

Прогнозирование срока годности методом ускоренного тестирования в технологии напитков функционального назначения

Канд. техн. наук **Н.А. Матвеева**, matveevanatalja2007@rambler.ru
А.Р. Хасанов, kingartur-12@mail.ru.

Университет ИТМО
191002, Россия, Санкт-Петербург, ул. Ломоносова, 9

Исследовали функциональный напиток для профилактики заболеваний сердечно-сосудистой системы с целью определения его срока годности. Эксперимент проводили методом ускоренного тестирования срока хранения (ASLT) с использованием модели Аррениуса и критерия Q_{10} , связывающего скорость химической реакции с изменением температуры на каждые 10°C . В качестве контролируемых физико-химических показателей выбраны: массовая доля антоцианов и суммарного содержания фенольных веществ, органолептические показатели (цвет, запах, вкус). Испытания проводили при температуре 60°C спектрофотометрическим и перманганатометрическим методами. Для определения органолептических показателей качества на испытание выставляли контрольный образец при температуре 20°C . Пробы отбирали через промежутки времени, равные 0; 7; 14; 21 суткам. Продолжительность срока хранения определяли временем от начала эксперимента до момента, когда напиток признается непригодным по одному или нескольким контролируемым показателям. Установлено, что при температуре 60°C существенное уменьшение антоцианов и фенольных веществ произошло через 7 суток, что повлекло изменение органолептических свойств: цвет напитка стал светло-коричневым. Это соответствует 3,7 месяца стандартного хранения. Срок годности можно продлить до 11–12 месяцев, если в технологическом процессе предусмотреть внесение дополнительного количества растительных экстрактов для компенсации потери флавоноидов в процессе хранения.

Ключевые слова: функциональный напиток; срок годности; ускоренное тестирование срока годности; уравнение Аррениуса; критерий Q_{10} ; антоцианы; фенольные вещества; органолептические показатели.

DOI: 10.17586/2310-1164-2016-9-4-75-82

Prediction of shelf life by accelerated testing in the technology of functional beverages

Ph.D. **Natalia A. Matveeva**, matveevanatalja2007@rambler.ru
Arthur R. Khasanov, kingartur-12@mail.ru

ITMO University
197101, Russia, St. Petersburg, Lomonosova ave. 9

The article deals with the analysis of a functional drink preventing cardiovascular diseases to determine its shelf life. The experiment was carried out by accelerated shelf life testing method (ASLT). For this purpose Arrhenius model and the Q_{10} criterion, evaluating the change in the rate of chemical reaction with the one in temperature for every 10°C , were used. The following physical - chemical parameters were chosen as control ones: the change of the mass fraction of anthocyanins and the total content of phenolic compounds, as well as the changes in the organoleptic characteristics (color, smell, taste). Tests were carried out at the temperature of 60°C by the following methods of analysis: spectrophotometry and permanganometry. To determine the organoleptic quality the control sample was tested at 20°C . Samples were taken at regular time intervals 0; 7; 14; 21 days. Shelf life is determined by the time from the beginning of the experiment until the drink becomes unsuitable in terms of one or more parameters in question. It was found that at the temperature of 60°C there occurred a substantial decrease in the content of anthocyanins and phenolic compounds after 7 days, which resulted in the change of organoleptic properties – the color of the drink turned into light brown. This corresponds to 3.7 months of the storage under standard conditions. Shelf life can be extended up to 11–12 months, if an additional amount of plant extracts is introduced during manufacturing to compensate for the losses of flavonoids during storage.

Keywords: functional drink; shelf life; accelerated shelf life testing; Arrhenius equation; Q_{10} criterion; anthocyanins; phenolic substances; organoleptic characteristics.

Введение

Пищевая промышленность нуждается в расширении ассортимента новых напитков функционального назначения, а следовательно, и в получении сведений о сроке их годности. Срок годности может рассматриваться как период времени, в течение которого пищевой продукт храниться и реализуется без существенных потерь качества или функциональных свойств [1]. В этом смысле истечение срока годности не означает биологическую порчу продукта – он лишь не соответствует нормативным показателям качества. В другом понимании срок годности – это крайний срок хранения продукта, по истечении которого продукт не пригоден для употребления в пищу. Таким образом, срок годности пищевых продуктов является одним из важнейших показателей, характеризующих качество или потери качества продукта. Перед тем как рекомендовать новый продукт на потребительский рынок, производителям необходимо с целью безопасности установить срок его годности.

Для обеспечения качества и стабильности в течение срока годности необходимо своевременно выявлять, управлять и контролировать факторы рисков, связанные с качеством: колебание температуры, механические воздействия, химические изменения, воздействие света, микробиологическую порчу, органолептические свойства (внешний вид, аромат, вкус). С этой целью проводятся испытания, определяющие или подтверждающие приемлемый «срок жизни» продукта за короткий период времени с учетом технологии, реальных условий хранения и реализации потребителю [2]. Ухудшение качества пищевого продукта может быть выражено количественным изменением одного или нескольких показателей, например, по содержанию нутриентов или изменению органолептических показателей (посторонний привкус, потеря цвета, изменение вкуса). При длительном хранении продукта необходима экспресс-оценка ожидаемого срока годности. В этом случае прибегают к методу ускоренного тестирования срока хранения – ASLT (Accelerated Shelf Life Testing), сокращая процесс получения необходимых экспериментальных данных [2, 3]. Метод ASLT применим к любому процессу потери качества или пищевой порчи, для которого известна адекватная кинетическая модель. Существует несколько принципов ASLT, но все они сводятся к трем положениям:

- получение надежных данных о процессе порчи за короткий период времени;
- выбор используемой модели;
- способ прогнозирования фактического срока годности продукта .

В кинетическую модель обязательно должна включаться температура, которая существенно влияет на скорость химической реакции. Кроме того, необходимо решить, сколько факторов следует использовать для испытания (один или несколько). Самый простой и широко используемый метод ASLT основан на применении единичного фактора ускорения. Для получения точного прогноза срока хранения, решающее значение имеет валидность (обоснованность) используемой кинетической модели. К сожалению, валидность модели невозможно полностью подтвердить в рамках ASLT, поскольку условия испытания не соответствуют реальным условиям хранения. Предварительную информацию можно получить на основе имеющихся эмпирических данных или многократно проведенных физико-химических теоретических положений [3, 4]. Таковую обоснованную модель представляет собой модель Аррениуса, связывающая скорость химической реакции с изменениями температуры и описывается уравнением Аррениуса:

$$K = K_0 \cdot \exp \frac{-E_a}{RT} ,$$

где K_0 – константа;

E_a – энергия активации;

R – газовая постоянная;

T – абсолютная температура.

Существует обширная база данных по значениям энергии активации различных реакций химической порчи пищевых продуктов, которую можно использовать для получения обоснованной оценки влияния температуры на скорость реакции. Модель возможно упростить (исключить оценку K_0), если использовать отношение между скоростями реакции при изменении температуры на произвольную величину (обычно температурный шаг меняют на 10°C) [5]. Это отношение скоростей известно как критерий Q_{10} и показывает, насколько быстрее протекает реакция при повышении температуры на каждые 10°C.

$$Q_{10} = \frac{Kt+10}{Kt}$$

Эта информация используется для прогнозирования ожидаемого срока годности продукта [6]. Например: с повышением стандартной температуры на 10°C скорость химической реакции в напитках увеличивается в два раза. За стандартную температуру принято брать температуру воздуха в хранилище 20°C [7]. Если при температуре 30°C показатель $Q_{10} = 2$ и продукт стабилен в течение десяти недель при этой температуре, то при 20°C стабильность будет составлять: $2 \cdot 10$ недель = 20 недель [3, 8]. Простота использования критерия Q_{10} позволяет быстро получить необходимые результаты при минимальных практических усилиях. Исходя из рассмотренных теоретических предпосылок, целью работы является определение срока годности ускоренным методом тестирования (ASLT) разработанного функционального напитка на основе травяного красного чая (*Hibiscus sabdariffa*) и плодово-ягодных соков, с использованием модели Аррениуса и критерия Q_{10} . Минорными ингредиентами рецептуры выбраны сухие экстракты их плодово-ягодного сырья. Новый функциональный напиток обладает антиатеросклеротическими свойствами и предназначен для профилактики сердечно-сосудистых заболеваний [9, 10].

Объекты и методы исследования

Для испытания образцов выбрана температура 60°C, максимально возможная, при которой действует закон Аррениуса. Образцы из одной партии напитка выдерживали при температуре 60°C в параллельных измерениях в термостате, а контрольный образец испытывали при стандартной температуре 20°C. Продолжительность испытания определялась временем от начала эксперимента до момента, когда напиток признается непригодным по одному или нескольким контролируемым показателям. Пробы напитка отбирали через промежутки времени, равные 0; 7; 14; 21 суткам и аналитическими методами определяли основные физико-химические показатели качества: массовую долю антоцианов и суммарное содержание фенольных веществ активную кислотность (рН), общую (титруемую) кислотность и органолептические показатели качества (цвет, запах, вкус) дегустационным методом а так же дополнительные показатели: содержание сухих веществ (СВ) [7, 11].

Выбранное плодово-ягодное сырье сортировали, мыли проточной водопроводной водой, ополаскивали дистиллированной водой для максимально удаления микроорганизмов с поверхности плодов, просушивали. Было приготовлено 5 образцов мезги из каждого вида плодов, путем измельчения на электрической мельнице. Полученную мезгу обрабатывали пектолитическим ферментным препаратом Пб-Л дозировкой 0,03% от массы мезги с целью расщепления пектиновых веществ клеточной стенки плодов, и для увеличения выхода сока. Температура и время выдержки обработанной мезги составляла 45–55°C в течение 40 минут на водяной бане. По окончании ферментации мезгу фильтровали. Красный чай экстрагировали из сушеных лепестков суданской розы из расчета 3 г на 100 мл горячей воды в течение 10 минут при температуре 85°C, охлаждали, фильтровали и вносили в подготовленную смесь соков. Полученный напиток отфильтровывали в круглодонную, стерильную колбу со шлифом. Полученный напиток составлен из следующих компонентов: травяной чай, сок черного винограда, сок ежевики, сок черной смородины, сок сельдерея, сок грейпфрута, сухой экстракт кожицы винограда, экстракт виноградного листа, экстракт листа черной смородины [12]. Далее проводили пастеризацию при температуре 75–77°C в течение 2 минут для инактивации ферментов и уменьшения контаминации напитка. Температура фиксировалась электронным термометром с погрешностью $\pm 0,1^\circ\text{C}$. Смесь сухих экстрактов вносилась в охлажденный после пастеризации напиток для максимального сохранения в них экстрактивных веществ. Составленный согласно рецептуре напиток разливали в три стерильные емкости по 120 мл: две – параллельные образцы, третья – контрольный образец, выдерживали при температуре 20°C в течение всего исследования, а параллельные испытывались в термостате при температуре 60°C.

В рамках исследования определяли физико-химические показатели (таблица), контролируемые в процессе эксперимента: содержание антоцианов определяли спектрофотометрическим методом в соответствии с теххимическим контролем плодово-ягодного сырья на спектрофотометре марки ПЭ-5300ВИ; суммарное содержание фенольных веществ (флавоноидов) определяли, используя перманганатометрический метод [13]; активную кислотность (рН) на рН-метре марки Titrimo plus. Содержание сухих веществ – рефрактометрическим методом на рефрактометре PTR 46; общую (титруемую) кислотность определяли

методом титрования 0,1 N раствором NaOH. Обработка результатов и построение графиков производилась с помощью Microsoft Excel 2010.

Таблица – Физико-химические и органолептические показатели напитка при температуре 20°C

Образец напитка на испытание	Показатели качества							
	физико-химические показатели				органолептические показатели			
	Содержание антоцианов, мг/л	Суммарное содержание фенольных веществ, мг/л	pH	СВ, %	Титруемая кислотность, г/л, °	Цвет	Запах	Вкус
Функциональный напиток на основе чая и плодово-ягодных соков с добавлением сухих экстрактов	801	823,5	3,24	8,1	0,59/5,9	насыщенный рубиново-бордовый	соответствует используемому сырью	кисло-сладкий

Результаты и обсуждения

На рисунках 1–5 представлены результаты испытаний напитка методом ускоренного старения для прогнозирования срока его хранения. Как было отмечено ранее, в качестве контролируемых показателей брали изменение массовой доли антоцианов и суммарных фенольных веществ, а также органолептических показателей (внешнего вида, цвета, вкуса, запаха). Дополнительно анализировали изменение активной (pH) и общей (титруемой) кислотности и массовой доли сухих веществ [14].



Рисунок 1 – Изменение массовой доли антоцианов

Из анализа кривых изменения антоцианов и суммарных фенольных веществ (рисунок 1 и 2) в процессе выдержки напитка при температуре 60°C видно, что резкое снижение концентрации антоцианов на 67% произошло через 7 суток. Далее с 7 до 21 суток монотонно снижались до минимального значения и практически разрушились на 95%. В контрольном образце наблюдалось медленное изменение концентрации в течение 21 суток на 5% без изменения органолептических показателей. Результаты показали, что антоцианы обладают низкой стойкостью к повышенным температурам при длительном воздействии. Цвет напитка приобрел коричневый оттенок, что подтверждает разложение антоцианов [15]. Массовая доля суммарных фенольных веществ в процессе испытания изменялась заметно медленнее, чем антоцианов: через

7 суток уменьшилась на 33%, а через 21 сутки – на 50%. В контрольном образце через 21 сутки концентрация уменьшилась на 25%. Таким образом, как показали результаты ускоренного старения напитка для прогнозирования срока годности, изменение качества с учетом массовой доли антоцианов произошло через 7 суток, что соответствует $7 \cdot 2 \cdot 2 \cdot 2 / 30 = 112$ суткам или 3,7 месяцам. Потери антоцианов к этому времени составила 67%. Изменение качества напитка по массовой доле суммарных фенольных веществ через 21 сутки ускоренного тестирования соответствует $21 \cdot 2 \cdot 2 \cdot 2 / 30 = 336$ суткам или 11,2 месяцам. При этом потери фенольных веществ составили 50%.

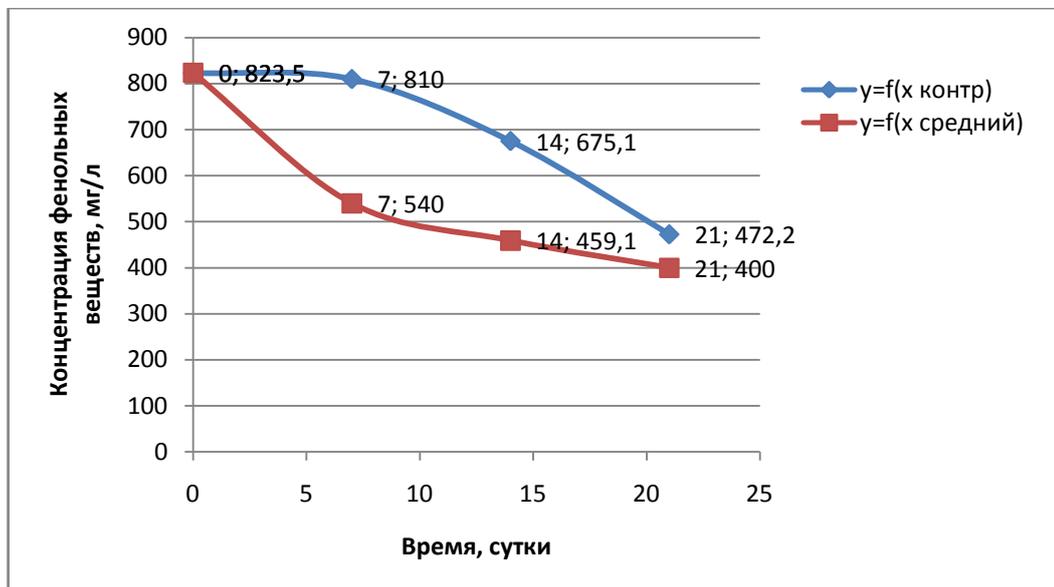


Рисунок 2 – Изменение массовой доли суммарных фенольных веществ

Одновременно с уменьшением основных показателей качества напитка при ускоренном тестировании изменились показатели титруемой (общей) и активной (рН) кислотности (рисунок 3 и 4), а также концентрация сухих веществ (рисунок 5) следующим образом.

Общая кислотность оставалась неизменной в течение 7 суток как при 60, так и при 20°C, затем достигла максимума через 14 суток при температуре 60°C и резко снизилась к 21 суткам испытаний на 41% при 20°C, оставаясь практически одинаковой. Возможно, такой резкий скачок общей кислотности при 60°C связан с разрушением некоторых органических кислот, находящихся в плодово-ягодном напитке [4, 16]. Например, аскорбиновая кислота, которая начинает разрушаться при температуре 55°C. К сожалению, в рамках данного эксперимента мы не ставили задачу определить содержание органических кислот, но сравнительный анализ кривых общей кислотности позволяет сделать такое предположение.

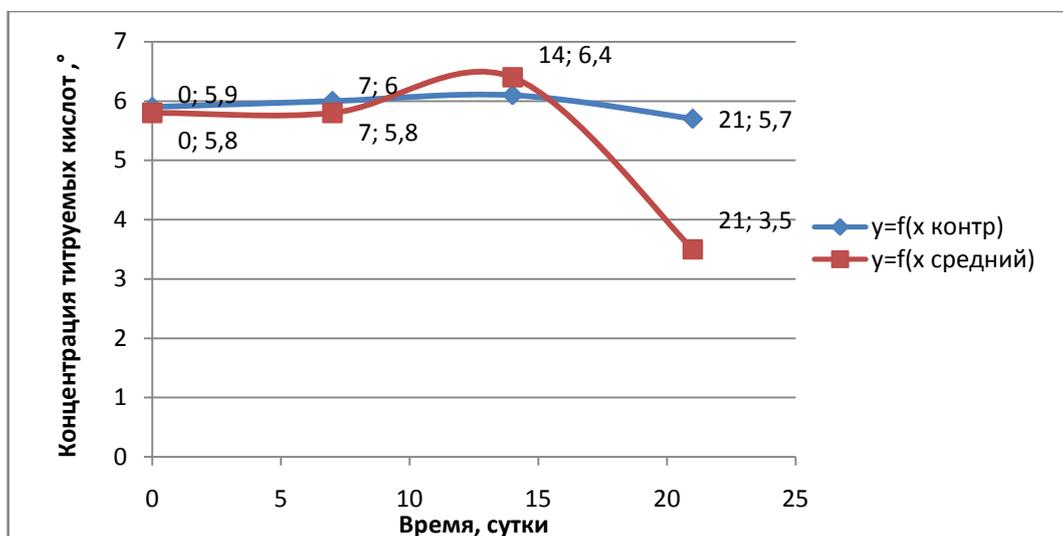


Рисунок 3 – Изменение общей (титруемой) кислотности

Водородный показатель (pH) через 7 суток начинает монотонно падать с 3,15 до 2,84 в течение всего срока испытания при температуре 60°C и на 21 сутки уменьшается примерно на 6%. Следовательно, активная кислотность в напитке увеличилась.

Повышение концентрации сухих веществ на 10% вероятнее всего связано с отбором проб в процессе испытания и, следовательно, испарением влаги, что из образцов подтверждает увеличение активной кислотности за этот период примерно в таких же пределах.

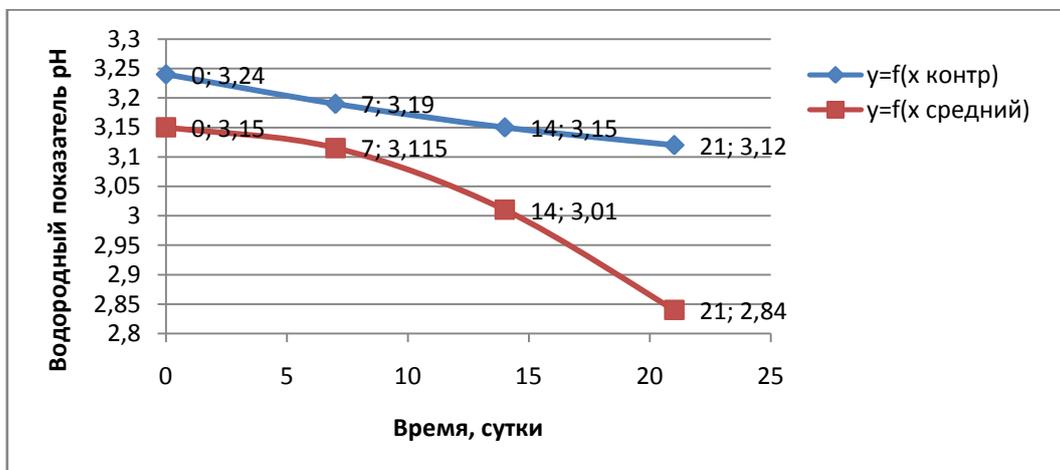


Рисунок 4 – Изменение pH напитка при ускоренном тестировании

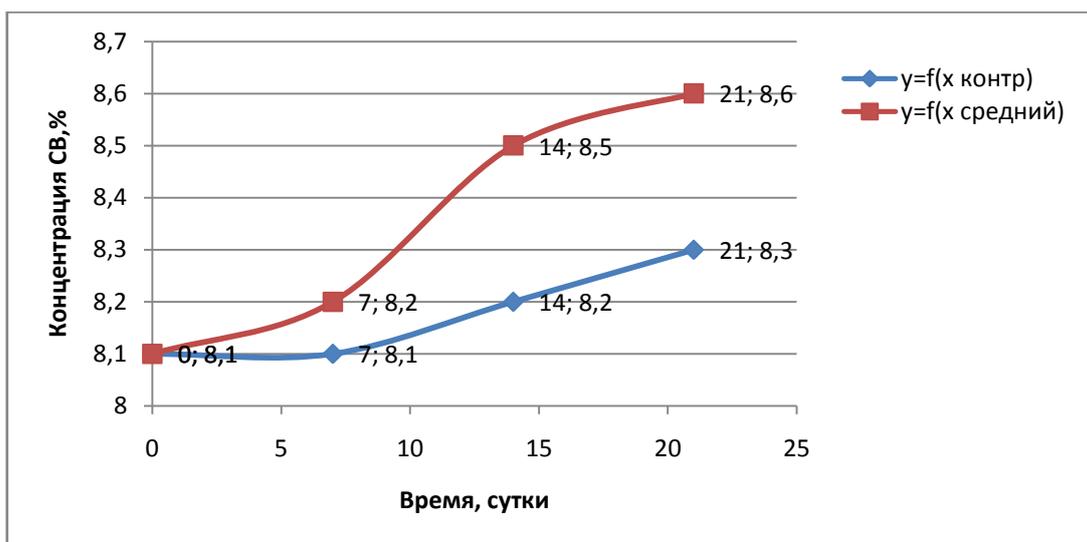


Рисунок 5 – Изменение концентрации сухих веществ

Хранение напитка при стандартной температуре 20°C (контрольный образец) продемонстрировало, что основные показатели – массовая доля антоцианов и суммарных фенольных веществ – изменились незначительно. Органолептические показатели – внешний вид, цвет и вкус – практически не изменились: напиток оставался по цвету ярко-красным, а по вкусу кисло-сладким, присущим вкусу первоначального напитка [17, 18].

Выводы

В результате эксперимента были получены следующие выводы:

1. Установлено, что уменьшение массовой доли антоцианов на 67% произошло через 7 суток, что соответствует стандартному сроку хранения 3,7 месяца. Одновременно массовая доля суммарных фенольных веществ уменьшилась на 34%. Цвет напитка изменился до светло-коричневого оттенка через 7 суток, что связано с частичным разрушением антоцианов.

2. Уменьшение массовой доли суммарных фенольных веществ на 50% произошло через 21 сутки, что соответствует сроку хранения 11,2 месяца. Одновременно массовая доля антоцианов уменьшилась на 95%.

3. Установлен срок хранения функционального напитка на основе травяного чая (*Hibiscus sabdariffa*), плодово-ягодных соков и сухих растительных экстрактов 3,7 месяца по наиболее неустойчивому компоненту – антоцианам к действию повышенных температур.

4. Срок годности можно продлить до 11–12 месяцев, если в рецептуру напитка изначально добавлять дополнительное количество сухих экстрактов, содержащих флавоноиды сверх суточной нормы.

Результаты проведенных исследований показали, что метод ускоренного старения (ASLT) с использованием уравнения Аррениуса и критерия Q_{10} можно рекомендовать для определения срока годности функциональных напитков на основе чая и плодово-ягодных соков.

Литература

1. Пакен П. Функциональные напитки и напитки специального назначения. СПб.: Профессия, 2010. 495 с.
2. Килкаст Д., Субраманиам П. Стабильность и срок годности. Безалкогольные напитки, соки, пиво и вино. СПб.: Профессия, 2012. 440 с.
3. Гафизов С.Г. Влияние метода обработки и температуры хранения гранатового сока на сохранность антоцианов // Технические науки – от теории к практике. 2015. № 43. С. 59–72.
4. Стеле Р. Срок годности пищевых продуктов. Расчет и испытание. СПб.: Профессия, 2006. 480 с.
5. Школьникова М.Н., Аверьянова Е.В., Щеглова И.В. Изучение возможности применения метода ускоренного старения для прогнозирования сроков хранения безалкогольных бальзамов // Техника и технология пищевых производств. 2009. № 1. С 52–56.
6. Macdougall D.B. *Colour in food. Improving quality*. Cambridge: Woodhead publishing, 2002.
7. Александровский С.А. Применение уравнения Аррениуса для оценки потери питательных компонентов при пастеризации молока // Вестник Казанского технологического университета, 2014. № 24. Т. 17. С 178–181.
8. Валентас К., Ротштейн Э., Сингх Р.П. Пищевая инженерия: справочник. СПб: Профессия, 2004. 386 с.
9. Догаева Л.А., Пехтерева Н.Т. Классификация и идентификационные признаки функциональных безалкогольных напитков // Пиво и напитки, 2011. № 5. С. 62–65 .
10. Гаделева Х.К., Кунакова Р.В. , Аверьянова Е.В. Функциональные продукты питания. М.: Кнорус, 2012. 304 с.
11. Сосюра Е.А. Разработка технологии напитков функционального назначения на основе виноградного сока: дис. ... канд. техн. наук. Краснодар, 2014. 208 с.
12. Фролова Н.А., Темердашев З.А., Цюпко Т.Г., Чупринина Д.А. Оценка стабильности фенольных соединений и флавоноидов в лекарственных растениях в процессе их хранения // Химия растительного сырья, 2011. № 4. С. 193–198.
13. Гержикова В.Г. Методы теххимического контроля в виноделии. Симферополь: Таврида, 2007. 260 с.
14. Sharma R. Market trends and opportunities for functional dairy beverages. *The Australian journal of dairy technology*. 2006, no. 2, pp. 196–199.
15. МакКенна Б.М. Структура и текстура пищевых продуктов. Продукты эмульсионной природы. СПб: Профессия, 2008. 480 с.
16. Маркосов В.А. , Агеева Н.М. , Габлия Р.В. Фенольные соединения в ягоде при разных условиях выращивания винограда // Виноделие и виноградарство, 2007. № 4. С. 24–25.
17. Martinsdottir E. Sensory quality management of fish. *Sensor analysis for food and beverage quality control*. Cambridge: Woodhead publishing, 2010, pp. 293–315.
18. Kilcast D. Combining instrumental and sensory methods in food quality control. *Sensor analysis for food and beverage quality control*. Cambridge: Woodhead publishing, 2010, pp. 97–117.

References

1. Paken P. *Funktsional'nye napitki i napitki spetsial'nogo naznacheniya* [Functional and special purpose beverages]. St. Petersburg, Professiya Publ., 2010. 495 p.
2. Kilcast D., Subramaniam P. *Stabil'nost' i srok godnosti. Bezalkogol'nye napitki, soki, pivo i vino* [The stability and shelf life. Soft drinks juices, beer and wine]. St. Petersburg, Professiya Publ., 2012. 440 p.

3. Gafizov S.G. Vliyanie metoda obrabotki i temperatury khraneniya granatovogo soka na sokhrannost' antotsianov [Impact of the processing method and storage temperature on the safety of pomegranate juice anthocyanins]. *Engineering - From Theory to Practice*. 2015, no. 43, pp. 59–72.
4. Stele R. *Srok godnosti pishchevykh produktov. Raschet i ispytanie* [The shelf life of food products. Calculation and testing.]. St. Petersburg, Professiya Publ., 2006, 480 p.
5. Shkol'nikova M.N., Aver'yanova E.V., Shcheglova I.V. Izuchenie vozmozhnosti primeneniya metoda uskorenogo stareniya dlya prognozirovaniya srokov khraneniya bezalkogol'nykh bal'zamov [Studying the possibility of using accelerated aging method for predicting the shelf life of soft balsams]. *Technique and technology of food production*. 2009, no. 1, pp. 52–56.
6. Macdougall D.B. *Colour in food. Improving quality*. Cambridge: Woodhead publishing, 2002.
7. Aleksandrovskii S.A. Primenenie uravneniya Arrheniusa dlya otsenki poteri pitatel'nykh komponentov pri pasterizatsii moloka [The use of the Arrhenius equation for estimating the loss of nutrients during the pasteurization of milk]. *Bulletin of Kazan Technological University*. 2014, no. 24, V. 17, pp. 178–181.
8. Valentas K., Rotshtein E., Singkh R.P. *Pishchevaya inzheneriya* [Food Engineering]. Directory. St. Petersburg, Professiya Publ., 2004, 386 p.
9. Dogaeva L.A., Pekhtereva N.T. Klassifikatsiya i identifikatsionnye priznaki funktsional'nykh bezalkogol'nykh napitkov [Classification and identification features of functional soft drinks]. *Beer and beverages*. 2011, no. 5, pp. 62–65.
10. Gadeleva Kh.K., Kunakova R.V., Aver'yanova E.V. *Funktsional'nye produkty pitaniya* [Functional Foods.]. Moscow, Knorus Publ., 2012, 304 p.
11. Sosyura E.A. *Razrabotka tekhnologii napitkov funktsional'nogo naznacheniya na osnove vinogradnogo soka* [Development of technology of beverages of a functional purpose on the basis of grape juice]. *Candidate's thesis* Krasnodar, 2014, 208 p.
12. Frolova N.A., Temerdashev Z.A., Tsyupko T.G., Chuprinina D.A. Otsenka stabil'nosti fenol'nykh soedinenii i flavonoidov v lekarstvennykh rasteniyakh v protsesse ikh khraneniya [Evaluation of Stability of phenolic compounds and flavonoids in medicinal plants in the process of storage]. *Chemistry of plant raw materials*. 2011, no. 4, pp. 193–198.
13. Gerzhikova V.G. *Metody tekhnokhimicheskogo kontrolya v vinodelii* [Technochemical control methods in winemaking]. Simferopol', Tavrida Publ., 2007, 260 p.
14. Sharma R. Market trends and opportunities for functional dairy beverages. *The Australian journal of dairy technology*. 2006, no. 2, pp. 196–199.
15. MakKenna B.M. *Struktura i tekstura pishchevykh produktov. Produkty emul'sionnoi prirody* [The structure and texture of foods. Natural emulsion products]. St. Petersburg, Professiya Publ., 2008, 480 p.
16. Markosov V.A., Ageeva N.M., Gabliya R.V. Fenol'nye soedineniya v yagode pri raznykh usloviyakh vyrashchivaniya vinograda [Phenolic compounds in berries at various growing conditions grapes]. *Winemaking and Viticulture*. 2007, no. 4, pp. 24–25.
17. Martinsdottir E. *Sensory quality management of fish. Sensor analysis for food and beverage quality control*. Cambridge: Woodhead publishing, 2010, pp. 293–315.
18. Kilcast D. *Combining instrumental and sensory methods in food quality control. Sensor analysis for food and beverage quality control*. Cambridge: Woodhead publishing, 2010, pp. 97–117.

Статья поступила в редакцию 16.11.2016