

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА МЕТОДИК ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ СУЛЬФИТОВ В ПИЩЕВОЙ ПРОДУКЦИИ, В ТОМ ЧИСЛЕ ИЗ ВОДНЫХ БИОЛОГИЧЕСКИХ РЕСУРСОВ

В.В. Шендерюк, А.В. Сташко

*ФГБНУ «АтлантНИРО», г. Калининград
vvs@ae03.ru, rejnmarb@gmail.com*

А.А. Бычковская

*ФГБОУ КГТУ, г. Калининград
eyeslika@mail.ru*

Шендерюк В.В., Сташко А.В., Бычковская А.А. Сравнительная оценка методик определения сульфитов в пищевой продукции, в том числе из водных биологических ресурсов // Труды АтлантНИРО. 2017. Новая серия. Том 1, № 2. Калининград : АтлантНИРО. С. 32–39.

Выполнена сравнительная оценка методик, применяемых в практике количественного определения содержания сульфитов в пищевых продуктах (ГОСТ 25555.5-2014 (метод А), АОАС 990.28) и в воде (ПНД Ф 14.1:2:4.157-99). Оценка проводилась с использованием модельных растворов пиросульфита натрия в воде различных концентраций, а также модельных сред из рыбного сырья, подготовленных и проанализированных по способу «введено-найдено» с добавлением пиросульфита натрия в гомогенизированное рыбное сырье. Исследовано влияние хлорида натрия и жировой фракции на коэффициент восстановления. Отмечено снижение значений коэффициента, возрастающее с увеличением содержания рассматриваемых примесей. В серии экспериментов с матрицей из рыбного сырья рассмотрено влияние на конечный результат различных параметров метода определения содержания SO_2 – времени дистилляции, используемых реагентов (минеральных кислот) и концентраций вспомогательных реактивов (пероксида водорода). Ключевое условие экспериментов – изменение одного параметра при постоянстве остальных. В качестве базового метода, подвергавшегося модификациям, был выбран метод Монье-Вильямса (АОАС 990.28). Полученные результаты позволяют определить оптимальные значения исследуемых параметров. При переносе сравниваемых методик на матрицу из рыбного сырья все методики продемонстрировали снижение коэффициента восстановления. Наиболее существенное снижение наблюдалось для методики по ГОСТ 25555.5-2014. Это может быть связано с существенным отклонением параметров дистилляции от оптимальных: меньшим временем дистилляции, использованием фосфорной кислоты вместо соляной и раствора пероксида водорода более низкой концентрации.

Ключевые слова: коэффициент восстановления, сульфитсодержащие добавки

Shenderyuk V.V., Stashko A.V., Bychkovskaya A.A. Comparative evaluation of methods for determination of sulphites in food including the one produced from the water biological resources // Trudy AtlantNIRO. 2017. New series. Vol. 1, № 2. Kaliningrad : AtlantNIRO. P. 32–39.

The comparative evaluation of the methods used in the practice of quantitative determination of the sulfite content in food (GOST 25555.5-2014 (method A), AOAC 990.28) and water (PND F 14.1: 2: 4.157-99) is performed. It was carried out by using test solutions of sodium pyrosulfite in water in several concentrations, and test raw fish samples prepared and analyzed according to the «added-found» method with the addition of sodium pyrosulfite to homogenized raw fish materials. The influence of sodium chloride and fat on recovery coefficient was investigated. It was noted that

recovery coefficient decreases with an increase in these impurities content. Another series of experiments were about individual parameters of determination of SO₂ process, which can influence on determination result: distillation time, reagents used (mineral acids) and additional reagents concentration (hydrogen peroxide). A key condition of the experiments was the change of one parameter while the constancy of the others. The method of Monier-Williams (AOAC 990.28) was chosen as the basic method to undergo the modifications. The obtained results allow to determinate the optimal values of the parameters investigated. When transferring of compared methods to raw fish matrix, all the methods demonstrated decreasing in recovery coefficient. The most significant decreasing was in GOST 25555.5-2014-based method. This can be associated with a significant deviation of the distillation parameters from the optimal ones: a shorter distillation time, the use of phosphoric acid instead of hydrochloric acid and hydrogen peroxide solution of lower concentration.

Key words: recovery coefficient, sulfite-containing additives

Введение

Сульфитсодержащие добавки, используемые в пищевой промышленности, обладают широкой областью применения в качестве антимикробных агентов, ингибиторов ферментов, антиоксидантов, консервантов и компонентов ферментативных и неферментативных реакций потемнения [Roberts, 1972; Green, 1976; Taylor, 1976; Wedzicha, 1992; Vasile, 2010]. Среди достоинств сульфитсодержащих добавок можно выделить их невысокую стоимость и универсальность в применении. Однако их присутствие в продуктах питания может оказывать негативное воздействие на здоровье человека: вызывать проблемы с дыханием, раздражение желудка, астматические и аллергические реакции. Показано, что допустимая суточная норма потребления (ДСП) сульфитсодержащих добавок составляет 0,7 мг/кг массы тела в пересчете на диоксид серы SO₂ [FAO, 1964]. В связи с этим во многих странах нормы содержания сульфитов в пищевых продуктах установлены законодательно, но их количественное нормирование и правила маркировки различаются.

Вследствие нормирования содержания сульфитов имеется потребность в проведении их количественного определения в продуктах питания. В настоящее время известно большое число методик, позволяющих определять концентрацию сульфитов. Наиболее часто используется метод Монье-Вильямса. В основе данной методики лежат процессы дистилляции диоксида серы и взаимодействие SO₂ с пероксидом водорода с последующим титрованием образующейся серной кислоты раствором щелочи. В международной аналитической практике методика претерпела неоднократные изменения и в настоящее время упоминается как модифицированный метод Монье-Вильямса [Official ..., 2005a]. Кроме того, анализ сульфитов осуществляют методами колориметрии, полярографии, газожидкостной и высокоэффективной жидкостной хроматографии, проточным и ферментативным методами [Edberg, 1993; Sullivan, 1990; Warner, 1990; Kirk, Sawyer, 1991; Official ..., 2005b]. Методики различаются по анализируемым матрицам. Это ограничивает область их применения. Некоторые из них не обеспечивают достоверных результатов при анализе продукции из водных биологических ресурсов вследствие либо затруднений в анализе образцов специфического состава, либо невозможности определения требуемого свободного, связанного или общего диоксида серы в пробе.

Большинство применяемых в международной и национальной практике методик по анализу сульфитов в продуктах питания имеет установленные метрологические характеристики, однако широкое применение их ограничено рядом факторов. Так, например, отечественные методики применимы к малому числу матриц, для которых установлены метрологические характеристики, а прямое использование международных методик, характеризующихся широким выбором матриц для анализа, невозможно без осуществления валидации.

Цель работы – изучить возможность применения существующих международных и национальных методик для определения сульфитов в продукции из водных биологических ресурсов.

Материалы и методы

При планировании работ были выбраны методики, широко применяемые в практике количественного определения содержания сульфитов в пищевых продуктах и воде – ГОСТ 25555.5-2014 (метод А), ПНД Ф 14.1:2:4.157-99 и АОАС 990.28. Подготовка анализируемых модельных сред для анализа по ПНД Ф 14.1:2:4.157-99 проводилась на установке для дистилляции по методу Монье-Вильямса [АОАС 990.28]. Определение сульфат-иона осуществлялось на системе капиллярного электрофореза «КАПЕЛЬ 105М».

Сравнение методик проводилось с использованием модельных сред: растворов пиросульфита натрия в воде и в гомогенизированном рыбном сырье, подготовленных и проанализированных по способу «введено-найдено». Поскольку одним из основных видов сырья, подвергающегося промышленной обработке сульфитами, являются креветки, а получение несульфитированных ракообразных для проведения исследований в современных условиях практически невозможно, то для подготовки модельной матрицы из водных биологических ресурсов использовали треску *Gadus morhua*, мелкую по ГОСТ 1368-2003, с содержанием жира 0,1 % и белка 16,4 %. Выбор трески был обусловлен ее биохимическими характеристиками: высоким содержанием белка и низкой жирностью, сходными с характеристиками креветок.

Модельные среды, представленные раствором пиросульфита натрия, готовились в широком диапазоне концентраций от 4 мг/кг до 1200 мг/кг в пересчете на SO₂ для оценки нижнего и верхнего пределов количественного определения. Матрицы, моделирующие продукцию из водных биологических ресурсов, исследовались в диапазоне концентраций от 15 до 800 мг/кг. Основное допущение в рамках выбранных методик оценки состояло в нормальном распределении случайной погрешности результата анализа и не исключённой систематической погрешности методик.

На основании серий результатов измерений определялись значения коэффициента восстановления. Средние значения для модельных сред, представленных раствором пиросульфита натрия различных концентраций и для матриц из водных биологических ресурсов, состоящих из гомогенизированного рыбного сырья (трески) и внесенного пиросульфита натрия, были рассчитаны по 5 сериям с 2 измерениями в каждой серии. Для матриц из рыбного сырья число серий составило 3 с 2 измерениями в каждой серии. Обработка результатов осуществлялась с вычислением выборочного среднего. Получаемые значения должны были удовлетворять критериям повторяемости соответствующих методик.

Для установления влияния хлористого натрия и жира на коэффициент восстановления диоксида серы готовились водные растворы пиросульфита натрия (с концентрацией в пересчете на SO₂ 150 мг/кг), в одну серию которых вносилось различное количество NaCl, а в другую серию – различное количество жира.

В рамках дополнительной серии экспериментов исследовались отдельные параметры процесса установления концентрации SO₂, способные внести существенный вклад в результат определения: время дистилляции, используемые реагенты (минеральные кислоты), концентрации вспомогательных реактивов (пероксид водорода). Влияние параметров процесса изучалось в условиях изменения одной рассматриваемой стадии при постоянстве остальных. В качестве базового метода, относительно которого рассматривались изменения, был выбран метод Монье-Вильямса [АОАС 990.28; Official ..., 2005a,b].

Результаты и обсуждение

При анализе растворов пиросульфита натрия в исследованном диапазоне концентраций результаты, полученные при использовании разных методик, имели линейный характер и незначительные расхождения (табл. 1).

Для низких концентраций сульфитов методика по ГОСТ 25555.5-2014 дает достоверные количественные результаты в области 5–6 мг/кг, методики по АОАС 990.28 и ПНД Ф

14.1:2:4.157-99 – в области 6–8 мг/кг. Верхний предел определения для ГОСТ 25555.5-2014 составил 800 мг/кг, для ПНД Ф 14.1:2:4.157-99 и методики АОАС 990.28 – 800–1200 мг/кг. В области значений, близких к верхней границе количественного обнаружения, все рассматриваемые методики демонстрируют снижение значений коэффициента восстановления. Наибольшее снижение наблюдается в методике, описанной в ГОСТ 25555.5-2014.

Таблица 1

Результаты оценки коэффициента восстановления для модельных сред из водных растворов Na₂S₂O₃
Results of the recovery coefficient estimation for test aqueous solutions of Na₂S₂O₃

Количество внесенных сульфитов (в пересчете на SO ₂ , мг/кг)	Результат, мг/кг			R, % (восстановление)		
	ГОСТ 25555.5-2014	ПНД Ф 14.1:2:4.157-99	АОАС 990.28	ГОСТ 25555.5-2014	ПНД Ф 14.1:2:4.157-99	АОАС 990.28
4,0	4,6±0,2	4,7±0,1	4,7±0,1	115,0±5,0	117,5±2,5	117,5±2,5
5,0	5,1±0,2	5,3±0,1	5,4±0,1	102,0±4,0	106,0±2,0	108,0±2,0
6,0	6,1±0,1	6,2±0,1	6,2±0,2	101,6±1,6	103,3±1,6	103,3±3,3
8,0	7,9±0,2	8,0±0,1	7,9±0,2	98,8±2,5	100±1,2	98,8±1,2
10,0	9,6±0,1	9,7±0,1	9,8±0,1	96,0±1,0	97,0±0,1	98,0±0,1
12,0	11,1±0,2	11,7±0,3	11,6±0,1	92,5±1,6	97,5±2,5	96,6±0,8
24,0	22,4±0,2	23,1±0,2	22,8±0,3	93,3±0,8	96,2±0,8	95,0±1,2
30,0	27,6±0,2	28,3±0,4	27,9±0,3	92,0±0,7	94,3±1,3	93±1,0
36,0	32,8±0,3	33,0±0,3	33,9±0,4	91,1±0,8	92±0,8	94±1,1
40,0	37,4±0,4	37,0±0,3	37,5±0,5	93,5±1,0	92,5±0,8	93,8±1,2
50,0	45,2±0,6	46,8±0,8	47,4±0,5	90,4±1,2	93,6±1,6	94,8±1,0
60,0	54,8±1,1	56,3±0,7	57,0±0,8	91,1±1,8	93,8±1,2	95,0±1,3
120,0	111,5±0,9	113,4±1,0	114,3±1,0	92,9±0,8	94,5±0,8	95,2±0,8
150,0	138,2±1,4	142,1±1,2	144,6±0,9	92,1±0,9	94,7±0,8	96,4±0,6
180,0	164,0±1,6	167,1±1,5	168,4±1,4	91,1±0,9	92,8±0,8	93,6±0,8
240,0	223,2±2,6	228,5±1,6	228,1±2,4	93,0±1,1	95,2±0,7	95,0±1,0
300,0	277,4±3,0	289,0±3,1	284,9±3,2	92,4±1,0	96,3±1,0	95,0±1,1
360,0	331,0±4,8	335,2±3,6	334,1±4,8	91,9±1,3	93,1±1,0	92,8±1,3
400,0	370,5±5,4	376,1±4,7	377,4±4,8	92,6±1,4	94,0±1,2	94,4±1,2
500,0	471,1±12,2	472,8±8,3	475,1±8,2	94,2±2,2	94,5±1,7	95,0±1,6
600,0	557,4±16,0	563,0±15,4	564,5±12,1	92,9±2,7	93,8±2,5	94,1±2,0
800,0	712,3±14,2	735,3±16,1	732,7±14,4	89,0±1,8	91,9±2,0	91,6±1,8
1000,0	823,7±16	862,0±28,0	875,8±19,2	82,4±1,6	86,2±2,8	87,6±1,9
1200,0	551,4±23,0	1024,2±32,2	1011,6±28,7	46,0±1,9	85,4±2,7	84,3±2,4

Анализ модельных растворов пиросульфита натрия в воде, приготовленных с добавлением хлорида натрия и жировой фракции в различных количествах по методике АОАС 990.28, демонстрирует зависимость коэффициента восстановления от концентрации данных компонентов (рис. 1, 2). Снижение коэффициента восстановления, таким образом, оказывается пропорциональным концентрации присутствующих добавок. Данные результаты позволяют предположить, что анализ сложных многокомпонентных проб биоорганической природы (к примеру, жирной рыбы) способен приводить к получению искаженных результатов. Возможным способом повышения коэффициента восстановления в таких случаях может быть проведение дистилляции в течение большего, чем указано в методике, времени.

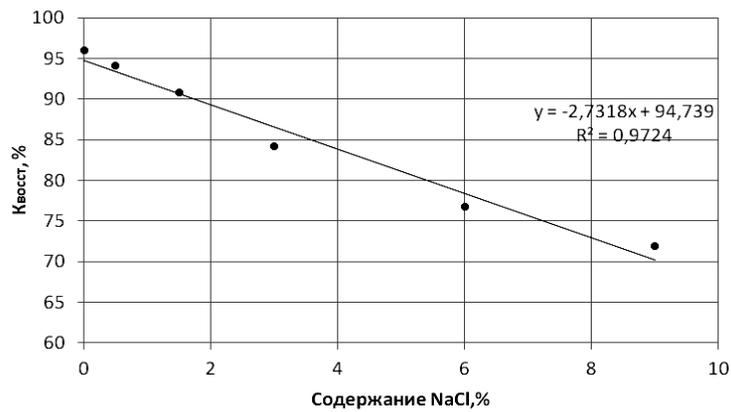


Рис. 1. Зависимость коэффициента восстановления диоксида серы от концентрации NaCl, C(SO₂) = 150 мг/кг

Fig. 1. Dependence of recovery coefficient of sulfur dioxide on the concentration of NaCl, C (SO₂) = 150 mg/kg

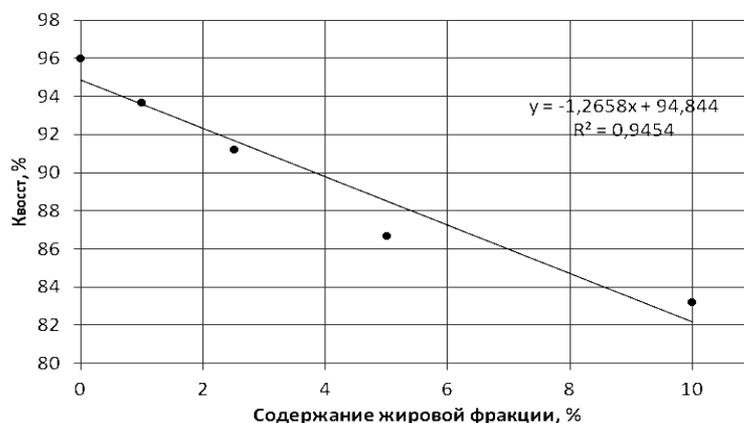


Рис. 2. Зависимость коэффициента восстановления диоксида серы от содержания жировой фракции, C(SO₂) = 150 мг/кг

Fig. 2. Dependence of recovery coefficient of sulfur dioxide on the concentration of fat fraction, C (SO₂) = 150 mg/kg

При анализе матриц из водных биологических ресурсов (трески), приготовленных с добавлением пиросульфита натрия в различных количествах, учитывались установленные на модельных растворах диапазоны измерения с расчетом усреднённых показателей (табл. 2).

Все три рассматриваемые методики при переносе на матрицу из трески продемонстрировали снижение коэффициента восстановления. Это может быть связано с появлением в матрице связанного диоксида серы или образованием органических сульфитов. Для методики по ГОСТ 25555.5-2014 снижение является значительным и не позволяет добиться получения достоверных результатов во всем диапазоне количественного определения.

Коэффициент восстановления, определяемый в условиях изменения времени дистилляции, показал наибольшие значения при дистилляционном процессе длительностью 90–110 мин (рис. 3), что соответствует времени дистилляции, описанному в методике АОАС 990.28. Таким образом, одной из причин низких значений коэффициента восстановления при анализе матриц из трески по ГОСТ 25555.5-2014 может быть недостаточное для выделения основной части диоксида серы время дистилляции (25 мин). При дистилляции в течение 2 часов и более также наблюдалось снижение восстановления. Данный результат нетипичен для исследуемой зависимости и требует проведения дополнительных исследований.

**Результаты оценки коэффициента восстановления для модельных сред из трески
(*Gadus morhua*) с внесением $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
Results of the recovery coefficient estimation for test samples from cod
(*Gadus morhua*) with $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ addition**

Количество внесенных сульфитов (в пересчете на SO_2 , мг/кг)	Результат, мг/кг			R, % (восстановление)		
	ГОСТ 25555.5-2014	ПНД Ф 14.1:2:4.157-99	АОАС 990.28	ГОСТ 25555.5-2014	ПНД Ф 14.1:2:4.157-99	АОАС 990.28
15	6,8±0,2	15,1±0,2	17,5±0,3	45,3±1,3	100,7±1,3	116,6±2,0
30	15,8±0,3	26,8±0,4	27,8±0,3	52,5±1,0	89,5±1,3	92,5±1,0
70	37,8±0,6	63,1±0,5	62,6±0,6	54,0±0,8	90,1±0,8	89,4±0,8
150	93,6±1,1	139,0±1,5	138,6±1,4	62,4±0,7	92,7±1,0	92,4±0,9
200	120,2±2,1	184,8±1,9	183,0±2,2	60,1±1,0	92,4±1,0	91,5±1,1
400	202,8±2,9	362,0±2,9	360,8±2,5	50,7±0,7	90,5±0,7	90,2±0,6
500	261,0±3,0	459,0±3,4	459,5±3,2	52,2±0,6	91,8±0,7	91,9±0,6
800	354,4±6,5	709,6±8,0	707,2±7,4	44,3±0,8	88,7±1,0	88,4±0,9

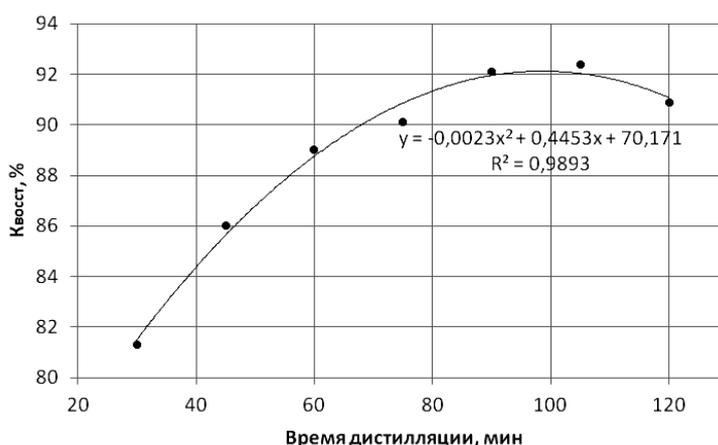


Рис. 3. Зависимость коэффициента восстановления диоксида серы от времени дистилляции, $C(\text{SO}_2) = 150$ мг/кг

Fig. 3. Dependence of recovery coefficient of sulfur dioxide on the distillation time, $C(\text{SO}_2) = 150$ mg/kg

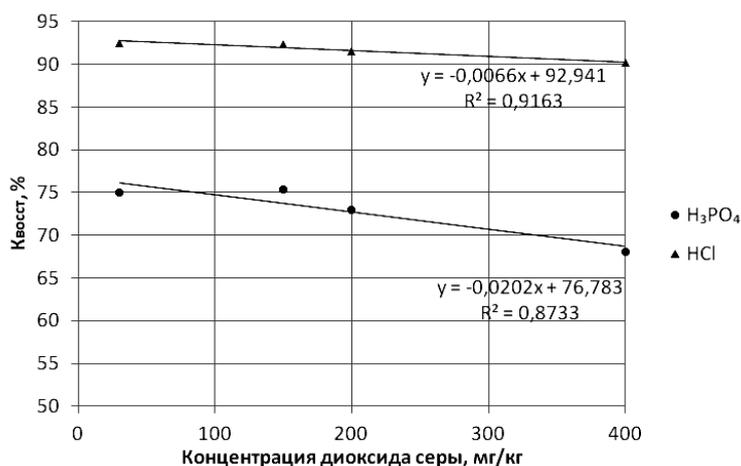


Рис. 4. Коэффициент восстановления диоксида серы при использовании ортофосфорной (H_3PO_4) и соляной (HCl) кислот

Fig. 4. Recovery coefficient of sulfur dioxide when using orthophosphoric

(H₃PO₄) and hydrochloric (HCl) acid

Для создания кислой среды в реакционной емкости во время дистилляции используются либо ортофосфорная (H₃PO₄) по ГОСТ 25555.5-2014, либо соляная кислота (HCl) по методу АОАС 990.28. Исследование влияния вида добавляемой кислоты для матрицы из трески показало устойчивое снижение значений коэффициента восстановления при использовании ортофосфорной кислоты (рис. 4). Таким образом, выбор соляной кислоты при анализе сульфитов в продукции из водных биологических ресурсов предпочтителен.

Результаты исследования по влиянию концентрации раствора перекиси водорода, применяемого для перевода выделившегося в процессе дистилляции SO₂ в серную кислоту, демонстрируют снижение коэффициента восстановления диоксида серы при использовании раствора пероксида водорода низкой концентрации (0,3 %) в продукции из водных биоресурсов при больших концентрациях SO₂ (рис. 5). Таким образом, использование H₂O₂ по АОАС 990.28 в концентрации 3 % является важным для получения приемлемых результатов условием процесса дистилляции. Возможной причиной снижения восстановления при использовании 0,3 % раствора пероксида является деградация раствора перекиси в условиях интенсивного барботирования инертным газом содержимого приемника в течение длительного времени, приводящая к неполному окислению выделяющегося диоксида серы и, соответственно, к искажению результатов анализа. Следует также отметить, что использование 3% раствора пероксида обеспечивает худшее, чем у 0,3 % раствора, визуальное определение точки эквивалентности при титровании серной кислоты раствором NaOH.

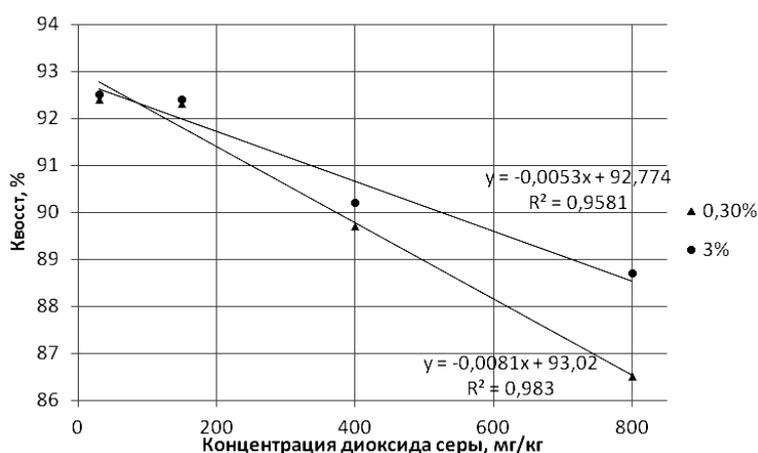


Рис. 5. Коэффициент восстановления диоксида серы при использовании раствора пероксида водорода концентрации 0,3 % и 3 %

Fig. 5. Recovery coefficient of sulfur dioxide when using a solution of hydrogen peroxide concentration of 0.3% and 3%

Заключение

Осуществлена сравнительная оценка методик ГОСТ 25555.5-2014 (метод А), ПНД Ф 14.1:2:4.157-99 и АОАС 990.28. Выбранные для сравнения методики демонстрируют приемлемые результаты при анализе растворов сульфита натрия в диапазоне концентраций от 6–15 до 800–1200 мг/кг, характеризуются линейностью и высоким коэффициентом восстановления. При переносе на матрицу из водных биологических ресурсов, представленную треской (*Gadus morhua*), ГОСТ 25555.5-2014 не обеспечивает достоверных результатов и требует модификации.

Обнаружена связь между присутствием в пробе таких добавок, как хлорид натрия и жир, и коэффициентом восстановления диоксида серы из пробы. Показано влияние различных особенностей процесса дистилляции на коэффициент восстановления. Установлено, что в рамках выполнения измерений по методике АОАС 990.28 оптимальными условиями явля-

ются время дистилляции – 90–110 минут, добавление в реакционную емкость соляной кислоты, концентрация пероксида водорода в приемнике на уровне 3 %.

Благодарности

Авторы выражают глубокую признательность сотрудникам лаборатории физико-химических исследований ФГБНУ «АтлантНИРО» за помощь в определении физико-химических показателей используемого в экспериментах рыбного сырья.

Список литературы

АОАС 990.28. Sulfites in Foods. Optimized Monier–Williams Method, 1994.

ГОСТ 25555.5-2014. Продукты переработки фруктов и овощей. Методы определения диоксида серы. М., 2014. 24 с.

ПНД Ф 14.1:2:4.157-99. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовых концентраций хлорид-ионов, нитрит-ионов, сульфат-ионов, нитрат-ионов, фторид-ионов и фосфат-ионов в пробах природных, питьевых и очищенных сточных вод с применением системы капиллярного электрофореза «Капель», 2013. 41 с.

Edberg U. Enzymatic determination of sulfite in foods: NMKL Interlaboratory Study // Journal of AOAC International, 1993. Vol. 76 (1). P. 53–58.

(FAO, 1964) Specifications for Identity and Purity and Toxicological Evaluation of Some Antimicrobials and Antioxidants // FAO Nutrition Meetings. Report Series No 38A. ch. «SULFUR DIOXIDE», 1964.

Green N.F. Sulphur dioxide and food preservation: a review // Food Chem., 1976. Vol. 1. P. 100–124.

Kirk R.S., Sawyer R. Pearson's Composition and Analysis of Foods. 9th ed., England: Addison Wesley Longman Scientific and Technical. Harlow. Essex, 1991. 720 p.

Official Methods of Analysis of AOAC International, 2005, 18th Ed., AOAC International, Gaithersburg, MD, Official Method 990.28. Sulfites in foods. Optimized Monier–Williams method, chap. 47.

Official Methods of Analysis of AOAC International, 2005, 18th Ed., AOAC International, Gaithersburg, MD, Official Method 990.31. Sulfites in foods and beverages. Ion exclusion chromatographic method, chap. 47.

Roberts A.C., Weenny M. The uses of dioxide in the food industry: a review // J. Food Technol., 1972. Vol. 7. P. 221–238.

Sullivan J.J. [et al.]. Determination of total sulfite in shrimp, potatoes, dried pineapple and white vine by flow injection analysis: collaborative study / Sullivan J.J., Holligworth T.A., Wekell M.M., Meo V.A. // Assoc. Off. Anal. Chem., 1990. Vol. 73 (1). P. 35–42.

Taylor S.L., Higley N.A., Bush R.K. Sulphites in foods: uses, analytical methods, residues, fate, exposure assessment, metabolism, toxicity and hypersensitivity // Adv. Food Res., 1986. Vol. 30. P. 1–75.

Vasile M. Sulfites and foods, toxicity and hypersensitivity // J. Eco. Agri. Tourism, 2010. Vol. 6 (4). P. 63–66.

Warner C.R. [et al.]. Determination of free and reversibly bound sulphite in foods by reverse-phase, ionpairing high performance liquid chromatography / Warner C.R., Daniels D.H., Fitzgerald M.C. // Food Additives and Contaminants, 1990. Vol. 7 (5). P. 575–581.

Wedzicha B.L. Chemistry of sulphiting agents in food // Food Additives and Contaminants, 1992; Vol. 9 (5). P. 449–459.