

## АНАЛИЗ ПИЩЕВОЙ ПРОДУКЦИИ

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОРБАТА КАЛИЯ (E202) В ОБРАЗЦАХ ПРЕМИКСОВ КОНСЕРВАНТОВ ДЛЯ ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ МЕТОДОМ УФ-ВИДИМОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Аналитические решения  
Markets and Applications Programs



**Agilent Technologies**

Authorized Partner Laboratory

### Авторы

Иван Михеев, Дмитрий Волков и  
Михаил Проскурнин

Московский государственный  
университет имени М.В.  
Ломоносова / Партнерская  
лаборатория Agilent Technologies

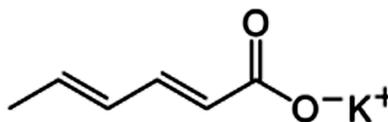


В настоящее время при изготовлении пищевых продуктов все чаще используют консерванты, увеличивающие срок годности продуктов питания. Одним из наиболее распространенных и безопасных консервантов является сорбат калия (E202). Однако содержание этой пищевой добавки требует экспрессного и надежного контроля не только в самих пищевых продуктах, но и в технологических смесях консервантов. В этом практическом руководстве использовали спектрофотометрическое определение этой пищевой добавки в технологической смеси (премиксе) консервантов при помощи Agilent Cary 60 в УФ-диапазоне в образце в подобранных экспериментальных условиях.

### Введение

С каждым годом расширяется ассортимент продуктов питания. Для увеличения срока их годности используют консерванты различной природы. Чаще всего, в пищевом сырье и продуктах питания консерванты предотвращают изменение состава и полное разложение продуктов вследствие различных патогенных факторов [1]. Большое число различных консервантов и разнообразие вариантов их использования в пищевых продуктах требует надежных, достоверных методов химического анализа и контроля, которые должны характеризоваться высокой чувствительностью, селективностью и экспрессностью [2].

Сорбиновая кислота (E200) и ее соли, сорбаты, широко известны и применяются в пищевой промышленности как консерванты, защищающие продукты питания от микроорганизмов, бактериофагов и грибов [3]. Наиболее востребованной пищевой добавкой этого класса является калиевая соль сорбиновой кислоты, сорбат калия (E202).



Чаще всего сорбат калия применяют для консервации яичных продуктов и кондитерских изделий. Он также необходим при консервации фруктовых и овощных консервов, молочных продуктов, соков, безалкогольных газированных и негазированных напитков, мясных и рыбных продуктов, т.е. практически во всем спектре продуктов питания. Содержание E202 в пищевых продуктах может варьироваться в достаточно широком диапазоне — от 0.01 до 0.2% [2].

Достоинства E202 как консерванта заключаются в том, что он химически стабилен, практически не влияет на вкусовые качества большинства продуктов и весьма малотоксичен. Значение полумлетальной дозы (LD50) этого консерванта для крыс равно 4900 мг/кг [4, 5], что примерно соответствует вредности поваренной соли. Еще одним из преимуществ сорбата калия является отсутствие замедляющего воздействия на молочнокислое брожение, т.е. он может применяться во всех кисломолочных продуктах и детском питании. Применение сорбата калия как пищевой добавки разрешено практически во всех странах мира. По оценкам экспертов, его мировое производство оценивается в 100–110 тыс. тонн в год, что является одним из самых больших объемов для пищевых добавок.

Такая широкая распространенность сорбата калия требует контроля и его количественного определения как в продуктах пищевой промышленности, так и исходном пищевом сырье [3]. Помимо этого, несмотря на безопасность, E202 может вызывать аллергическую реакцию, что требует достаточно точного его дозирования в процессе консервации [3, 6]. В силу этого необходимо иметь надежные и точные методики его количественного определения.

В собственно продуктах питания (неалкогольные напитки, фрукты, овощи и др.) для определения консервантов, в том числе и сорбатов, давно и успешно используют высокоэффективную жидкостную хроматографию (ВЭЖХ) [7-9], капиллярный электрофорез и другие современные методы [10-14]. Эти методы обеспечивают высокую чувствительность, селективность разделения (то есть одновременное определение большого числа соединений) и экспрессность, при этом ВЭЖХ может быть успешно использована, несмотря на сложную биоматрицу исследуемых объектов.

Однако определение сорбатов необходимо и на стадии технологического процесса приготовления и консервации продуктов. Для этого сейчас повсеместно используют технологические смеси (премиксы), которые представляют собой смесь двух и более химически чистых консервантов. С точки зрения консервации продуктов питания, это позволяет расширить спектр действия консервантов (каждый консервант способен подавить только часть патогенных факторов), усилить антимикробный эффект и уменьшить концентрации отдельных консервантов (т.е. снизить риск их отрицательных эффектов на человека) [4, 5]. Для первичного контроля премиксов консервантов целесообразно использовать более простые, экспрессные и дешевые, в сравнении с ВЭЖХ, методы химического анализа.

Для таких концентрированных смесей консервантов наиболее простым способом определения сорбата калия является спектрофотометрия [9]. Этот метод используется для количественного определения сорбата в пищевых продуктах достаточно давно [4, 15-18], и отлично подходит для его определения в объектах в отсутствие сложной биологической матрицы. В современном аппаратном оформлении спектрофотометрия позволяет достаточно чувствительно, экспрессно и точно определять широкий круг веществ в подобных объектах.

Поэтому в данном практическом руководстве мы использовали спектрофотометрическое определение сорбата калия (E202) в серийно изготавливаемой смеси консервантов для пищевой промышленности. Для решения задачи использован УФ-ВИД спектрофотометр Cary 60 от Agilent Technologies — недорогой серийный прибор, тем не менее обладающий весьма выгодными техническими характеристиками и пригодный для решения самого широкого круга спектрофотометрических задач: от рутинного анализа до уникальных специфических анализов. Простота определения сорбата калия при использовании прибора Agilent Cary 60 позволяет спроецировать подобную методику на других консерванты в технологических смесях аналогичного типа.

## Экспериментальная часть

### Аппаратура

В работе использован спектрофотометр Agilent Cary 60 (рис. 1), спецификации и рабочие параметры прибора представлены в табл. 1. Параметры измерений: диапазон измерений 190–450 нм, режим сканирования medium, интервал записи данных 1 нм, коррекция базовой линии проводили по спектру поглощения воды.



Рисунок 1. Спектрофотометр Agilent Cary 60.

Характеристика	Описание
Монохроматор	Черни-Тернера
Детектор	Два кремниевых фотодиода
Дифракционная решетка	Голографическая, 27.5 x 35 мм; 1200 линий/мм; угол блеска 8.6° при 240 нм
Спектральный диапазон	190–450 нм (весь диапазон 190-1100 нм)
Спектральная ширина щели	Фиксированная, 1.5 нм
Уровень рассеянного излучения	< 0.05% в исследуемом диапазоне
Воспроизводимость длины волны	±0.1 нм
Точность установки длины волны	±0.5 нм
Фотометрический диапазон	0.0001– 2 А (максимальное значение, допустимое при работе 3.3 А)
Фотометрическая точность (Abs)	±0.005 с фильтрами NIST 930D при 1.5 Abs
Фотометрическая воспроизводимость	< 0.004 Максимальное отклонение при 1.5 Abs < 0.00030 Среднее отклонение для 10 измерений
Время усреднения сигнала	0.0125 с
Фотометрическая стабильность	< 0.0004 А/час
Скорость сканирования	24000 нм/мин

Таблица 1. Технические характеристики спектрофотометра Agilent Cary 60 и параметры, использованные при определении сорбата калия.

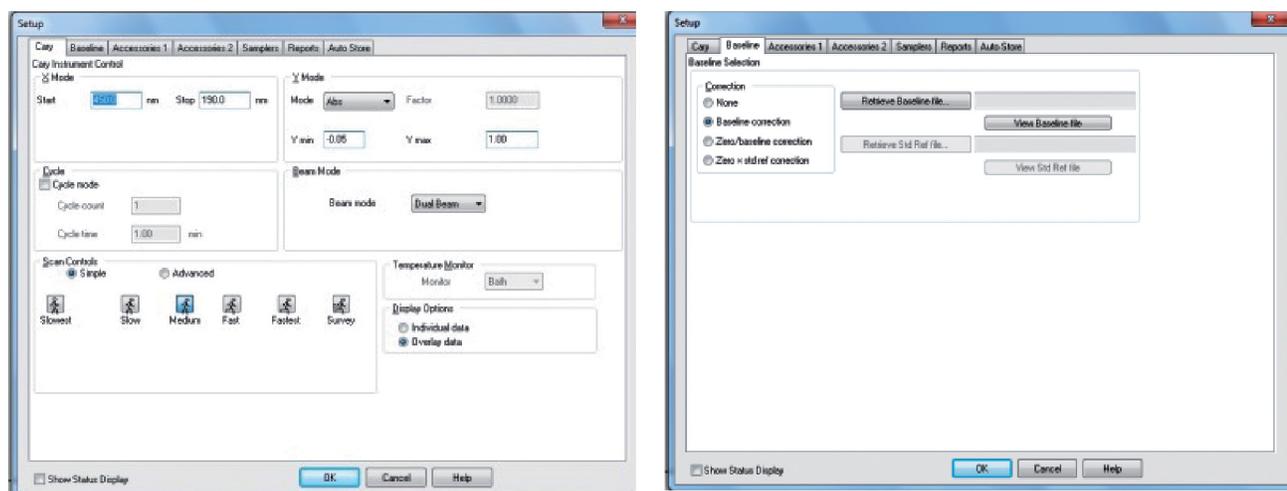


Рисунок 2. Условия спектрофотометрического определения сорбата (программное обеспечение WinUV Scan Application version 5.0.0.999).

### Аосуда и расходные материалы

Все растворы готовили в стеклянных мерных колбах (ISOLAB Laborgeräte GmbH, Германия) объемом 50,00 мл. Взвешивание реагентов проводили на аналитических весах Kern 770 (Германия). Все измерения проводили в кювете

Agilent Technologies Rectangular cell UV с оптическим путем 10 мм, объемом 3.5 мл.

### Программное обеспечение

Agilent Cary WinUV Scan Application версия 5.0.0.999 (рис. 2).

## Реагенты

- ультрачистая вода «тип 1», полученная при помощи системы Milli-Q, 18.2 МОм×см, Milli-Q Academic system, Millipore, Франция
- Сорбат калия (Sigma-Aldrich, ч.д.а. ≥ 99.0%, США)
- Гидроксид калия (Sigma-Aldrich, ч.д.а., США)

## Образец для исследования

Порошок светло-желтого цвета без запаха, представляет собой технологическую смесь (премикс) консервантов, содержащую в качестве основного компонента сорбат калия.

## Пробоподготовка

Навеску сорбата калия растворяли в деионизованной воде. Все растворы стандартного сорбата калия и анализируемого образца доводили до значения pH 12.5 при помощи гидроксида калия.

## Измерение и обработка данных

Регистрировали спектр поглощения стандартного и анализируемого раствора сорбата калия и при помощи основного закона светопоглощения и методов математической статистики рассчитывали содержание сорбата калия в исследуемом образце.

## Результаты и их обсуждение

Исследуемым объектом был премикс консервантов широкого спектра действия, содержащий в качестве основного компонента сорбат калия (полный состав смеси является ноу-хау производителя). Данная смесь выпускается в достаточно широких масштабах (порядка 10000 тон в год) и широко используется в отечественной пищевой промышленности. По внешнему виду представляет собой мелкокристаллический и достаточно мало гигроскопичный порошок светло-желтого цвета без запаха. Поскольку в смесях консервантов нет взаимодействия между их компонентами, определение сорбата калия возможно проводить методом внешних стандартов (градуировочной зависимости), при этом использовать чистый сорбат калия в качестве внешних стандартов.

Спектр поглощения водного раствора чистого сорбата калия полностью соответствовал литературным данным [15-17]. Спектр поглощения исследуемого образца смеси консервантов в водных растворах не совпадал со спектром раствора сорбата калия: практически отсутствовал выраженный в растворе стандарта пик при 250 нм, а основной пик смещен в коротковолновую область (рис. 3).

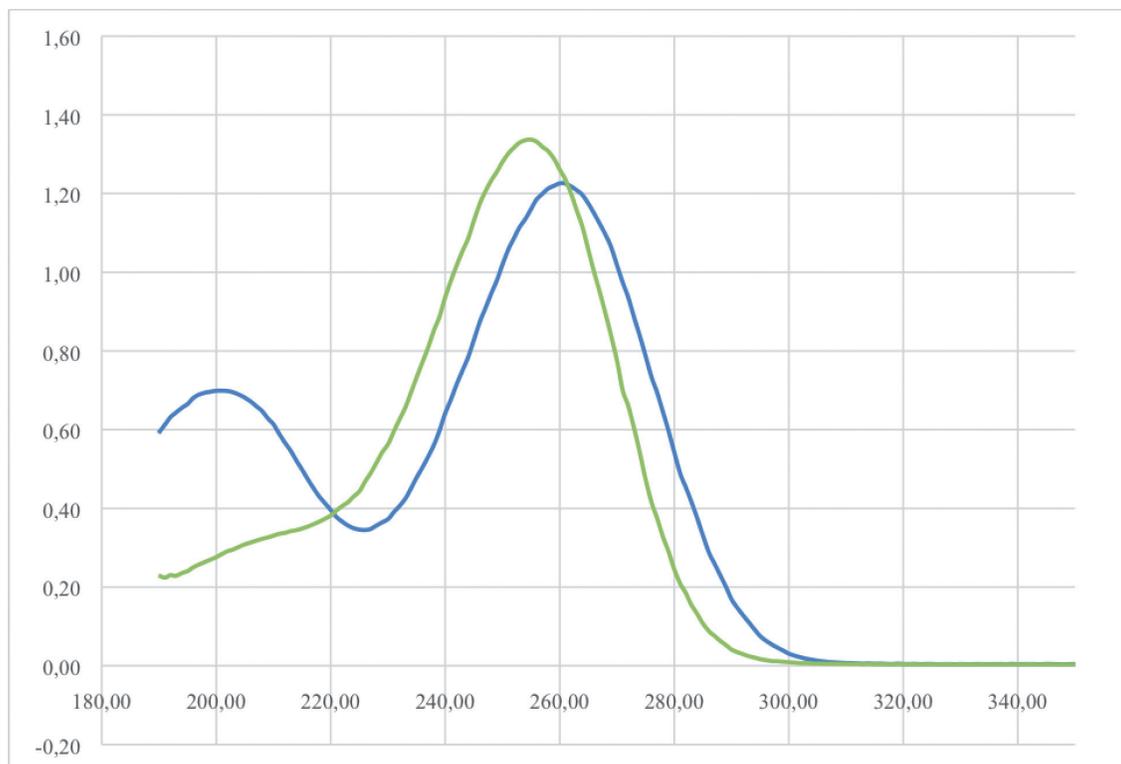


Рисунок 3. Спектры поглощения раствора чистого сорбата калия (внешнего стандарта, синия линия) и анализируемого образца сорбата калия (зеленая линия) до подбора условий измерений — спектры различаются из-за разной кислотности раствора.

Такой вид спектров вызван как различными рН водных растворов исследуемого образца и стандарта сорбата калия, так и наличием в образце посторонних компонентов. Это вероятно, поскольку в технологические смеси консервантов часто добавляют кислотные компоненты, поскольку действие сорбата наилучшим образом проявляется при низких рН [18]. Это чаще всего используется в кондитерских и мясных продуктах (в кисломолочных продуктах сама среда пищевого продукта способствует эффективности действия E202). В таких условиях сорбат переходит в сорбиновую кислоту, которая имеет другой спектр поглощения.

Однако для поставленной цели — определения сорбата, — такое действие других компонентов смеси консервантов невыгодно, поскольку не позволяет с достаточной точностью и воспроизводимостью зарегистрировать спектр поглощения. В результате, мы подобрали условия, в которых наблюдался бы достаточно выраженный пик сорбата, и при этом стремились максимально увеличить рН. Последнее было необходимо для того, чтобы весь сорбат в исследуемом образце находился в виде аниона как в стандарте — чистом сорбате калия, а не в виде сорбиновой кислоты. Найдено, что при выборе рН 12.5 за счет действия калиевой щелочи, условия измерения спектров поглощения исследуемого образца оптимальны: наблюдается идентичный вид спектров как поглощения как исследуемого образца, так и стандарта сорбата калия (рис. 4).

В оптимальных условиях приготовлен раствор стандарта (чистого сорбата калия) с концентрацией сорбата калия 7.4 мг/л ( $5.2 \times 10^{-5}$  моль/л), что дает значение оптической плотности в максимуме порядка 1.4 (рис. 4), т.е. значение, которое определяется на используемом приборе с максимальной точностью фотометрических измерений и наилучшей воспроизводимостью (табл. 1). Найдены молярные коэффициенты поглощения сорбата калия.

В этих условиях в обоих случаях пик, относящийся к сорбату, находится при 250 нм, а соотношение оптических плотностей стандарта и образца незначимо изменяется вблизи максимума поглощения, в диапазоне 245–270 нм (рис. 5). Уменьшение соотношения оптической плотности в более длинноволновой области (свыше 300 нм) вызвано снижением светопоглощения (см. рис. 4). Снижение же соотношения в коротковолновой области можно отнести к вероятному вкладу присутствующих в исследуемом образце других компонентов технологической смеси консервантов. Однако в наиболее важной для нас области — 245–270 нм — никаких изменений в полосе поглощения сорбата не обнаружено. Таким образом, можно использовать эти условия для спектрофотометрического определения сорбата. Следует отметить, что спектры образцов регистрировали несколько раз в течение двух месяцев, при этом мы наблюдали хорошую воспроизводимость спектров поглощения.

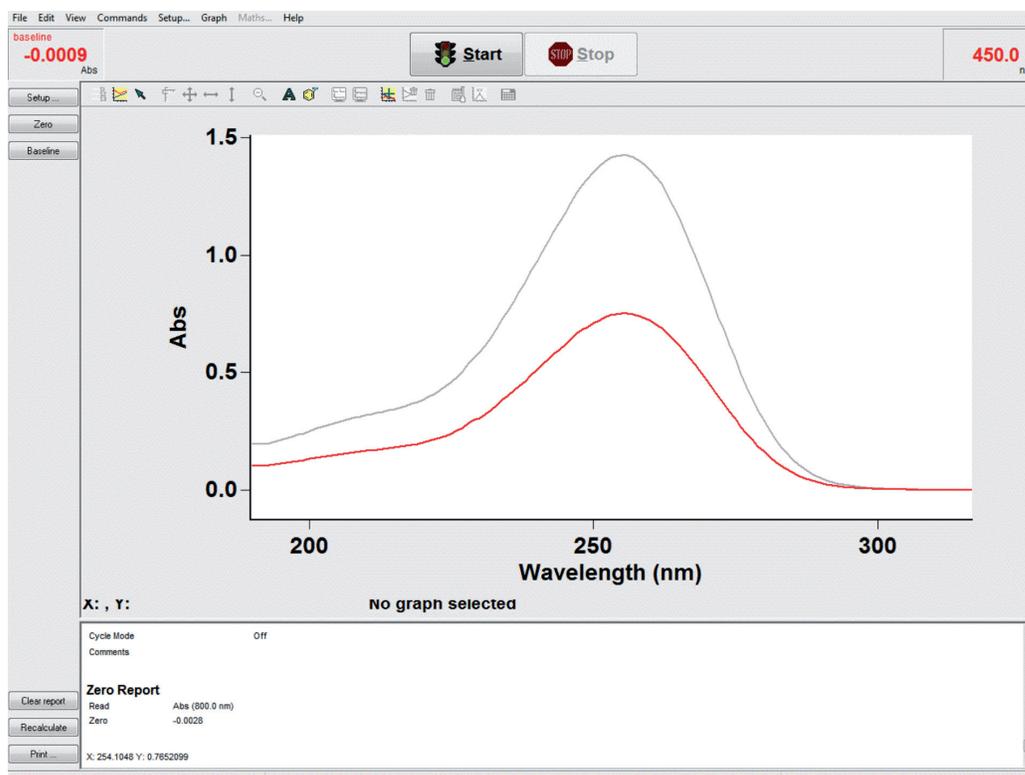


Рисунок 4. Спектры поглощения раствора чистого сорбата калия (внешнего стандарта, серая линия) и анализируемого образца сорбата калия (красная линия) после подбора условий измерений (WinUV Scan Application версия 5.0.0.999).

Такие воспроизводимые условия измерения весьма важны с точки зрения упрощения методики. Известно, что спектрофотометрическое определение, как правило, требует метода внешних стандартов (градуировочной зависимости), которую необходимо строить при каждом определении. Однако в данном случае возможно использовать всего один внешний стандарт (образец чистого сорбата калия) и не строить всю градуировочную зависимость по серии внешних стандартов, т.к. для рассматриваемого объекта анализа примеси не влияют на определение, а фоновый сигнал равен нулю (т.е. устанавливаем градуировочную зависимость по двум точкам — (0%, 0) и (100%, оптическая плотность раствора чистого сорбата калия)).

Таким образом, из оптической плотности неизвестного образца и оптической плотности стандартного образца, взятых по массе, устанавливается процентное содержание сорбата калия в тестовом образце. Для увеличения прецизионности рассчитывали содержание сорбата по

оптической плотности не только в максимуме поглощения сорбата калия, но в интервале длин волн  $\pm 10$  нм от точки максимума, т.к. в данном диапазоне длин волн наблюдается неизменность соотношения оптических плотностей раствора чистого сорбата калия и исследуемого образца (рис. 5, красная рамка).

В результате из спектра поглощения раствора исследуемого образца в выбранном рабочем диапазоне длин волн 245–270 нм рассчитана концентрация сорбата калия в образце (общая массовая концентрация образца, рассчитанная из точной навески 7.4 мг/л). Она составила 3.9 мг/л ( $2.6 \times 10^{-5}$  моль/л).

С учетом погрешности измерений, окончательный результат — содержание сорбата калия в образце составило  $(52.7 \pm 0.1)\%$  масс ( $n = 21, P = 0.95$ ). Как видно, оптимизация измерений сорбата калия привела к достаточно высокой прецизионности измерений содержания сорбата калия в смеси консервантов, которая превосходит требуемую исходя из нужд пищевой промышленности.



Рисунок 5. Соотношение оптических плотностей растворов образца чистого сорбата калия и анализируемого образца.

## Заключение

Таким образом показана возможность использования недорогого серийного УФ-ВИД спектрофотометра Agilent Cary 60 для количественного определения сорбата калия в распространенных пищевых добавках — премиксах консервантов. При этом, используя только один внутренний стандарт (чистый сорбат калия) и возможности прибора Agilent Cary 60 в стандартной конфигурации, существует возможность устанавливать с достаточной точностью содержание сорбата калия в исследуемом образце. Методика характеризуется крайней простотой и низкой

ценой анализа. Она, на наш взгляд, выгоднее для решения подобных задач, нежели ВЭЖХ из-за меньшего времени анализа и весьма умеренных требований к квалификации оператора, который выполняет анализ. Результаты и приемы работы, реализованные в этом практическом руководстве, могут быть использованы для определения консервантов, подобных сорбату калия, а также в других аналогичных практических задачах. Использование Agilent Cary 60 дает возможность быстро адаптировать методики для определения большого числа химических веществ.

## Список литературы

1. C. Boukarim, S. Abou Jaoude, R. Bahnam, R. Barada, S. Kyriacos, "Preservatives in liquid pharmaceutical preparations", *Drug Testing and Analysis*, 1(3-4), 146-148, **2009**. DOI: 10.1002/dta.28.
2. N. J. Russell, G. W. Gould, "Food Preservatives", Springer, **2003**.
3. J. N. Sofos, "Sorbate Food Preservatives", Taylor & Francis, **1989**.
4. S. V. J. Rushing N.B., "The effect of benzoic, sorbic, and dehydroacetic acids on the growth of citrus products spoilage organism", *Proc. Fla. State. Soc.*, 76, 271-276, **1963**.
5. R. H.-J., "Beitrag zur Wirkung von Konservierungsmittelkombinationen", *Z. Lebensm. Unters. Forsch*, 110, 356-363, **1959**.
6. Potassium Sorbate, <http://www.newhealthguide.org/Potassium-Sorbate.html>.
7. N. O. Can, G. Arli, Y. Lafci, "A novel RP-HPLC method for simultaneous determination of potassium sorbate and sodium benzoate in soft drinks using C18-bonded monolithic silica column", *Journal of Separation Science*, 34(16-17), 2214-2222, **2011**. DOI: 10.1002/jssc.201100172.
8. L. M. L. Nollet, F. Toldra, "Food Analysis by HPLC, Third Edition", Taylor & Francis, **2012**.
9. M. Mahboubifar, Z. Sobhani, G. Dehghanzadeh, K. Javidnia, "A Comparison between UV Spectrophotometer and High-performance Liquid Chromatography Method for the Analysis of Sodium Benzoate and Potassium Sorbate in Food Products", *Food Analytical Methods*, 4(2), 150-154, **2011**. DOI: 10.1007/s12161-010-9158-0.
10. "Rapid Screening and Analysis of Components in Non-alcoholic Drinks", Solutions that meet your demands for food safety testing. Application Note Agilent Technologies, 1095, **2009**.
11. "Separation of Paraben Preservatives by Reversed-Phase HPLC", Solutions that meet your demands for food safety testing. Application Note Agilent Technologies, 1123, **2009**.
12. "Analysis of Acidulants in White Wine using HPLC", Solutions that meet your demands for food safety testing. Application Note Agilent Technologies, 1142, **2009**.
13. "Analysis of Preservatives in White Wine and Salad Dressing using HPLC", Solutions that meet your demands for food safety testing. Application Note Agilent Technologies, 1148, **2009**.
14. "Rapid monitoring of carbohydrates in food with capillary electrophoresis", Solutions that meet your demands for food safety testing. Application Note Agilent Technologies, 1222, **2009**.
15. F. H. L. Melnick D., "Sorbic acid as a fungistatic agent for foods. X. Spectrophotometric determination of sorbic acid in cheese and cheese wrappers", *Food Research*, 19(20), **1955**.
16. F. H. Luckman, and D. Melnik "Sorbic acid as a fungistatic agent for foods", *Food Research*, 20(649), **1955**.
17. J. C. L. Alterton. G., "Determination of sorbic acid and its disappearance from pickle brines", *Food Research*, 23(338), **1958**.
18. P. qi, H. Hong, X. Liang, D. Liu, "Assessment of benzoic acid levels in milk in China", *Food Control*, 20(4), 414-418, **2009**. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodcont.2008.07.013>.

Контакты: Agilent MAPs:  
**maps\_agilent@agilent.com**

Дополнительная информация:  
**<http://www.your-analytical-solution.com>**

This information is subject to change without notice.

© Agilent Technologies, Inc. 2014  
Published in USA, November 25, 2014  
5991-3979RURU

The Measure of Confidence



**Agilent Technologies**