

ТОВАРОВЕДЕНИЕ И ЭКСПЕРТИЗА ТОВАРОВ

Н.П. МАТВЕЙКО, А.М. БРАЙКОВА

КОНТРОЛЬ СОДЕРЖАНИЯ КОНСЕРВАНТОВ И АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ В НАПИТКАХ

В настоящее время для придания пищевым продуктам тех или иных свойств широко используют пищевые добавки. Содержание их строго контролируется с помощью различных физико-химических методов. Как правило, в одной пробе определяют один вид пищевой добавки. Вместе с тем одновременное определение в одной пробе нескольких пищевых добавок значительно сократило бы расход реактивов и временные затраты.

Особый интерес при совместном определении пищевых добавок представляет метод капиллярного электрофореза. Он основан на разделении под действием электрического поля компонентов смеси вследствие их различной электрической подвижности и последующем спектрофотометрическом детектировании [1].

Метод отличается экспрессностью, возможностью одновременного определения нескольких компонентов (например, в одной пробе определяют более 10 катионов), незначительным объемом анализируемого раствора (0,5 см³), простотой проведения анализа и низкой стоимостью [1, 2]. Однако широкое применение метода капиллярного электрофореза во многом сдерживается отсутствием соответствующих методик.

В статье представлены результаты исследований совместного определения бензойной, сорбиновой и аскорбиновой кислот методом капиллярного электрофореза. Бензойная и сорбиновая кислоты являются основными консервантами пищевой продукции и различных напитков. Аскорбиновая кислота используется в качестве антиокислителя. Содержание указанных кислот нормируется СанПиН 13-10 Республики Беларусь 2002 «Санитарно-гигиенические требования к качеству и безопасности добавок и их применение» [3].

Методика эксперимента. Исследования проводили с помощью системы капиллярного электрофореза «Капель – 104» с положительной полярностью источника высокого напряжения. Эффективная длина кварцевого капилляра составляла 50 см, диаметр – 75 мкм. Для идентификации и определения бензойной, сорбиновой и аскорбиновой кислот регистрировали оптическую плотность протекающего через детектор раствора на длине волны 254 нм. Управля-

*Николай Петрович МАТВЕЙКО, доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой физикохимии материалов Белорусского государственного экономического университета;
Алла Мечиславовна БРАЙКОВА, кандидат химических наук, доцент кафедры физикохимии материалов Белорусского государственного экономического университета.*

ли анализом и обрабатывали результаты на персональном компьютере IBM PC 486 с использованием программы «Мультихром». Для каждого исследуемого образца напитка регистрировали три электрофореграммы. Полученные результаты обработаны методом математической статистики по известной методике [4]. Рассчитаны относительная погрешность, дисперсия, стандартное отклонение, доверительный интервал при доверительной вероятности 0,95. Относительная погрешность определения содержания консервантов и аскорбиновой кислоты была различной, но не превышала 10 %. Сходимость и воспроизводимость результатов при доверительной вероятности $P = 0,95$ — не более 25 и 30 %.

Снятию электрофореграмм предшествовали отбор и подготовка пробы, подготовка капилляра к работе, приготовление стандартных растворов и градуировка системы капиллярного электрофореза «Капель — 104».

Консерванты и аскорбиновую кислоту определяли в безалкогольных и слабоалкогольных напитках отечественных производителей*. Пробы напитков подготавливали центрифугированием в течение 7 мин при скорости вращения 5 000 об/мин и последующим фильтрованием через целлюлозно-ацетатный фильтр, предварительно промытый дистиллированной водой.

Перед началом каждого измерения капилляр промывали в течение 1 мин дистиллированной водой, 5 мин — раствором гидроксида натрия ($0,5$ моль/дм³), 1 мин дистиллированной водой, затем в течение 2 мин буферным раствором, содержащим $0,02$ моль/л борной кислоты, $0,007$ моль/л тетрабората натрия (раствор □ 1). После этого вводили пробу, состоящую из $0,25$ см³ стандартного или анализируемого раствора, $0,25$ см³ буферного раствора с $0,002$ моль/л борной кислоты, $0,0007$ моль/л тетрабората натрия (раствор □ 2). При вводе пробы входной конец капилляра погружали в пробирку с пробой, а выходной — в буферный раствор □ 1.

Пробы вводили при давлении 3Па в течение 15 с без наложения электрического поля. После этого делали анализ пробы, для чего входной и выходной концы капилляра погружали в буферный раствор □ 1, накладывали напряжение 20 кВ. Электрофореграммы регистрировали в течение 14 мин.

Систему капиллярного электрофореза градуировали по шести стандартным растворам, содержащим одновременно бензойную, сорбиновую и аскорбиновую кислоты. Стандартные растворы готовили из реактивов марки ЧДА с добавлением дистиллированной воды (табл. 1).

Таблица 1. Состав стандартных растворов для градуировки системы капиллярного электрофореза

Кислота	Номер стандартного раствора					
	1	2	3	4	5	6
	Концентрация, мг/дм					
Сорбиновая	50	20	10,0	5,0	2,0	1,0
Аскорбиновая	50	20	10,0	5,0	2,0	1,0
Бензойная	50	20	10,0	5,0	2,0	1,0

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 в качестве примера приведена электрофореграмма стандартного раствора □ 6. Как видно, электрофореграмма имеет три максимума, отвечающих выходу из капилляра аскорбиновой, сорбиновой и бензойной кислот. Первой на 10-й минуте выходит аскорбиновая кислота, затем, на 11-й, — сорбиновая и последней (на 13-й минуте) выходит бензойная кислота. Величина пика для разных кислот при одинаковой концентрации различна. Наибольший максимум наблюдается для сорбиновой кислоты, а наименьший — для бензойной. Это указывает на более высокую чувствительность методики при определении сорбиновой кислоты.

*Исследованы образцы минеральных вод и напитков, реализуемых в розничной торговле.

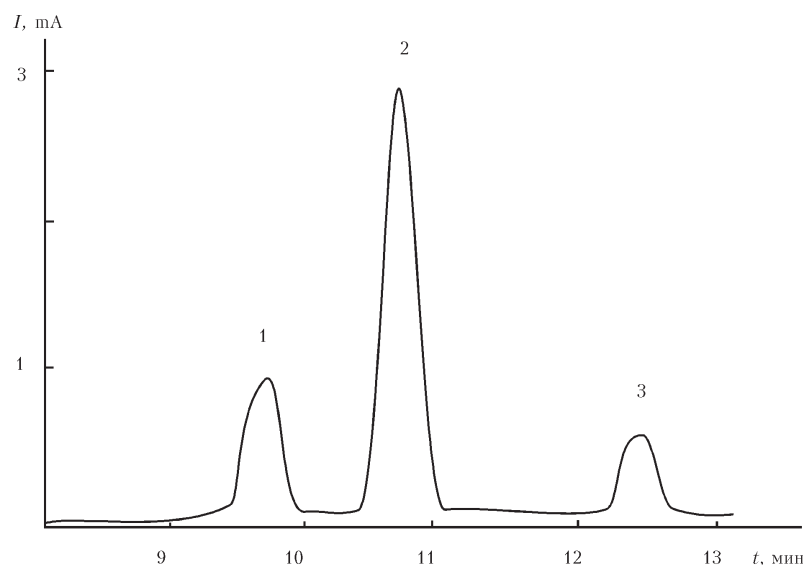


Рис. 1. Электрофореграмма стандартного раствора кислот № 6; максимумы тока соответствуют кислотам: 1 – аскорбиновой; 2 – сорбиновой; 3 – бензойной

Аналогичные электрофореграммы были получены для других стандартных растворов. С повышением концентрации кислот величина пиков пропорционально возрастает. Различия времени выхода и величин максимума оптической плотности позволяют идентифицировать и определять содержание бензойной, сорбиновой и аскорбиновой кислот при их совместном присутствии в пробах различных напитков.

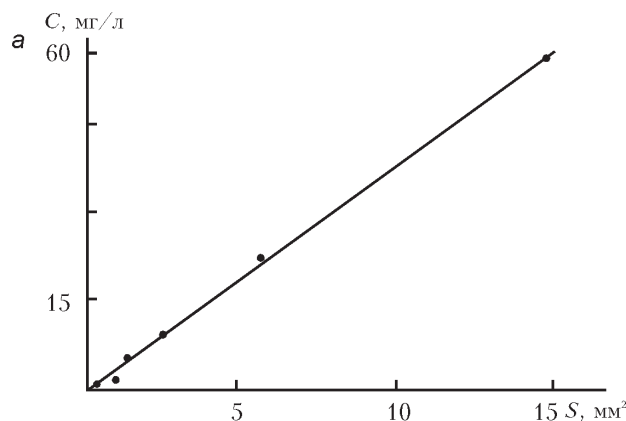
На основании электрофореграмм для каждой кислоты построены градуировочные графики (рис. 2).

Как видно, в интервале концентраций 0 – 50 мг/л градуировочный график для всех консервантов представляет собой прямую линию, которая описывается уравнением

$$Y = K_0 + K_1 X.$$

Коэффициенты K_0 и K_1 имеют следующие значения: для бензойной $K_0 = -0,923$, $K_1 = 1,884$; для сорбиновой $K_0 = 0,058$, $K_1 = 0,071$; для аскорбиновой $K_0 = 1,139$, $K_1 = 0,3334$.

Метод градуировочного графика использован нами для контроля содержания бензойной, сорбиновой и аскорбиновой кислот в различных марках минеральных вод, цветных и бесцветных безалкогольных и слабоалкогольных напитках.



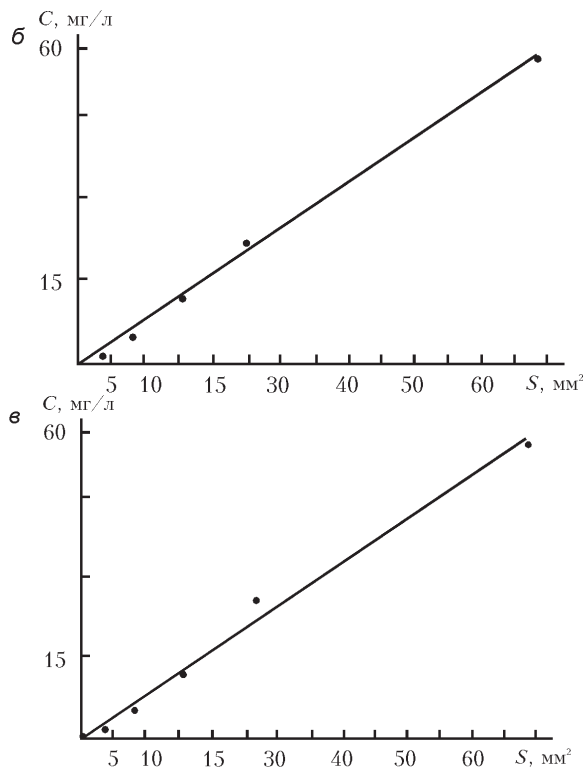


Рис. 2. Градуировочные графики кислот:
 а – аскорбиновой; б – сорбиновой; в – бензойной

Установлено, что на электрофореграммах, зарегистрированных для минеральных вод «Фрост», «Минская-3», «Дарида», «Аква Минерале», «Березинская-4» не наблюдается каких-либо максимумов тока, свидетельствующих о выходе из капилляра бензойной, сорбиновой и аскорбиновой кислот. Это подтверждает сведения, указанные на этикетках минеральных вод о том, что в их составе отсутствуют и консерванты, и аскорбиновая кислота. На электрофореграмме напитка «Фрук Тайм лимонный» на 10-й и 11-й минутах наблюдаются лишь незначительные максимумы тока, характерные для аскорбиновой и сорбиновой кислот. Это свидетельствует об очень малом их содержании (табл. 2). Существенно больше этих кислот в напитке бензойной кислоты, о чем свидетельствует максимум тока на 13-й минуте (см. табл. 2).

На электрофореграмме напитка «Столичный» есть лишь один максимум тока (на 13-й минуте), свидетельствующий о наличии в напитке бензойной кислоты (см. табл. 2).

В напитках «Ситро», «Крем-сода», «Росинка», «Радуга» установлено отсутствие сорбиновой и аскорбиновой кислот. В качестве консерванта в этих напитках используется бензойная кислота в количествах, не превышающих требования СанПиН [3].

На электрофореграмме напитка «Бела-Кола» имеются два максимума тока (на 11-й и 13-й минутах). Это указывает на присутствие в напитке сорбиновой и бензойной кислот и подтверждает сведения, приведенные на этикетке. Содержание сорбиновой и бензойной кислот не превышает требований СанПиН [3].

Исследования напитков «Яблоко», «Экзотик», «Джин-тоник», «Снежок», «Лимон» показали, что в их составе присутствуют преимущественно аскорбиновая и сорбиновая кислоты. Так, в напитке «Яблоко» содержатся аскорбиновая и сорбиновая кислоты. В напитке «Экзотик» присутствуют следовые количества аскорбиновой и сорбиновой кислот. Аналогичные количества характерны для напитков «Джин-тоник», «Снежок» и «Лимон» (см. табл. 2).

Таблица 2. Результаты определения консервантов и аскорбиновой кислоты в напитках

Напиток	Кислота в напитке, мг/л		
	аскорбиновая	сорбиновая	бензойная
«Фрук Тайм лимонный»	0,89±0,04	0,15±0,02	96,83±2,54
«Столичный»	—	—	89,97±1,86
«Ситро»	—	—	91,73±1,95
«Крем-сода»	—	—	92,21±2,02
«Росинка»	—	—	89,65±1,84
«Радуга»	—	—	88,86±1,78
«Бела-Кола»	—	25,67±0,61	64,32±1,35
«Яблоко»	2,81±0,08	28,24±0,82	—
«Экзотик»	Следы	65,35±1,40	—
«Джин-тоник»	Следы	54,86±1,28	—
«Снежок»	—	47,65±1,02	—
«Лимон»	—	53,49±1,23	—

В табл. 3 представлено предельно допустимое содержание консервантов и аскорбиновой кислоты в различных видах напитков и продовольственной продукции, которые нормируются СанПиН 13-10 [3]. Анализ данных табл. 2 и 3 показывает, что содержание консервантов и аскорбиновой кислоты во всех исследованных образцах напитков не превышает максимально допустимые количества.

Таблица 3. Дозировки консервантов для различных видов продукции

Продукция	Максимально допустимое количество кислоты		
	аскорбиновая, г/л	бензойная, мг/л	сорбиновая, мг/л
Безалкогольные ароматизированные напитки	—	150	—
Фруктовые напитки	3	—	—
Безалкогольное пиво в кегах	—	200	—
Напитки из меда	—	—	200
Безалкогольное фруктовое вино	—	—	200
Ароматизированные напитки на основе вина	—	—	200
Алкогольные напитки (алкоголь менее 12 % по объему)	—	400	200
Продукты питания для детей до 3 лет	0,3 г/кг	—	—

Таким образом, исследования показали, что для определения консервантов и аскорбиновой кислоты в напитках методом капиллярного электрофореза требуется пробоподготовка, включающая удаление растворенных газообразных веществ и фильтрование.

Полученные в работе результаты свидетельствуют о том, что методом капиллярного электрофореза с применением градуировочного графика определение аскорбиновой, сорбиновой и бензойной кислот в напитках может быть выполнено с относительной погрешностью около 10 %.

Установлено, что предел обнаружения аскорбиновой, сорбиновой и бензойной кислот в напитках методом капиллярного электрофореза без их предварительного концентрирования составляет 0,2; 0,1; 0,5 мг/л соответственно.

Литература

1. Ануфриева, Р.М. Система капиллярного электрофореза. Основы метода. Аппаратура. Примеры использования систем капиллярного электрофореза «Капель-103, -104, -105» / Р.М. Ануфриева, Т.Ю. Бессчетнова, Я.С. Каменцев. — СПб.: Петрополис, 2001.
2. Сметанин, Г.Н. Применение метода электрофореза при контроле состава питьевых, природных и сточных вод / Г.Н. Сметанин. — СПб.: Петрополис, 2000.
3. Санитарно-гигиенические требования к качеству и безопасности добавок и их применение: СанПиН 13—10 Республики Беларусь 2002. — Минск: Изд-во стандартов, 2003.
4. Чарыков, А.К. Математическая обработка результатов химического анализа / А.К. Чарыков. — Л.: Химия, 1984.