

Разработка экспрессной методики определения общего сахара в диабетических кондитерских изделиях

Н. Е. Куликова, к. т. н.^{1, 2}, А. Г. Чернобровина, к. т. н.¹,
Н. Н. Роева, д. х. н.¹, О. Ю. Попова¹

УДК 543.635.2; ВАК 1.4.2.

Разработана простая экспрессная методика определения общего сахара в диабетических кондитерских изделиях с целью внедрения систематического контроля производимой на предприятиях пищевой промышленности продукции, поступающей на прилавки сетевых, а не специализированных магазинов. После рассмотрения общепринятых методик определения сахара и редуцирующих веществ предложена модификация феррицианидного метода анализа. В работе проведены: подбор концентрации феррицианида калия, щелочности среды, отделение мешающих нерастворимых компонентов, подбор концентрации и количества индикатора, выбор способа взятия пробы для анализа. Разработанная методика апробирована на популярных, доступных в свободной продаже диабетических кондитерских изделиях. Методика отличается хорошей воспроизводимостью, сокращает общее время анализа и снижает в три-четыре раза его трудоемкость.

Ключевые слова: сахароза, сахар, феррицианид калия, диабетические кондитерские изделия, методика анализа

Введение

На сегодняшний день большое внимание уделяется организации выпуска продуктов лечебного питания. К ним относится и большая группа изделий с применением заменителей сахара типа ксилита или сорбита, выпускаемых, в первую очередь, для больных сахарным диабетом [1, 2].

Общее содержание сахара, в том числе и редуцирующих сахаров, в диабетических изделиях строго лимитировано. Однако в рецептуру отдельных сортов диабетических продуктов входят компоненты, которые могут содержать в своем составе определенные количества сахаров. Так, например, введение молока приводит к увеличению содержания в готовой

продукции глюкозы; фруктовых пюре – фруктозы и других редуцирующих сахаров и т. п. [3–5].

Кроме того, следует отметить, что диабетические изделия вырабатываются, как правило, в тех же цехах, что и обычные кондитерские изделия [6]. Мы говорим не о медицинской, а о пищевой промышленности, и данные продукты продаются в обычных сетевых магазинах. Именно поэтому в диабетические изделия могут попасть сахароза или другие растворимые углеводы в результате недостаточно эффективной очистки и промывки технологических аппаратов и коммуникаций от остатков полуфабрикатов после выпуска обычной продукции [7, 8].

В связи с этим определение общего сахара в готовых диабетических изделиях – важная практическая задача, решение которой затруднено отсутствием простой экспрессной методики проведения в производственных условиях.

¹ ФГБОУ ВО «Российский биотехнологический университет», г. Москва, Россия.

² nataliyakulikova67@mail.ru.

Контроль содержания сахарозы и редуцирующих веществ в диабетических изделиях до настоящего времени систематически не проводился, ввиду отсутствия приемлемой для производственных условий методики анализа. В литературе описан ряд методов лабораторного контроля общего сахара и редуцирующих сахаров в кондитерских изделиях [4, 8, 9]. Одним из наиболее широко используемых приемов является йодометрический метод (ГОСТ 5903-89. Изделия кондитерские. Методы определения сахара), который дает в условиях поточного производства хорошо воспроизводимые результаты для многих видов кондитерских изделий с высоким содержанием сахара.

Сущность этого метода заключается в восстановлении двухвалентной меди до одновалентной редуцирующими сахарами объекта исследования. Количество вступивших в реакцию редуцирующих веществ определяют йодометрически по образующейся закиси меди или по непрореагировавшему остатку двухвалентной меди.

Однако описанный выше метод неприемлем для определения общего сахара в диабетических кондитерских изделиях из-за резкого увеличения навески исследуемых образцов в случае небольшого содержания в них общего сахара, а также значительного расхода достаточно дорогих йодсодержащих реактивов при массовом проведении анализов.

Содержание общего сахара в различных объектах кондитерского производства определяют также методом титрования щелочного раствора меди. В избыток щелочного раствора меди (реактив Фелинга) вводят непосредственно навеску исследуемого объекта или точный объем его водной вытяжки. Далее, при кипячении, избыточную медь восстанавливают стандартным раствором глюкозы в присутствии метиленового голубого как индикатора [9].

К числу недостатков этого метода следует отнести его сравнительно невысокую точность, трудности установления точки эквивалентности ввиду образования в ходе реакции титрования интенсивно окрашенного осадка закиси меди и необходимость проведения достаточно длительного отделения нерастворимых компонентов анализируемой пробы, а в ряде случаев и ее осветления.

При феррицианидном методе (ГОСТ 5903-89) определения общего сахара к точно отмеченному объему щелочного раствора феррицианида калия приливают водную вытяжку навески исследуемого объекта или вводят навеску этого объекта. Содержание нерастворимых компонентов в анализируемом образце должно быть строго ограничено. После кипячения избыток феррицианида калия оттитровывают

стандартным раствором инвертного сахара или глюкозы в присутствии метиленового голубого как индикатора.

Несомненным преимуществом этого метода является то, что в результате реакции титрования не образуются нерастворимые в воде соединения. Конец титрования наблюдается более отчетливо, чем в методе титрования щелочного раствора меди.

Однако и этот метод не применим для определения общего сахара в диабетических кондитерских изделиях из-за увеличенной навески, которая приводит к резкому возрастанию количества нерастворимой твердой фазы в титруемом растворе, ухудшающей результаты определений, особенно при анализе таких объектов, как диабетическое печенье, шоколад, конфеты типа «батончики» и т. п.

Цель исследований – разработка модифицированной экспрессной методики определения общего сахара в кондитерских изделиях с пониженным содержанием сахара на основе феррицианидного метода.

Применяемые реактивы. Основной реактив (модифицированный феррицианидно-щелочной реактив): 10,0 г калия железосинеродистого $[K_3Fe(CN)_6]$ (ГОСТ 4206-75) растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды, отдельно растворяют 88,0 г едкого калия КОН (ГОСТ 24363-80). Оба полученных раствора сливают в мерную колбу на 1000 мл и доводят до метки дистиллированной водой.

Соляная кислота (ГОСТ 3118-77) 1,0 н раствор.

Гидроксид калия (ГОСТ 24363-80) КОН 4,0 н раствор.

Стандартный раствор глюкозы (1 мг/мл) (ГОСТ 6038-79).

Метиловый синий РТУ 6-89-6045-69 1% водный раствор.

Методы анализа и результаты исследований

В процессе разработки методики решали следующий комплекс вопросов.

Во-первых, подбор концентрации феррицианида калия. Необходимость правильного определения концентрации окислителя, участвующего в реакции титрования, диктуется тем, что слишком высокие его концентрации приводят к необходимости увеличения навески анализируемых проб. С другой стороны, слишком низкие концентрации феррицианида калия ведут к сильному замедлению реакции окисления редуцирующих сахаров и существенным затруднениям в определении точки эквивалентности.

Во-вторых, учитывая нестехиометричность реакции окисления редуцирующих сахаров раствором феррицианида калия, значение щелочной среды играет важную роль для обеспечения достоверных и воспроизводимых результатов. Кроме того, щелочность титранта оказывает значительное влияние на стабильность титранта во времени.

В-третьих, отделение мешающих нерастворимых компонентов анализируемой пробы. Этот процесс заметно повышает общую трудоемкость анализа и увеличивает время его проведения. Однако присутствие нерастворимых компонентов непосредственно в реакционной системе в процессе титрования в целом ряде случаев сильно искажает результаты.

В-четвертых, предварительный гидролиз сахарозы. Так как в процессе реакции титрования производится определение только редуцирующих сахаров, сахарозу предварительно гидролизуют (инвертируют) с получением редуцирующих сахаров – фруктозы и глюкозы. Операция может быть выполнена двумя способами. В первом, гидролизу подвергается вся водная вытяжка, полученная при извлечении растворимых углеводов пробы в водный раствор. Во втором – только аликвота водной вытяжки, при этом время гидролиза сильно сокращается, повышая экспрессность всего анализа. Установление возможности использования именно второго варианта проведения процесса гидролиза является отличием от существующего феррицианидного метода.

В-пятых, подбор концентрации и количества индикатора. Учитывая ожидаемое малое содержание общего сахара в анализируемых объектах, необходимо установить величину возможной индикаторной ошибки, которая может возникать за счет применения метиленового голубого для индикации точки эквивалентности, а также разработать способ возможного устранения этой ошибки.

В-шестых, выбор способа отбора пробы для анализа. Известно, что взятие навесок на аналитических весах – достаточно длительная процедура. Кроме того, аналитические весы часто вообще отсутствуют в производственных цеховых лабораториях. Поэтому изучена возможность взятия навесок на торсионных весах. Подбирали такие навески, которые отвечали бы диапазону наиболее точных измерений на торсионных весах.

В-седьмых, проверка разработанной методики на различных производственных образцах. Заключительная стадия разработки методики состояла в проверке ее применимости для анализа всего ассортимента диабетических кондитерских изделий.

В результате проведения всего комплекса исследований установлены оптимальные условия проведения анализа.

- Концентрация феррицианида калия. В качестве наиболее рациональной принята концентрация 10 г/л, обеспечивающая, с одной стороны, достаточно быстрое протекание реакции титрования и, с другой стороны, возможность анализа небольших по массе навесок (менее 10 мг) исследуемых объектов.
- Щелочность раствора титранта. Воспроизводимые результаты определений получены при концентрации КОН, присутствующей в растворе титранта, равной 0,5 н. В этом случае титрант сохранял свои характеристики в течение достаточно длительного периода времени.
- Отделение нерастворимых компонентов анализируемой пробы. По разработанной методике анализ выполняется без отделения возможных нерастворимых компонентов пробы. Статистическая обработка результатов показала, что данные анализа, проводившегося с отделением белков, жиров, клетчатки и других компонентов по общепринятым методикам и без проведения этой операции имеют весьма близкие значения средних результатов анализа и практически совпадающие величины доверительных интервалов (табл. 1). Средние значения и величины доверительных интервалов рассчитывали по

Таблица 1. Содержание общего сахара в диабетических кондитерских изделиях

Наименование объекта	Содержание общего сахара, % масс.	
	С отделением нерастворимых компонентов пробы	Без отделения нерастворимых компонентов пробы
Печенье на ксилите	9,35 ± 0,19	9,38 ± 0,23
Шоколад диабетический	9,25 ± 0,21	9,22 ± 0,20
Начинка «пралине» диабетическая	5,75 ± 0,17	5,71 ± 0,19
Батончики диабетические	9,50 ± 0,23	9,38 ± 0,24
Начинка клубничная диабетическая	5,59 ± 0,15	5,61 ± 0,18

результатам анализа шести параллельных образцов ($\rho = 0,95$).

- Предварительный гидролиз сахарозы. Исследования показали, что при используемых навесках анализируемых образцов нет необходимости в гидролизе всей водной вытяжки, объем которой обычно составляет около 200–250 мл. Путем создания условий гидролиза, возможно проводить инвертирование сахарозы только для аликвотной части водной вытяжки. Эта операция выполняется в течение 1 мин при кипячении анализируемой пробы после введения 4 мл 1,0 н раствора соляной кислоты, сахароза за это время гидролизуется полностью, без разложения.
- Индикаторная ошибка. При использовании концентрации феррицианида калия, равной 10 г/л, индикаторная ошибка, возникающая за счет применения метиленового голубого, увеличивается по сравнению с общепринятыми методиками. Однако эта ошибка практически нивелируется, благодаря тому, что в схеме анализа предусмотрено титрование стандартного раствора глюкозы и редуцирующих сахаров анализируемой пробы в одних и тех же условиях.
- Способ взятия пробы для анализа. Показано, что в случае необходимости, а также для ускорения процесса взятия навесок, пробы можно взвешивать на торсионных весах вместо аналитических с требуемой точностью определений.
- Вид анализируемого образца. Установлено, что по разработанной методике может анализироваться весь ассортимент выпускаемых в настоящее время диабетических кондитерских изделий по следующей схеме.

Установление соотношения между основным и стандартным растворами глюкозы (холостой опыт)

В коническую колбу переносят 10,0 мл стандартного раствора глюкозы (1 мг/мл), 15 мл дистиллированной воды и 10,0 мл основного реактива (феррицианидно-щелочной реагент). Реакционную смесь доводят до кипения, кипятят в течение 1 мин. После этого вводят две капли метиленового синего. Если жидкость обесцвечивается, то опыт повторяют с уменьшенным количеством стандартного раствора глюкозы (9,0; 8,0 мл). Если окраска сохраняется, то продолжают титровать стандартным раствором глюкозы, не прерывая кипячения и без перемешивания, до полного исчезновения

синей окраски раствора. Фиксируют объем стандартного раствора глюкозы, израсходованного на дотитрование 10 мл феррицианида калия. Этот объем далее используют при проведении расчетов концентрации общего сахара в анализируемых объектах.

Общий расход стандартного раствора глюкозы (n), эквивалентный 10 мл основного реактива, рассчитывают по формуле (ГОСТ 5903-89):

$$n = \alpha + 10, \quad (1)$$

где α – объем стандартного раствора глюкозы, израсходованного на дотитрование, мл.

Определение общего сахара в диабетических кондитерских изделиях с введением навески непосредственно в реакционную колбу

Навеску измельченного продукта берут на торсионных весах с точностью до 0,001 г. Из такого расчета, чтобы содержание общего сахара в навеске было несколько меньше, чем 10 мг. Массу навески рассчитывают по формуле (ГОСТ 5903-89):

$$M = \frac{10 \cdot 100}{\Pi}, \quad (2)$$

где Π – предполагаемое содержание общего сахара в объекте исследования, % масс.

Навеску вводят в коническую колбу вместимостью 200–250 мл. Добавляют 10 мл дистиллированной воды и помещают на водяную баню, нагретую до 70 °С, реакционную колбу выдерживают в течение 5 мин, непрерывно взбалтывая. После этого в колбу вводят 4 мл 1,0 н раствора соляной кислоты и ставят на электроплитку. Последующий анализ проводят аналогично описанному в холостом опыте.

Содержание общего сахара в объекте исследования в % масс (x) в пересчете на сахарозу рассчитывали по формуле (ГОСТ 5903-89):

$$x = \frac{(n - \rho) \cdot 0,95 \cdot 100}{m}, \quad (3)$$

где n – объем стандартного раствора глюкозы, израсходованный на восстановление 10 мл раствора основного реактива (холостой опыт), мл; ρ – объем стандартного раствора глюкозы, израсходованный на дотитрование пробы, мл; m – навеска объекта исследования, мг.

С помощью разработанной методики определения общего сахара проанализирован ряд образцов готовых диабетических кондитерских изделий. Средние значения и величины

Таблица 2. Содержание общего сахара в кондитерских диабетических изделиях с введением навески непосредственно в реакционную колбу

Наименование объекта исследования	Содержание общего сахара в %, в пересчете на сахарозу
Печенье на ксилите	9,38 ± 0,21
Начинка «пралине» диабетическая	5,73 ± 0,17
Начинка клубничная диабетическая	5,60 ± 0,16
Батончики диабетические	9,60 ± 0,19
Шоколад диабетический	9,23 ± 0, 22

доверительных интервалов определяли по результатам анализа шести параллельных образцов ($\rho = 0,95$) (табл. 2).

Заключение

Результаты проверки разработанной унифицированной методики определения общего сахара (табл. 2) и арбитражного метода определения общего сахара (ГОСТ 5903-89) (табл. 1) с использованием одних и тех же объектов диабетических кондитерских продуктов показали хорошую сходимость.

Главное достоинство разработанной методики состоит в применении модифицированного феррицианидно-щелочного реагента, который предоставляет возможность проводить анализ исследуемых образцов с гидролизом сахарозы непосредственно в реакционной колбе без предварительного отделения мешающих примесей и осветления объектов, что значительно сокращает общее время анализа и снижает в три-четыре раза его трудоемкость. Внедрение методики позволит повысить оперативность и надежность химико-аналитического контроля на предприятии и будет способствовать повышению качества выпускаемой диабетической продукции.

Литература

1. Кунцевич А. К. и др. Популяционное исследование питания городского населения при сахарном диабете 2 типа. *Сахарный диабет*. 2015;18(4):59–65.

2. Мелконян Ж. А., Потапова Ю. В. Рациональное питание в лечении сахарного диабета. *Приоритетные научные направления: от теории к практике*. 2013;4:15–18.

3. Баулина Т. В., Сергиенко И. В. Использование натуральных подсластителей в производстве мучных кондитерских изделий. *Материалы докладов XII Международной конференции «Торты. Вафли. Печенье. Пряники – 2020. Производство – Рынок – Потребитель» // Международная промышленная академия 26–28 февраля 2020 г.* М.: 2020. 169 с. 2020;26:89.

4. Якунина Е. С. и др. Кондитерские изделия и напитки с натуральным и «скрытым» сахаром. *Товаровед продовольственных товаров*. 2021;1:21–25.

5. Солдатова Е. А., Мистенева С. Ю., Савенкова Т. В. Вопросы законодательного регулирования рынка специализированных кондитерских изделий диабетического питания. *Наука, питание и здоровье*. 2019; 90–97.

6. Дорн Г. А. Маркетинговые исследования потребительских предпочтений в отношении диабетических кондитерских изделий. *Агропродовольственная политика России*. 2020;4:6–11.

7. Тимербаева М. В., Ребезов М. Б. Теоретические и практические аспекты создания комбинированных пищевых продуктов специального назначения. Павлодар: Кереку, 2017, 141 с.

8. Седякова В. А. и др. Анализ метаболического профиля различных видов пищевых волокон в динамике. *Весник Мазілеўскага дзяржаўнага ўніверсітэта імя АА Куляшова. Серыя В. Прыродазнаўчыя навукі: матэматыка, фізіка, біялогія*. 2021;1:93–102.

9. Лурье И. С., Шаров А. И. *Технохимический контроль сырья в кондитерском производстве*. М.: Колос, 2001. С. 350.

References

1. Kuncovich A. K. et al. Population-based study of urban population nutrition in type 2 diabetes mellitus. *Saharnyj Diabet – Diabetes Mellitus*. 2015;18(4): 59–65.

2. Melkonyan Zh. A., Potapova Yu. V. Rational nutrition in the treatment of diabetes mellitus. *Prioritetnye Nauchnye Napravleniya: ot Teorii k Praktike – Priority Scientific Directions: From Theory to Practice*. 2013; 4: 15–18.

3. Baulina T. V., Sergienko I. V. The use of natural sweeteners in the production of flour confectionery. *Materialy dokladov XII Mezhdunarodnoj konferencii «Torty. Vafli. Pechen'e. Pryaniki-2020. Proizvodstvo–Rynok–Potrebiteľ» /Mezhdunarodnaya promyshlennaya akademiya – Materials of the reports of the XII International Conference “Cakes. Waffles. Cookie. Gingerbread-2020. Production–Market–Consumer” /International Industrial Academy February 26–28, 2020. Moscow: 2020. 169 p. 2020;26:89.*

4. Yakunina E. S. i dr. Confectionery and beverages with natural and “hidden” sugar *Tovaroved prodovol'stvennyh tovarov. Commodity specialist of food products*. 2021; 1: 21–25.

5. Soldatova E. A., Miteneva S. Yu., Savenkova T. V. Issues of legislative regulation of the market of specialized confectionery products of diabetic nutrition. *Nauka, pitanie i zdorov'e. Science, nutrition and health*. 2019; 90–97.

6. Dorn G. A. Marketing research of consumer preferences in relation to diabetic confectionery. *Agroprodovol'stvennaya politika Rossii – Agropolicy of Russia*. 2020; 4 : 6–11.

7. Timerbaeva M. V., Rebezov M. B. Theoretical and practical aspects of the creation of combined food products for special purposes. *Pavlodar: Kereku. Pavlodar: Kereku*. 2017, 141 p.

8. Sedakova V. A. et al. Analysis of the metabolic profile of various types of dietary fiber in dynamics. *Vesnik Magilyoŭskaga dzyarzhajnaŭaga ŭniversiteta imya AA Kulyashova. Seryya B. Pryrodaznaŭchyya navuki: matematyka, fizika, biyalogiya. – Bulletin of Mogilev State University named after AA Kuleshov. Series B. Natural sciences: mathematics, physics, biology*. 2021;1:93–102.

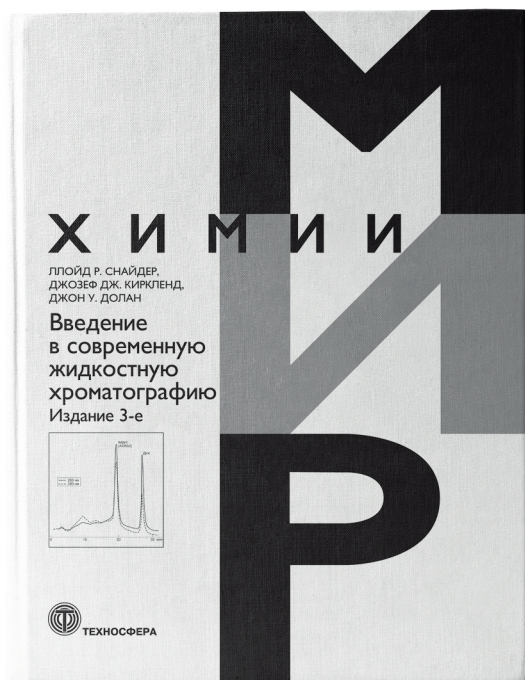
9. Lurie I. S., Sharov A. I. *Technochemical control of raw materials in confectionery production*. M.: Kolos publ, 2001. 350 p.

Статья поступила в редакцию 14.01.2023

Принята к публикации 15.02.2023



ИЗДАТЕЛЬСТВО «ТЕХНОСФЕРА» ПРЕДСТАВЛЯЕТ КНИГУ:



Снайдер Ллойд Р.,
Киркленд Джозеф Дж.,
Долан Джон У.

Введение в современную жидкостную хроматографию

М.: ТЕХНОСФЕРА, 2020. – 960 с. + 17 с. цв. вкл.
ISBN 978-5-94836-600-5

Цена 2200 руб.

Это третье издание книги «Введение в современную жидкостную хроматографию» на сегодняшний день одно из самых популярных в мире справочных руководств по современной жидкостной хроматографии. Это и учебник, и справочник, и даже энциклопедия по всем (или почти по всем) вопросам, связанным с ВЭЖХ.

В книге освещено огромное количество вопросов, связанных с теорией хроматографии, современным оборудованием ВЭЖХ, методами детектирования и устройством детекторов, подробно рассмотрены теоретические и практические аспекты выбора неподвижных и подвижных фаз. Особое внимание уделено обращенно-фазовой, нормально-фазовой, гель-проникающей, гидрофобной, гидрофильной и другим видам хроматографии. Отдельные главы посвящены разделению синтетических и природных полимеров, препаративной хроматографии, разделению энантиомеров, пробоподготовке, типовым проблемам при работе с хроматографическим оборудованием и, что особенно важно в современных условиях, валидации аналитических методов.

Книга предназначена для широкого круга специалистов, имеющих дело с современной жидкостной хроматографией. Она будет полезна как тем, кто только начинает знакомиться с жидкостной хроматографией, так и специалистам, уже имеющим опыт работы в этой области.

Как заказать наши книги?

По почте: 125319, Москва, а/я 91
По телефону: (495) 234-01-10
E-mail: knigi@technosphaera.ru
sales@technosphaera.ru

ИНФОРМАЦИЯ О НОВИНКАХ
www.technosphaera.ru