

нать зону выращивания винограда, год урожая, сорт, из которого сделано вино, способ приготовления вина и выявить возможные фальсификации. Однако это наиболее сложная и дорогая схема оценки качества и подлинности вин, требующая применения ядерно-магнитного резонанса или хромато-масс-спектрометрии, привлечения высококвалифицированных специалистов. Далеко не каждая испытательная лаборатория может проводить подобные исследования. А это затрудняет повсеместное внедрение данной оценочной методики. Следовательно, поиск новых маркеров, с помощью которых можно проследить историю пищевого продукта по всему жизненному циклу, остается актуальным.

Чрезвычайно важным является также формирование научно обоснованных и достоверных методов идентификации продукции виноделия. Следует отметить, что многие из современных методов достаточно трудоемкие, так как требуют предварительной подготовки образцов для исследования, и материалоемкие [10]. Поэтому первостепенной задачей современной энологии является поиск методов, особенность которых – быстрота анализа, простота применения и получение достоверных и надежных результатов при минимизации затрат.

Вывод. Только органолептические и физико-химические показатели винодельческой продукции не могут служить критериями оценки качества. При оценке (контроле) качества по стандартным

показателям с использованием стандартных методов возможно выявление лишь соответствия или несоответствия представленного продукта требованиям стандарта.

Оценка качества и подлинности должна носить комплексный характер, при которой наибольшую значимость имеют типичные и трудно фальсифицируемые идентификационные критерии. В действующих нормативных документах такие критерии отсутствуют. Число таких критериев должно быть минимальным. Поэтому возникла необходимость разработать специальные критерии идентификации и внести дополнения в стандарты.

Методы определения критериальных показателей должны быть достоверными и основанными на анализе стабильно измеряемых компонентов. Усилия ученых и специалистов должны быть направлены на совершенствование и разработку перспективных и объективных методик, позволяющих по отдельным показателям, или комплексу показателей, или вычисленным на их основе критериальным соотношениям упростить интерпретацию результатов анализа.

Применение при оценке качества и подлинности винодельческой продукции инструментов системы менеджмента качества – прослеживаемости на основе механизма идентификации по веществам-маркерам является актуальной научно-практической задачей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ДСТУ 4806:2007. Вина. Загальні технічні умови [Текст] – К.: Держспоживстандарт України, 2008. – 15 с.
2. Регламент комиссии ЕЭС 2676/90 от 17 сентября 1990 г. [Текст] / JO L272, 3.10.1990. – С.1.
3. Коломієць, Т.М. Експертиза товарів [Текст]: підручник / Т.М. Коломієць, Н.В. Прикульська, О.Л. Романенко. – К.: КНТЕ, 2001. – 130 с.
4. Чепурной, И.П. Идентификация и фальсификация продовольственных товаров [Текст]: учебник / И.П. Чепурной. – 4-е изд. – Москва: Дашков и К, 2008. – 460 с.
5. Аникина, Н.С. Разработка методической базы для идентификации подлинности виноградных виноделий и вин [Текст] / Н.С. Аникина // Виноградарство и виноделие: сб. науч. трудов / НИИВиВ «Магарач» – Ялта, 2012. – С. 90-92.
6. Косюра, В.Т. Современные проблемы отечественного виноделия и способы их преодоления [Текст] / В.Т. Косюра, Л.А. Осипова // Пищевая наука и технология, 2010. – № 3 (12). – С. 9-17.
7. Методи визначення фальсифікації товарів [Текст]: підручник /А.А. Дубініна [та ін.] – К.: Видавничий дім «Професіонал», Центр учбової літератури, 2010. – 272 с.
8. Якуба, Ю.Ф. Последние достижения в области применения капиллярного электрофореза для анализа винодельческой продукции [Текст] / Ю.Ф. Якуба, Т.И. Гугучкина, Н.М. Агеева // Виноделие и виноградарство. – 2005. – № 6. – С.21.
9. Хуршудян, С.А. Матрица маркеров – основа идентификации натуральных продуктов [Текст] / С.А. Хуршудян // Пищевая промышленность. – 2008. – № 5. – С. 13-14.
10. Сборник международных методов анализа и оценки вин и сусел [Текст] / Пер. с фр. и общая редакция Н.А. Мехузла. – М: Пищ. пром-ть, 1993. – 320 с.

Отримано редакцією .08.2013 р.

УДК 678.048

БЕЛЬТЮКОВА С.В., д-р хим. наук, профессор, ЛИВЕНЦОВА Е.О., ассистент Одесская национальная академия пищевых технологий

КОНСЕРВАНТЫ В ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ И МЕТОДЫ ИХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Рассмотрены способы определения консервантов – бензойной, сорбиновой и дегидрацетовой кислот в пищевых продуктах с применением оптических, хроматографических, электрохимических и других методов. Приведены их основные метрологические характеристики.

Keywords: conservative, benzoic acid, sorbic acid and dehydroacetic acid.

Observed the methods of determination of preservatives - benzoic acid, sorbic acid and dehydroacetic acid in food with the use of optical, chromatographic, electrochemical and other methods. Their main metrological characteristics are provided.

Ключевые слова: консерванты, бензойная, сорбиновая и дегидрацетовая кислоты.

Определению качества и безопасности пищевых продуктов в настоящее время уделяется большое внимание, в связи с чем возникает необходимость определения многих компонентов, входящих в состав пищи. Анализ пищевых продуктов является сложной проблемой, так как эти объекты включают многие тысячи основных и минорных веществ, способных оказывать разнообразное воздействие на организм человека. Наряду с природными, в пищевых продуктах могут содержаться также чужеродные соединения, непреднамеренно загрязняющие пищу: техногенные (полициклические ароматические углеводороды, нитрозамины и их предшественники, тяжелые металлы, пестициды и другие химикаты), биогенные (микотоксины, токсины растений, морепродуктов и др.), а также остатки лекарственных средств, используемых для лечения сельскохозяйственных животных и др. [1]. Кроме того, в сырье и продукты специально вносят пищевые добавки, предназначенные для улучшения условий технологической обработки, повышения качества готовой продукции и ее сохранности, а также обеспечения товарного вида, цвета, вкуса и т.д. [2–8]. Предложено большое число химических соединений для использования в качестве консервантов, антиоксидантов, пищевых красителей, подслащивающих, ароматизирующих и отбеливающих веществ, окислителей, загустителей, желеобразователей и др. [7-10].

Химические консерванты принадлежат к важнейшим пищевым добавкам. Введение химических консервантов в сырье и готовую продукцию обеспечивает предупреждение от порчи, снижение потерь, увеличение сроков годности и выпуск высококачественных изделий, сохраняющих в течение достаточно длительного времени характерные особенности, свойственные свежим, полноценным продуктам. В качестве химических консервантов применяют только малотоксичные вещества, введение которых в пищевые продукты в строго регламентированных количествах не оказывает на организм человека нежелательного воздействия. Избыточные количества любых химических консервантов могут привести к токсичности пищи, к аллергическим реакциям, а также к дисбалансу активных химических веществ в организме. Введение избытка добавок ухудшает качество продуктов вследствие изменения pH, консистенции, вкуса, запаха, цвета и др. Недостаточные концентрации химических консервантов не обеспечивают сохранения высокого качества сырья и продукции.

Эти обстоятельства предопределяют необходимость контроля содержания химических консервантов и антиоксидантов в различных видах пищевого сырья, готовых продуктах и напитках. Только при наличии достаточно простых, чувствительных и надежных методов определения этих добавок возможно производство высококачественной пищевой продукции.

Наиболее широко в настоящее время в качестве консервантов применяют бензойную (БК) (Е-210) и сорбиновую кислоты (СК) (Е-200) и их соли, а также дегидрацетовую кислоту (ДГК) (Е-265). СК и БК и их соли применяются в производстве маргаринов, майонезов, соусов, салатных заправок, безалкогольных напитков, при консервировании фруктов и овощей. Благодаря отсутствию влияния на вкус и проявлению консервирующего действия в слабокислой среде (при $\text{pH} < 6,5$), СК и её соли применяются также для увеличения сохранности вин, кондитерских, хлебобулочных изделий, сыров, мармелада, джемов, варенья, кремов, зернистой икры, а также для обработки упаковочных материалов [11]. Например, добавка в масляный крем 0,2 % СК позволяет увеличить срок хранения кремовых тортов и пирожных при температуре 2-8 °С от 3 до 120 часов [12]. Обработка поверхности батонов полукопченых колбас концентрированным раствором сорбата калия увеличивает срок хранения без плесневения в 4 раза. Маргарин, содержащий СК, хранится при температуре 6-8 °С не менее 2 месяцев вместо обычных 20 дней [13]. Безалкогольный напиток с добавкой сорбата калия хранится до 180 суток.

Действие БК направленно, главным образом, против дрожжей и плесневых грибов, включая афлотоксинообразующие, бактерии угнетаются частично, против молочнокислых бактерий и клостридий бензойная кислота малоэффективна. Антимикробное действие проявляет только недиссоциированная кислота. Из-за сравнительно высокой ($6,46 \cdot 10^{-5}$) константы диссоциации БК может быть использована для консервирования только сильно кислых продуктов. При $\text{pH} > 5-6$ эффективность этого консерванта резко снижается. БК и СК, а также их соли применяют при производстве многих пищевых продуктов и напитков, лекарственных и косметических средств, для пропитки упаковочных материалов [7, 8, 14].

Допустимая суточная доза для СК составляет 25,0 мг/кг, для БК 10,0 мг/кг массы человека. Допустимое максимальное содержание СК и БК в пищевых продуктах [1, 2, 4] представлены в таблице 1.

Дегидрацетовая кислота (6-метил-3-ацетопирон-2) обладает бактерицидными свойствами: её неионизированные молекулы тормозят развитие грибков брожения, плесеней и некоторых бактерий. Наиболее эффективно ДГК задерживает рост плесени, причем в этом отношении она превосходит недиссоциированную бензойную кислоту. ДГК имеет относительно низкую константу диссоциации и потому достаточно эффективна в области высоких значений pH. Она выделяется из организма с мочой, но очень медленно, поэтому при регулярном приёме следует учитывать возможность её накопления в организме.

Бактерицидные свойства кислоты широко используются для увеличения сроков хранения фруктовых, овощных соков, яблочного вина, меда, фруктов, белковых и жировых продуктов, мяса и моло-

ка, булочных изделий, сена [8]. ДГК применяют в качестве консерванта для поверхностной обработки колбасных изделий, колбас, сыров и оболочек, а также в составе плёнок и покрытий индивидуально или в комбинации с другими консервантами в количестве до 5 мг/кг [15]. ДГК применяют в качестве стабилизатора косметических и фармацевтических препаратов, а также при изготовлении упаковочных материалов [16].

Таблица 1
Максимальное содержание консервантов
в пищевых продуктах (мг/кг, мг/л)

Пищевой продукт	Сорбиновая кислота	Бензойная кислота	Сорбиновая и бензойная кислоты
Сыры плавленые творог, пасха (творожок)	500–2000	–	–
Сметана	1000–2400	–	–
Жировые эмульсии (кроме сливочного масла) с содержанием жира более 60 %	1000	500	1000
Жировые эмульсии с содержанием жира менее 60 %	2000	1000	2000
Консервированные плоды и овощи	500–1000	500	1000–2000
Рыба соленая, вяленая, пресервы из рыбы, включая изделия из икры	1000–2000	1000–1200	1000–2000
Мясо, мясные изделия	5000–10000	–	–
Хлебобулочные изделия (выпечка), мучные кондитерские изделия	1500–2000	–	–
Сахарные кондитерские изделия	800–1500	400–700	1000
Напитки безалкогольные, ароматизированные, вина ординарные, плодовые	200–300	150	250+150
Спиртные напитки (спирта < 15 %)	200	200	400

Из-за химической активности ацетильной группы и возможности связывания с аминокислотами использование дегидрацетовой кислоты и дегидроацетата натрия в пищевых продуктах в ЕС считается неприемлемым. В США эти консерванты применяются для консервирования фруктов. В РФ и в Украине они разрешены к применению при производстве пищевых продуктов.

Допустимый максимальный уровень ДГК в пищевых продуктах составляет 3,0 мг/кг.

Действие некоторых консервантов на организм человека описано в [1, 7, 17]. Так, например, бензоат натрия (Е-211), обладает способностью подавлять в микробных клетках активность ферментов, ответственных за окислительно-восстановительные реакции. В процессе ингибирования каталазы и пероксидазы накапливается пероксид водорода, препятствующий образованию коферментов и апоферментов и снижающий за счет

свободно радикальных окислительных процессов функциональную деятельность клеточных мембран [1]. При концентрации 0,1 % БК и бензоатов (Е-210–Е-213) блокируется активность липазы, сукцинатдегидразы и пероксидазы, а действие пепсина и амилазы тормозится при 0,05 %-ной концентрации. Также блокируется активность ферментов, расщепляющих полисахариды (жиры и крахмалы). Активность каталазы под воздействием бензойной кислоты снижается на 50 %, аминоксидазы – на 60 %. Это приводит к нарушению механизмов регуляции процессов пищеварения и основных жизнеобеспечивающих систем организма.

В опытах на животных при пероральном введении бензойнокислых препаратов выявлено потенцирующее действие, отрицательно влияющее на рост, показатели крови, микроструктуры печени и почек и их функции, а также функции воспроизводства. Установлено, что бензойная кислота и ее соли обладают определенными канцерогенными свойствами и вызывают злокачественные опухоли [17].

Потребление рыбных пресервов и других морепродуктов с консервантом Е-211 вызывает аллергические реакции немедленного типа, которые возникают в считанные минуты и часы после приема пищи. Экспериментально доказано, что бензоат натрия (Е-211) и БК (Е-212) обладают тератогенным и эмбриотоксическим эффектом, вызывающим необратимые нарушения и отклонения у плода.

СК раздражает слизистые оболочки и неповрежденную кожу только у особо чувствительных людей. Аллергенность её чрезвычайно мала, потому что, будучи низкомолекулярным веществом, она не может вызывать образования антител, а ковалентное связывание СК с белками, которое могло бы приводить к аллергии немедленного типа, не известно. Псевдоаллергические реакции на сорбиновую кислоту как пищевую добавку также крайне редки. Острая токсичность у рыб (1250–1800 мг/л) исключительно низка; поэтому сорбиновая кислота отнесена к низшему классу опасности для водных сред. В грунте и сточных водах СК хорошо разлагается. При пероральном введении ни СК, ни сорбат калия не оказывают канцерогенного действия. Исследования мутагенности сорбата калия и кальция дали отрицательные результаты [1, 8, 11, 17].

Таблица 2

Средние летальные дозы консервантов

Химический консервант	Средняя летальная доза, мг/кг	Допустимое суточное потребление, мг/кг
Бензойная кислота	3000,0	5,0
Дегидрацетовая кислота	1000,0	3,0
Сорбиновая кислота	10000,0	25,0

У человека и животных ДГК быстро и полностью всасывается, обнаруживается в плазме крови и во многих органах, подавляет различные окислительные

ферменты. Выделение с мочой происходит медленно, поэтому при регулярном приеме следует учитывать возможность накопления ДГК в организме [17].

Средние летальные дозы для человека и предельное суточное потребление рассматриваемых консервантов [17] представлены в таблице 2.

Методы определения бензойной кислоты.

Для определения БК предложены титриметрические, спектрофотометрические, фотометрические и различные хроматографические методы.

Титриметрический метод определения бензойнокислого натрия основан на титровании БК, экстрагированной хлороформом или этиловым эфиром из безбелковой водной вытяжки, щелочью в присутствии фенолфталеина [18]. Титриметрические методы, которые позволяют определять высокие содержания бензоата (0,06-0,15 г/г), после его предварительной экстракции диэтиловым эфиром [19] широкого применения не находят.

В спектре БК имеются четкие максимумы поглощения в УФ-области, что позволяет определять ее по величине оптической плотности при 272, 238 и 228 нм [20-22].

Стандартизованный фотометрический способ определения БК основан на её отгонке из пищевого продукта водяным паром, взаимодействии с гидроксидом гидросиламина и пероксидом водорода в присутствии ионов Cu^{2+} с образованием окрашенного о-нитрозофенольного производного. Предел обнаружения составляет $5 \cdot 10^{-3} \%$ [20].

Другой стандартизованный метод основан на извлечении БК этиловым эфиром из безбелковой водной вытяжки, хроматографическом разделении в тонком слое сорбента, элюировании с сорбента и спектрофотометрическом определении содержания БК в элюате путем измерения оптической плотности экстракта при $\lambda=272$ нм относительно этилового эфира [18].

Фотометрическая методика определения бензоата основана на образовании окрашенного комплекса бензоата с ферроценом в присутствии кислорода воздуха [23]. Предел обнаружения высок (300 мг/л), мешают ионы меди (II), ацетата и цианида.

Однако спектрофотометрическое определение бензойной кислоты не отличается высокой селективностью, поскольку её спектры поглощения перекрываются со спектрами поглощения других органических компонентов. Недостаточная избирательность этих методов ограничивает их использование.

Известен способ количественного определения БК в напитках, основанный на регистрации сенсibilизированной люминесценции иона Tb(III) в присутствии БК и триоктилфосфиноксида в мицеллярной среде Тритона X-100 [24]. Однако определению мешает сахарин, который содержится в напитках, поэтому измерения проводят с разрешением во времени. Длина волны возбуждения 284 нм, эмиссии – 545 нм. Предел обнаружения 600 мкг/л для БК в присутствии сахарина.

Сенсibilизированная люминесценция ионов тербия применяется для определения бензойной кислоты в щелочных растворах в присутствии ЭДТА и триоктилфосфиноксида [24] и в присутствии донорно-активных добавок 1,10-фенантролина и α, α' -дипиридила [25]. С пределом обнаружения $4 \cdot 10^{-10}$ моль/л [24] и $1 \cdot 10^{-6}$ моль/л [25].

Хемилюминесцентное определение бензойной кислоты в пищевых продуктах и напитках основано на каталитическом эффекте бензоата в реакции люминол- H_2O_2 в присутствии карбоната меди (II), что обеспечивает низкий предел обнаружения 0,01 мкг/мл, однако реакция малоселективна [26].

Предложен сорбционно-люминесцентный способ определения бензойной кислоты в соках и безалкогольных напитках [30]. Метод основан на регистрации интенсивности люминесценции сорбата комплекса Tb(III) с бензойной кислотой и α, α' -дипиридиллом на силикагеле. Нижняя граница определяемых содержаний бензойной кислоты составляет 0,006 мкг/мл.

Наиболее широкое применение в анализе пищевых продуктов получили хроматографические методы, позволяющие достаточно полно отделить определяемый компонент от примесных соединений и проводить идентификацию и количественное определение. Тонкослойную хроматографию БК проводят на силикагеле, полиамиде, целлюлозе, а также на смесях силикагеля с кизельгуром, полиамидом и др., часто содержащих флуоресцентный индикатор УФ₂₅₄. Вследствие достаточно интенсивного поглощения БК в УФ-области на ярко флуоресцирующем фоне четко видно темное пятно БК [27].

В соках и напитках БК определяют методом тонкослойной хроматографии, предварительно проводя экстракцию с помощью этилацетата [28]. Обнаружить БК на хроматографической пластинке можно также по реакции с пероксидом водорода и хлоридом железа [27].

Методика полуколичественного определения бензоата на бумажной хроматограмме описана в [29], в качестве проявляющего реагента используют раствор пирогаллола А и фотосенсибилизатор трис-(2,2' бипиридилат) рутения, после опрыскивания которым хроматограмму облучают лампой накаливания. Бензоат детектируется как светлое пятно с подвижностью 0,3 на коричневом фоне. Методика позволяет определять бензоат-ион в напитках на уровне $10^{-4} - 10^{-3}$ моль/л.

Практически все методы ВЭЖХ [30-34] и газовой хроматографии [29] предусматривают предварительное выделение БК из пищевого продукта, что ведет к значительным затратам во времени, кроме того, эти методы весьма дороги и не всегда доступны.

Методы определения сорбиновой кислоты.

Стандартизованным методом определения СК и сорбатов в пищевых продуктах является спектрофотометрический, основанный на измерении собс-

твенного поглощения СК при $\lambda=256$ нм. Способ предусматривает после пробоподготовки отгонку СК водяным паром. К 10 мл отгона добавляют 4 мл двуххромовокислого калия с концентрированной серной кислотой для окисления СК до малонового альдегида. Полученную смесь подогревают на протяжении 10 минут. Затем добавляют 4 мл 2-тиабарбитуровой кислоты и нагревают 20 минут. При наличии СК раствор окрашивается в розовый цвет. Оптическую плотность полученного раствора измеряют на фотоколориметре или спектрофотометре при длине волны 532 нм [35].

Разработана методика спектрофотометрического определения СК в пищевых продуктах и напитках, основанная на использовании Fe^{3+} в качестве окислителя, присутствующие в пробе вещества не мешают определению [36].

Определение СК в бутылированных винах спектрофотометрическим методом ($\lambda=255$ нм) с предварительной экстракцией изоктаном предложено в [37]. Предел обнаружения составляет для белого вина 3 мг/л, для красного вина 5 мг/л. Однако спектрофотометрическое определение СК так же, как и в случае БК, не отличается высокой селективностью, поскольку её спектр поглощения перекрывается со спектрами поглощения других органических компонентов.

Описаны методы ВЭЖХ [31-33,38], газовой хроматографии [34], ТСХ [39] для определения СК. Практически во всех предложенных методах проводят предварительное выделение СК из пищевых продуктов путем экстракции или перегонки с водяным паром, что значительно усложняет и требует больше времени для проведения анализа. Предел обнаружения СК составляет 0,1-5 мг/л.

Определение СК методом ВЭЖХ [31] предусматривает экстракцию сорбиновой кислоты из пробы, мешающие компоненты (белки, крахмал) осаждают реактивом Карреза, их отделяют центрифугированием, кислоту рекстрагируют, полученный водный раствор пропускают через патроны Диапак С16. Для приготовления элюента раствор KH_2PO_4 подкисляют фосфорной кислотой до pH 2,4, смешивают с ацетонитрилом в соотношении 85:15, элюирование проводят в изокритическом режиме со скоростью 0,15 см³/мин. Хроматограммы регистрируют при длине волны 256 нм. Предел обнаружения сорбиновой кислоты составляет 0,5 мг/л. С таким же пределом обнаружения проводят определение СК в апельсинах, лимонах, грейпфрутах методом ВЭЖХ с УФ-детектором, с предварительной экстракцией СК метанолом [38].

Определение СК в соках и безалкогольных напитках, основанное на тушении люминесценции иона Tb (III) в комплексе с триоктилфосфиоксидом в среде неонного поверхностно-активного вещества Тритон X-100 описано в [33]. Линейная зависимость тушения люминесценции наблюдается в

интервале концентраций СК 0,05-0,5 мг/мл. Предел обнаружения СК составляет 0,1 мкг/мл.

Предложено [39] определение СК по тушению люминесценции. Хроматографическую пластинку после выделения СК помещают в светонепроницаемую камеру, равномерно освещают источником УФ-излучения ($\lambda=254$ нм) и регистрируют тушение люминесценции анализируемых проб. Предел обнаружения СК в пробе равен 0,013 г/л, что примерно в 100 раз ниже допустимого содержания СК в пищевых продуктах. Время проведения анализа без учета стадии выделения с паром 30 мин.

В некоторых случаях при консервировании ряда продуктов используют смеси БК и СК (табл. 1.). Смеси консервантов могут содержаться также в изделиях, изготовленных с применением нескольких видов сырья, консервированных различными веществами. Независимо от того, использовали для консервирования сами кислоты или их соли, из продуктов выделяют свободные кислоты, для определения которых применяют спектрофотометрические [40] либо хроматографические методы. Методика спектрофотометрического определения СК и БК во фруктовых соках основана на использовании различных максимумов поглощения в УФ-области спектра для определяемых компонентов.

Хроматографические методы являются более эффективными, позволяют достаточно полно отделить определяемые компоненты от примесных соединений. Наиболее часто применяют ВЭЖХ с УФ-детектированием в интервале длин волн 225-280 нм [41-46, 48, 49].

Для определения БК и СК в присутствии сахара предложено способ высокоэффективной жидкостной хроматографии [41]. В качестве подвижной фазы применяют смесь метанола и 0,2 моль/л фосфатного буферного раствора (30:70) при pH 5,5. Индикацию кислот осуществляют УФ-детектором. Нижние пределы определения составляют, соответственно, 15 и 6,2 мг.

Определение СК и БК кислот в джеме, оливковом масле, фруктовых соках, винах, желе, соусах, йогуртах также проводят методом ВЭЖХ с УФ-детектором при $\lambda = 235$ нм [42, 43]. Предел обнаружения сорбиновой и бензойной кислот составляет 32 мг/кг.

Одновременное определение пяти кислот (в том числе и бензойной) методом ВЭЖХ с УФ-детектированием ($\lambda=230$ нм) предусматривает разделение кислот в режиме градиентного элюирования с использованием фосфорной кислоты и ацетонитрила в качестве подвижной фазы [44].

Метод обращено-фазовой ВЭЖХ с УФ-детектированием ($\lambda=254$ нм) описан в [45] для одновременного определения консервантов, в том числе БК и СК. Пределы обнаружения составляют 1260 мг/кг и 1390 мг/кг соответственно. Проведен анализ 67 пищевых продуктов, в том числе безал-

когольних напитков, джемов, фруктовых и овощных соков, соусов.

Предложено определение БК и СК в молоке и молочных продуктах в [46] с предварительным отделением белковой фракции, разделением кислот методом ВЭЖХ и УФ-детектированием в области 227 и 250 нм.

Для определения БК и СК описано применение мицеллярной электрокинетической хроматографии, которая по чувствительности не уступает ВЭЖХ [47].

Обзорная работа [48] по идентификации консервантов посвящена использованию хроматографических методов – ТСХ, ГХ, ВЭЖХ со спектральным детектированием – УФ, флуоресценция, ЭПР. Описан метод определения консервантов с применением ИК-спектроскопии, приведен атлас спектров различных консервантов, в том числе и СК.

Описаны методы определения БК и СК с помощью ТСХ и ВЭЖХ в мармеладе, маргарине, сырах, колбасах, майонезах, напитках, соках. В случае ТСХ консерванты извлекают перегонкой с водяным паром или экстракцией, затем проводят разделение на пластинках Силуфол с УФ–254 нм слоем. Количественное определение проводят методом стандартного образца, предел обнаружения для БК и СК составляет 30 и 5 мг/кг соответственно. ВЭЖХ в нормально-фазовом варианте с использованием элюента изооктан-диэтиловый эфир-уксусная кислота (100:12:0,1) обеспечивает разделение всех компонентов смеси. Идентификацию проводят при $\lambda=272$ нм и $\lambda=254$ нм, предел обнаружения составляет 3 и 0,5 мг/кг для БК и СК соответственно [49].

Методы определения дегидрацетовой кислоты. Свойствам ДГК и методам её определения посвящен обзор [50]. ДГК количественно определяют объемным [51], колориметрическим [52, 53], спектрофотометрическим [54–56], хроматографическими [57, 58] и полярографическим [59] методами.

Объемное определение осуществляется титрованием спиртового раствора ДГК едким натром с индикатором тимолфталеином [51].

Колориметрические методы основаны на образовании окрашенных внутрикомплексных соединений при взаимодействии ДГК с хлоридом Ti(III) или железо-аммиачными квасцами [52, 53]. Эти методы широко применяются для определения консерванта в пищевых продуктах.

Спектрофотометрический метод используют в заводских условиях для определения ДГК в составе рассолов с пределом обнаружения 2 мг/л [50], метод не селективен.

УФ-спектроскопию рекомендуют для определения ДГК при наличии смесей консервантов [54]. Согласно литературным данным [55], определение ДГК целесообразно проводить при длине волны 297 нм, для которой молярный коэффициент свето-

поглощения составляет 9930. Относительная погрешность анализа, как правило, не превышает 2 %.

По мнению некоторых авторов [56], при определении ДГК в пищевых продуктах лучшие результаты достигаются путем измерения оптической плотности ее растворов в CCl_4 ; аналитическая полоса характеризуется волновым числом, равным 17500 см^{-1} .

Для определения ДГК методом газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектором применяют колонку, заполненную хромосорбом W с нанесенной на него смесью полиэфирянтарной кислоты и этиленгликоля с 1%-ной фосфорной кислотой [57]. Важным достоинством метода является возможность определения ДГК в присутствии БК или СК, бутил-*n*-оксibenзоата.

Разработана методика определения дегидрацетовой кислоты и ее натриевой соли в вареных и полукопченых колбасах с использованием обращеннофазовой ВЭЖХ со спектрофотометрическим детектированием [58].

Хроматографию на бумаге применяют для определения ДГК в присутствии других веществ с последующим анализом пятен колориметрическим или УФ-спектрофотометрическим методом [59]. Этот способ нашел применение в виноделии.

Полуколичественное определение ДГК в винах [60] проводят также методом тонкослойной хроматографии, после предварительного выделения консерванта смесью этилового и петролейного эфиров.

Простая и надежная методика количественного определения ДГК в винах методом ТСХ описана в [61]. В качестве проявляющего предложено использовать раствор хлорида тербия (III), что обуславливает появление на хроматографической пластинке сенсibilизированной зеленой люминесценции иона лантанида в присутствии ДГК. Для интенсификации пробоподготовки использован ультразвук. Предел обнаружения составляет 0,01 мкг/мл.

Для определения ДГК в винах предложен также сорбционно-люминесцентный метод [62], основанный на регистрации твердофазной люминесценции сорбата комплекса Tb(III) с дегидрацетовой кислотой на цеолите. Методика позволяет проводить визуально-тестовое определение ДГК в винах с нижней границей определяемых содержаний 0,001 мкг/мл.

Содержание ДГК в меде устанавливают полярографированием ее растворов в 40 %-ном этаноле на фоне бромистого тетраметиламмония. В этих условиях ДГК дает обратимую волну восстановления с потенциалом полуволны $E_{1/2} = 1,510\text{ В}$ [63].

Таким образом, анализ литературных данных позволяет заключить, что существующие методы недостаточно пригодны для экспрессного скринингового определения консервантов в пищевых продуктах, т.к. инструментальные – часто дороги и не всегда доступны, а более простые химические – в основном не селективны и малочувствительны.

Перспективним являється хроматографічне методи – тонкослойної хроматографії со спектрофотометричним или люмінесцентним детектуванням, либо сорбційно-люмінесцентні, которые позволяют с помощью портативних приборів при-

менять реализуемые вне лаборатории инструментальные варианты контроля (твердофазная люмінесценція) или визуальное определение качества и безопасности пищевых продуктов.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Росивал, Л. Посторонние вещества и пищевые добавки в продуктах [Текст] / Л. Росивал, Р. Энгст, А. Соколай. – М.: Легкая и пищ. пром., 1982. – 264 с.
2. Сарафанова, Л.А. Применение пищевых добавок в молочной промышленности [Текст] / Л.А. Сарафанова. – СПб.: Профессия, 2010. – 224 с.
3. Пища и пищевые добавки. Роль БАД в профилактике заболеваний [Текст] / под ред. Дж. Ренсли, Дж. Доннели, Н. Рид. – М.: Мир, 2004. – 314 с.
4. Жунгиету, Г.И. Хранение пищевых продуктов и кормов с применением консервантов [Текст] / Г.И. Жунгиету // Кишинев: Картия. Молдовения-ске, 1982. – 220 с.
5. Использование оболочек с антимикробным покрытием при производстве сосисок [Текст] / А.П. Гавриленко, Е.Е. Плотников, Г.В. Глазова и др. // Мясная индустрия. – 2010. – № 3. – С. 59–61.
6. Сарафанова, Л.А. Применение пищевых добавок в переработке мяса и рыбы [Текст] / Л.А. Сарафанова. – СПб.: Профессия, 2007. – 256 с.
7. Булдаков, А.С. Пищевые добавки [Текст] / А.С. Булдаков. – СПб.: Ut., 1996. – 240 с.
8. Нечаев, А.П. Пищевые добавки [Текст] / А.П. Нечаев, А.А. Кочетова, А.Н. Зайцев. – М.: «Колос», «Колос-Пресс», 2002. – 68 с.
9. Сарафанова, Л.А. Пищевые добавки: энциклопедия [Текст] / Л.А. Сарафанова – СПб.: ГИОРД, 2003. – 688с.
10. Купинец, Л.Е. Проблемы производства экологически чистой продукции в АПК: международный и национальный аспекты [Текст] / Л.Е. Купинец, С.К. Харичков. – Одесса: ИПРЭЭИ, 2007. – 676 с.
11. Семенец, О. Сорбиновая кислота [Текст] / О. Семенец // Мясное дело. – 2009. – № 6. – С. 19–23.
12. ДСТУ 4803:2007. Торти і тістечка. Загальні технічні умови. – Введ. 01.01.2008. – К.: Держспоживстандарт України, 2007. – 22 с.
13. ДСТУ 4465:2005. Маргарин. Загальні технічні умови. – Введ. 01.01.2007. – К.: Держспоживстандарт України, 2007. – 26 с.
14. Люк, Э. Консерванты в пищевой промышленности. Свойства и применения [Текст] / Э. Люк, М. Ягер. – СПб.: ГИОРД. – 1998. – 255 с.
15. Шипулин, В. И. Антимикробные препараты в производстве колбас [Текст] / В.И. Шипулин, А.В. Серов, И.М. Шевченко // Мясная индустрия. – 2009. – № 4. – С. 63–65.

Повний список літератури у редакції журналу.

Отримано редакцією 08.2013 р.

УДК 663.5(075.8)

**НАГУРНА Н.А., канд. техн. наук, доцент, ЯЦЕНКО С.І., викладач,
ЧЕПУРНА О.Л., ст. викладач**

Черкаський державний технологічний університет

ЕФЕКТИВНІСТЬ ВИКОРИСТАННЯ ІЧ-ОБРОБЛЕНОЇ СИРОВИНИ В СПИРТОВІЙ ГАЛУЗІ УКРАЇНИ

Досліджено один із перспективних способів підготовки сировини – ІЧ-обробку зерна, яка дає змогу в подальшому перейти до технологій, заснованих на низькотемпературних способах підготовки сировини до зброджування, в тому числі «холодного» затирання.

Ключові слова: рентабельність, спиртова галузь, ефективність переробки зерна, ІЧ-обробка зерна, зброджування, технологія «холодного» затирання.

Studied one of the most promising ways of preparation of raw materials - based infrared processing of grain, which allows you to go to technologies based on low-temperature methods of preparation of raw material up digestion including «cold» mashing.

Keywords: profitability, alcohol industry, efficiency of processing of grain, IR processing of grain, fermentation, technology of «cold» mashing.

В Україні проблема конкурентоспроможності й участі в її вирішенні стоїть набагато гостріше, ніж у розвинених країнах. Прискорення процесів інтеграції України у світову економічну систему, зокрема реалізація завдань вступу до ЄС і СОТ, висувають жорсткі вимоги до конкурентоспроможності національної економіки.

В сучасних умовах жорсткої конкуренції підприємства можуть успішно працювати тільки за умов вирішення екологічних проблем і випуску кінцевої продукції, яка відповідає вимогам споживача одночасно за двома параметрами: якістю і собівартістю. Невідповідність продукції хоча б по одному з них робить її неконкурентоспроможною.

Аналіз стану вітчизняної спиртової галузі свідчить про те, що на даному етапі основним уповільнюючим фактором суттєвого підвищення рентабельності виробництва є низька ефективність використання сировини [1,2]. Тому вирішення проблеми економії матеріальних ресурсів повинно відбуватись шляхом впровадження комплексних технологій, які передбачають переробку зерна з отриманням декількох цінних кінцевих продуктів.

Найбільш перспективні із них основані на розділенні сировини на фракції: периферійних частин і фракцію ендосперму. Найбільша частина цих робіт присвячена технологіям з виробленням кормових продуктів [1, 3, 4]. Але, на жаль, вони наразі не ефективні, тому що не вирішене питання харчової цінності кормопродукту, відсутні способи розділення зерна на фракції, які б дозволяли виділити ендосперм без втрат крохмалю, що обумовлено реологічними властивостями сировини. Тому підвищення ефективності переробки зерна за даними схемами можливо шляхом застосування способів цілеспрямованої зміни вихідних властивостей сировини.

Серед однопродуктових схем пріоритетними є технології, які основані на низькотемпературних способах підготовки сировини до зброджування, в тому числі «холодного» затирання, яке з успіхом