

**Точилина Регина Петровна, к.т.н.,
Склепович Татьяна Сергеевна, м.н.с.**
ВНИИПБиВП – филиал ФБГНУ «ФНЦ пищевых систем им. В.М.Горбатова»
РАН, г. Москва

К ВОПРОСУ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНСЕРВАНТОВ В ОБРАЗЦАХ БЕЗАЛКОГОЛЬНОЙ И СЛАБОАЛКОГОЛЬНОЙ ПРОДУКЦИИ

Аннотация. Определение содержания консервантов подлежит обязательному контролю качества и безопасности напитков. Для увеличения срока годности слабоалкогольных и безалкогольных напитков используют консерванты: бензойная кислота и ее соли, и сорбиновая кислота и ее соли. В настоящее время для количественного определения этих консервантов применяется метод высокоэффективной жидкостной хроматографии и метод капиллярного электрофореза. Ранее было показано, что спектрофотометрический метод позволяет определять одновременно в пробе сорбиновую кислоту и бензойную кислоту. В работе проведен сравнительный анализ существующих методов и метода спектрофотометрии.

Ключевые слова: консервант, сорбиновая кислота, бензойная кислота, спектрофотометрический метод, слабоалкогольные напитки, безалкогольные напитки.

**Tochilina Regina Petrovna, Candidate of Technical Science,
Sklepovich Tatyana Sergeevna, Junior Researcher**

All-Russian Scientific Research Institute of Brewing, Non-Alcoholic and Wine Industry – branch of V.M. Gorbатов Federal Research Center for Food Systems of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

TO THE QUESTION OF PRESERVATIVES DEFINITION IN NON-ALCOHOLIC AND LOW-ALCOHOLIC PRODUCTS SAMPLES

Annotation. Preservatives content determination is subject to mandatory drinks quality control and safety. To increase shelf life of low-alcohol and non-alcoholic drinks preservatives are used: benzoic acid and its salts, and sorbic acid and its salts. At present, high performance liquid chromatography method and capillary electrophoresis method are used to quantify these preservatives. It was previously shown that spectrophotometric method allows simultaneously determining sorbic acid and benzoic acid in sample. Comparative analysis of the existing methods and spectrophotometry method was carried out.

Key words: preservative, sorbic acid, benzoic acid, spectrophotometric method, low-alcoholic drinks, non-alcoholic drinks.

В технологии производства безалкогольной и слабоалкогольной продукции в соответствии с ТР ТС 029/2012 «Требования безопасности пищевых добавок, ароматизаторов и технологических вспомогательных средств» [1-6] для повышения микробиологической стабильности разрешено использовать пищевые добавки: консервант E220 (сорбиновая кислота) и растворимые соли сорбиновой кислоты, и консервант E210 (бензойная кислота) и ее растворимые соли.

Консерванты (от лат. *conservo* - сохраняю) - вещества различного химического состава, предохраняющие пищевые продукты от порчи, вызываемые различными микроорганизмами. Консервирующим действием обладает большое количество веществ, однако только немногие из них разрешается применять в качестве консервантов.

Бензойная кислота впервые выделена возгонкой в XVI веке из бензойной смолы. В 1832 году немецкий химик Юстус фон Либих определил структуру бензойной кислоты, а затем в 1875 году консервирующее действие бензойной кислоты впервые было описано немецким ученым Флеком. К началу XX века она стала использоваться в консервировании пищевых продуктов. С этого времени бензойная кислота во всех странах широко применяется как консервант, прежде всего из-за своей низкой цены [9].

Сорбиновая кислота впервые была получена немецким химиком А. В. Гофманом в 1859 году, который выделил ее из сока рябины. Её антимикробное действие было обнаружено, практически одновременно в 1939 году немецким исследователем Мюллером и химиком Гудингом (США). Промышленное производство сорбиновой кислоты началось в середине 50-х годов прошлого века. С этого времени она используется для консервирования пищевых продуктов. Вследствие физиологической безопасности и органолептической нейтральности сорбиновую кислоту чаще предпочитают другим консервантам. [9,10]

Бензойную кислоту (в виде бензоата натрия) и сорбиновую кислоту (в виде сорбата калия) используют, главным образом, для консервирования фруктовых соков, предназначенных для дальнейшей переработки. Обычно их применяют вместе с небольшими количествами сернистого газа, чтобы защитить продукт также от окисления, бактериальной (молочнокислого и уксуснокислого брожения) и ферментативной порчи. Для инактивации ферментов и уменьшения числа микроорганизмов продукт дополнительно пастеризуют.

В безалкогольных и слабоалкогольных напитках бензойная кислота и сорбиновая кислота используются как недорогие консерванты для подавления жизнедеятельности дрожжей [11]. При этом концентрации вносимых в продукцию сорбиновой и бензойной кислот и их солей ограничено [1] (таблица 1).

Как видно из данных таблицы 1, в действующих стандартах на указанные виды продукции имеется указание только на применение ГОСТа 30059-93 [4], в основе которого лежит метод высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), и этот стандарт применяется только для определения бензойной кислоты в безалкогольной и слабоалкогольной продукции. Это обстоятельство

можно объяснить тем, что в практике при изготовлении безалкогольной и слабоалкогольной продукции главным образом используется бензоат натрия. При этом на рынке встречаются слабоалкогольные напитки, на маркировке которых нанесена информация об использовании обоих консервантов. Таким образом, при разрешенном применении и бензойной, и сорбиновой кислоты необходимо иметь и методы определения их концентраций [2-6].

Таблица 1 – Значения предельно допустимых концентраций сорбиновой и бензойной кислот в слабоалкогольной и безалкогольной продукции

	Норма консервантов в соответствии с ТР ТС 029/2012			Метод контроля, установленный в стандарте
	Сорбиновая кислота СК, мг/л	Бензойная кислота БК, мг/л	СК +БК мг/л	
ГОСТ 28188-2014 «Напитки безалкогольные. Общие технические условия»[2]	300	150	400 (сорбиновая не более 250, бензойная не более 150)	ГОСТ 30059 «Напитки безалкогольные. Методы определения аспартама, сахарина, кофеина и бензоата натрия»[4]
ГОСТ Р 52700-2018 «Напитки слабоалкогольные. Общие технические условия»[3]	200	200	400 (сорбиновая не более 200, бензойная не более 200)	ГОСТ 30059 «Напитки безалкогольные. Методы определения аспартама, сахарина, кофеина и бензоата натрия»[4]

На территории РФ определение в таких продуктах сорбиновой кислоты может проводиться по нормативным документам, перечисленным в таблице - 2.

Таблица 2 – Нормативные документы на методы определения массовой концентрации сорбиновой и бензойной кислот в напитках

Наименование метода определения	Установленный диапазон измерений
ГОСТ Р 53193-2008 «Напитки алкогольные и безалкогольные. Определение кофеина, аскорбиновой кислоты и ее солей, консервантов и подсластителей методом капиллярного электрофореза» [5]	10-1000мг/дм
ГОСТ EN 12856-2015 «Продукция пищевая. Определение ацесульфамата калия, аспартама и сахарина методом высокоэффективной жидкостной хроматографии» («... допускается для определения сорбиновой и бензойной кислот») [6]	Не установлен
Методика выполнения измерений массовой концентрации сорбиновой и бензойной кислот в напитках методом высокоэффективной жидкостной хроматографии» (Свидетельство №23-08 от 04.03.2008 ФР.1.31.2008), разработанная АО «Аквилон» [13]	10-500 мг/л (для сорбиновой кислоты) 20-500 мг/л (для бензойной кислоты)

Но в настоящее время стандарты, устанавливающие метод определения сорбиновой кислоты в слабоалкогольных напитках, не внесены в стандарт

ГОСТ Р 52700-2018 «Напитки слабоалкогольные. Общие технические условия». Метод капиллярного электрофореза и метод ВЭЖХ требуют достаточно дорогостоящего специального оборудования и расходных материалов, и специально обученного персонала для работы на жидкостном хроматографе или на приборах с системой капиллярного электрофореза. Ранее нами была разработана, прошла метрологическую аттестацию и зарегистрирована в установленном порядке «Методика определения сорбиновой кислоты в винопродукции спектрофотометрическим методом» [8], которая позволяет проводить определение массовой концентрации сорбиновой кислоты с наименьшими затратами по сравнению с перечисленными выше принятыми методами. Этот выбор обусловлен тем, что данная методика не требует специальных расходных материалов и дорогостоящего оборудования, как во всех других предлагаемых методиках, а используется лишь спектрофотометр, позволяющий проводить измерения в UV-части спектра, прибор для дистилляции водяным паром, используемый при стандартном определении летучих кислот в винопродукции [7]. Кроме того, указанный метод не требует также, в отличие от инструментальных методов (ВЭЖХ, КЭФ), специально обученных операторов, и достаточно затратных расходных материалов.

Спектрофотометрия – физико-химический метод исследования, применяемый чаще других и наиболее совершенный среди методов абсорбционного молекулярного анализа, основанный на изучении спектров поглощения в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях спектра. Основная зависимость, изучаемая в спектрофотометрии – зависимость интенсивности поглощения падающего света (как правило, измеряется оптическая плотность) от концентрации вещества при определенной длине волны. Спектрофотометрия широко применяется при изучении строения и состава различных соединений, для качественного и количественного определения веществ [12].

Главные преимущества спектрофотометрии:

1. Устройство может работать в различных диапазонах волн, от ультрафиолетовых до инфракрасных. Применяются они обычно в спектральном анализе и колориметрии.
2. Быстрое и удобное определение оптических плотностей на одной или нескольких длинах волн.
3. Измерение спектров поглощения и пропускания с заданным уровнем сглаживания.
4. Высокая чувствительность (низкий предел обнаружения, т.е. возможна работа с низкими концентрациями; возможно одновременное обнаружение нескольких элементов во взвеси).
5. Точность (погрешность фотометрических методов обычно составляет 3...5%, уменьшаясь в благоприятных случаях до 1...2%).
6. Возможность определения примесей (до 10⁻⁵...10⁻⁶ %).
7. Автоматизированное построение калибровочных графиков (градуировок) и определение концентраций (больших и малых содержаний).
8. Расчет калибровочных коэффициентов по нескольким сериям.

9. Математическая обработка результатов, воспроизведение результатов в простом и понятном виде. Экспорт данных в другие программы (например, в MS Excel).

10. Экспрессность и простота манипуляций.

В процессе работы над «Методикой определения сорбиновой кислоты в винопродукции спектрофотометрическим методом» [8] было показано, что с использованием спектрофотометрии возможно в одной подготовленной пробе одновременно определять массовую концентрацию и сорбиновой, и бензойной кислот (рисунок 1).

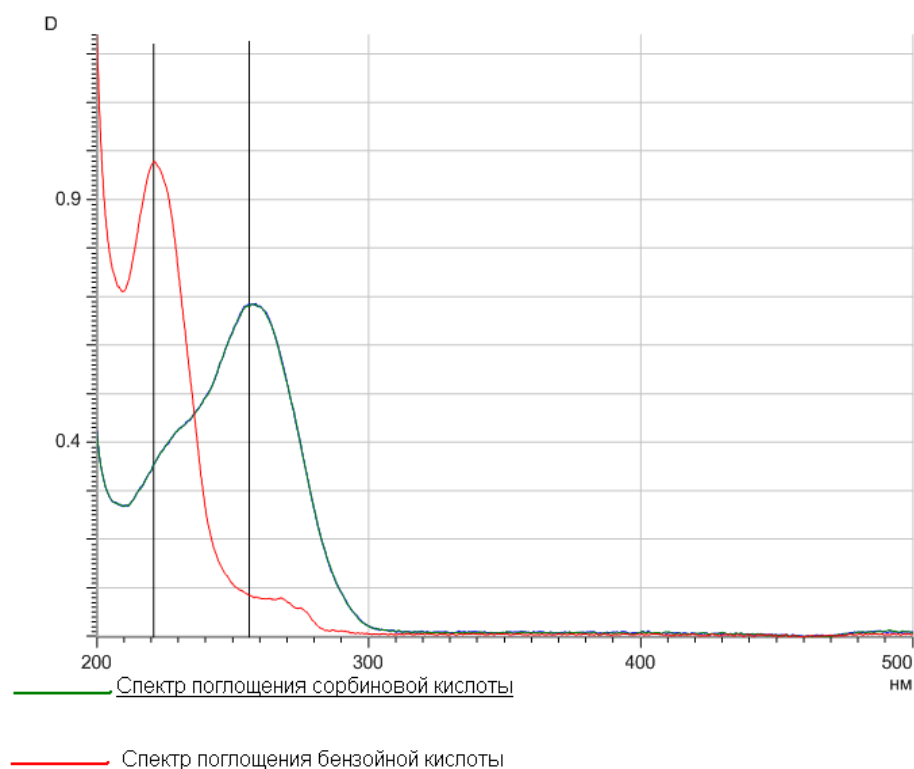


Рисунок 1 – Спектры поглощения сорбиновой кислоты и бензойной кислоты в смешанном растворе

Именно это наблюдение может быть использовано при работе метода спектрофотометрического одновременного определения массовой концентрации сорбиновой и бензойной кислоты в образцах слабоалкогольных и безалкогольных напитках с использованием спектрофотометрии.

Список литературы

1. Технический регламент Таможенного Союза ТС 029/2012 «Требования безопасности пищевых добавок, ароматизаторов и технологических вспомогательных средств».
2. ГОСТ 28188-2014 «Напитки безалкогольные. Общие ТУ».
3. ГОСТ Р 52700-2018 «Напитки слабоалкогольные. Общие ТУ».

4. ГОСТ 30059-93 «Напитки безалкогольные. Методы определения аспартама, сахарина, кофеина и бензоната натрия».
5. ГОСТ Р 53193-2008 «Напитки алкогольные и безалкогольные. Определение кофеина, аскорбиновой кислоты и ее солей, консервантов и подсластителей методом капиллярного электрофореза».
6. ГОСТ EN 12856-2015 «Продукция пищевая. Определение ацесульфамата калия, аспартама и сахарина методом высокоэффективной жидкостной хроматографии».
7. ГОСТ 32001-2012 «Продукция алкогольная и сырье для ее производства. Метод определения массовой концентрации летучих кислот»
8. Методики измерений массовой концентрации сорбиновой кислоты в винодельческой продукции спектрофотометрическим методом Свидетельство об аттестации № 205-19/РА/RU/311787/2016/2018, регистрационный код методики измерений по федеральному реестру – ФР.1.31.2018.32353. .
9. Люк Э., Ягер М. Консерванты в пищевой промышленности. -3-е изд. Пер. с нем.- СПб.: ГИОРД, 2000.-256 с
10. Овчарова Т.П. Применение сорбиновой кислоты в пищевой промышленности: (Сборник статей) / Т. П. Овчарова, В. А. Засосов, О. И. Бабичева; Гос. науч.-техн. ком-т Совета Министров РСФСР. Гос. науч.-исслед. ин-т науч. и техн. информации. - Москва: ГОСИНТИ, 1960. –60 с.
11. Сарафанова Л.А. Применение пищевых добавок в индустрии напитков. – СПб.: Профессия, 2007. – 240 с
12. <http://okb-spectr.ru/products/sf/sf2000>
13. <http://www.prochrom.ru>