

УДК 543.4

Посвящается 300-летию Санкт-Петербургского
государственного университета

ДИСПЕРСИОННАЯ ЖИДКОСТНО-ЖИДКОСТНАЯ МИКРОЭКСТРАКЦИЯ КОНСЕРВАНТОВ ДЛЯ ИХ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ В НАПИТКАХ

© 2023 г. М. А. Кочеткова^а, И. И. Тимофеева^{а, *}, А. В. Булатов^а

^аСанкт-Петербургский государственный университет, Институт химии
Университетский просп., 26, Санкт-Петербург, 198504 Россия

*e-mail: i.i.timofeeva@spbu.ru

Поступила в редакцию 01.02.2023 г.

После доработки 04.02.2023 г.

Принята к публикации 05.02.2023 г.

Разработан способ дисперсионной жидкостно-жидкостной микроэкстракции, основанный на диспергировании экстрагента газовой фазой, которая образуется в результате фазового перехода — испарения легколетучего неполярного органического растворителя (диспергатора) при нагревании экстракционной системы. Аналитические возможности способа показаны при определении консервантов (сорбиновой и бензойной кислот) в безалкогольных напитках для детского питания методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с фотометрическим детектированием. В качестве экстрагента и диспергатора для микроэкстракции консервантов выбраны терпеноид и легколетучий хлорорганический растворитель соответственно, которые исключили применение полярных органических растворителей для диспергирования фаз, снижающих коэффициенты распределения. Пределы обнаружения (3 σ) сорбиновой и бензойной кислот составили 0.3 мг/л. Разработанный способ не требует центрифугирования для разделения фаз.

Ключевые слова: дисперсионная жидкостно-жидкостная микроэкстракция, жидкостная хроматография, консерванты, бензойная кислота, сорбиновая кислота, ментол, напитки.

DOI: 10.31857/S0044450223070095, **EDN:** VRYEUB

Дисперсионная жидкостно-жидкостная микроэкстракция (ДЖЖМЭ) находит широкое применение для выделения и концентрирования органических соединений для их последующего определения инструментальными методами анализа [1]. ДЖЖМЭ предполагает диспергирование экстрагента в пробе с образованием тонкодисперсной эмульсии, в которой быстро (не более 1 мин) устанавливается межфазное равновесие за счет резкого увеличения площади контакта фаз. Смесь неполярного экстрагента и полярного органического растворителя-диспергатора, неограниченно смешивающегося с экстрагентом и пробой, быстро вводят в анализируемый раствор, в результате чего фаза экстрагента равномерно распределяется в пробе в виде тонкодисперсной эмульсии. Разделение фаз, как правило, достигается центрифугированием, после чего фазу экстракта отбирают для проведения анализа. Для повышения эффективности отделения фазы экстракта предложено выполнять ее кристаллиза-

цию [2]. Одним из ограничений ДЖЖМЭ является негативное влияние диспергатора на коэффициенты распределения экстрагируемых веществ. В присутствии полярных растворителей увеличивается растворимость органических аналитов в водной фазе и, как следствие, снижается эффективность их массопереноса в фазу экстрагента. Для устранения этих ограничений предложены различные способы диспергирования экстрагента: с помощью ультразвукового поля, вихревого смесителя, при перемешивании фаз пузырьками воздуха или углекислого газа [3, 4].

В последнее время в рамках развития ДЖЖМЭ особое внимание уделяют поиску новых экстракционных систем. В качестве “зеленых” экстрагентов для ДЖЖМЭ предложены терпеноиды природного происхождения [5–7]. Такие терпеноиды, как ментол и тимол при нормальных условиях находятся в твердом состоянии. При незначительном нагревании терпеноидов (температуры плавления ментола и тимола

43.0°C [8] и 50.5°C [9] соответственно) образуются вязкие жидкости, для диспергирования которых в водной фазе также требуется применение полярных органических растворителей-диспергаторов [10].

В данной работе предложен способ ДЖЖМЭ, основанный на диспергировании терпеноида газовой фазой, которая образуется в результате фазового перехода — испарения легколетучего неполярного органического растворителя (диспергатора) при нагревании экстракционной системы. Способ позволил исключить применение полярных органических растворителей для диспергирования фазы терпеноида. С целью подтверждения эффективности предложенного способа изучена возможность выделения консервантов — сорбиновой (добавка E200) и бензойной (добавка E210) кислот из безалкогольных напитков для их определения методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с УФ-детектированием (**ВЭЖХ-УФ**). Употребление пищевых продуктов с высоким содержанием консервантов может приводить к аллергическим реакциям, метаболическому ацидозу и нарушению когнитивных функций [11]. Согласно [12], при изготовлении пищевой продукции для детского питания использование бензойной и сорбиновой кислот, а также их солей запрещено, поэтому важной задачей контроля качества пищевых продуктов является определение в них консервантов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Стандартный раствор бензойной и сорбиновой кислот (1.0 г/л) готовили путем растворения навесок реагентов (Sigma-Aldrich, США) в деионизованной воде, раствор хранили при 4°C. Рабочие растворы консервантов готовили непосредственно перед экспериментом путем последовательного разбавления стандартного раствора деионизованной водой. Подвижная фаза представляла собой смесь метанола (J.T. Baker, США) и водного 0.05 М раствора ацетата аммония (Carl Roth GmbH + Co. KG, Швейцария) в соотношении 30 : 70. Для приготовления ацетатного буферного раствора (pH 3.6) смешивали 18.5 мл 0.5 М уксусной кислоты (Вектон, Россия), 1.5 мл 0.5 М раствора ацетата натрия (Вектон, Россия), 80 мл деионизованной воды. Значение pH доводили до 3.6 добавлением 0.5 М раствора NaOH или HCl (Вектон, Россия). Все реактивы имели квалификацию не ниже ч. д. а.

Кислотность измеряли с помощью иономера (pH-метр-милливольтметр pH-410, Аквилон, Россия), оснащенного комбинированным электродом (ЭСЛК-01.7, Аквилон, Россия).

Безалкогольные консервированные напитки (сок, компот, газированный напиток) приобретали в местном супермаркете (г. Санкт-Петербург).

Несмотря на наличие пищевых волокон и красителей в напитках дополнительную подготовку проб не проводили (только ДЖЖМЭ).

ДЖЖМЭ выполняли следующим образом: к смеси 70 мкл ментола и 100 мкл дихлорметана добавляли 2.0 мл анализируемой пробы, 50 мкл ацетатного буферного раствора с pH 3.6, экстракционную систему термостатировали при 70°C в течение 3 мин. После этого добавляли 10 мг хлорида натрия и термостатировали еще в течение 1 мин (70°C). Далее отбирали фазу экстракта, разбавляли ее изопропиловым спиртом в объемном соотношении 1 : 1 и проводили анализ методом ВЭЖХ-УФ.

Для хроматографического анализа использовали жидкостной хроматограф LC-20 (Shimadzu, Япония) с фотометрическим детектором, длина волны 230 нм. Хроматографическое разделение осуществляли на колонке Luna C18 (250 × 4.6 мм, размер частиц 5 мкм, Phenomenex, США) в изократическом режиме при температуре 45°C. Скорость потока подвижной фазы составляла 0.5 мл/мин. Времена удерживания бензойной и сорбиновой кислот составляли 8.8 и 10.6 мин соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для реализации способа ДЖМЭ в качестве экстрагентов изучали природные терпеноиды: тимол и ментол. В полимерный флакон (рис. 1) помещали 200 мкл смеси экстрагента и летучего неполярного хлорорганического растворителя-диспергатора (1 : 1), 2.0 мл водного раствора аналитов (30 мг/л). Экстракционную систему выдерживали в термостате при 70°C в течение 5 мин, после чего добавляли 50 мг глюкозы, которая инициировала испарение диспергатора и диспергирование фазы терпеноида. Температура кипения дихлорметана (40.0°C [13]) ниже, чем температуры плавления выбранных терпеноидов (43.0°C [8], 50.5°C [9] для ментола и тимоло соответственно), поэтому испарение диспергатора происходит в условиях, когда фазы экстрактов находятся в жидком состоянии. Изначально плотность смеси экстрагента и дихлорметана (1.197 г/мл) была больше, чем у воды, поэтому органическая фаза находилась снизу. В процессе испарения дихлорметана плотность органической фазы уменьшалась (до 0.940 г/мл), в результате чего экстракт выделялся в виде отдельной фазы сверху. Площади хроматографических пиков при массопереносе в тимол и ментол сопоставимы (рис. 2). Для дальнейших исследований выбрали ментол, так как он обладает более низкой температурой плавления и большей растворимостью в используемой для ВЭЖХ-УФ-анализа подвижной фазе.

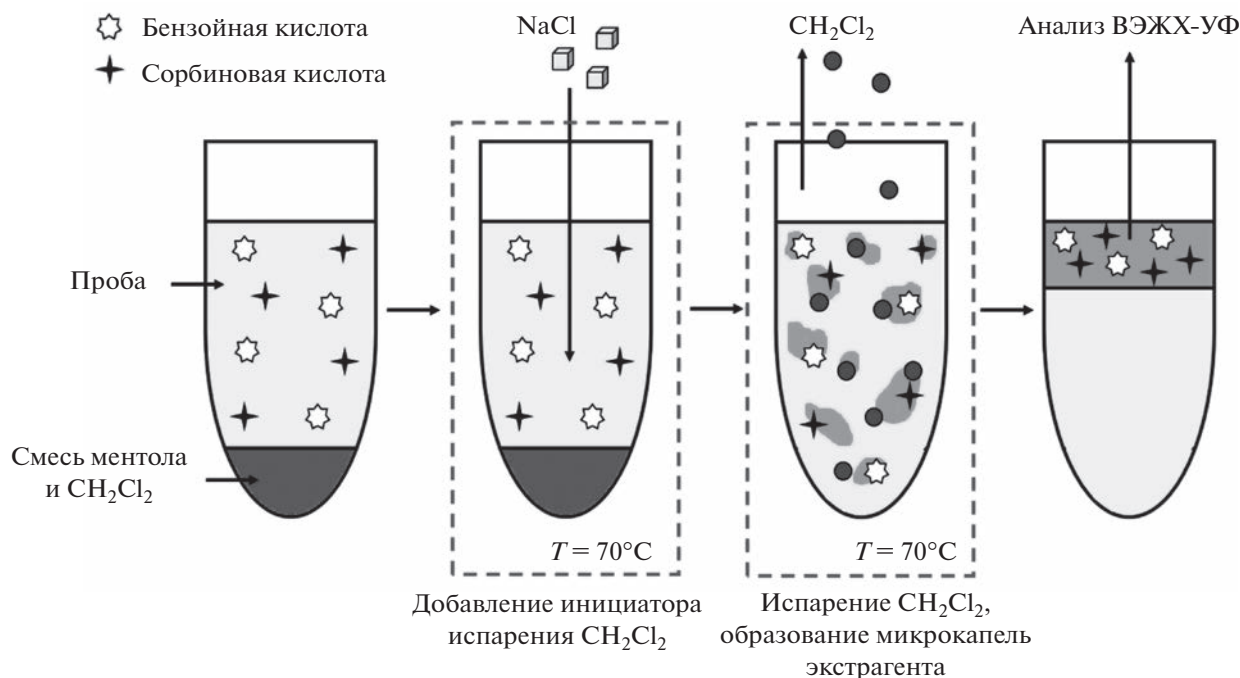


Рис. 1. Схема выполнения дисперсионной жидкостно-жидкостной микроэкстракции бензойной и сорбиновой кислот.

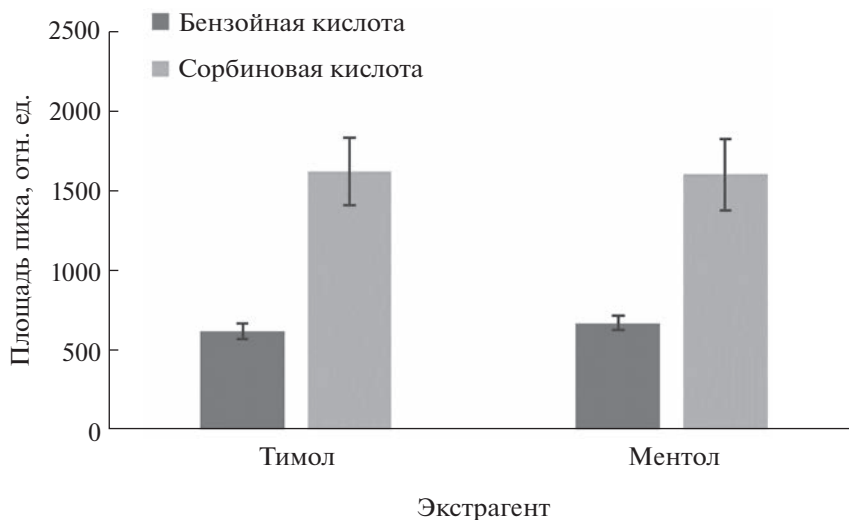


Рис. 2. Влияние природы терпеноида на эффективность микроэкстракционного выделения бензойной и сорбиновой кислот. Концентрация аналитов 30 мг/л, объем пробы 2 мл, объем смеси дихлорметана и экстрагента 200 мкл (1 : 1, по объему), 70°C , время нагревания 5 мин, масса глюкозы 50 мг, $n = 3$.

Следует отметить, что после проведения ДЖЖМЭ фаза экстракта становится достаточно вязкой. Известно, что ментол в присутствии воды образует вязкие эвтектические смеси [14]. В связи с этим перед хроматографическим анализом фазу экстракта разбавляли изопропиловым спиртом в объемном соотношении 1 : 1 для снижения ее вязкости.

Как правило, напитки имеют кислую среду, а формы существования аналитов в водной фазе зависят от pH. Массоперенос бензойной и сорбиновой кислот из водной фазы в ментол происходит по механизму физического распределения. В этом случае аналиты должны находиться в молекулярных формах. Исследовали влияние pH раствора пробы на эффективность массоперено-

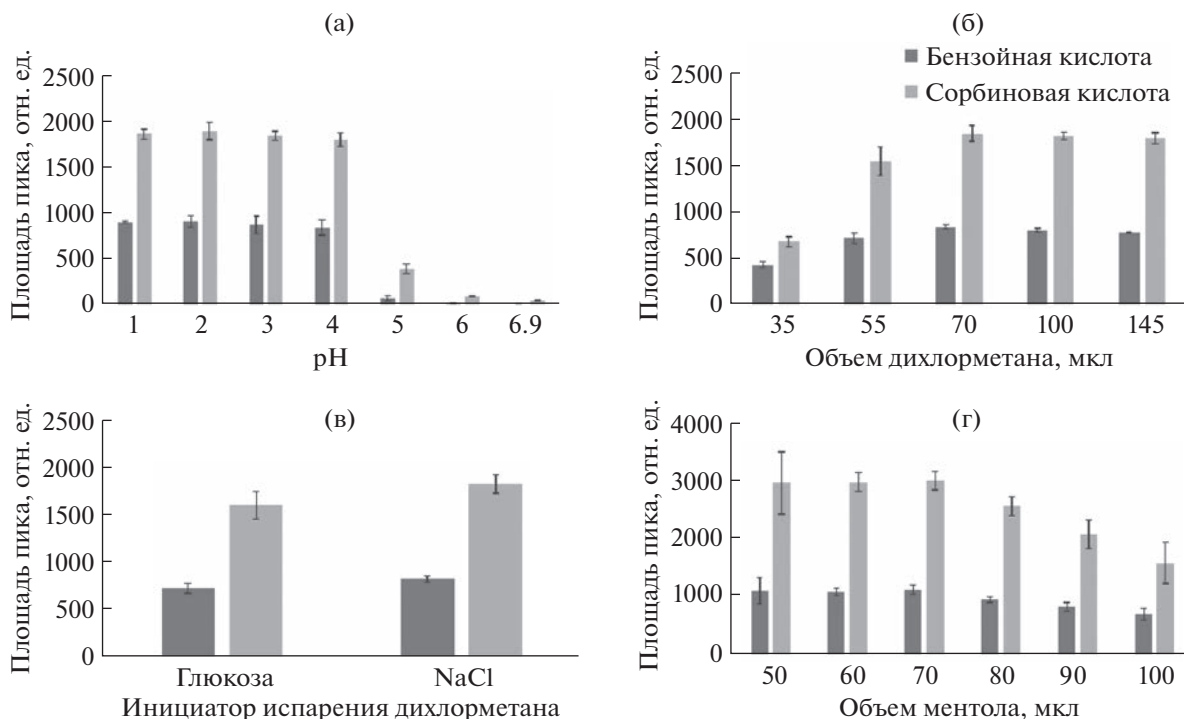


Рис. 3. Выбор условий микроэкстракционного выделения бензойной и сорбиновой кислот. Объем пробы 2 мл, концентрация аналитов 30 мг/л, время нагревания смеси 5 мин, 70°C, масса инициатора 50 мг, $n = 3$. (а) Влияние pH пробы на площади хроматографических пиков (объем смеси дихлорметана и экстрагента 200 мкл (1 : 1, по объему)); (б) влияние объема диспергатора на площади хроматографических пиков (объем ментола 100 мкл); (в) влияние природы инициатора испарения дихлорметана на площади хроматографических пиков (объем дихлорметана 100 мкл, объем ментола 100 мкл); (г) влияние объема ментола на площади хроматографических пиков (объем дихлорметана 100 мкл).

са в диапазоне pH от 1.0 до 6.9. Установили, что кислотность в диапазоне pH от 1 до 4 существенно не влияет на значение площадей хроматографических пиков (рис. 3а). При $\text{pH} > 4.0$ происходит ионизация кислот (pK_a бензойной и сорбиновой кислот 4.21 и 4.76 [15] соответственно) и, как следствие, эффективность экстракции уменьшается. В дальнейшем для поддержания $\text{pH} < 4.0$ к пробе добавляли ацетатный буферный раствор с pH 3.6.

Для диспергирования ментола в данной работе выбрали дихлорметан. Принимая во внимание токсичность данного растворителя, его расход постарались свести к минимуму. Изучили влияние объема дихлорметана на эффективность ДЖЖМЭ. Объем диспергатора варьировали в диапазоне от 35 до 145 мкл, а объемы водной фазы (2.0 мл) и ментола (100 мкл) были постоянными. Как видно из рис. 3б, эффективное диспергирование ментола в водной фазе для массопереноса консервантов обеспечивал объем дихлорметана 70 мкл. Однако плотность реальных проб может быть выше плотностей водных растворов, поэтому приняли решение в дальнейших исследованиях увеличить объем добавляемого в экстракционную систему дихлорметана до 100 мкл, чтобы при ана-

лизе реальных образцов обеспечить нахождение органической фазы снизу.

Нагревание смеси дихлорметана и ментола в условиях ДЖЖМЭ не приводило к резкому испарению дихлорметана, необходимого для диспергирования экстрагента. Установили, что при добавлении сухих веществ наблюдается быстрое испарение диспергатора. В качестве инициаторов испарения изучали неорганическую соль (хлорид натрия) и моносахарид (глюкоза), которые, кроме того, могут оказывать высаливающий и высахаривающий эффекты [16]. Добавление каждого из веществ к экстракционной системе приводило к интенсивному испарению дихлорметана, однако наибольшие аналитические сигналы наблюдали при введении хлорида натрия (рис. 3в). В этом случае проявлялся высаливающий эффект по отношению к целевым аналитам. Изучили также влияние массы инициатора на массоперенос, для чего провели серию экспериментов с добавлением в экстракционную систему 5, 10, 30 и 50 мг хлорида натрия. При добавлении менее 10 мг соли эффект инициирования не наблюдали, так как хлорид натрия сразу растворялся в водной фазе. Масса соли в диапазоне от 10 до 50 мг обеспечила сопоставимые аналитические сигналы, поэтому

для дальнейших исследований выбрали минимальную массу инициатора (10 мг).

Соотношение объемов экстрагента и пробы также влияет на эффективность ДЖЖМЭ. Изучили влияние объема экстрагента на площади хроматографических пиков. Объем фазы ментола изменяли от 50 до 100 мкл, при этом объемы водного раствора аналитов (2.0 мл, 30 мг/л) и диспергатора (100 мкл) были постоянными. Согласно полученным результатам (рис. 3г), площади хроматографических пиков сопоставимы при ДЖЖМЭ в 50, 60 и 70 мкл ментола. Дальнейшее увеличение объема экстрагента (больше 70 мкл) приводит к эффекту разбавления. Для ДЖЖМЭ выбрали объем экстрагента 70 мкл, который можно воспроизводимо отбирать с помощью дозатора.

Температура экстракционной системы влияет на интенсивность и скорость испарения дихлорметана и, как следствие, на эффективность диспергирования ментола в водной фазе. Влияние температуры на эффективность массопереноса изучали в диапазоне от 50 до 80°C. Только при температуре выше 70°C при введении инициатора наблюдали резкое испарение дихлорметана и эффективное диспергирование экстрагента. При температуре от 70 до 80°C площади хроматографических пиков сопоставимы.

С целью повышения экспрессности пробоподготовки изучили влияние времени термостатирования смеси до и после введения инициатора. Предварительное нагревание смеси необходимо для доведения температуры раствора до значения, при котором добавление инициатора в систему приводит к эффективному испарению дихлорметана. Установили, что перед введением инициатора смесь следует термостатировать при 70°C в течение 3 мин. После введения инициатора необходимо выполнять термостатирование в течение 1 мин для выделения фазы экстракта в экстракционной системе сверху.

Таким образом, разработали следующий способ определения бензойной и сорбиновой кислот в безалкогольных напитках. К смеси ментола и дихлорметана (70 мкл ментола и 100 мкл дихлорметана) добавляют 2.0 мл анализируемой пробы, 50 мкл ацетатного буферного раствора (рН 3.6), экстракционную систему термостатируют при 70°C в течение 3 мин. После этого добавляют 10 мг хлорида натрия и термостатируют еще в течение 1 мин (70°C). Далее отбирают фазу экстракта, разбавляют ее изопропиловым спиртом в объемном соотношении 1 : 1 и проводят анализ методом ВЭЖХ-УФ.

Для построения градуировочных зависимостей использовали стандартные растворы бензойной и сорбиновой кислот, которые проводили через все стадии ДЖЖМЭ. Диапазоны определяемых концентраций составили 1–300 мг/л и 1–

120 мг/л для бензойной и сорбиновой кислот соответственно. Пределы обнаружения (3σ) для двух аналитов составили 0.3 мг/л. Повторяемость и внутрилабораторную воспроизводимость характеризовали относительным среднеквадратичным отклонением (ОСКО). Значения ОСКО, рассчитанные по результатам пяти экспериментов в течение одного дня, для бензойной кислоты составили 8 и 7% для 1 и 300 мг/л соответственно, для сорбиновой кислоты – 7 и 4% для 1 и 120 мг/л соответственно. Значения ОСКО, рассчитанные в условиях внутрилабораторной воспроизводимости (в течение 5 дней), составили для бензойной кислоты 10 и 8% для 1 и 300 мг/л соответственно, для сорбиновой кислоты – 9 и 7% для 1 и 120 мг/л соответственно. Время пробоподготовки – 5 мин. Время хроматографического анализа – 13 мин. Разработанный способ является экспрессным и позволяет проводить анализ жидких проб со сложной многокомпонентной матрицей без дополнительной пробоподготовки.

Аналитические возможности разработанного способа продемонстрировали при определении консервантов в безалкогольных консервированных напитках (газированном напитке, соке и компоте), рекомендованных для детского питания. В безалкогольных напитках максимально допустимые уровни бензойной и сорбиновой кислот составляют 150 и 300 мг/л соответственно [17]. Однако применение бензойной и сорбиновой кислот и их солей в качестве консервантов для изготовления продуктов для детского питания запрещено. Согласно полученным результатам (табл. 1), бензойная и сорбиновая кислоты присутствовали в пробах в незначительных концентрациях. Их наличие в напитках обусловлено содержанием в исходном сырье природного происхождения.

Правильность полученных результатов проверяли методом введено–найдено (табл. 1). Степень выделения аналитов рассчитывали по формуле:

$$\text{Степень выделения} = \frac{c_{\text{с добавкой}} - c_{\text{без добавки}}}{c_{\text{добавки}}} \times 100\%,$$

где $c_{\text{с добавкой}}$ – концентрация аналита в пробе с введенной добавкой; $c_{\text{без добавки}}$ – концентрация аналита в пробе; $c_{\text{добавки}}$ – концентрация введенной в пробу добавки. Существенного смещения результатов анализа не наблюдали. Разработанный способ обеспечивает удовлетворительные степени выделения аналитов (от 94 до 106%).

Разработан простой и экспрессный способ дисперсионной жидкостно-жидкостной микро-

Таблица 1. Результаты определения консервантов в безалкогольных напитках ($n = 3$, $P = 0.95$)

Объект анализа	Аналит	Введено, мг/л	Найдено, мг/л	Степень выделения, %
Сок для детского питания	Бензойная кислота	0	2.5 ± 0.5	—
		5	7.2 ± 0.9	94
		50	55 ± 7	104
		100	109 ± 24	106
		200	207 ± 17	102
	Сорбиновая кислота	0	1.90 ± 0.15	—
		5	6.6 ± 0.5	94
		50	50 ± 6	97
		100	105 ± 11	103
		200	213 ± 7	106
Компот для детского питания	Бензойная кислота	0	1.90 ± 0.15	—
		5	6.7 ± 1.2	96
		50	54 ± 9	105
		100	99 ± 11	97
		200	213 ± 7	106
	Сорбиновая кислота	0	1.22 ± 0.02	—
		5	6.3 ± 1.0	101
		50	51 ± 6	100
		100	99 ± 19	98
		200	209 ± 18	104
Газированный безалкогольный фруктовый напиток	Бензойная кислота	0	1.45 ± 0.16	—
		5	6.3 ± 0.4	98
		50	49 ± 5	95
		100	98 ± 17	97
		200	209 ± 18	104
	Сорбиновая кислота	0	<1	—
		5	4.8 ± 0.5	97
		50	48 ± 2	96
		100	94 ± 19	94
		200	209 ± 18	104

экстракции, основанный на диспергировании природного экстрагента (ментола) газовой фазой диспергатора (летучего растворителя). Газовая фаза образуется при нагревании экстракционной системы в результате фазового перехода — испарения дихлорметана. Таким образом, предложен альтернативный способ отказа от применения полярных органических растворителей-диспергаторов в ДЖЖМЭ. Аналитические возможности предложенного способа подтверждены на примере определения сорбиновой и бензойной кислот в безалкогольных напитках методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с фотометрическим детектированием. Применение природного и дешевого экстрагента (ментола), а также самопроизвольное и быстрое разделение фаз (без центрифугирования) делают способ привлекательным для выполнения массовых анализов.

Авторы выражают благодарность РНФ (Проект № 21-13-00020, <https://rscf.ru/project/21-13-00020/>) за финансовую поддержку в проводимых исследованиях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дмитриенко С.Г., Аняри В.В., Толмачева В.В., Горбунова М.В. Дисперсионная жидкостно-жидкостная микроэкстракция органических соединений. Обзор обзоров // Журн. аналит. химии. 2020. Т. 75. № 10. С. 867. (Dmitrienko S.G., Anyari V.V., Tolmacheva V.V., Gorbunova M.V. Dispersive liquid-liquid microextraction of organic compounds: An overview of reviews // J. Anal. Chem. 2020. V. 75. № 10. P. 1237.)
2. Torbati M., Farajzadeh M.A., Torbati M., Afshar Mogaddam M.R. Development of solidification of floating organic drops liquid-liquid microextraction in new 2 designed extraction device for the extraction and preconcentration of organothiophosphate 3 pesticides

- from fruit juices and vegetable samples // *New J. Chem.* 2017. V. 41. P. 15384.
3. *Zgola-Grzeskowiak A., Grzeskowiak T.* Dispersive liquid-liquid microextraction // *Trends Anal. Chem.* 2011. V. 30. P. 1382.
 4. *Lemos V.A., Barreto J.A., Santos L.B., de Assis R.D.S., Novaes C.G., Cassella R.J.* In-syringe dispersive liquid-liquid microextraction // *Talanta*. 2022. V. 238. Article 123002.
 5. *Pochivalov A., Pavlova K., Garmonov S., Bulatov A.* Behaviour of deep eutectic solvent based on terpenoid and long-chain alcohol during dispersive liquid-liquid microextraction: Determination of zearalenone in cereal samples // *J. Mol. Liq.* 2022. V. 366. Article 120231.
 6. *Barbayanov K., Timofeeva I., Bulatov A.* An effervescence-assisted dispersive liquid-liquid microextraction based on three-component deep eutectic solvent for the determination of fluoroquinolones in foods // *Talanta*. 2022. V. 250. Article 123709.
 7. *Grau J., Azorin C., Benede J.L., Chisvert A., Salvador A.* Use of green alternative solvents in dispersive liquid-liquid microextraction: A review // *J. Sep. Sci.* 2021. V. 45. P. 210.
 8. *Waters K.L., Beal G.D.* Some physical and chemical properties of commercial racemic menthol // *J. Am. Pharm. Assoc.* 1945. V. 34. P. 52.
 9. *McDonagh J.L., Van Mourik T., Mitchell J.B.O.* Predicting melting points of organic molecules: Applications to aqueous solubility prediction using the general solubility equation // *Mol. Inform.* 2015. V. 34. P. 715.
 10. *Farajzadeh M.A., Goushjuui L.* Study of menthol as a green extractant in dispersive liquid-liquid microextraction; application in extraction of phthalate esters from pharmaceutical products // *Anal. Methods*. 2013. V. 5. P. 1975.
 11. *Witkowski M., Grajeta H., Gomulka K.* Hypersensitivity reactions to food additives — Preservatives, antioxidants, flavor enhancers // *Int. J. Environ. Res. Public Health*. 2022. V. 19. P. 11493.
 12. ТР ТС 021/2011. О безопасности пищевой продукции.
 13. *Yang N.* Dichloromethane / *Encyclopedia of Toxicology* / Ed. Wexler P. Elsevier, 2014. P. 99.
 14. *Tiecco M., Grillo A., Mosconi E., Kaiser W., Del Giacco T., Germani R.* Advances in the development of novel green liquids: Thymol/water, thymol/urea and thymol/phenylacetic acid as innovative hydrophobic natural deep eutectic solvents // *J. Mol. Liq.* 2022. V. 364. Article 120043.
 15. *Dzjeciol M., Wodnicka A., Huzar E.* Determination of benzoic and sorbic acids in foods // *Ecol. Chem. Eng. A*. 2012. V. 19. P. 451.
 16. *Дмитриенко С.Г., Аняри В.В., Горбунова М.В., Толмачева В.В., Золотов Ю.А.* Гомогенная жидкостная микроэкстракция органических соединений // *Журн. аналит. химии*. 2020. Т. 75. № 11. С. 963. (*Dmitrienko S.G., Apyari V.V., Gorbunova M.V., Tolmacheva V.V., Zolotov Y.A.* Homogeneous liquid-liquid microextraction of organic compounds // *J. Anal. Chem.* 2020. V. 75. № 11. P. 1371.)
 17. ТР ТС 029/2012. Требования безопасности пищевых добавок, ароматизаторов и технологических вспомогательных средств.