

© Воробець М. М., Кобаса І. М., Третяк Д. І., 2016

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича

ІДЕНТИФІКАЦІЯ СТОРОННІХ ДОМІШОК-ФАЛЬСИФІКАТОРІВ У ПИВІ

На основі якісних реакцій гліцерину з Купрум(II) гідроксидом і саліцилової кислоти з Ферум(III) хлоридом розроблено методики ідентифікації та напівкількісного визначення домішок-фальсифікаторів – гліцерину та саліцилової кислоти у пиві світлих сортів. Як базовий розчин для приготування шкали порівняння напівкількісного визначення гліцерину у пиві запропоновано водний розчин чорного чаю, оптична густина якого за довжини хвилі $\lambda=540$ нм дорівнює оптичній густині досліджуваного пива.

Ключові слова: гліцерин, саліцилова кислота, пиво, ідентифікація, фальсифікація, шкала порівняння.

Вступ

Пиво за популярністю – третій напій у світі після води та чаю. Це – освіжаючий, з характерним ароматом, приємним гіркуватим смаком напій, який виготовляють ферментацією ячмінного, кукурудзяного або рисового солоду. Зазвичай пиво виготовляють з ячмінного солоду, води, хмелю, пивних дріжджів. Це один з найбільш складних за вмістом компонентів алкогольний напій [1, 2]. Крім основних компонентів – води, вуглеводів, етилового спирту та нітрогенвмісних речовин, у ньому містяться мінеральні сполуки, вітаміни, фенольні й ароматичні речовини, аміни, фітоестрогени, гіркі речовини тощо [3, 4]. Відомо, що в пиві міститься велика кількість органічних кислот, які беруть участь у зниженні величини рН під час бродіння і додають напою кислий смак. Вони – природні продукти життєдіяльності дріжджів, і їх концентрація та спектр залежать від складу суслу, режимів бродіння та доброджування, штамових особливостей дріжджової клітини. Органічні кислоти благотворно впливають на функціональний стан організму людини та володіють великою кількістю позитивних властивостей [5, 6]. Під час процесу бродіння також утворюються альдегіди, вищі спирти й ефіри. Потенційно вони можуть спричинити як позитивний, так і негативний вплив на організм людини [2].

Значна кількість сполук, що входять до складу пива, – метаболіти спиртового бродіння і незброджених речовин, які визначають повноту смаку й аромату пива. Некрохмальні поліцукриди та продукти їх ферментативного гідролізу пом'якшують гіркоту пива, роблячи її менш вираженою, і сприяють розчиненню Карбон(IV) оксиду.

Для надання пиву більш приємного смаку та збільшення піностійкості додають гліцерин. Додавання гліцерину в слабоалкогольні напої (вино, пиво) називають шеелізацією. Цей метод використовують для зниження кислотності, гіркоти, збільшення солодкості, відновлення піноутворюючої здатності, а також для переривання процесу бродіння. Винам гліцерин надає особливу м'якість і оригінальний смак [7]. Для більшої стійкості та консервації напоїв використовують також саліцилову і борну кислоти, буру, кальцій гідросульфід тощо. Крім того, фальсифікація алкогольних напоїв відбувається шляхом додавання до напою технічного спирту, заміни натуральної сировини (плодів, коренів, трав, цукру) синтетичними барвниками, ароматизаторами, підсолоджувачами, гліцерином тощо. Навмисне додавання гліцерину чи консервантів – не що інше, як фальсифікація напою.

Єдиним нормативним документом, у якому вказані показники ідентифікації напоїв, – „Правила проведення сертифікації харчових продуктів та продовольчої сировини”. Згідно з указаним вище документом, алкогольні напої ідентифікують за показниками, передбаченими у нормативних документах. Діюча на території України нормативна документація щодо якості пива представлена в ДСТУ 3888-99 [8]. За цим стандартом контролюється обмежена кількість параметрів якості пива: вміст етанолу, екстрактивність суслу, густина, кислотність, колір, вміст карбонової кислоти, стійкість, а також концентрації важких металів (Hg, As, Pb, Cd), радіонуклідів і нітрозамінів. Крім етилового спирту, інші органічні компоненти пива не контролюються. Тому розробка методик ідентифікації органічних добавок-

Зразки пива різних виробників

№ зразка	Характеристика пива	Виробник
1	Світле фільтроване	Перша приватна броварня, OASIS CIS, м. Львів
2	Світле фільтроване	Stella Artois, „САН ИнБев Украина”, м. Київ
3	Світле фільтроване	Bavaria, OASIS м. Радомишль
4	Світле фільтроване	Балтика 9, Baltic Beverages Holding м. Санкт-Петербург
5	Напівтемне фільтроване	Жигулівське, ПАО „Оболонь”, м. Київ
6	Напівтемне фільтроване	Garlsberg, Carlsberg Ukraine, м. Львів
7	Темне фільтроване	Robert Doms, Carlsberg Ukraine, м. Львів

фальсифікаторів у пиві – актуальна проблема [9].

Мета роботи – розробити методики ідентифікації та напівкількісного визначення окремих органічних домішок-фальсифікаторів у пиві.

Методика експерименту

Об'єкти досліджень – зразки пива (табл. 1) вітчизняних і зарубіжних виробників, популярних на ринку України.

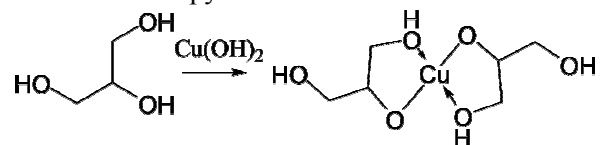
Для ідентифікації та напівкількісного визначення домішок-фальсифікаторів у пиві використали відповідні якісні реакції, а саме: гліцерину – зі свіжоосадженим Купрум(II) гідроксидом, який готували, додаючи 3÷5 крапель 5 %-го розчину NaOH до кілька крапель 3 %-го розчину купрум сульфату; саліцилової кислоти – з Ферум(III) хлоридом (0,5 н розчин). Оптичну густину вимірювали за допомогою фотоелектроколориметра КФК-2 за довжини хвилі 540 нм, використовуючи кювету з товщиною поглинаючого шару 10 мм. Приготування розчинів гліцерину на розчині чаю, імітованому за забарвленням до пива, проводили, вимірюючи за допомогою фотоелектроколориметра оптичну густину пива та зразків чаю (у досліджуваних зразків світлого пива оптична густина дорівнювала 0,077÷0,093). Також перевіряли, чи додавання гліцерину в чай змінює його оптичну густину. Як виявилось, “робочі” концентрації гліцерину практично не впливають на оптичну густину відповідних зразків чаю. Модельні розчини з малими концентраціями досліджуваних речовин готували методом розведення; чорний чай – на дистильованій воді.

Результати та їх обговорення

Зазвичай для ідентифікації та виявлення можливої фальсифікації використовують різні методи: органолептичні, фізико-хімічні,

прості та складні. Однак для оцінки якості алкогольних напоїв недостатньо класичних методів визначення, а необхідно використувати й інші способи, які не передбачені стандартами, але дозволяють виявити сторонні шкідливі домішки [10, 11].

Для ідентифікації гліцерину у пиві використали якісну реакцію з Купрум(II) гідроксидом, на основі якої розробили методику напівкількісного визначення. При взаємодії гліцерину з $\text{Cu}(\text{OH})_2$ утворюється комплексна сполука – гліцерат купруму синього кольору:



Спочатку побудували шкалу – зразки водних розчинів з концентрацією гліцерину від 1,0 % до $1,0 \cdot 10^{-6}$ %. Після реакції з свіжоосадженим $\text{Cu}(\text{OH})_2$ спостерігали забарвлення (табл. 2):

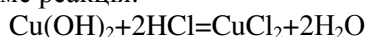
Таблиця 2
Забарвлення, яке спостерігається при взаємодії водного розчину гліцерину з $\text{Cu}(\text{OH})_2$

№ з/п	Концентрація гліцерину, %	Забарвлення, що утворилося
1	1,0	темно синє
2	0,1	синє
3	0,01	світло синє
4	0,001	блакитне
5	0,0001	блакитне
6	0,00001	блакитне
7	0,000001	блакитне

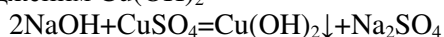
З проведеного дослідження можна констатувати, що при концентраціях гліцерину менше, ніж 0,01% чутливість реакції дуже мала.

Згідно з літературними даними концентрація гліцерину у пиві коливається у межах

0,18±0,37 % [3], більший його вміст свідчить про штучне додавання, тобто – фальсифікацію. Отже, шкала розчинів з концентрацією від 0,1 % до 1,0 % дасть можливість напівкількісно визначити вміст гліцерину у пиві. Дослідження проведені з пивом зразка №1. Результат – не синє забарвлення, а зелене, тобто відбулося накладання кольорів, від чого зразок набув зеленого забарвлення. Проблему можна розв'язати, знебарвивши пиво, для чого використовують дію концентрованої хлоридної кислоти. Однак у нашому випадку, проходитиме реакція:



Тому розчини гліцерину для шкали порівняння треба готувати не на дистильованій воді, а на рідині, яка за забарвленням ідентична до пива. Згідно ДСТУ 3888-99 колір пива відповідає об'єму (см³) 0,1 моль/дм³ розчину йоду на 100 см³ води. Використовуючи результати табл. 2 цього нормативного документа і методику [12], була спроба імітувати колір пива 0,1 моль/дм³ розчином йоду. Але реакція на гліцерин зі свіжоосадженим $\text{Cu}(\text{OH})_2$

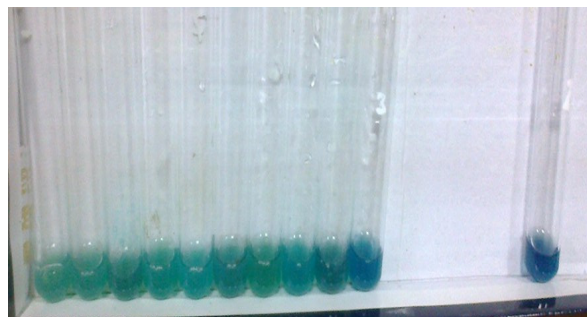


у такому розчині не перебігає: відбувається знебарвлення через взаємодію йоду з натрій гідроксидом:

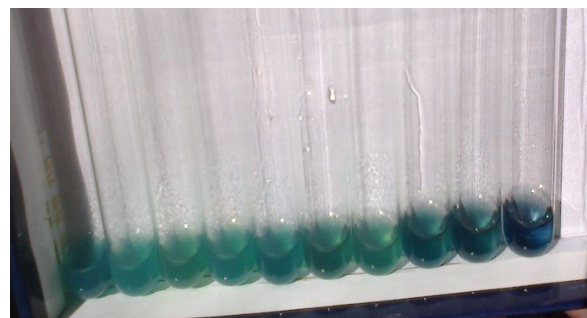


Отже, імітувати колір пива потрібно такою речовиною, яка б мала забарвлення, подібне до пива, не містила гліцерин і не реагувала з NaOH , CuSO_4 , $\text{Cu}(\text{OH})_2$, Na_2SO_4 . Фальсифікуючи спиртні напої, забарвлення водно-спиртовим розчинам часто надають настоянкою чорного чаю або чайним сиропом [13, 14]. За вищенаведеними вимогами, настоянка чаю повністю придатна для цього процесу. Враховуючи, що концентрація гліцерину “природного походження” у пиві дорівнює 0,18±0,37 %, для напівкількісного визначення побудували шкалу порівняння А (рис. 1, а) його розчинів на розчині чаю (табл. 3).

За шкалою А провели визначення вмісту гліцерину у досліджуваних зразках пива. При додаванні деяких зразків до свіжоосадженого $\text{Cu}(\text{OH})_2$ спостерігалось темно-синє забарвлення (рис. 1, а, окрема пробірка), яке відсутнє у шкалі. Тому аналогічно приготували шкалу порівняння Б з більшою масовою часткою гліцерину (рис. 1, б), за якою провели напівкількісне його визначення у зразках світлого пива. Результати досліджень подано у табл. 4.



а)



б)

Рис. 1. Шкала порівняння для напівкількісного визначення гліцерину у світлому пиві: а) – масова частка гліцерину (табл. 3); б) – масова частка гліцерину 0,1; 0,2; 0,3; 0,5; 0,7; 1; 1,5; 2; 2,5 та 3 %.

Таблиця 3
Забарвлення при взаємодії чайного розчину гліцерину з $\text{Cu}(\text{OH})_2$

№ пробірки	масова частка гліцерину, %	Забарвлення, що утворилося
1	0,1	світло-блакитне
2	0,2	дуже світло-зелене
3	0,3	світло-зелене
4	0,4	зеленувате
5	0,5	світло зелене
6	0,6	зелене
7	0,7	зелене
8	0,8	зелено-синє
9	0,9	синювате
10	1,0	синє

Таблиця 4
Вміст гліцерину у зразках світлого пива за шкалою порівняння Б

Зразок пива	№1	№2	№3	№4
№ пробірки шкали	2	3	5	6
Вміст гліцерину, %	0,2	0,3	0,5	1

На основі аналізу отриманих даних можна констатувати, що у зразки пива № 3 і № 4 навмисно додано гліцерин.

Оскільки кожний досліджуваний зразок пива, навіть одного виду (наприклад, світле), все-таки відрізнявся за інтенсивністю забарвлення (табл. 5), коректніше було б приготувати шкалу порівняння розчинів гліцерину на розчині чаю, оптична густина якого дорівнює оптичній густині конкретного зразка пива.

Таблиця 5
Оптична густина досліджуваних зразків пива

Зразок пива	D
№1	0,091
№2	0,077
№3	0,089
№4	0,093
№5	0,175
№6	0,186
№7	0,521

Для такого дослідження обрали зразок №3, оптична густина якого 0,089. Приготували розчин чаю, оптична густина якого за довжини хвилі $\lambda = 540$ нм дорівнює 0,089, тобто оптичній густині пива. Тобто забарвлення пива та розчині чаю – однакові, а відповідно, і колір буде накладатися однаково. На цьому розчині чаю приготували шкалу порівняння В для напівкількісного визначення гліцерину з концентраціями (%): 0,1, 0,2; 0,3; 0,4 ...1. При додаванні до свіжоосажденного $\text{Cu}(\text{OH})_2$ пива Bavaria, OASIS (зразок №3) спостерігалось утворення забарвлення, ідентичного до забарвлення у пробірці під № 6 шкали В, що відповідає масовій частці гліцерину 0,6 % (рис. 3, окрема пробірка – зразок №3).

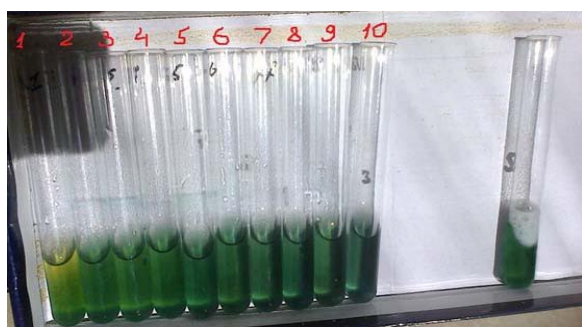


Рис. 3. Шкала порівняння В для напівкількісного визначення гліцерину

Для перевірки достовірності отриманого значення провели низку “холостих” дослідів: у пиво зразка №3 навмисно вносили гліцерин, тобто створювали пиво з відомою концен-

трацією гліцерину. Потім це пиво додавали до свіжоосажденного $\text{Cu}(\text{OH})_2$ і отримане забарвлення порівнювали зі шкалою В. Результати точно збігалися.

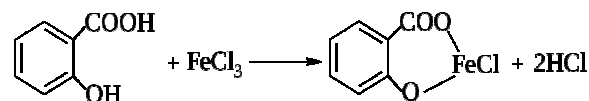
Нами проведено аналогічні дослідження зі зразком №7 (пиво "Robert Doms" темне), оптична густина якого 0,521. Приготували розчин чай з такою ж оптичною густиною і відповідні розчини гліцерину на цьому розчині. При додаванні до свіжоосажденного $\text{Cu}(\text{OH})_2$ пригтовлених розчинів утворювалося темно-коричневе забарвлення (рис. 4), синій колір не спостерігався.



Рис. 4. Шкала порівняння для напівкількісного визначення гліцерину у темному пиві

Отже, такою методикою можна користуватися для напівкількісного визначення гліцерину у світлому пиві, але є недолік: для кожного пива необхідно будувати “свою” шкалу порівняння.

У роботі проведено дослідження можливості виявлення саліцилової кислоти як речовини, яка використовується для фальсифікації пива, оскільки токсична дія її у великих кількостях чинить негативний вплив на організм людини. Для ідентифікації та напівкількісного визначення саліцилової кислоти у пиві ми використали якісну реакцію з Ферум (III) хлоридом, аналітичним сигналом якої є утворення стійкого фіолетового забарвлення:



Чутливість реакції перевіряли розчинами кислоти з масовою часткою, %: 0,001; 0,01; 0,1; 1. Поява блідорожевого забарвлення спостерігається у 0,01 %-му розчині.

При дії Ферум(III) хлориду на досліджуваний зразок №1 не спостерігалось появи фіолетового забарвлення, тобто саліцилова кислота відсутня. Для підтвердження такого висновку у пиво додали кислоту і подіяли Ферум(III) хлоридом – забарвлення появи-

лося. Накладання кольорів не спостерігалось, тому шкалу для напівкількісного визначення саліцилової кислоти готували на пиві зразка №1 з масовою часткою, %: 0,01; 0,02; 0,03; 0,04...0,1 (рис. 5).

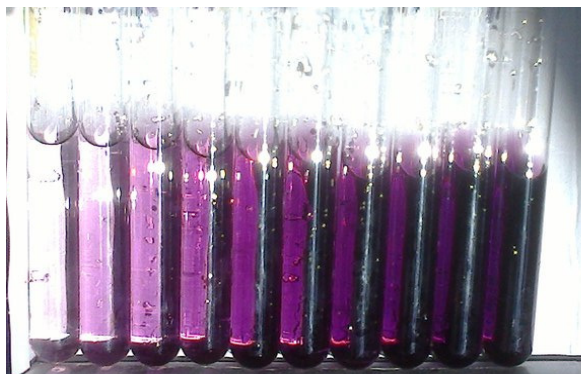


Рис. 5. Шкала порівняння для напівкількісного визначення саліцилової кислоти у пиві

Для перевірки коректності шкали приготували модельні пивні розчини саліцилової кислоти з масовою часткою 0,02 %; 0,05 %; 0,09 %. Подіяли на кожний розчин реагентом FeCl_3 і порівняли зі шкалою. Усі значення точно збіглися. Аналогічні дослідження з темним пивом не були такими успішними. Замість фіолетового забарвлення утворювалося буре.

Отже, розроблена методика придатна тільки для світлого пива.

Висновки

На основі якісних реакцій з Купрум(II) гідроксидом і Ферум(III) хлоридом розроблені методики ідентифікації та напівкількісного визначення органічних добавок-фальсифікаторів – гліцерину й саліцилової кислоти, відповідно, у світлому пиві.

Як розчинник для приготування шкали порівняння напівкількісного визначення гліцерину у пиві запропоновано розчин чаю, оптична густина якого за довжини хвилі $\lambda=540$ нм дорівнює оптичній густині досліджуваного зразка пива.

Список літератури

1. Нужний В.П. Пиво: хімічний склад, харчова цінність, біологічна дія і споживання / Питання наркології. – 1997. – №4. – С.69–76.
2. Спиртні напої. Особливості бродіння та виробництва. Під редакцією Е. Лі та Дж. Піготта – “Професія”, 2006. – 564 с.
3. The World Encyclopedia of Beer, Brian Glover. – 2005. – 345 p. ISBN 0-7548-0933-1.

4. Исследование влияния состава исходного сырья на качество и безопасность готового пива. Часть IV. Влияние состава зернового и сахаросодержащего сырья на содержание аминокислот в пиве / М.В. Гернет, К.В. Кобелев, И.Н. Грибкова [и др.] // Пиво и напитки = Beer and beverages : научно-теоретический и производственный журнал. – 2015. – № 5. – С. 40–44.
5. Исследование влияния состава исходного сырья на качество и безопасность готового пива. Часть III. Влияние состава зернового и сахаросодержащего сырья на содержание органических кислот и углеводов в пиве / М.В. Гернет, К.В. Кобелев, И.Н. Грибкова [и др.] // Пиво и напитки = Beer and beverages : научно-теоретический и производственный журнал. – 2015. – № 4. – С. 46–51.
6. Давыденко, С. Г. Разработка нового экспресс-метода оценки физиологического влияния пива / С.Г. Давыденко, А.Т. Дедьгаев, Т.В. Меледина // Пиво и напитки = Beer and beverages : научно-теоретический и производственный журнал. – 2014. – № 6. – С. 26–30.
7. Исследование влияния состава исходного сырья на качество и безопасность готового пива. Часть II. Влияние состава зернового и сахаросодержащего сырья на содержание азотистых веществ и глицерина в пиве / М.В. Гернет, К.В. Кобелев, И.Н. Грибкова [и др.] // Пиво и напитки = Beer and beverages : научно-теоретический и производственный журнал. – 2015. – № 3. – С. 34–38.
8. Пиво. Загальні технічні умови : ДСТУ 3888-99. – [Чинний від 1999-06-17]. – К. : Держстандарт України, 1999. – 16 с. – (Національний стандарт України).
9. Третяк, Л.Н. Проблемы контроля качества пива / Л.Н.Третяк // Вестник ОГУ – 2012. – №9. – С.197–203.
10. Методи визначення фальсифікації товарів. Підручник. / [А.А. Дубініна, І.Ф. Овчиннікова, С.О. Дубініна та ін.]. – К. : Професіонал, Центр учбової літератури, 2010. – 272 с.
11. Титаренко, Л.Д. Ідентифікація та фальсифікація продовольчих товарів / Л.Д. Титаренко, В.А. Павлова, В.Д. Малигіна. – К.: Центр навчальної літератури, 2006. – 192 с.
12. Пиво. Методы определения цвета : ГОСТ 12789-87 – [Действующий с 1989-01-01].

- Межгосударственный стандарт, – М. : Стандартиформ, 2011. – 9 с.
13. Чепурной, И.П. Идентификация и фальсификация продовольственных товаров. Издательско-торговая корпорация “Дашков К^о”, 2012. – 460 с.
14. Притульська, Н.В. Ідентифікація продовольчих товарів: теорія і практика: Монографія. – К. : Київ. нац. торг.-екон. ун-т, 2007. – 193 с.

Summary

Vorobets M.M., Kobasa I.M, Tretiak D.I.

IDENTIFICATION OF IMPURITIES-FALSIFIERS IN BEER

Based on qualitative reactions of glycerol and Copper (II) hydroxide and salicylic acid with Iron (III) chloride developed methods of identification and semi-quantitative determination of impurities-falsifiers – glycerol and salicylic acid in the light sorts of beer. As a basic solution for making of scale comparison semi determination of glycerol in beer offered the black tea, whose optical density at the wavelength $\lambda = 540$ nm equals the optical density of investigated beer.

Keywords: glycerin, a salicylic acid, beer, identification, falsification, scale of comparison