

РАЗРАБОТКА ГОСТ НА ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВОЙ ДОЛИ ПРОПИОНОВОЙ КИСЛОТЫ В ХЛЕБОБУЛОЧНЫХ ИЗДЕЛИЯХ МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА

Кукин М.Ю.¹, канд. техн. наук, Костюченко М.Н.², канд. техн. наук

*¹Санкт-Петербургский филиал ФГАНУ НИИХП, Российская Федерация,
г. Санкт-Петербург*

²ФГАНУ НИИХП, Российская Федерация, г. Москва

***Аннотация.** Для продления сроков годности и защиты хлеба от микробной порчи используют пропионовую кислоту и её соли, содержание которых регламентируется ТР ТС 029/2012. Для разработки метода определения содержания пропионатов в готовых изделиях проведены исследования по применению капиллярного электрофореза для хлебобулочных изделий с начинкой и без начинки. На основе проведённых исследований разработан ГОСТ на определение пропионовой кислоты в хлебе методом капиллярного электрофореза.*

***Ключевые слова:** хлебобулочные изделия, пропионовая кислота, пропионаты, капиллярный электрофорез.*

DEVELOPMENT OF GOST FOR DETERMINING OF THE PROPIONIC ACID MASS FRACTION IN BAKERY PRODUCTS BY CAPILLARY ELECTROPHORESIS

Kukin M.Yu.¹, PhD in Engineering, Kostuchenko M.N.², PhD in Engineering

¹St.Petersburger branch FSASI “Scientific Research Institute for the Baking Industry”, Russian Federation, St.Petersburg

*²FSASI “Scientific Research Institute for the Baking Industry”,
Russian Federation, Moscow*

***Abstract.** To extend the shelf life and protect bread from microbial spoilage, propionic acid and its salts are used, the content of which is regulated by TR CU 029/2012. To develop a method for determining the content of propionates in finished products, studies were conducted on the use of capillary electrophoresis for bakery products with and without filling. Based on the conducted studies, a GOST was developed for determining propionic acid in bread using capillary electrophoresis.*

***Keywords:** bakery products, propionic acid, propionates, capillary electrophoresis.*

В последние годы расходы на логистику, в том числе на доставку хлебобулочных изделий в торговые точки, существенно выросли и составляют около 30 % от себестоимости продукции. В связи с этим одним из перспективных решений снижения себестоимости продукции является увеличение её сроков годности. Это позволит сократить транспортные расходы, так как хлебобулочные изделия нужно будет доставлять не каждый день, а, например, 2 раза в неделю. Увеличения сроков годности хлебобулочных изделий можно добиться разными способами, это реализация замороженных полуфабрикатов и готовых изделий, упаковывание хлеба в стерильных условиях, обработка спиртом, прохождение тепловой стерилизации, использование консервантов и другими. В соответ-

ствии с ТР ТС 029/2012 «Требования безопасности пищевых добавок, ароматизаторов и технологических вспомогательных средств» для хлебобулочных изделий длительного хранения разрешается использовать следующие консерванты: сорбиновую, пропионовую и уксусную кислоты и их соли. Однако при их использовании возникает вопрос контроля содержания консервантов в хлебобулочных изделиях. На сегодняшний день разработаны различные методы определения консервантов в пищевой продукции, которые можно использовать для хлебобулочных изделий, например, М 04-59-2009 Продовольственное сырьё и пищевые продукты, БАД. Методика измерений массовой доли консервантов (сорбиновой, бензойной кислот и их солей) и подсластителей (ацесульфата калия, сахарина и его солей) методом капиллярного электрофореза (далее КЭ) с использованием системы «Капель», М 04-95-2022 «Хлебобулочные изделия, полуфабрикаты и сырьё хлебопекарного производства. Методика измерений массовой доли фумаровой, янтарной, яблочной, лимонной, уксусной, пропионовой, молочной кислот и их солей методом КЭ с использованием системы «Капель».

Среди консервантов особое место занимают пропионаты, которые показали свою эффективность в предотвращении основных заболеваний хлеба – картофельной болезни (КБ) и плесневения [1, 2]. Информация о количественном содержании пропионатов в 100г изделия не выносится на этикетку хлеба, но при использовании пропионовой кислоты, пропионата натрия, пропионата кальция, пропионата калия, они должны быть указаны в составе изделия. Альтернативу применению указанных пищевых добавок является использование заквасок на основе пропионовокислых микроорганизмов, в которых также необходим контроль содержания пропионатов. Исходя из этого, возник запрос на разработку нового или адаптацию существующего метода определения пропионовой кислоты применительно к закваскам и готовому хлебу.

В настоящее время количественное определение пропионатов обычно проводится методами КЭ и высокоэффективной жидкостной хроматографией (ВЭЖХ). В сравнении с ВЭЖХ, КЭ обеспечивает более короткое время анализа и лучшую эффективность разделения с использованием меньших объёмов образцов и растворителей. Оборудование для КЭ значительно дешевле и проще в эксплуатации. Это делает метод КЭ оптимальным выбором для определения пропионатов в хлебе [3, 4].

Наиболее часто встречающейся разновидностью КЭ является капиллярный зонный электрофорез. Разделение происходит за счёт того, что различные компоненты образца движутся с разными скоростями, образуя «зоны». Для детектирования обычно используются детекторы, работающие в УФ-области спектра. Предел количественного определения пропионатов при этом составляет приблизительно 100 мг/кг.

До недавнего времени не существовало какого-либо ГОСТа на определение массовой доли пропионатов в хлебе. При разработке нового ГОСТа, для адаптации применительно к хлебобулочным изделиям, нами был выбран ГОСТ Р 56373-2015 «Корма и кормовые добавки. Определение массо-

вой доли органических кислот методом КЭ» [5]. В НИИ хлебопекарной промышленности выпекали хлебобулочные изделия с внесением пропионата кальция в тесто и в начинку (таблица 1, 2). Затем эти изделия передавали ООО «Люмэкс-маркетинг» для анализа на системах КЭ «Капель-105М» и «Капель-205». Результаты этих анализов (при использовании «классической» пробоподготовки) сведены в таблицу 3.

Таблица 1

Дозировка пропионата кальция для выпечек № 1-№ 13

		Дозировка пропионата кальция, г на 1 кг сырого теста/начинки или на одно изделие (150+75=225 г)						
		Конт-роль	Для расчётного содержания пропионовой кислоты в готовом продукте, г/кг					
			3,0	10,0	3,0	10,0	3,0	10,0
На 1 кг теста / начинки	-с тестом	0	5,23	17,42	0	0	3,33	11,09
	-с начинкой	0	0	0	10,45	34,85	3,80	12,67
На одно изделие	-с тестом	0	0,784	2,614	0	0	0,500	1,664
	-с начинкой	0	0	0	0,784	2,614	0,285	0,950

Таблица 2

Рецептура и технологические режимы для булочек без начинки и с яблочным повидлом (выпечки № 1-№ 10)

Наименование сырья	На 100 кг муки, кг	На замес, г						
		№ 1-4	№ 5	№ 6	№ 7	№ 8	№ 9	№ 10
Мука пшеничная в/с	100	589	292	289	293	289	289	289
Дрожжи прессованные	1,5-3,0	9	6	9	6	9	6	9
Соль	1,5	9	4	4	4	4	4	4
Сахар	4	24	12	12	12	12	12	12
Масло подсолнечное	3	17,5	9	9	9	9	9	9
Пропионат кальция (только для теста)		–	1,74	5,71	2,64	8,80	1,67	5,55
Итого:	110-113,5	648	324	327	325	331	323	327
Вода	59-60	352	175	174	175	170	170	170
Выход теста	170-174	1000	500					
Вл. теста (расч.), %	43	43						
Замес, мин		3+4						
Брожение, мин		60	65	60	60	60	60	60
Расстойка, мин		42	35	43	56	56	55	56
Выпечка, мин		18	18	18	18	18	18	18
Температура печи, °С		200	200	195	195	195	195	195
Подача пара, с		5						
Масса заготовки, г		225 (тесто, 150 и начинка – 75)						

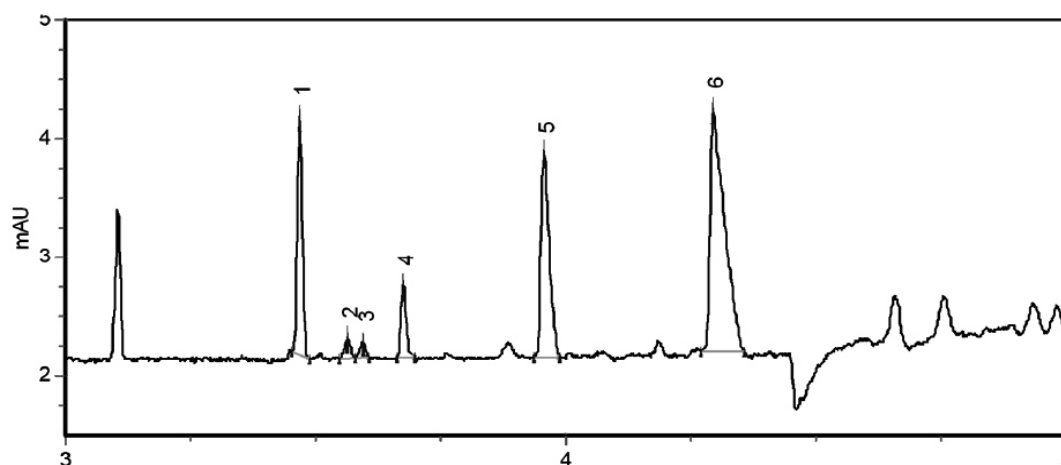
Массовая доля пропионатов в пересчёте на пропионовую кислоту

№ об- разца	Пропионовая кислота, мг/кг			
	Заявленное значение	X ₁	X ₂	X _{средн.}
1	0	н/о	н/о	н/о
2	0	н/о	н/о	н/о
3	3000	2846,8	2821,4	2834
4	10000	10135,5	10033,9	10085
5	3000	2966,1	2962,2	2964
6	10000	8788,4	8574,3	8681
7	10000	8615,1	9259,9	8938
8	3000	2827,4	2957,7	2893
9	10000	9098,2	8825,7	8962
10	3000	2945,0	3000,0	2973
11	0	н/о	н/о	н/о
12	3000	2716,9	2792,1	2755
13	10000	8859,6	8848,9	8854

н/о – компонент не обнаружен или его концентрация ниже диапазона измерений

Анализ полученных результатов показал, что в образцах хлеба с внесённым пропионатом кальция (кроме № 4) определены заниженные (относительно внесённых дозировок) значения, что, вероятно, связано с пробоподготовкой, неподходящей для хлебобулочных изделий. Установлено, что другие органические кислоты не искажают результаты определения массовой доли пропионатов предлагаемым методом КЭ.

Программное обеспечение прибора в большинстве случаев правильно идентифицирует пики пропионовой кислоты. Исключением является приготовленный на закваске образец номер 11 (рисунок), в который пропионат кальция не вносился, но пик № 6 был отмечен как пропионовая, а не как молочная кислота, имеющая близкое время миграции. Возможна и ручная разметка пиков, а в разработанном нами ГОСТе предусмотрен метод добавок.



1 – фумаровая кислота; 2 – янтарная кислота; 3 – яблочная кислота; 4 – лимонная кислота; 5 – уксусная кислота; 6 – пропионовая кислота

Рисунок Электрофореграмма образца № 11

Во взятом нами за основу ГОСТ Р 56373 [5], про экстракцию написано: «пробу помещают в плоскодонную колбу, добавляют 25-30 см³ дистиллированной воды, перемешивают в течение 10 мин...», без каких-либо указаний о предварительном измельчении навески. Эксперименты показали, что для измельчённых в крошку изделий без начинки, экстракция в течение 30 мин обеспечивает высокую сходимость результатов анализа. В изделиях с начинкой могли наблюдаться относительно нестабильные и заниженные результаты анализа, поэтому было изучено два варианта пробоподготовки: измельчение в мясорубке (вариант А) и измельчение в ступке пестиком (вариант Б).

Два независимых исполнителя подготавливали по две навески и экстрагировали органические кислоты дистиллированной водой путём встряхивания колб в течении 30 мин. Результаты этих экспериментов представлены в таблице 4.

Таблица 4

Результаты измерений массовой доли органических кислот в изделиях с яблочной начинкой, мг/кг

№ образца	Массовая доля органической кислоты, мг/кг				
	X ₁₁	X ₁₂	X ₂₁	X ₂₂	X _{ср}
Пропионовая кислота, мг/кг					
21(А)	1931,1	1917,1	1927,9	1868,1	1911
21(Б)	1813,9	1918,2	1758,0	1874,2	1841
Яблочная кислота, мг/кг					
21(А)	2026,5	2062,7	1990,8	2118,2	2049
21(Б)	2111,1	2165,6	2103,0	2207,6	2147

Результаты, представленные в таблице 4 показали, что в варианте А наблюдается меньший разброс результатов и большая степень извлечения органических кислот при экстракции, чем в варианте Б. При этом, при использовании пестика и ступки для пробоподготовки растереть образцы хлеба в ступке пестиком до однородного состояния оказалось достаточно тяжело, поэтому был выбран вариант А.

На основе проведённых исследований ФГАНУ НИИ хлебопекарной промышленности совместно с ООО «Люмэкс-маркетинг» был разработан ГОСТ Р 70995-2023 «Изделия хлебобулочные. Определение массовой доли пропионовой кислоты методом капиллярного электрофореза» [6]. Взятый за его основу ГОСТ Р 56373-2015 был заметно упрощён и адаптирован применительно к хлебобулочным изделиям. Был полностью переделан раздел с измельчением и экстракцией анализируемого образца. Исключение из исходного ГОСТа всех кислот, кроме пропионовой, повлекло за собой отказ от контрольных растворов органических кислот, поэтому для правильной идентификации пиков на электрофореграмме было введено примечание об использовании метода добавок.

В исходном ГОСТе, для пропионовой кислоты был заявлен диапазон измерений от 1000 до 800000 мг/кг, но в хлебе должно содержаться не более

3000 мг/кг пропионатов. Нами был предложен и экспериментально подтверждён диапазон измерения от 100 до 10000 мг/кг. Был добавлен пересчёт пропионовой кислоты на пропионаты кальция, натрия, калия. На проект первой редакции ГОСТа была получена сводка отзывов из 48 пунктов. После доработок ГОСТ Р 70995-2023 [6] был принят. Дата введения в действие 01.08.2024 года.

Литература

1. Ауэрман Л.Я. Технология хлебопекарного производства / под ред. Пучковой Л.И. СПб: Профессия, 2005. 416 с.
2. Smith J.P. et al. Shelf life and safety concerns of bakery products - a review //Crit. Rev. Food Sci. 2004. Т. 44(1). Р. 19-55.
3. Бёккер Ю. Хроматография. Инструментальная аналитика: методы хроматографии и капиллярного электрофореза. М.: Техносфера, 2009. 472 с.
4. Jesus F.F.S., Coelho A.G., Pallos L.A., Silva J.A.F., Daniel D., Jesus D.P. Simple and fast method for simultaneous determination of propionate and sorbate in bread by capillary electrophoresis with UV spectrophotometric detection //J. Food Compos. Anal. 2018. Т. 72. Р. 93-96.
5. ГОСТ Р 56373-2015. Корма и кормовые добавки. Определение массовой доли органических кислот методом капиллярного электрофореза. М.: Стандартинформ, 2015. 22 с.
6. ГОСТ Р 70995-2023. Изделия хлебобулочные. Определение массовой доли пропионовой кислоты методом капиллярного электрофореза. М.: Стандартинформ, 2023. 20 с.