ <i>k</i> ]флуорантен	0,98	0,35	0,77	0,1
Бенз[ <i>a</i> ]пирен	7,2	0,21	0,17	0,38
Дибензо[ <i>a,l</i> ]пирен	1,62	0,35	0,08	0,02
Дибенз[ <i>a,h</i> ]антрацен	2,45	0,54	0,20	0,24
Бенз[ <i>g,h,i</i> ]перилен	6,57	0,03	0,37	1,32
Инден[1,2,3- <i>cd</i> ]пирен	1,2	0,2	0,1	0,12
Дибенз[ <i>a,e</i> ]пирен	9,56	0,72	1,67	0,45
Дибенз[ <i>a,i</i> ]пирен	3,24	0	0,57	0
Дибенз[ <i>a,h</i> ]пирен	35,6	0	8,29	1,12
Всего	300,47	21,07	28,75	17,21

Образующийся пиролитический древесный дым анализировали на дисперсность методом корреляционной спектроскопии лазерной установкой с системой обсчета фотонов Malvern Instruments с фотоприемным анализирующим блоком – коррелятором MalvernK7023 (Великобритания).

Образование частиц копильного дыма происходит при нагревании, причем, чем выше температура, тем меньше размер дымных частиц. При этом концентрация ПАУ в дымной фазе снижалась, а уменьшение размеров частиц дыма приводит к возрастанию проникающей способности. В табл. 2 представлены данные зависимости суммарного содержания ПАУ от номинального размеры частиц дымной фазы.

Таблица 2

## Влияние размера частиц дыма глеющих опилок бука на образование

## ПАУ

Наименование	Средний диаметр дымных частиц, нм			
	1000	700	250	100
Суммарная концентрация ПАУ в дымной фазе, нг/м <sup>3</sup>	4820	3980	3770	3640
Массовая доля бенз[ <i>a</i> ]пирена, % от суммы ПАУ	1,2	0,5	0,62	0,52

По результатам исследования, более высокая температура образования дыма приводила к повышению концентрации ПАУ в продукте.

Повышение температуры приводило к повышению содержания СО и СО<sub>2</sub>, и к снижению концентрации кислорода. Количественное содержание ПАУ росло прямо пропорционально по мере увеличения температуры образования дыма и увеличения концентрации СО и СО<sub>2</sub>, и обратно пропорционально концентрации кислорода.

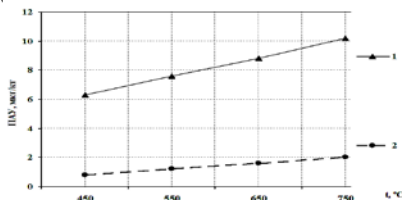


Рис. 3. Соотношение между температурой образования дыма буковой древесины и содержанием ПАУ (мкг/кг массы продукта)-1 и бенз(а)пирена-2

Увеличение содержания ПАУ с ростом температуры термообработки древесины и соответствующего попадания ПАУ в обрабатываемую продукцию является типичным. На рис. 3 показан рост концентрации 15 ПАУ и отдельно бензо[а]пирена в зависимости от увеличения температуры образования дыма. Из данных табл. 3 видна реальная картины «безопасности» копченой продукции.

Таблица 3

Содержание 15 ПАУ в копченой свинине в зависимости от температуры образования дыма

ПАУ	Содержание ПАУ, мкг/кг		
	250°C	450°C	650°C
Циклопента[с, d]пирен	1,19	1,6	1,98
Бенз[а]антрацен	1,75	2,50	3,11
Хризен	1,83	2,50	3,40
5-метилхризен	0,13	0,15	0,26
Бенз[і]флуорантен	0,04	0,05	0,13
Бенз[Ь]флуорантен	0,48	0,60	1,03
Бенз[к]флуорантен	0,12	0,14	0,22
Бенз[а]пирен	0,47	0,59	0,76
Дибензо[а, і]пирен	0,02	0,03	0,10
Дибенз[а, h]антрацен	0,12	0,18	0,26
Бенз[g, h, і]перилен	0,44	0,62	0,99
Инден[1, 2, 3-сd]пирен	0,38	0,50	0,75
Дибенз[а, е]пирен	0,36	0,50	0,69
Дибенз[а, і]пирен	0,04	0,05	0,14
Дибенз[а, h]пирен	0,07	0,10	0,19
% бенз[а]пирена от общего количества ПАУ	6,32	5,83	4,71

Контроль только за одним показателем, содержанием бенз[а]пирена, канцерогенность которого условно принята за 1, является недостаточным, так как наличие остальных ПАУ с учетом фактора их относительной опасности являются нежелательным. Суммарное содержание данных ПАУ в копченой продукции во много раз превышало уровень бенз[а]пирена.

Анализируя полученные данные, относительно упаковочного материала, были сделаны следующие выводы. В мясных изделиях дымного копчения, без оболочки, суммарное содержание 15 ПАУ в среднем на 25 % выше, чем в продуктах, изготовленных в натуральной (черевы, синюги) и искусственных (белковая и фиброузная) оболочках, вне зависимости от типа копчения. Наиболее проницаемой для ПАУ является натуральная оболочка, которую традиционно изготавливают из кишок сельскохозяйственных животных. Белковая и фиброузная оболочки являются более плотными по структуре и проницаемость ПАУ через такие барьеры во многом затруднена. Максимальная аккумуляция ПАУ происходила в образцах без оболочки. Пленочная, мембранная защита или композиционная оболочка, препятствуют или существенно снижают диффузию ПАУ из газо-воздушной среды в продукт.

Таблица 4

Влияние жировой фазы на поглощение ПАУ при термическом распаде древесины вишни

Наименование	Содержание ПАУ, мкг/кг	
	Шпиксвиной	Длиннейшая мышца (long.dorsi) свинины
Циклопента[с,д]пирен	3,43	0
Бенз[а]антрацен	1,25	0,18
Хризен	1,19	0,14
5-метилхризен	0,08	0
Бенз[j]флуорантен	0,07	0
Бенз[b]флуорантен	0,92	0,03
Бенз[k]флуорантен	0,34	0,03
Бенз[а]пирен	0,81	0,11
Дибензо[а,і]пирен	0,02	0
Дибенз[а,н]антрацен	0,18	0
Бенз[g,н,і]перилен	0,76	0,37
Инден[1,2,3-сd]пирен	0,40	0,07
Дибенз[а,е]пирен	0,64	0,03
Дибенз[а,і]пирен	0,01	0
Дибенз[а,н]пирен	0,04	0
Всего	10,14	0,96

Существенное влияние на уровень поглощения ПАУ из паро-газовой фазы при термоллизе древесины оказывает содержание жира в обрабатываемой продукции, которое при прочих равных условиях увеличивает степень абсорбции ПАУ более, чем в десять раз (табл. 4). Необходимо отметить повышенное содержание именно высокомолекулярных, наиболее канцерогенных ПАУ в жировой ткани. Различия в остаточных количествах ПАУ между свиной и говяжьей не столь существенны.

### **Определение критериев безопасности копченых мясных**

#### **Оценка потенциальной опасности ПАУ**

Вопрос определения суммарной канцерогенной опасности ПАУ является достаточно дискуссионным, и рядом исследователей были разработаны так называемые факторы токсичной эквивалентности (ФТЭ) ПАУ. Однако, несмотря на известную канцерогенную активность ПАУ, на сегодняшний день практически нет разработанных критериев для оценки индивидуального онкологического потенциала веществ данного класса. Анализируя данные ФТЭ, можно с обоснованной уверенностью предполагать, что минорные ПАУ играют не менее важную роль в риске возникновения опухолей, чем бенз[а]пирен, а с учетом их количественного содержания и синергетического эффекта смеси, риски возрастают. Проведенные исследования по определению профиля ПАУ, позволяют рассчитать суммарную канцерогенную опасность пищевого продукта. В качестве факторов (коэффициентов) токсичной эквивалентности были использованы данные, полученные при исследовании ПАУ Калифорнийским управлением оценки экологической опасности для здоровья (ОЕННА). Для оценки общей канцерогенности ( $K$ , усл.ед.) копченого мясного продукта, использовали формулу:

$$K = [\sum(\text{ПАУ}_i * Q_i)], \quad (1)$$

где  $\text{ПАУ}_i$  - среднее содержание индивидуального ПАУ, мкг/кг,  
 $Q_i$  - фактор токсичной эквивалентности индивидуального ПАУ.

Данные представлены в табл. 5



Таблица 5

## Среднее содержание ПАУ и общая канцерогенность копченого мясного продукта

ПАУ	ПАУ <sub>1</sub> , мкг/кг	K, усл.ед.
Циклопента[с, d]пирен	2,14±0,43	-
Бенз[а]антрацен	1,98±0,40	0,20±0,04
Хризен	2,46±0,49	0,02±0,004
5-метилхризен	0,60±0,12	0,60±0,12
Бенз[j]флуорантен	0,10±0,02	0,01±0,002
Бенз[b]флуорантен	0,50±0,10	0,05±0,01
Бенз[k]флуорантен	0,14±0,03	0,01±0,002
Бенз[а]пирен	0,60±0,12	<b>0,60±0,12</b>
Дибензо[а, l]пирен	0,03±0,01	0,33±0,07
Дибенз[а, h]антрацен	0,23±0,05	0,23±0,05
Бенз[g, h, i]перилен	0,32±0,06	-
Инден[1, 2, 3-с, d]пирен	0,36±0,07	0,04±0,01
Дибенз[а, e]пирен	0,87±0,17	-
Дибенз[а, i]пирен	0,06±0,01	0,60±0,12
Дибенз[а, h]пирен	0,13±0,03	1,30±0,26
Σ	10,52±2,10	<b>3,99±0,80</b>

Таким образом, общая канцерогенность ( $K$ , усл.ед.) копченого мясного продукта составляет в среднем  $3,99 \pm 0,80$  усл.ед., при этом канцерогенность бенз(а)пирена равна  $0,60 \pm 0,12$  усл.ед., т.е. канцерогенная опасность копченого мясного продукта не может быть оценена по содержанию бенз[а]пирена, так как в значительной мере обусловлена присутствием других ПАУ. Следовательно бенз[а]пирен не может рассматриваться как лимитирующий показатель загрязнения мясных продуктов ПАУ.

**Выбор индикатора присутствия ПАУ**

Целью анализа полученных данных, было выявление отдельных ПАУ или групп ПАУ, присутствие которых наилучшим образом могло бы отразить присутствие всех 15 ПАУ в копченой мясной продукции. В связи с невозможностью отдельного ПАУ являться индикатором присутствия всех ПАУ, эти отдельные ПАУ были сгруппированы. Выбор отдельного ПАУ был основан на частоте повторения их результатов выше предела обнаружения. Наиболее часто обнаруживаемыми были 8 ПАУ, а именно бенз[а]пирен, бенз[а]антрацен, бензо[b]флуорантен, бензо[k]флуорантен, бензо[g, h, i]перилен, хризен, дибенз[а, h]антрацен и индено[1, 2, 3 -cd]пирен. Суммарное процентное содержание вышеперечисленных 8 ПАУ составляло в среднем более 75% от общего количества ПАУ. При этом массовая доля циклопента[с, d]пирена, который считается наименее канцерогенным и не обладает мутагенными свойствами, по результатам исследований,

находилась в диапазоне 10–15%. Еще одним фактором в пользу выбора вышеперечисленных 8 ПАУ в качестве индикатора присутствия ПАУ, является высокая степень извлечения, которая варьируется в пределах от 79,2 до 91,4%. В то время как для дибензо[*a,l*]пирена, дибенз[*a,e*]пирена, дибенз[*a,i*]пирена, дибенз[*a,h*]пирена, степень извлечения составляет от 48,2 до 64,2% (табл. 1). На следующем этапе была проанализирована частота положительной идентификации 4 ПАУ, которые по нормам ЕС (EU № 835/2011 от 19 августа 2011 г.), контролируются в копченых мясных продуктах. А именно бенз[*a*]пирен, хризен, бенз[*a*]антрацен и бензо[*b*]флуорантен. Суммарное содержание перечисленных четырех ПАУ находилось в пределах 60±5% от общего количества 15 ПАУ. По результатам исследований, количественное содержание бенз(а)пирена, относительно определяемых 15 ПАУ, составило 6±2%.

Таким образом бенз[*a*]пирен не является подходящим индикатором для контроля ПАУ в копченых мясных продуктах. Учитывая канцерогенный потенциал и возможные синергетические эффекты совместного присутствия ПАУ, лучшими индикаторами являются вышеперечисленные 8 ПАУ.

#### **Определение экспозиции воздействия ПАУ на организм человека при употреблении мясных продуктов**

Для целей нормирования, возможно, применять прямую экстраполяцию канцерогенного эффекта, полученного на экспериментальных животных от доз, выраженным в мг/кг массы тела, не вводя дополнительных поправок и коэффициентов запаса.

Экспозиция контаминантами мясных продуктов на человека рассчитывалась по формуле:

$$Exp = \frac{\sum_{i=1}^N (C_i * M_i)}{B_w}, \quad (2)$$

где  $Exp$  – значение экспозиции контаминантом, мкг/кг массы тела/сутки, неделю, месяц);

$C_i$  – содержание контаминанта в  $i$ -м продукте, мг/кг;

$M_i$  – потребление  $i$ -го продукта, кг/сутки (кг/неделю, год);

$B_w$  – масса тела человека, кг (стандартное значение – 70 кг);

$N$  – общее количество продуктов, включенных в исследование.

Сравнительные значения экспозиции воздействия при употреблении различных мясных продуктов представлены в табл. 6.

Таблица 6

Экспозиция воздействия ПАУ при употреблении различных мясных продуктов

	Вареные колбасы, сосиски, сардельки	Полукопченые колбасы	Сырокопченые колбасы
Производство, тыс. тонн*	1547,0	439,5	143,6
Ср. количественное содержание ПАУ, мкг/кг	0,4	8,9	10,5
Экспозиция воздействия ПАУ мкг/кг массы тела в год	0,06	0,39	0,15

По результатам расчетов основным источником потребления ПАУ является полукопченые колбасы. Количество ПАУ в сырокопченых колбасах больше, но их потребление втрое ниже по сравнению с полукопчеными.

Неоспоримым преимуществом данного подхода к расчету экспозиции воздействия ПАУ на организм человека является возможность оценки риска, воздействия химических загрязнителей, поступающих в организм человека различными способами, а так же оценка определенных групп продуктов питания, повышающих риск химического канцерогенеза. Оценка допустимой дозы канцерогена, поступающей в организм и выраженной на единицу массы тела, является только промежуточным этапом. Конечной целью является установление допустимой концентрации этого канцерогена в том или ином виде продукта.

### Исследования модельных мясных систем.

#### Барьерные технологии защиты от проникновения ПАУ

Цель данного этапа работы заключалась в изучении возможностей барьерных технологий для защиты пищевой продукции от проникновения вредных ПАУ из паро-газовой фазы при термоллизе древесины. В качестве защитных пленок использовали пергаментную бумагу, на поверхность которой наносили 20%-ную жиросодержащую микронаноэмульсию растительного или животного жира. Для защиты обрабатываемого пищевого материала от дымных компонентов, продукт предварительно выдерживали сутки при комнатной температуре в 9% растворе уксусной кислоты или 3% растворе аскорбиновой кислоты.

Таблица 7

Защитный эффект от проникновения ПАУ из паро-газовой фазы в продукт при термоллизе древесины бука

ПАУ	Концентрация ПАУ в продукте, мкг/кг			
	1 контроль	2 бумага	3 аскорбиновая кислота	4 уксусная кислота
Циклопента[ <i>c,d</i> ]пирен	2,76	0,21	1,28	0,39
Бенз[ <i>a</i> ]антрацен	2,08	0,42	0,73	0,23
Хризен	2,18	0,56	0,79	0,31
5-метилхризен	1,79	0,32	0,67	0,30
Бенз[ <i>j</i> ]флуорантен	0,10	0,03	0,05	0,01
Бенз[ <i>b</i> ]флуорантен	1,08	0,31	0,48	0,14
Бенз[ <i>k</i> ]флуорантен	0,31	0,06	0,11	0,03
Бенз[ <i>a</i> ]пирен	0,82	0,20	0,29	0,08
Дибензо[ <i>a,l</i> ]пирен	0,023	0,006	0,015	0,005
Дибенз[ <i>a,h</i> ]антрацен	0,31	0,13	0,04	0,02
Бенз[ <i>g,h,i</i> ]перилен	2,22	0,76	0,95	0,26
Инден[1,2,3- <i>cd</i> ]пирен	0,83	0,28	0,37	0,07
Дибенз[ <i>a,e</i> ]пирен	0,97	0,26	0,33	0,17
Дибенз[ <i>a,i</i> ]пирен	0,01	0	0	0
Дибенз[ <i>a,h</i> ]пирен	0	0	0	0
Всего	15,48	3,55	6,11	2,02

Проведенные предварительные исследования показали, что целый ряд ингредиентов способствует получению копченых мясных изделий с пониженным содержанием ПАУ. К таким ингредиентам относятся многие виды специй, аскорбиновая кислота и ряд природных стабилизаторов.

#### **Технологические приемы снижения канцерогенных ПАУ в копченой мясной продукции**

Основным параметром, влияющим на образование ПАУ, является температура образования дыма. Образование частиц копильного дыма происходит при нагревании, причем, чем выше температура, тем меньше размер дымных частиц. При этом концентрация ПАУ в дымной фазе снижалась, а уменьшение размеров частиц дыма приводит к возрастанию проникающей способности. Анализируя дымные компоненты распада древесины, можно сделать вывод, что при температуре до 450°C в процессе пиролиза образуется больше фенолов, кислот, формальдегидов, фурфурола и диацетила, и поэтому дым является более ценным для копчения, чем дым образующийся при температурах 650-750°C.

Остаточное количество ПАУ в продукте также зависит от типа используемой древесины. Использование хвойных пород нежелательно

вследствие смолистости древесины, содержащиеся эфирные масла отрицательно сказываются на органолептических свойствах продукта. Минимальное содержание ПАУ было обнаружено в продукте копченом буком и вишней, яблоней, на 30% больше. Иной профиль ПАУ был обнаружен в продукте копченом дымом лесного ореха. Количественное содержание ПАУ было значительно выше, что возможно связано с повышенным содержанием веществ хиноидной структуры.

Отдельно следует отметить бездымное копчение. По результатам исследований, образцы копченой продукции изготовленной с использованием коптильных препаратов содержат до 10 раз меньшее количество ПАУ по сравнению с традиционным дымным способом копчения. Но у этого метода существуют ряд технологических ограничений, в частности, невозможность одновременного совмещения копчения, обезжирования и тепловой обработки, как при дымовом копчении.

Одним из путей снижения остаточного содержания ПАУ, является снижение содержания жира в рецептуре копченых продуктов. При этом снижение содержания ПАУ не связано со снижением фенольных веществ, отвечающих за вкус и аромат копчености. Данные содержания ПАУ говорят о значительно кумуляции канцерогенов именно в жировой фракции продукта. Из полученных данных очевидны преимущества использования белковых и особенно фиброзных оболочек, по сравнению с натуральными. Белковая и фиброзная оболочки являются более плотными по структуре и проницаемость ПАУ через такие барьеры во многом затруднена. Для снижения остаточных количеств ПАУ необходимо использовать вещества, обладающие свойствами комплексообразователей и ингибиторов, что позволит связать канцерогенные ПАУ с химическими агентами, и таким образом нейтрализовать вредные вещества. К таким веществам, обладающим антирадикальной активностью, относятся многие виды специй, аскорбиновая кислота и ряд природных стабилизаторов.

### **ВЫВОДЫ:**

1. Проведен комплексный анализ нормативно-методической базы ЕС, США и РФ. Оценены существующие методики измерений ПАУ, выявлены принципиальные недостатки методов контроля ПАУ: низкая селективность детектора, ложные результаты, процент извлечения ПАУ на уровне 67,43%.

2. Предложены новые подходы к подготовке проб, унифицированы процессы экстракции и очистки, минимизированы

потери ПАУ, степень извлечения составила 83,03%. Повышена селективность экстракции за счет использования современных сорбентов. Выработаны параметры хромато-масс-спектрометрического определения ПАУ, предел обнаружения составил 0,01 нг/мл.

3. Разработан проект методики измерений «Определение содержания полициклических ароматических углеводородов методом тандемной жидкостной хромато-масс-спектрометрии».

4. Определены факторы, влияющие на количественное содержание ПАУ. Проницаемость жировой фракции продукта для ПАУ до 10 раз выше, по сравнению с белковой и углеводной. Исследованы дымные компоненты распада древесины. Определена зависимость условий формирования компонентов дымных композиций на содержание ПАУ в копченых продуктах. Увеличение температуры с 450°C до 700°C приводит к 2-3-х кратному увеличению количества ПАУ. Исследована динамика накопления ПАУ в зависимости от условий копчения, рецептуры, технологии производства и типа упаковочного материала. Фиброзная оболочка способна обеспечить снижение ПАУ в продукте до 40% по сравнению с натуральной.

5. Полученные данные позволили определить критерии безопасности копченых мясных продуктов, с учетом потенциальной канцерогенной опасности каждого ПАУ. Оптимальным индикатором присутствия ПАУ являются 8 ПАУ (бенз[а]пирен, хризен, бенз[а]антрацен, бензо[б]флуорантен, бензо[к]флуорантен, бензо[g,h,i]перилен, дибенз[а,h]антрацен, индено[1,2,3 –с,d]пирен). Рассчитана экспозиция воздействия ПАУ на организм человека. С полукопчеными колбасами человек потребляет ПАУ в 2,5 раза больше, чем с сырокопчеными.

6. Исследованы возможности снижения канцерогенной нагрузки путем применения барьерных технологий защиты от проникновения ПАУ на примере модельных мясных систем. Проанализированы возможности использования веществ, обладающих антирадикальной активностью, защитных пленок.

7. По результатам работы приведены технологические приемы снижения канцерогенных ПАУ в копченой мясной продукции, включающие комплексный подход, как к условиям формирования дымных композиций, так и к технологическим аспектам выработки копченой продукции.

8. Экономический эффект разработанной методики складывается за счет использования унифицированной пробоподготовки не требующей использования дорогостоящих растворителей, без учета сокращения времени анализа, экономия на реактивах и расходных материалах составляет 1019,02 руб. по сравнению с методом БСТ-03-03; и 273,96 руб. по сравнению с ГОСТ Р 53152-2008 на каждый анализ.

#### **Опубликованные работы по теме диссертации:**

1. Иванкин А.Н. Влияние нано-микрокомпонентного состава продуктов распада термолизированной древесины на безопасность обрабатываемой продукции / А.Н. Иванкин, В.А. Беляков, Н.Л., Куликовский А.В., Вострикова, Л.М. Лиханова // Лесной вестник. – 2013, №2. – С. 67–72.
2. Бабурина М.И. Экстрактивные вещества сухих бульонов из вторичного животного сырья / М.И. Бабурина, А.Н. Иванкин, Н.Л. Вострикова, К.Г.Таранова, А.В. Куликовский // Все о мясе. Научно-технический и производственный журнал. – 2013. – №2. – С. 18–22.
3. Иванкин А.Н. Безопасность копчения-вызов века. / А.Н. Иванкин, А.В. Куликовский, Н.Л. Вострикова // Мясная индустрия производственный научно-технический журнал. – 2013.– №6. – С.16–19.
4. Куликовский А.В. Методология определения полициклических ароматических углеводородов в пищевых продуктах / А.В. Куликовский, Н.Л. Вострикова, И.М. Чернуха, С.А. Савчук // Журнал аналитической химии. – 2013. – Т. 68. – № 12. – С. 1–6.
5. Юшина Ю.К. Анализ копченых мясных продуктов на наличие ПАУ и возможные технологические приемы их снижения / Ю.К. Юшина, А.В. Куликовский, Д.Б. Швед // Современные методы направленного изменения физико-химических и технологических свойств сельскохозяйственного сырья для производства продуктов здорового питания. Сб. науч. трудов 5-ой Конференции молодых ученых и специалистов институтов ОХИПС РАСХН. – М.: Издательство РГАУ-МСХА им. К.А. Тимирязева, 2011. – С. 158–162.
6. Швед Д.Б. Мониторинговые исследования накопления полициклических ароматических углеводородов в копченой мясной продукции / Д.Б. Швед, А.В. Куликовский, Н.Л. Вострикова // Материалы Международной научно-практич. конференции 28-29 июня 2012 г. Пути интенсификации производства и переработки сельскохозяйственной продукции в современных условиях. Часть 2. – Волгоград: ИУНЛ ВолгГТУ, 2012. – С. 40–43.
7. Куликовский А.В. Мониторинговые исследования количественного содержания полициклических ароматических углеводородов в копченой

мясной продукции /А.В. Куликовский, Н.Л. Вострикова// *Фундаментальные основы и передовые технологии в пищевой и перерабатывающей промышленности. Сб. науч.трудов 6-ой Конференции молодых ученых и специалистов институтов ОХИПС РАСХН.–М.: Издательство РГАУ-МСХА им. К.А. Тимирязева, 2012. – С.155–159.*

8. КузнецоваТ.Г. Наносенсорный анализ мясного сырья и растительных объектов. / Т.Г. Кузнецова, А.Н. Иванкин, Куликовский А.В. – Saarbrusken: LAP Lambert Academic Publishing, 2012. – 232 с.

9. Иванкин А.Н. Идентификация полициклических ароматических углеводородов в мясе и мясной продукции / А.Н. Иванкин, А.В. Куликовский, Н.Л. Вострикова // *Мясные технологии. – 2013. – №1. – С. 30–33.*

10. Куликовский А.В. Проблема пищевых канцерогенов и пути ее решения / А.В. Куликовский, А.Н. Иванкин, Н.Л. Вострикова // *Зоотехническая наука: история, проблемы, перспективы. Сборник докладов III Международной научно-практической конференции 22-24 мая 2013 года. – г. Подольск (Украина): Подольский ГАТУ, 2013. – С.75–76.*

11. ИванкинА.Н. Влияние термической обработки на безопасность пищевой продукции при копчении / А.Н. Иванкин, А.В. Куликовский, Н.Л. Вострикова // *Актуальные проблемы повышения конкурентоспособности продовольственного сырья и пищевых продуктов в условиях ВТО. Сборник материалов Всероссийской научно-практической конференции 4-5 сент. 2013.– Углич: ГНУ ВНИИМС Россельхозакадемии, 2013. – С. 163–167.*

12. Вострикова Н.Л. Идентификация полициклических ароматических углеводородов в копченой мясной продукции / Н.Л. Вострикова, А.В. Куликовский // *Инновационные исследования и разработки для научного обеспечения производства и хранения экологически безопасной сельскохозяйственной и пищевой продукции: сборник материалов Всероссийской научно-практической конференции 3-8 июля 2013 г., г. Краснодар. – Краснодар: ГНУ ВНИИТТИ, 2013. – С. 160–161.*

13. LisitsynA.V. Quantitativeanalysisofpolycyclicaromatichydrocarbonsinsmokedmeatproducts. / A.V. Lisitsyn, Y.C. Yushina, A.V.Kulikovsky // *Zbornikkratkisadrzajabookofabstracts. 56th International meat industry conference. – Beograd: Beoknjiga, 2011. – P.101-102.*

14. IvankinA.N.Nano, Micro Transformations Of Termo Degraded Products Of Wood And Their Influence On The Safety Of Food / A.N. Ivankin, A.V. Kulikovsky, N.L. Vostrikova, I.M. Chernucha, O.L. Figovsky, V.A. Belaykov,



L.M. Lihanova // Journal "Scientific Israel – Technological Advantages". – 2013.– Vol. 15.– № 2. – P. 56–62.

15. Kulikovskiy A.V. Investigation of polycyclic aromatic hydrocarbons and strategies of their decrease in smoked meat products / A. V. Kulikovskiy, A. N. Ivankin, N. L. Vostrikova // Book of abstracts 59th International Congress of Meat Science and Technology, 19-23 August., 2013, Izmir, Turkey. – P. 87.

16. Kulikovskiy A., Investigations of polycyclic aromatic hydrocarbons and strategies of their decrease in smoked meat products // A. Kulikovskiy, A. Ivankin, I. Chernukha, N. Vostrikova // Book of abstracts 6th International Symposium on Recent advances in food analysis, 5-8 November, 2013, Prague, Czech Republic.– P. 406.

Тираж экз. 100      Заказ №79

---

ГНУ ВНИИМП им.В.М. Горбатова Россельхозакадемии