

ХАРЧОВІ ДОБАВКИ ЯК ОБ'ЄКТ МОНІТОРИНГОВИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

Т. П. Гончаренко –

Черкаський державний технологічний університет

О. Г. Гончаренко –

Черкаський національний університет ім. Б. Хмельницького

В статье приведены методики определения консервантов и подсластителей, используемых при производстве безалкогольных напитков, соусов, майонезов, кетчупов; представлены средние величины содержания пищевых добавок в перечисленных продуктах питания, которые были определены методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Результаты исследования показывают, что количественное содержание определяемых консервантов и подсластителей не превышает максимально допустимые уровни.

The article deals with the quality of food additions and the influence of them on the human health. The author shows the methods of determination of conservates and sweetens used for the production of soft drinks, sauces and so on. The average results of food additions maintenance defined by the method of effective liquid chromatography are presented in article. Research results show that quantitative maintenance of determined conservates and sweetens does not exceed maximally possible levels

ПОСТАНОВКА ПРОБЛЕМИ

Харчування є однією з найголовніших потреб людини. Якісна їжа є постачальником енергії для розвитку та життєдіяльності організму, сприяє підтриманню здоров'я в належному стані, підвищує працездатність людини та її самопочуття. Але наявність у харчових продуктах сторонніх та токсичних речовин, які не мають основних фізіологічних властивостей, є однією з найбільш істотних причин, які загрожують здоров'ю й життю людини: призводять до харчової інтоксикації, спричиняють канцерогенні, мутагенні, тератогенні й ембріотоксичні явища.

Велику групу небезпечних чинників складають харчові добавки. Деякі з них є традиційними і використовуються людством здавна (сіль, оцет). Але, починаючи з середини минулого сторіччя, надзвичайно широкого застосування набули харчові добавки, ідентичні натуральним, і синтетичні. Їх отримують шляхом хімічного синтезу. І хоча за їх чистотою та складом здійснюється постійний контроль, усе ж вони являють суттєву небезпеку для здоров'я людини. Значна їх частина є сторонніми (чужорідними), а віддалені наслідки їхнього впливу на організм людини невідомі.

Існує багато визначень поняття «харчова добавка». Це пояснюється тим, що вони виконують різноманітні функції. Згідно з Законом України «Про якість та безпеку харчових продуктів і продовольчої сировини» (редакція від 24.10.2002 р.): «Харчова добавка – природна чи синтетична речовина, яка спеціально вводиться у харчовий продукт для надання йому бажаних властивостей».

Харчові добавки раціонально вживати у мінімальній кількості, але не вище від установ-

леного максимально допустимого рівня (МДР). Дозвіл на використання нових добавок дає Головний державний санітарний лікар України на підставі позитивного висновку державної санітарно-гігієнічної експертизи. Фізико-хімічні властивості харчових добавок, ступінь їх чистоти та інші властивості визначаються ГОСТом і відповідними нормативно-технічними документами. Контроль за правильністю застосування та вмістом харчових добавок у харчових продуктах здійснюють виробничі лабораторії підприємств харчової промисловості й органи державного санітарного нагляду. Контроль за додержанням установлених допустимих рівнів у сфері виробництва продуктів покладено на органи Держстандарту України.

Останнім часом різко збільшився асортимент харчових добавок, зараз відомі більш 2800 найменувань [1]. Це пов'язано із загальними тенденціями розвитку індустрії здорового харчування: зростає виробництво низькокалорійних продуктів, із зниженням вмістом цукру та жиру, дієтичного та лікувального призначення, швидкого приготування. Тому гострішим стає питання безпечності цих добавок для організму людини. Актуальність його зростає при врахуванні можливості споживання багатьох добавок людьми різного віку протягом більшої частини свого життя.

Щоб виявити харчові добавки та визначити їх фактичний вміст, нами були проведені на базі Черкаського державного технологічного університету і Держстандартметрології відповідні моніторингові дослідження продуктів, які частіше використовуються для харчування людини.

МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕННЯ

Для визначення консервантів – бензойної та сорбінової кислот – був застосований метод, заснований на вилученні кислот з харчового продукту перегонкою з парою й екстракцією етилацетатом із наступними ідентифікацією та кількісним визначенням методом вискоефективної хроматографії (рідинний хроматограф з УФ детектором – довжина хвилі – 272 нм) [2].

Підготовка градувальних розчинів проводилася таким чином:

Розчин 1. Наважку 100 мг бензойної кислоти (БК) переносять у мірну колбу місткістю 25 см³ і доводять до мітки етилацетатом (концентрація отриманого розчину 4 мг/см³).

Розчин 2. Наважку 40 мг сорбінової кислоти (СК) переносять у мірну колбу місткістю 100 см³ і доводять до мітки етилацетатом (концентрація отриманого розчину 0,4 мг/см³).

Розчин 3. Змішують рівні об'єми розчинів 1 і 2. Концентрації в отриманому розчині БК – 2,0 мг/см³, СК – 0,2 мг/см³.

Досліджувану пробу продукту (крім напоїв) масою близько 10 г зважують із точністю до 0,01 г, подрібнюють і гомогенізують з добавкою 25 г Na₂SO₄ й 40 мл сірчаної кислоти з молярною концентрацією H₂SO₄ 1 моль/л. Гомогенат переносять, змиваючи водою в колбу місткістю 1 дм³, з'єднують з пароутворювачем, і нагрівають. У момент, коли рідина в колбі починає закипати, закривають пароутворювач пробкою й відганяють БК і СК із парою, збираючи близько 80 см³ дистилату в приймач, що містить 10 см³ гідроксиду натрію з молярною концентрацією NaOH 1 моль/л. Дистилат переносять у ділільну лійку, насичують сульфатом натрію (на 10 см³ дистилату додають 6 г Na₂SO₄), підкисляють розчином сірчаної кислоти з молярною концентрацією H₂SO₄ 1 моль/л до рН 2,0 – 3,0 і екстрагують етилацетатом тричі по 10 см³. Об'єднані екстракти сушать, додаючи 2 г прожареного безводного Na₂SO₄. Цей екстракт позначають V₁. Екстракт упарюють на ротаційному випарнику (допускається випарювання в порцеляновій чашці на піщаній бані) до об'єму 1 см³.

При аналізі напоїв виключають стадію відгону, 10 см³ напою розбавляють удвічі сірчаною кислотою 0,5 моль/л, додаючи 10 г Na₂SO₄, інтенсивно перемішують і екстрагують БК і СК 3 рази по 5 см³ етилацетатом. Об'єднаний екстракт (V₁) сушать, додавши 1 г безводного прожареного Na₂SO₄. Екстракт упарюють на ротаційному випарнику або в порцеляновій чашці до кінцевого об'єму 1 см³. Отриманий екстракт і градувальний розчин 3 по черзі вводять у рідинний хроматограф. На хроматограмі екстракту ідентифікують піки БК і СК за часом утримання: для БК – 3,4 ± 0,2 хв, для СК – 4,4 ± 0,2 хв.

Для підтвердження правильності ідентифікації консервантів аліквоти розчину 3 і екстракти вводять

у хроматограф у тих же умовах повторно, реєструючи в максимумах хроматографічних піків спектр поглинання БК (250 – 270 нм) і СК (230 – 270 нм). БК має три максимуми поглинання в зазначеному інтервалі спектра – 268, 270 і 272 нм, а СК – один – 254 нм, що є додатковою ідентифікаційною ознакою для підтвердження присутності їх у зразку.

Для обробки результатів вимірюють висоту піків стандартів БК і СК на хроматограмах і розраховують їхній вміст у мг/кг або мг/дм³ за формулою:

$$C = 1000K \cdot P \cdot H_0 \cdot V_1 / H_{cm} \cdot M,$$

де K – коефіцієнт, що враховує ступінь витягу БК і СК; P – концентрація БК або СК у градувальному розчині (розчин 3), мг/см³; H₀ – висота піка БК або СК на хроматограмі екстракту, мм; H_{cm} – висота піка БК або СК на хроматограмі стандартів, мм; V₁ – об'єм екстракту, см³; M – маса зразка, взята для аналізу (г), або об'єм напою (см³).

Обчислення проводилося до другого десятичного знака. За кінцевий результат випробувань приймалося середнє арифметичне двох паралельних визначень. Кінцевий результат округлявся до першого десятичного знака.

Ідентифікація й кількісне визначення заміників цукру здійснювалося також методом вискоефективної рідинної хроматографії (ВЕРХ) [2].

Визначення аспартама. Умови ВЕРХ: Колонка з нержавіючої сталі, довжина – 150 мм, діаметр – 4,6 мм. Нерухома фаза (сорбент) – кромасил 100 С18, подрібнення – 5 мкм.

Рухома фаза: 5,6 г фосфорнокислого калію однозаміщеного безводного (KH₂PO₄) розчиняють в 820 см³ бідистильованої води, доводять рН до 4,3 додаванням фосфорної кислоти, після чого додають 180 дм³ ацетонітрилу. Суміш дегазують на роторному випарнику. Стандарт аспартаму концентрацією – 1 мг/см³. Швидкість потоку – 0,8 см³/хв.

Детектування. Спектрофотометр, довжина хвилі УФ 255 нм, шкала 0,5 AUFS. Перед роботою нову колонку необхідно перевести на зворотньо-фазний режим роботи. Для цього колонку промивають 40 см³ ізопропанолу, потім 80 см³ деіонізованої води, після чого врівноважують колонку рухомою фазою до стабільної нульової лінії.

Час утримання аспартаму – 6,2 ± 0,05 хв. Обробка хроматографічних даних за програмою Мультіхром для Windows версія 1.39.

Стандартний зразок і випробовувану пробу хроматографують не менш трьох разів. Відносна похибка методики ± 5 %.

Визначення ацесульфаму – підготовка хроматографічної колонки й умови ВЕРХ як при визначенні аспартаму. Детектування: УФ 225 нм, шкала 0.05 AUFS, час утримання – 2,8 ± 0,02.

Визначення сахарину. При вилученні з харчових продуктів ураховують наступні властивості сахарину: 1 г сахарину розчиняється в 290 см³ холодної води або в 25 см³ киплячої води, в 31 см³ етилового

спирту або в 12 см³ ацетону. Сахарин практично нерозчинний у хлороформі, добре екстрагується етиловим і петролейним ефірами. Розчинність його збільшується при додаванні лимонної, винної або оцтової кислот. Він стійкий при нагріванні до 150°C при рН 3,3 і 7,0.

Алгоритм аналізу і підготовка хроматографічної колонки й умови ВЕРХ як при визначенні аспартату. Детектування: УФ 269 нм, шкала 0,1 АУФС, час утримання – 2,9 ± 0,1 хв.

Визначення цикламату й цикламату в суміші із сахарином проводилося як при визначенні аспартату:

Рухома фаза – 5,6 г фосфорнокислого калію однозаміщеного безводного (KH₂PO₄) розчиняють в 850 см³ бідистильованої води, доводять рН до 1,8 додаванням фосфорної кислоти, після чого додають 150 см³ ацетонітрилу. Суміш дегазують на роторному випарнику. Швидкість потоку – 0,6 см³/хв. УФ детектор – шкала 0,02 АУФС, довжина хвилі – УФ 210 нм. Час утримання цикламату – 7,1 ± 0,02 хв, сахарину – 8,5 ± 0,05 хв. Стандартний зразок і випробовувану пробу хроматографують не менш трьох разів.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

Консервантами вважають речовини, які здатні збільшувати строк зберігання харчових продуктів шляхом захисту їх від мікробіологічного псування. З добавок цього класу були досліджені сорбінова кислота та її сіль – сорбат калію, бензойна кислота та її сіль – бензоат натрію. В літературі [3] стверджується, що сорбінова кислота чинить сприятливу біологічну дію на організм, оскільки вона здатна підвищувати імунологічну реактивність і детоксикаційну здатність організму. Об'єднаним комітетом експертів ФАО/ВООЗ по харчових добавках встановлена безумовна допустима доза сорбінової кислоти для людини – 0 – 12,5 мг/кг маси.

Бензойна кислота (Е 210) практично не концентрується в організмі людини, а швидко з'єднується з гліколем і утворює бензоїлглікокол, або гіпурову кислоту, у вигляді якої майже повністю виводиться з організму [3]. Разом з тим діти мають слабку здатність інактивувати в організмі бензойну кислоту і чим молодший їх вік, тим беззахисніший організм перед шкідливим впливом бензойної кислоти. Безумовна допустима доза бензойної кислоти для людини складає 0 – 5 мг/кг маси білка.

Таблиця 1

Вміст харчових добавок у продуктах харчування

Найменування продукції	Види випробувань	Фактичне значення показників
Напої безалкогольні	Масова концентрація: Аспартам Сахарин Ацесульфам К Бензойна кислота Цикламат	77,5 мг/дм ³ 57,9 мг/дм ³ 21 мг/дм ³ 136,0 мг/дм ³ 266 мг/дм ³
Напої безалкогольні (наприклад «Яблуко», «Виноград», «Лимон-Лайт»)	Масова концентрація: Аспартату Сахарину Бензойної кислоти	60,0 мг/дм ³ 73,2 мг/дм ³ 134,2 мг/дм ³
Напої безалкогольні (наприклад «Апельсин», «Дюшес», «Лимонад»)	Масова концентрація: Бензоату натрію Сорбату калію У сумі	87,1 мг/дм ³ 41,5 мг/дм ³ 128 мг/дм ³ (Н/б 150 у сумі)
Соуси (наприклад «Кисло-солодкий з овочами»)	Масова частка: Бензоату натрію Сорбату калію У сумі	0,03 % 0,04 % 0,07 % (Н/б 0,1 у сумі)
Гірчиця	Масова частка: Бензоату натрію	(Н/б 0,05) 0,03 %
Паста з риби	Масова частка: Бензоату натрію Сорбату калію У сумі	(Н/б 0,1 у сумі) 0,05 % (0,02 %) 0,02 % (0,02 %) 0,07 %
Пресерви	Масова частка: Бензоату натрію	(Н/б 0,1 у сумі) 0,07 %
Кетчупи	Масова частка: Сорбінової кислоти	(Н/б 0,08) 0,06 % (0,05; 0,04 %)
Майонези	Масова частка: Сорбінової кислоти	(Н/б 0,08) 0,06 % (0,07 %)
Бісквіти	Масова частка: Сорбінової кислоти	(Н/б 0,1) 0,03 % (0,02 %)
Соуси (наприклад, для маринування)	Масова концентрація: Бензойна кислота Сорбінової кислоти	(Н/б 1000 у сумі) 396 мг/кг 302 мг/кг

Максимально допустимі рівні дозволених харчових добавок

Найменування продукції	НД на методи випробувань	Види випробувань	Значення показників по НД
Напої безалкогольні та слабоалкогольні	ГОСТ 30059-93 (метод ВЕРХ)	Аспартам Сахарин Кофеїн Бензоат натрію	600,0 мг/дм ³ 80,0 мг/дм ³ - 150,0 мг/дм ³
Продукти харчові (наприклад: напої, джеми, пресерви, мармелади, сирні десерти, продукти на основі йогурту, делікатесні салати та інші схожі продукти)	ДСТУ EN 12856:2003 (метод ВЕРХ)	Ацесульфам К Аспартам Сахарин (також кофеїн, бензойна та сорбінова к-та) або (бензоат натрію та сорбат калію) в сумі	350 мг/дм ³ 600,0 мг/дм ³ 80,0 мг/дм ³ 100 мг/дм ³ 50 мг/дм ³ 150 мг/дм ³
Продукти харчові (наприклад: напої, молочні продукти, десерти, креми, джеми, мармелади, шоколад та інші схожі продукти)	ДСТУ EN 12857:2003 (метод ВЕРХ)	Цикламат	350 мг/дм ³ (мг/кг)
Продукти харчові (наприклад: томатний соус, кетчуп, майонези, маргарини, пасти, пресерви та інше)	ГОСТ, МВВ (метод спектрометричний)	Бензойна кислота Сорбінова кислота	0,05 % (мг/кг) 0,05 % (мг/кг) (сумісній присутності) в сумі 0,1 %

До підсолоджувачів відносять харчові добавки, які використовуються з метою надання солодкого смаку продуктам харчування. Вони бувають натуральні й синтетичні. Синтетичні підсолоджувачі представлені сахарином (Е 954), аспартамом (Е 951), його аналогами, цикламатами (Е 952), ацесульфамом калію (Е 950) тощо. Доведено, що небажано вживати ці добавки щоденно протягом тривалого часу.

Цикламат [3] сприяють утворенню пухлин або можуть стати канцерогенними в присутності інших сполук. При вивченні токсикологічних властивостей встановлено, що в деяких випадках після тривалого споживання цикламат перетворюється у циклогексиламіни.

У дослідженнях на тваринах була встановлена певна залежність між споживанням сахарину й розвитком раку сечового міхура [4].

Аспартам як підсолоджуюча речовина не викликає побічних дій, але у зв'язку з вмістом фенілаланіну він протипоказаний хворим на фенілкетонурію. Встановлена ФАО/ВООЗ для аспартаму величина допустимого добового споживання складає 40 мг/кг маси тіла [3].

Результати кількісного визначення харчових добавок у продуктах наведено в табл. 1.

У табл. 2 наведені максимально допустимі рівні досліджуваних харчових добавок у харчових продуктах.

Як свідчать результати дослідження (табл. 1), кількісний фактичний вміст харчових добавок у харчових продуктах коливається в широких межах залежно від найменування продукції, але в жодному випадку перевищення санітарних норм не було виявлено. Для оцінки дійсної безпеки харчових добавок недостатньо тільки даних фактичного вмісту, необхідно враховувати також дані про результати їх дії на організм у реальних умовах застосування та можливість взаємодії з іншими харчовими інгредієнтами.

ВИСНОВКИ

1. Головним критерієм використання харчових добавок повинна бути їх безпечність, і навіть при тривалому зберіганні та споживанні вони не повинні загрожувати здоров'ю людини.
2. Харчові добавки повинні застосовуватися в мінімальних кількостях, достатніх для досягнення бажаного ефекту, але не вищих за встановлені МДР.
3. Споживачі повинні бути поінформовані через маркування або іншим шляхом про використання при виробництві харчових добавок, їх види та можливі протипоказання при вживанні для певних груп споживачів.
4. Необхідна сувора система контролю за використанням харчових добавок і вмістом їх у харчових продуктах (розробка методик ідентифікації та кількісного визначення харчових добавок, організації системи державного контролю, нагляду за виробництвом і використанням харчових продуктів з харчовими добавками).
5. Дослідження вмісту харчових добавок у продуктах харчування показало, що кількісний вміст визначуваних консервантів і підсолоджувачів не перевищує максимально допустимих рівнів.

ЛІТЕРАТУРА

6. Плахотін В.Я., Тюрікова І.С., Хомич Г.П. Теоретичні основи технології харчових виробництв: навчальний посібник. – К.: Центр навчальної літератури, 2006. – 640 с.
7. Дубініна А.А., Малюк Л.П., Селютіна Г.А., Шапорова Т.М., Кононенко Л.В., Науменко В.А. Токсичні речовини у харчових продуктах та методи їх визначення. – К.: ВД "Професіонал", 2007. – 384 с.
8. Пономарьов П.Х., Сирохман І.В. Безпека харчових продуктів та продовольчої сировини. Навчальний посібник. – К.: Лібра, 1999. – 272 с.
9. Некос А.Н., Дудурич В.М. Екологія и проблемы безопасности товаров народного потребления: Учебное пособие. Изд. 2-е, перер. и допол. / Под общ. ред. В.Е. Некоса. – Х.: ХНУ, 2007. – 380 с.