

Е.Ф. Сороколетова<sup>1</sup>, А.Л. Сметанин<sup>1</sup>, А.И. Андриянов<sup>1</sup>,  
А.В. Кривцов<sup>1</sup>, Ю.В. Ищук<sup>1</sup>, Е.С. Павлинова<sup>1</sup>,  
А.А. Селезнева<sup>1</sup>, Н.И. Слесарь<sup>2</sup>

## Совершенствование методики определения калия и натрия во фруктовых соках при проведении контроля за безопасностью питания военнослужащих

<sup>1</sup>Военно-медицинская академия им. С.М. Кирова, Санкт-Петербург

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург

**Резюме.** В соответствии с приказом Министерства обороны Российской Федерации от 21 июня 2011 г. № 888, в питании военнослужащих применяются ягодные и плодовые соки. В то же время соки, как дорогостоящие напитки, очень часто фальсифицируются. Самым распространенным способом фальсификации соков является разбавление последних водой. При добавлении 10–20% воды вкус сока почти не изменяется, и лишь при добавлении 50% воды появляется водянистость вкуса. При добавлении сахара и лимонной/яблочной кислоты водянистый вкус не проявляется. Поэтому при добавлении менее 30% воды сложно определить фальсификат по вкусовым качествам или по содержанию органических кислот. Совершенствование контроля качества данной продукции весьма актуально. Рассмотрены вопросы оптимизации контроля качества соковой продукции, поступающей на довольствие военнослужащих Министерства обороны Российской Федерации, за счет совершенствования методики анализа. Проведен поиск оптимального, доступного и информативного способа выявления фальсификации соков за счет совершенствования методик исследования. Установлено, что определение содержания калия и натрия атомно-абсорбционным методом является надежным критерием подлинности сока, поскольку исходное сырье (фрукты) всегда характеризуется высоким содержанием этих макроэлементов. Показано, что органическая матрица соков не связана с калием и натрием, следовательно, соки можно анализировать без минерализации, что значительно сокращает время проведения исследования и его стоимость. Кроме того, это позволяет при проведении пробоподготовки отказаться не только от процедуры минерализации сока, но и ограничиться разбавлением пробы в 100 раз. При решении вопроса о подлинности/фальсификации соковой продукции можно ограничиться только определением содержания калия и натрия и рассматривать их в качестве основных показателей подлинности сока. Тем самым значительно упрощается процедура принятия решения о допуске соков на довольствие.

**Ключевые слова:** соки, военнослужащие, фальсификация, контроль качества, атомно-абсорбционный анализ, макроэлементы, пробоподготовка.

**Введение.** Фрукты и овощи являются неотъемлемой частью рациона здорового питания человека, причем не только ввиду их вкуса и аромата, но и благодаря высокой пищевой и биологической ценности. Соки играют важную роль в питании военнослужащих, являясь источником витаминов, макро- и микроэлементов [1].

В соответствии с Методическими указаниями МУ 4.1. / 4.2 2486–09 [2] фальсификацией является:

- разбавление соков водой, что ведет к снижению фруктовой или овощной части;
- использование пищевых добавок за исключением добавок, поименованных в приложении 3 Федерального закона № 178–09 [3];
- добавление консервантов (сорбиновой/бензойной кислот или их солей);
- добавление ароматизаторов: натуральных и идентичных натуральному или искусственных за исключением натуральных ароматизаторов фруктовых или овощных веществ из соответствующих фруктов или овощей;

– добавление продуктов водной экстракции выжимок, диффузионного сока;

– использование подкрашивающих экстрактов (свеклы, черной моркови, бузины и др.), синтетических пищевых красителей;

– не декларированное добавление сахаров (сахарозы, глюкозы, фруктозы) и сиропов в соки;

– использование растительных экстрактов в соках из фруктов.

Самым распространенным способом фальсификации соков является разбавление последних водой. При добавлении 10–20% воды вкус сока почти не изменяется, и лишь при добавлении 50% воды появляется водянистость вкуса. При добавлении сахара и лимонной/яблочной кислоты водянистый вкус не проявляется. Поэтому при добавлении менее 30% воды сложно определить фальсификат по вкусовым качествам или по содержанию органических кислот [3, 4]. Фальсификацией соков являются также купажирующие сока с фруктовыми экстрактами и гидролизатами (добавление экстракта пульпы и др.),

использование более дешевого сырья (например, нектаринов при производстве персикового сока), использование нестандартного сырья [1, 4]. В результате фальсификации получается продукт, несоответствующий заявленному наименованию. Такой продукт не содержит тех биологически активных веществ, которые должны присутствовать в соке, а также может нести в своем составе опасные для организма человека вещества.

В настоящее время определение доброкачественности и безопасности продуктов питания, поступающих на продовольственное обеспечение личного состава, в том числе соков, проводят в определенной последовательности: изучение сопроводительных документов на партию продуктов; наружный осмотр партии продуктов; органолептическое исследование продуктов на месте; лабораторное исследование проб продуктов, доброкачественность которых вызывает сомнение, в аккредитованной организации. Достоверное выявление фальсификации соков возможно только лабораторными методами, в том числе по физико-химическим показателям [1, 2, 4–6].

Критериями подлинности соков могут служить следующие показатели: качественный и количественный состав органических кислот (например, лимонной, D-изолимонной, L-яблочной); характерное для данного вида фруктов соотношение глюкозы и фруктозы; состав зольных веществ (натрия, калия и др.). Первые два вида показателей (состав кислот и углеводов) подвержены большим колебаниям в зависимости от сорта фруктов, качества плодов (степени зрелости, срока хранения), климатических особенностей местности их произрастания и даже погодных условий в конкретный вегетационный период.

Состав зольных веществ фруктов и ягод также подвержен колебаниям, но в меньшей степени, чем состав углеводов и кислот. Так, фрукты всегда характеризуется высоким содержанием калия, значительно превышающим содержание других макроэлементов и, в частности, натрия. В связи с этим одним из основных показателей подлинности сока может рассматриваться содержание калия и натрия [7]. Содержание калия и натрия в соках по нормам СанПиН 2.3.2.1078–01 [5] представлено в таблице 1.

Выявление фальсификации соков, как и других продуктов питания, по целому ряду физико-химических показателей, является трудоемким и дорогостоящим процессом. Поэтому полный анализ состава сока не может широко применяться в повседневной деятельности, а доступен только в специализированных лабораториях. Целесообразно определение доброкачественности и безопасности соков для питания личного состава, а также принятие решения о разрешении допуска на довольствие осуществлять на основании результатов ограниченного перечня наиболее информативных показателей.

Таблица 1

Нормы содержания калия и натрия в соках, мг/л

| Сок                     | Натрий | Калий     |
|-------------------------|--------|-----------|
| Апельсиновый            | ≤30    | 1300–2500 |
| Грейпфрутовый           | ≤30    | 900–2000  |
| Яблочный                | ≤30    | 900–1500  |
| Виноградный             | ≤30    | 900–2000  |
| Ананасовый              | ≤30    | 900–2000  |
| Абрикосовый (пюре)      | ≤35    | 2000–4000 |
| Томатный                | ≤100   | 1500–3500 |
| Черная смородина (пюре) | ≤30    | 2300–4100 |
| Вишневый                | ≤30    | 1600–3500 |
| Персиковый              | ≤35    | 1400–3300 |
| Клубничный              | ≤40    | 1300–2800 |
| Грушевый                | ≤30    | 1000–2000 |
| Лимонный                | ≤30    | 1100–2000 |

**Цель исследования.** Поиск оптимальных условий определения содержания калия и натрия в соках для использования данных показателей в качестве критерия подлинности продукта при повседневном санитарно-эпидемиологическом надзоре за безопасностью питания военнослужащих.

**Материалы и методы.** Исследовано содержание калия и натрия в соках, присутствующих на потребительском рынке Санкт-Петербурга, на соответствие нормативам, установленным в СанПиН [5].

Определение содержания калия и натрия в соках проводили методом атомно-абсорбционной спектроскопии по ГОСТ Р 51429-99 «Соки фруктовые и овощные. Метод определения содержания калия, натрия, кальция и магния с помощью атомно-абсорбционной спектроскопии» [8] на атомно-абсорбционном спектрометре «NovAA 300» (Германия).

Пробоподготовку образцов соков для анализа проводили: сухим озолением пробы в муфельной печи «SNOL» (Австрия) в соответствии с ГОСТ Р 51432-99 «Соки фруктовые и овощные. Метод определения содержания золы» [9]; мокрое разложение пробы сока проводили при нагревании в присутствии комбинации различных окислителей. При анализе соков с мякотью осадок отделяли на центрифуге «ОПН-80».

Известно, что для измерения аналитического сигнала при линиях поглощения, обладающих наибольшей чувствительностью, требуется большое разбавление соков, в 1000–5000 раз, что может приводить к большим погрешностям результатов анализа. Поэтому были выбраны менее чувствительные линии поглощения: для натрия  $\lambda_{\text{Na}}=589,6$  нм, для калия  $\lambda_{\text{K}}=404,4$  нм, что позволило разбавлять пробу сока всего лишь в 100 раз и, тем самым, снизить погрешность анализа.

Соки в основе представляют собой органическую матрицу, состоящую из органических кислот, сахаров, пектиновых веществ и др. в составе которой минеральные элементы могут находиться в макро- и микроколичествах, в виде различных форм, в том числе и в связанном состоянии с органическими соединениями.

Цель пробоподготовки при определении минералов в природных объектах – удаление органической матрицы, устранение влияния мешающих компонентов, перевод пробы в форму, пригодную для выбранного метода определения. Выбор методики пробоподготовки зависит от метода анализа, природы и концентрации определяемого элемента, природы матрицы.

Одним из способов устранения мешающего влияния, в частности, органических веществ является минерализация пробы. Процесс минерализации можно считать и процессом демаскирования металлов, связанных с различными органическими соединениями, для перевода их в одну доступную для анализа форму. Большинство методов минерализации основано на полном окислении и удалении органического вещества в виде летучих продуктов.

Традиционными методами пробоподготовки являются сухая и мокрая минерализация. Сухую минерализацию проводят прокаливанием пробы в муфельных печах при температуре 450–550°C. Единственным реагентом при сухом озолении является кислород воздуха, при помощи которого происходит окисление органической матрицы, следовательно, исключается возможность загрязнения пробы за счет реагентов. Однако при этом способе возможна потеря некоторых элементов из-за их летучести. В таких случаях к пробе добавляют вещества – матричные модификаторы, способствующие более быстрому окислению и предотвращающие потерю компонентов пробы.

Способ мокрой минерализации основан на полном окислении органических веществ сильными окислителями при температуре 150–200°C. «Мокрые» способы не требуют высоких температур, поэтому не сопряжены с большими потерями летучих веществ, это их преимущество. Недостатки связаны с большими временными затратами и необходимостью введения

большого количества реагента-окислителя, что может быть источником загрязнений пробы. Наиболее часто применяются смеси концентрированных кислот, иногда с добавлением пероксида водорода, перманганата калия и др.

Для оценки влияния органической матрицы соков (осветленных и содержащих мякоть) на результаты определения калия и натрия, а также с целью сокращения времени анализа, были сопоставлены два классических способа пробоподготовки – сухое и мокрое озоление. В качестве объектов исследования были взяты яблочный и апельсиновый соки марки «Добрый» осветленные и с мякотью. Время минерализации яблочного сока составило около 8 ч, апельсинового – около 10 ч. Параллельно с сухой минерализацией была проведена мокрая минерализация образцов. Мокрое разложение проводилось в трех вариантах при нагревании пробы в присутствии окислителей: смесь серной кислоты с пероксидом водорода ( $H_2SO_4 + H_2O_2$ ); смесь серной и азотной кислот с пероксидом водорода ( $HNO_3 + H_2SO_4 + H_2O_2$ ); смесь азотной кислоты с пероксидом водорода  $HNO_3 + H_2O_2$ . Время озоления составило от 15 ч для смеси  $HNO_3 + H_2SO_4 + H_2O_2$ , до 11 ч для смеси  $H_2SO_4 + H_2O_2$ .

Статистическую обработку полученных результатов осуществляли стандартными методиками. В соответствии с установленными в стандарте метрологическими характеристиками для данного метода определения натрия и калия ( $p=0,95$ ) расхождение между параллельными измерениями не превышало норматива оперативного контроля сходимости, а значения абсолютной погрешности определения соответствовали установленным пределам [8].

**Результаты и их обсуждение.** Установлено, что при использовании метода мокрого озоления смесями серной и азотной кислот с пероксидом водорода ( $H_2SO_4 + HNO_3 + H_2O_2$ ) и азотной кислоты с пероксидом водорода ( $HNO_3 + H_2O_2$ ) возможны потери определяемых компонентов (табл. 2). Кроме того, разложение данными окислителями требует наибольших временных затрат. Поэтому в дальнейшем мокрое озоление проводилось смесью серной кислоты с пероксидом водорода ( $H_2SO_4 + H_2O_2$ ).

Таблица 2

**Результаты определения содержания калия и натрия в осветленных соках при различных способах пробоподготовки, мг/л ( $\lambda_K=404,4$  нм;  $\lambda_{Na}=589$  нм,  $n=3$ ;  $p=0,95$ )**

| Сок          | Элемент  | Содержание, мг/л |                    |                            |                  |                                            |
|--------------|----------|------------------|--------------------|----------------------------|------------------|--------------------------------------------|
|              |          | Сухое озоление   | Мокрое озоление    |                            |                  | Сок без пробоподготовки (разбавлен 1: 100) |
|              |          |                  | $H_2SO_4 + H_2O_2$ | $H_2SO_4 + HNO_3 + H_2O_2$ | $HNO_3 + H_2O_2$ |                                            |
| Яблочный     | $C_{Na}$ | 26±2             | 26±2               | 22±2                       | 21±1             | 27±1                                       |
|              | $C_K$    | 1155±13          | 1155±13            | 1064±8                     | 1053±9           | 1148±8                                     |
| Апельсиновый | $C_{Na}$ | 13±1             | 12±1               | –                          | –                | 13±1                                       |
|              | $C_K$    | 1971±4           | 2004±12            | –                          | –                | 1994±5                                     |

Влияние органической матрицы осветленных соков не сказывается на величине аналитического сигнала. Таким образом, минерализацию можно исключить из пробоподготовки осветленных соков, достаточно стократного разбавления сока.

Соки с мякотью – это жидкие продукты с неуда- ленными взвешенными частицами мякоти, подвер- гнутые гомогенизации. Особенностью их состава является повышенное содержание нерастворимых сухих веществ (пектиновых, фенольных, красящих, клетчатки).

Для определения содержания калия и натрия в мя- коти, был проведен отдельный анализ центрифугата сока и мякоти. Мякоть отделяли центрифугированием при 9000 тыс. об/мин в течение 15 мин и проводили ее минерализацию.

При сухом озолении пробу мякоти предвари- тельно упаривали досуха на водяной бане. Время упаривания составляло около 4 ч. Затем платиновые чашки с полученным остатком помещали на электро- плитку и проводили нагревание до обугливания пробы. Для того, чтобы достичь полного разложе- ния органических соединений к пробе по каплям добавляли окисляющую добавку (концентрирован- ную азотную кислоту) и упаривали досуха. После окончания обугливания дальнейшую минерализацию проб проводили в муфельной печи при температуре 525°C в течение 5 ч. Общее время пробоподготовки составило более 9 ч.

Мокрое озоление мякоти проводили смесями окислителей, также как при пробоподготовке освет- ленных соков. Время минерализации смесью  $H_2SO_4 + H_2O_2$  составило около 20 ч. Разложение смесью  $HNO_3 + H_2SO_4 + H_2O_2$  и смесью  $HNO_3 + H_2O_2$  проводилось бо- лее 20 ч, и, в результате, большая часть органических соединений не разложилась, поэтому для проведения мокрого озоления соков других сортов был выбран способ с  $H_2SO_4 + H_2O_2$ .

В таблице 3 представлены результаты отдельного анализа центрифугата сока без пробоподготовки и осадка (мякоти) после сухого и мокрого озоления на содержание калия и натрия.

Из таблицы 3 видно, что содержание определяе- мых компонентов в мякоти находится на уровне по-

грешности определения, следовательно, мякоть не содержит натрия и калий.

Таким образом, натрий и калий в соках не связаны с органической матрицей и находятся в ионной форме. Поэтому, для определения содержания калия и натрия в соках с мякотью достаточно проводить отделение мякоти от сока и анализировать центрифугат.

Из общего количества проанализированных образ- цов соков (76 наименований) 22% (17 наименований) не соответствовало требованиям СанПиН по содержа- нию калия или натрия, либо обоих минералов.

## Выводы

1. Натрий и калий содержатся во фруктовых соках в ионной форме и не связаны с органической матри- цей, что позволяет при проведении пробоподготовки отказаться от процедуры минерализации сока и огра- ничиться разбавлением пробы в 100 раз.

2. При решении вопроса о подлинности/фальси- фикации соковой продукции можно ограничиться только определением содержания калия и натрия и рассматривать их в качестве основных показателей подлинности сока. Тем самым значительно упроща- ется процедура принятия решения о допуске соков на довольствие.

## Литература

1. Свежие плоды, овощи и фруктовые соки / Л.Г. Елисеев [и др.]. – М.: Весь Мир, 2007. – 138 с.
2. Методические указания 4.1. / 4.2 2486 – 09. Идентификация, в том числе в целях выявления фальсификации, соковой продукции из фруктов и овощей. – М.: Минздрав России, 2009. – 32 с.
3. Федеральный закон Российской Федерации от 27 октября 2008 г. № 178–ФЗ Технический регламент на соковую про- дукцию из фруктов и овощей // Росс. газета. – 2008. – 29 октября.
4. Шобингер У. Фруктовые и овощные соки: научные основы и технологии / У. Шобингер. – СПб.: Профессия, 2004. – 640 с.
5. СанПиН 2.3.2.1078–01. Гигиенические требования безопас- ности и пищевой ценности пищевых продуктов. – М.: Гос- стандарт. 2002. – 256 с.
6. Комарова Н.В. Практическое руководство по использованию систем капиллярного электрофореза «КАПЕЛЬ» / Н.В. Кома- рова, Я.С. Каменев. – СПб.: Веда, 2008. – 212 с.
7. Рогов И.А., Химия пищи / И.А. Рогов, Л.В. Антипова. – М.: Колос, 2007. – 853 с.

Таблица 3

**Результаты определения содержания калия и натрия в соках с мякотью при различных способах пробоподготовки, мг/л ( $\lambda_K=404,4$  нм;  $\lambda_{Na}=589,0$  нм,  $n=3$ ;  $p=0,95$ )**

| Сок          | Элемент  | Содержание, мг/л |                    |                  |                                                                |                              |
|--------------|----------|------------------|--------------------|------------------|----------------------------------------------------------------|------------------------------|
|              |          | Сухое озоление   | Мокрое озоление    |                  | Центрифугат сока без пробоподготовки (разбав- ление в 100 раз) | Мякоть после сухого озоления |
|              |          |                  | $H_2SO_4 + H_2O_2$ | $H_2O_2 + HNO_3$ |                                                                |                              |
| Яблочный     | $C_{Na}$ | 19±1             | 17±0               | 11±1             | 19±1                                                           | 1                            |
|              | $C_K$    | 1197±10          | 1185±5             | 765±6            | 1160±6                                                         | 2                            |
| Апельсиновый | $C_{Na}$ | 18±1             | 18±1               | –                | 18±1                                                           | 1                            |
|              | $C_K$    | 1025±15          | 1036±25            | –                | 1057±5                                                         | 2                            |



8. ГОСТ Р 51429–99. Соки фруктовые и овощные. Метод определения содержания натрия, калия, кальция и магния с помощью атомно-абсорбционной спектроскопии. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2003. – 9 с.

9. ГОСТ Р 51432–99. Соки фруктовые и овощные. Метод определения содержания золы. – М.: ИПК Изд-во стандартов, 2003. – 7 с.

---

E.F. Sorokoletova, A.L. Smetanin, A.I. Andrianov, A.V. Krivtsov, Yu.V. Ischuk,  
E.S. Pavlinova, A.A. Selezneva, N.I. Slesar

**Improved methods of determining potassium and sodium  
in fruit juices during sanitary control of food safety in the diet of military men**

**Abstract.** *In accordance with the order of the Ministry of Defense of the Russian Federation on June 21, 2011 № 888 soldiers receive for nutrition berry and fruit juices. At the same time, the juices are expensive drinks, often falsified. The most common method of falsification of juice is dilution with water. When adding 10–20% water, juice flavor is almost unchanged, and only with addition of 50% water there appears watery flavor. When you add sugar and citric / malic acid there does not appear watery taste. Therefore, by adding at least 30% of the water is difficult to determine adulteration of taste or the content of organic acids Improving the quality control of these products is very important. Questions of optimization of juice quality control of products entering the allowances of servicemen of the Ministry of defense of the Russian Federation, through improved methods of analysis. The search for an optimal, affordable and informative way to detect falsification of juice through improved methods of research has been done. It was found that the determination of potassium and sodium atomic absorption method is a reliable criterion for the authenticity of the juice as raw materials (fruit) are always characterized by a high content of these macronutrients. It is shown that the organic matrix of juice is not associated with potassium and sodium, so the juices can be analyzed without the mineralization, which significantly reduces the time of the study and its cost. Furthermore, it allows for carrying out sample preparation reject not only the mineralization procedure juice, but also to confine the sample dilution 100 times. When deciding on the authenticity/falsification of juice products can be limited only to the definition of the content of potassium and sodium, and consider them as the main indicators of the authenticity of the juice. This considerably simplifies the process of making a decision on the admission of juice into the diet.*

**Key words:** *juices, military, adulteration, quality control, atomic absorption analysis, macronutrients, sample preparation.*

Контактный телефон: +7-911-813-09-91; e-mail: helensoroc@yandex.ru