

Марусич Н.И., Борисевич С.Н., Масалов И.Н. Пищевые ароматизаторы и методы их определения / Здоровье и окружающая среда: сб. науч. тр., 2006. – Вып. 8 / Мин-во здравоохранения РБ, Респ. науч.-практ. центр гигиены. - с. 353-360.

## **ПИЩЕВЫЕ АРОМАТИЗАТОРЫ И МЕТОДЫ ИХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ**

*Марусич Н.И., Борисевич С.Н., Масалов И.Н.*

*ГУ "Республиканский научно-практический центр гигиены", г. Минск  
Белорусский государственный университет г. Минск*

Пищевые ароматизаторы — добавки к пищевым продуктам — представляют собой индивидуальные ароматические вещества или смеси таких веществ, с растворителем или сухим носителем или без них, вводимые в продукты с целью улучшения их аромата и вкуса. Промышленность ароматизаторов предлагает множество веществ, позволяющих сделать продукты вкусными и доступными для широких слоев населения. Основными потребителями ароматизаторов являются производства безалкогольных напитков, мороженого, жевательной резинки, кондитерских и ликероводочных изделий, а также молочных и мясопродуктов, маргаринов, сиропов и т.д. С давних времен человек использовал для ароматизации и консервирования дым, травы и пряности, ферментацию. Рождение промышленности ароматизаторов произошло в середине XIX века. В настоящее время идентифицировано и разрешено к применению Европейским агентством по безопасности питания более 3000 натуральных и синтетических ароматических веществ [1], разрабатываются новые технологии создания вкуса и аромата пищевых продуктов [2].

Пищевой ароматизатор может содержать 30-50, а иногда и более 100 согласованных между собой индивидуальных компонентов. Безопасность промышленных ароматизаторов регулируется национальными законодательствами [3,4]. В Директиве Совета Европы [5] содержатся критерии гигиенической их оценки и определено шесть классов ароматизирующих веществ: натуральные ароматические вещества, идентичные натуральным ароматические вещества, искусственные ароматические вещества, ароматические экстракты, реактивные ароматизаторы, коптильные ароматизаторы.

В зависимости от источников получения все ароматические вещества можно распределить на 3 категории: экстракты из растительных и животных тканей; эфирные масла растительного происхождения; химические вещества, полученные из простых природных соединений или синтетическим путем [6]. Натуральные ароматизаторы извлекаются физическими способами из исходных материалов растительного и животного происхождения. По разным причинам производство пищевых продуктов с использованием натуральных ароматизаторов невозможно: из-за высокой стоимости исходного сырья, из-за ограниченности природных ресурсов, из-за недостаточной стабильности и технологичности натуральных ароматизаторов. Решить эту проблему помогают идентичные натуральным ароматические вещества.

Идентичный натуральному означает - такой же, как и природный. По составу основных ароматических компонентов и их химической структуре идентичные натуральным ароматизаторы полностью соответствуют природным. При этом часть компонентов или даже весь ароматизатор целиком получают искусственным путем [7].

Существует также классификация, в основе которой лежит характеристика аромата (запах апельсина, кофе, сливочного масла, бергамотный аромат)[8]. Из числа отечественных ароматизаторов к натуральным относятся: «Апельсиновая» и «Лимонная» эссенция для безалкогольных напитков, эссенция «Мятная Плуцкая» и «Кориандровая», ароматизатор «Мускат». Эти ароматизаторы являются практически безвредными в пищевом отношении и включены в международные списки душистых веществ для производства ароматизаторов – списки Европейского совета и Управления по контролю качества пищевых продуктов и лекарственных средств США [9].

Помимо ароматизаторов с целью придания пищевому продукту вкуса и аромата используется достаточно большое количество добавок. Это эфирные масла, олеорезины, растительные CO<sub>2</sub>-экстракты. Спорным представляется статус этих ингредиентов. В частности, в настоящее время при сертификации эфирных масел в графе «продукция» указывается – пищевая добавка - ароматизатор натуральный эфирное масло. Применение же углекислотных и водно-спиртовых экстрактов растительного сырья приравнивается органами здравоохранения по безопасности к использованию соответствующих пищевых продуктов, что

лишает их статуса «пищевая добавка». В то время как область применения углекислотных экстрактов в пищевой промышленности практически ограничивается их использованием в качестве натуральной ароматической добавки.

Интересным представляется вопрос определения содержания ароматизаторов в пищевых продуктах. Существующие в настоящее время методы не позволяют установить количественно содержание ароматизатора в пищевом продукте, что порождает немало вопросов как со стороны производителей продуктов, так и со стороны проверяющих органов. Но есть известные методы исследования каждого ароматизатора покомпонентно, что позволяет контролировать их состав, предельно допустимые концентрации безопасности входящих веществ. ПДК в свою очередь рассчитаны так, что даже превышение их в 100 раз не влияет на здоровье человека. [7]

В Республике Беларусь с 2003 г. согласно СанПиН 13-10 РБ 2002 [3], нормируется содержание биологически активных компонентов ароматизаторов в продуктах питания. К ним относятся такие вещества как агаровая кислота, алоин, берберин, кумарин, цианистоводородная кислота, сафрол, изосафрол, кокаин, сантонин и другие соединения. Некоторые из нормируемых веществ могут входить и в состав натуральных ароматизаторов, в таком случае ограничивается максимальное содержание самого ароматизатора.

В РФ регламентированы показатели безопасности в самих ароматизаторах согласно СанПиН 2.3.2.1293-03 [4] и ГОСТ Р 52177-2003. В ароматизаторах лимитируется содержание свинца (б), мышьяка (4), кадмия и ртути (1); для копильных ароматизаторов -дополнительно 3,4-бенз(а)пирена (2); для сухих и пастообразных ароматизаторов, а также содержащих воду и менее 10% этанола или пропиленгликоля нормируются микробиологические показатели чистоты. С 01.07.2005 введен в действие норматив [10], согласно которому при включении в состав продуктов ароматизаторов информация о видах и количестве приводится на этикетке продукции. Последнее положение действует и в нашей стране [9].

Контроль качества ароматизаторов предусматривает определение сенсорных и физико-химических (плотность, показатель преломления)

характеристик. Для обнаружения и количественного определения ароматизаторов предложены преимущественно хроматографические методы [11-13]. Благодаря специфичности, экспрессности и высокой чувствительности этой группы методов, представляется возможным их применение при осуществлении санитарного контроля продуктов.

Большинство компонентов ароматизаторов это высоколетучие соединения, относящиеся к классам сложных эфиров, спиртов, кислот, альдегидов, терпенов, гетероциклических соединений.

Для выделения ароматической фракции из трав, фруктов, пищевых продуктов и напитков используются различные методы: перегонка с водяным паром [14-16], сверхкритическая жидкостная экстракция, твердофазная экстракция [17-19], экстракция жидкими растворителями [14,15,20-22], холодное прессование [14], отбор паровой фазы [14,15,20,23], вакуумная дистилляция [21,24], экстракция в процессе перегонки [14,15,16,22].

Так, например, для выделения ароматических соединений из перечной мяты и апельсина используется метод SDE (экстракция в процессе перегонки) с н-гексаном (500мкл) в качестве растворителя и н-тетрадеканом (1мкл) в качестве внутреннего стандарта. Перегонка осуществляется в течение 2 ч. Дополнительного концентрирования экстрактов не требуется. Анализ экстрактов осуществляется на газовом хроматографе Chrom-5 с пламенно-ионизационным детектором. Веществами, отвечающими за аромат мятного масла, являются:  $\alpha$ -пинен,  $\beta$ -пинен, сабинен, лимонен, цинеол, нейтрон, ментофуран, d-изоиентон, ментилацетат, нентол, гермакрен.

Более простым методом пробоподготовки является использование парофазного автоматического пробоотборника, что исключает необходимость в какой-то предварительной подготовке образца [23].

Ванильный аромат является одним из наиболее популярных в пищевой индустрии. Поэтому соответствующие ароматизаторы широко используются при производстве кондитерских изделий, молочных продуктов. Основным душистым компонентом ванильного аромата является ванилин (4-гидрокси-3-метоксибензальдегид). Довольно часто для усиления аромата в состав ванильных ароматизаторов вводится этилванилин (4-гидрокси-3-этоксibenзальдегид). Этилванилин не найден в природе, поэтому ароматизаторы, в состав которых он входит, относятся к искусственным [25]. Основными составляющими

натуральной ванили являются: протокатеховая кислота, оксибензойная кислота, альдегид *n*-оксибензойной кислоты, ванилиновая кислота, ванилин, бензальдегид, вератровая кислота, 3,4,5-триметилоксибензойная кислота, коричный спирт, 3,4-диметоксикоричная кислота, коричная кислота [23].

Поскольку в состав ванильных ароматизаторов входит обычно незначительное количество компонентов, то для анализа можно использовать метод ТСХ.

Также для анализа различных ванильных ароматизаторов используется метод мицеллярной электрокинетической капиллярной хроматографии (капиллярного электрофореза)[26]. Кроме того в статье [27] рассматривается возможность применения ВЭЖХ для анализа ванильных ароматизаторов, а также метод газовой хроматографии с масс селективным детектором (ГХ-МС).

Кроме ванилина в пищевых продуктах, особенно кондитерских изделиях используется такая добавка, как корица. Для анализа летучих веществ, определяющих аромат корицы применяют метод экстракции в процессе перегонки с дальнейшим их определением либо методом газожидкостной хроматографии, либо ГХ-МС.

Анализ концентраций ароматических веществ в клубничном джеме, мороженом или лимонаде с клубничным запахом предоставляет информацию об использовании искусственных ароматизаторов. Основные ароматические вещества клубники: этилацетат, этилбутират, изоамилацетат, амилацетат, изоамилбутират, амилбутират, ацетат цитронеллила, этилбензоат, геранилацетат, цитронеллол, гераниол, пентилэтанол, *p*-ионон, этил-3-метил-фенилксиранкарбоксилат, клубничный альдегид, бензилбензоат [23].

Метод твердофазной микроэкстракции применяется при анализе других пищевых продуктов, в частности сыров [17].

Существует мнение [22], что метод твердофазной микроэкстракции позволяет изучить относительно узкий ряд соединений, но количественный анализ провести затруднительно. Более простым и быстрым методом пробоподготовки является жидкостная экстракция. Разделение в данном случае проводят методом ГЖХ.

Было проведено исследование различных методов пробоподготовки пищевых продуктов (на примере сосисок) при их анализе на летучие ароматические соединения методом газовой хроматографии, и была предложена оптимальная методика пробоподготовки. Рассматривались 3 основных метода: жидкостная экстракция, метод очистки и улавливания и метод экстракции в процессе перегонки. Летучие соединения, полученные в процессе экстрагирования анализировались на газовом хроматографе HP 6890 с колонкой HP-5 и пламенно-ионизационным детектором. Кроме того для анализа экстрактов использовался ГХ-МС метод анализа. Был использован хроматограф HP 5890 с масс-селективным детектором HP 5972. Масс спектры были получены при энергии ионизирующих электронов в 70 эВ [15].

Сообщалось, что наиболее оптимальным методом пробоподготовки пищевых продуктов для дальнейшего анализа является метод экстракции в процессе перегонки.

При определении летучих веществ, отвечающих за аромат спиртных напитков, используются те же методы пробоподготовки, что и при анализе пищевых продуктов. В частности в статье [18] описан метод жидкостной экстракции летучих веществ с последующим их определением на газовом хроматографе с пламенно-ионизационным детектором или на газовом хроматографе с масс-селективным детектором.

В различных напитках, в качестве компонентов ароматизаторов, встречаются такие нормируемые вещества, как дигидроанетол, дигидросафрол, изосафрол, метилсалицилат, сафрол. Для разделения и определения их используется газовый хроматограф, оснащенный пламенно-ионизационным детектором.

По мнению авторов работы [21] обыкновенная газовая хроматография не дает достаточного разделения для сложных смесей даже при использовании масс-селективного детектора. Двухмерная газовая хроматография это относительно новый метод для разделения сложных смесей. В этом методе два независимых газохроматографических разделения применяются к одному образцу. Вначале происходит разделение образца на капиллярной колонке высокого разрешения. Очень небольшие порции элюента из этой колонки

постепенно собираются в криогенном накопителе. Затем очень быстро впрыскиваются во вторую колонку. Вторая колонка очень короткая и в ней разделение происходит очень быстро, поскольку разделение должно произойти до поступления следующей фракции из первой колонки.

Широкий ассортимент ароматизаторов, их различная химическая природа, разнообразие источников получения и сочетаний отдельных компонентов ставят очень сложные задачи при их идентификации и количественной оценке.

Вопрос об опасности того или иного вещества – это в первую очередь вопрос количества. По данным международной организации производителей пищевых ароматизаторов (International Organization of the Flavour Industry, IOFI) - статистика стран ЕС и США - человек потребляет в год около 1 т пищевых продуктов, в которых содержится 10-25 г ароматизаторов. Международная организация производителей пищевых ароматизаторов (IOFI) устанавливает величину допустимого суточного потребления ароматизатора [28]. Применение ароматизаторов не допускается в производстве продуктов питания для детей до трех лет.

Несмотря на сложность проблемы, для проведения санитарно-гигиенического контроля по содержанию химических веществ в пищевых ароматизаторах, указанные в [3], в Республике Беларусь назрела острая необходимость в разработке методов их определения, которые в настоящее время отсутствуют.

#### Литература

1. <http://www.ingred.ru/>
2. <http://www.tereza.ru/>
3. СанПиН 13-10 РБ 2002 "Гигиенические требования к качеству и безопасности пищевых добавок и их применению".-Мн.: Министерство здравоохранения Республики Беларусь, 2003.
4. СанПиН 2.3.2.1293-03 "Гигиенические требования по применению пищевых добавок. Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы".-М.: Минздрав России, 2003.
5. Директива Совета Европы 88/388 ЕЕС от 22.06.88 "Об ароматизаторах для применения в пище и источниках для их производства"

6. Булдаков А.С. Пищевые добавки. Справочник. 2-е изд.- М.: ДеЛипринт, 2003.

436 с.

7. <http://www.s-aromat.ru/>

8. Пищевая химия / под ред. Нечаева А.П., изд. 2-е. - СПб.: ГИОРД, 2003. - 640 с.

9. <http://www.upack.by/>

10. ГОСТ Р 51074-2003 «Продукты пищевые. Информация для потребителя. Общие требования»

11. Томуш Р. Полуколичественное определение при помощи тонкослойной хроматографии некоторых ароматических веществ в пищевых продуктах // Румынское медицинское обозрение, 1973, № 4, с.27-31.

12. Марусич Н.И. Экстракционно-хроматографическое определение анилина в пищевых красителях и ароматизаторах: Материалы 9 съезда работников профилактической медицины РБ, Мн., 1996.-Т2., ч.2, с.121-122.

13. Андреенков В.А., Ващук Е.А., Воронкова А.А. Использование эфирных масел пряно-ароматических растений в производстве пищевых добавок: Материалы докл. междунар. конф. - Мн., 1999., с.5-6.

14. Orav A., Kann J. Determination of peppermint and orange aroma compounds in food and beverages. Proc. Estonian Acad. Sci. Chem. 2001.50, №4. p. 217-225.

15. Seung S. Yoo and others. The comparison of physico-chemical and textural properties, as well as volatile compounds, from low-fat and regular-fat sausages. Int. J. Food Sci. and Tech. 2005. 40, p. 83-90.

16. Arya Jayatilaca and others. Simultaneous micro steam distillation/solvent extraction of semivolatile flavour compounds from cinnamon and their separation by series coupled-column gas chromatography. Anal. Chim. Acta. 1995. 302, p. 147-162.

17. M.D.Guillen and others. Components detected by means of solid-phase microextraction and gas chromatography/mass spectrometry in the headspace of artisan fresh goat cheese smoked by traditional methods.

18. V.Tesevic and others. Volatile components from old plum brandies. Food Technol. Biotechnol. 2005.43, №4, p.367-372.

19. Z. de Lourdes Cardeal, E. Moreira Guimaraes, F. Vilela Parreira. Analysis of volatile compounds in some typical Brazillian fruits and juices by SPME-Gc method. Food Additives and Contaminants. 2005.20, №6, p.508-513.

20. Kafkas E., Kaikas S. Comparison of methodologies for the identification of aroma compounds in strawberry. Turc J. Agric. For. 2005. 29, p.383-390.

21. Adahchour M. and others. Comprehensive two-dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometric detection for the trace analysis flavour compounds in food. J. Chrom. A. 2003.1019, p.157-172.

22. Alewijn M., Slivinski E.L., Wouters J.T.M. A fast and simple method for qualitative determination of fat-derived medium and low-volatile compounds in cheese. Int. Dairy Journal. 2003.13, p. 733-741.

23. М.Ротаупт. Анализ пищевых продуктов, номер публикации 5963-2317Е.

24. Герасимов А.В., Горнова Н.В., Рудометова Н.В. Определение ванилина и этилванилина в пищевых ароматизаторах ванильного направления методом планарной (тонкослойной) хроматографии. Журн. Анал. Химии. 2003.58, №7, с. 758-765.

25. Butehorn U., Pyuell U. Micellar electrokinetic chromatography as a screening method for the analysis of vanilla flavourings and vanilla extracts. J. Chrom. A. 1996. 736, p. 321-332.

26. Boyce M.C., Haddad P.R., Sostaric T. Determination of flavour components in natural vanilla extracts and synthetic flavourings by mixed micellar electrokinetic capillary chromatography. Anal. Chim. Acta. 2003, 485, p. 179-186.

27. <http://www.ingredients.kirov.ru/>

## FOOD FLAVOURS AND METHODS OF THEIR DEFINITION

*Marusich N.I., Borisevich S.N., Masalov I.N.*

*State Establishment «Republican scientific - practical center of hygiene», Minsk  
Belarussian state university, Minsk*

In given article classification, the basic methods of the analysis and sample preparation-parameters of an estimation of safety of flavoring substances are resulted. Safety of the industrial flavours, and also their amount in food stuffs is adjusted by the international organization of manufacturers food flavours and the national legislation. However, for the lack of methods of definition of food flavoring substances, there is a sharp necessity for their development in Republic of Belarus.