

## Využitie derivačnej spektrofotometrie pri stanovení acesulfámu K v nealkoholických nápojoch

MILAN SUHAJ – MILAN KOVÁČ

**Súhrn.** Metódou UV derivačnej spektrofotometrie sa stanovoval acesulfám K, nové syntetické sladidlo, vo vybratých typoch nealkoholických nápojov. Meranie spektier a ich matematická transformácia sa robili na spektrofotometri Specord M 40 pomocou programovej kazety Data Handling I. Metóda sa ukázala špecifická pre nápoje coca-colového typu.

Na adresu aditívnych látok v súčasnosti odznieva veľa kritických pripomienok, najmä pre obavy, že ich čoraz širším využívaním sa postupne stratí prirodzený charakter potravín a ich biologická hodnota. Ide aj o problémy týkajúce sa kvality výroby v zmysle hygienických kritérií, čo platí vo veľkej miere o syntetických sladidlách. Pri výbere týchto látok sa preto v rámci výroby nízkoenergetických potravín postupuje veľmi opatrne. Je snaha hľadať a vyrábať nové, bezpečnejšie sladidlá a zdá sa, že v súčasnosti sú najperspektívnejšie najmä aspartám a acesulfám K.

Acesulfám K je draselná soľ 6-metyl-1,2,3-oxatiazinón-2,2-dioxidu. Jeho štruktúra sa podobá sacharínu, pričom je 150- až 200-krát sladší v porovnaní s 3 % roztokom sacharózy. Kvalita jeho sladkej chuti sa hodnotí ako príjemná a čistá, pričom jeho účinná koncentrácia v nízkoenergetických výrobkoch je nad  $0,2 \text{ g.l}^{-1}$ . Schválenie ADI hodnoty,  $9 \text{ mg.kg}^{-1}.\text{d}^{-1}$ , na úrovni FAO a WHO, dalo významný podnet na zavedenie priemyselnej výroby acesulfámu K pod obchodným názvom Sunnet (Hoechst, NSR) a na jeho uplatnenie, najmä pri tepelnej úprave potravín, dnes už vo viacerých štátoch západnej Európy [1].

Pri analytickom stanovení acesulfámu K sme v rámci základného výskumu stability tohto sladidla v hydrotermických procesoch overovali metódu derivačnej spektrofotometrie v niektorých typoch nealkoholických nápojov. De-

rivácia absorpčných spektier totiž zvyrazňuje spektrálne pásy jednotlivých zložiek, zvyšuje ich rozlíšiteľnosť, eliminuje negatívny vplyv rozptylu a zákalu a účinne potláča pozadie, čím sa vytvárajú vhodné podmienky na analýzu látok.

## Materiál a metódy

Na analýzu sme použili bežné nápoje coca-colového typu, tonikového a limonádového charakteru, ako aj džúsy a práškové nápoje. Nápoje sme zbavili  $\text{CO}_2$  prebublávaním dusíkom.

Vzorky nealkoholických nápojov sme obohatili acesulfámom K na 0,05 až 1 g.l<sup>-1</sup>. Sladidlo bolo v rámci prieskumu syntézy pripravené na ChTF SVŠT, Bratislava [2]. Vzorky sme pred meraním riedili destilovanou vodou v pomere 1:100. Podmienky merania vychádzali zo spektrálnej charakteristiky acesulfámu K [3] a boli:

rozsah použitých vlnových dĺžok	200 až 280 cm
spektrálna šírka štrbiny	0 cm <sup>-1</sup>
integračný čas	2 s
zosilnenie	1
rýchlosť zápisu	2 mm.s <sup>-1</sup>
Zero Adj	0 abs. jednotiek
Exp Y	0,8 abs. jednotiek
Exp X	1 mm.cm <sup>-1</sup>

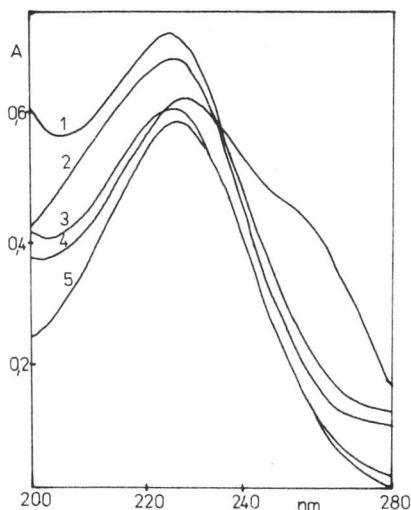
Namerané absorpčné spektrá vzoriek sme znázornili a použili na derivovanie po odčítaní spektra slepeho stanovenia. Derivované spektrá sme násobili faktorom 120. Meranie spektier a matematické operácie s nimi sme vykonali pomocou programovej kazety Data Handling I na prístroji Specord M 40 fy Carl Zeiss Jena, NDR.

## Výsledky a diskusia

Na obrázku 1 sú absorpčné spektrá vzoriek niektorých vybraných nealkoholických nápojov obohatených acesulfámom K na 1 g.l<sup>-1</sup>. Lokálne maximum pri 227 nm patrí acesulfámu K. Spektrá majú rozličný priebeh podľa svojej kvalitatívnej odlišnosti zloženia, čo znemožňuje ich využitie na priame stanovenie sledovaného sladidla.

Druhé derivácie UV spektier vybratých typov nealkoholických nápojov sú uvedené na obrázku 2. Vidíme, že v derivovaných spektrách je účinne eliminované pozadie a najmä v oblasti  $\lambda_{\max}$  acesulfámu K pri 227 nm sú derivované spektrá vzoriek blízke hodnotou druhej derivácie štandardu. Na obrázku 3 je priebeh absorpčných spektier a ich druhých derivácií v celom sledovanom koncentračnom rozsahu acesulfámu K v nápoji Coca-cola.

Pre závislosť hodnoty druhej derivácie pri  $\lambda_{\max}$  227 nm od koncentrácie sa metódou lineárnej regresie určila analytická čiara pre štandardný roztok acesulfámu K v tvare



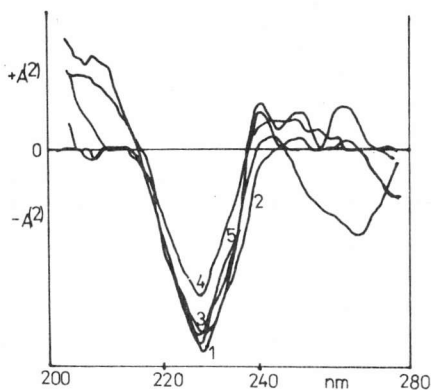
Obr. 1. Absorpčné spektrá nealkoholických nápojov obohatených acesulfámom K na 1 g.l<sup>-1</sup> (rie-denie 100-krát). 1 – Zeus – grapefruitový džús. 2 – Pepsi-cola. 3 – Vinea. 4 – Perla – pomarančový nápoj. 5 – Chito-tonic.

Fig. 1. Absorption spectrums of soft drinks enriched by Acesulfam K to 1 g l<sup>-1</sup> (diluted 100x). 1 – Zeus – grape-fruit juice. 2 – Pepsi-Cola. 3 – Vinea. 4 – Perla – orange drink. 5 – Chito-tonic.

$$c = 30,7 / A_{227}^{(2)} \cdot 120 / + 0,1758 \quad [\text{mg.l}^{-1}],$$

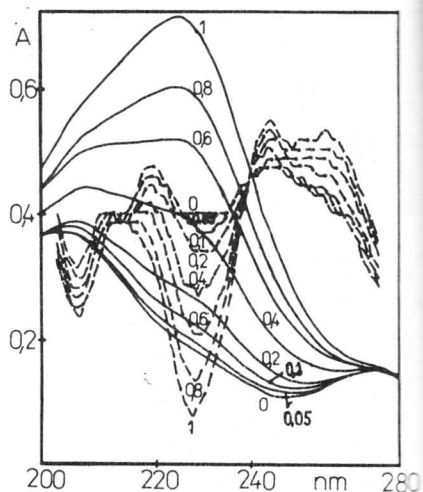
kde výraz  $/A_{227}^{(2)} \cdot 120/$  je absolútna hodnota druhej derivácie pri 227 nm vynásobená faktorom 120. Pre uvedenú závislosť medzi hodnotami koncentrácie a druhej derivácie sme vypočítali korelačný koeficient  $r = 0,999$ , podľa ktorého je medzi uvedenými veličinami veľmi úzky lineárny vzťah. Medza stanovenia v daných podmienkach merania pre referenčný acesulfám K je 0,2 mg.l<sup>-1</sup>. Z rovnice analytickej čiary podľa nameraných hodnôt druhých derivácií sme vypočítali koncentrácie acesulfámu K v jednotlivých druhoch nealkoholických nápojov.

Nájdene koncentrácie sladidla pri rôznych úrovniach prídavku, výťažnosti



Obr. 2. Druhé derivácie absorpčných spektier nealkoholických nápojov obohatených Acesulfámom K na  $1 \text{ g.l}^{-1}$  (riedenie 100-krát). 1 – Pepsi-cola. 2 – Chito-tonic. 3 – Vinea. 4 – Perla – pomarančový nápoj. 5 – Zeus – grapefruitový džús.

Fig. 2. Second derivations of absorption spectrums of soft drinks enriched by Acesulfam K to  $1 \text{ g l}^{-1}$  (diluted 100x). 1 – Pepsi-Cola. 2 – Chito-tonic. 3 – Vinea. 4 – Perla – orange drink. 5 – Zeus – grape-fruit juice.



Obr. 3. Absorpčné spektrá a ich druhé derivácie nápoja Coca-cola s prídavkom acesulfámu K od 0,05 do  $1 \text{ g.l}^{-1}$  (riedenie 100-krát).

Fig. 3. Absorption spectrums and their second derivations of Coca-Cola with addition of Acesulfam K from 0.05 to  $1 \text{ g l}^{-1}$  (diluted 100x).

stanovenia s relatívnou smerodajnou odchýlkou sú uvedené v tabuľke 1. Z uvedených hodnôt stanovenia acesulfámu K v nápojoch vidíme, že najlepšiu zhodu so skutočným obsahom dáva metóda v prípade kolových nápojov a džúsov typu Zeus v celom testovanom rozsahu. Stanovenia v ostatných nápojoch vykazujú dostatočnú správnosť až od určitej koncentrácie, napr. od  $400 \text{ mg.l}^{-1}$  v nápoji Dia-Florida, kým v nápoji Vinea a Perla sa požadovaná správnosť stanovenia nedosiahla ani pri najvyšších koncentráciách pridaného sladidla. Niektoré nápoje vzhľadom na svoje pôvodné zloženie totiž pri  $\lambda_{\text{max}}$  acesulfámu K vykazujú určitú pozitívnu, resp. negatívnu hodnotu druhej derivácie, ktorá viac alebo menej zatažuje výsledky stanovenia najmä pri nízkych hladinách sladidla v nápojoch. Na stanovenia rušivo pôsobí aj vyššia koncentrácia kyseliny citrónovej, kyseliny sorbovej (Perla), kofeínu (Kofola) a i. Predpokladom správneho stanovenia acesulfámu K v nápojoch uvedenou metódou je, aby základné spektrum matrice (samotného nápoja) malo najmä v oblasti  $\lambda_{\text{max}}$  acesulfámu K lineárny priebeh bez lokálnych extrémov, ktoré

Tabuľka 1. Stanovenie acesulfámu K v nealkoholických nápojoch derivačnou spektrofotometriou (počet meraní každej vzorky  $n = 6$ )  
 Table 1. Determination of Acesulfam K in soft drinks by derivative spectrophotometry (number of measurements for each sample  $n = 6$ )

Nápoj <sup>1</sup>	Prídavok acesulfámu K <sup>2</sup> [mg.l <sup>-1</sup> ]						
	50	100	200	400	600	800	1000
	nájdený obsah acesulfámu K <sup>3</sup> [mg.l <sup>-1</sup> ] výťažnosť stanovenia <sup>4</sup> [%] relatívna smerodajná odchýlka <sup>5</sup> [%]						
Pepsi-cola	55,69 111,38 1,96	100,64 100,64 0,54	199,02 99,51 1,09	379,84 94,96 0	594,79 99,14 2,79	788,14 98,52 0,14	993,33 99,33 1,56
Coca-cola	58,17 116,34 1,62	101,75 101,75 1,04	199,94 99,97 0	424,76 106,19 0,52	604,87 100,81 0	800,89 100,11 2,34	1010,72 101,07 0,32
Citrokola	65,17 130,34 0	110,29 110,29 0	199,94 99,97 0	424,97 106,24 0	605,28 100,88 0,16	832,36 104,05 0	1012,26 101,23 0
Zeus – pomarančový džús <sup>6</sup>	50,27 100,55 4,36	99,55 99,55 1,06	200,0 100,0 0	401,0 100,25 0,36	613,03 102,17 4,29	863,23 107,9 2,14	990,11 99,01 1,72
Zeus – grape-fruitový džús <sup>7</sup>	20,34 0,68 0	109,27 109,27 1,66	202,70 101,35 0,80	379,84 94,96 0	601,80 100,3 0	783,75 97,97 0,23	1006,42 100,64 0
Dia-Florida džús <sup>8</sup>	–	65,63 65,63 1,67	157,88 78,94 0	374,12 93,53 2,72	569,06 94,84 2,05	755,50 94,44 1,66	935,82 93,58
Limo – pomarančový nápoj <sup>9</sup>	–	20,3 20,3 0	155,93 77,97 1,45	346,33 86,58 1,92	562,05 93,67 0,19	739,64 92,46 0	959,20 95,92 1,96
Práškový nápoj – malinový <sup>10</sup>	–	71,87 71,87 23,9	174,59 87,29 10,44	357,0 89,25 5,11	581,86 96,98 0,34	799,7 99,96 0,26	
Dia-citrón <sup>11</sup>	–	–	156,5 78,25 0,69	335,02 83,76 0	559,74 93,29 0,39	740,10 92,51 0,15	966,21 96,62 0,23
Chito-tonic	–	–	154,10 77,05 0,79	335,02 83,76 0	521,93 86,98 3,18	741,95 92,74 0,15	941,5 94,15 2,01

Tab. 1. pokračovanie

Vinea	–	–	102,16 51,08 17,42	289,99 72,50 0	476,8 79,47 3,48	697,28 87,16 0	897,80 89,78 1,98
Perla	–	–	–	–	335,43 55,91 0,28	–	742,41 74,24 0

<sup>1</sup>Drink; <sup>2</sup>Addition of aceulfam K; <sup>3</sup>Found content of aceulfam K; <sup>4</sup>Percentage of original value; <sup>5</sup>Relative standard deviation; <sup>6</sup>Zeus – orange juice; <sup>7</sup>Zeus – grape-fruit juice; <sup>8</sup>Dia-Florida juice; <sup>9</sup>Limo – orange drink; <sup>10</sup>Powdered berry drink; <sup>11</sup>Dia-Lemon.

Tabuľka 2. Stanovenie acesulfámu K v nápojoch derivačnou spektrofotometriou pri rôznych vlnových dĺžkach

Table 2. Determination of Acesulfam K in drinks by derivative spectrophotometry at various wavelengths

Nápoj <sup>1</sup>	Prídavok acesulfámu K <sup>2</sup> [mg.l <sup>-1</sup> ]					
	100	200	400	600	800	1000
	nájdenný obsah acesulfámu K <sup>3</sup> [mg.l <sup>-1</sup> ] výťažnosť stanovenia <sup>4</sup> [%] relatívna smerodajná odchýlka <sup>5</sup> [%]					
Limo 227 nm	20,3 20,3 0	155,93 77,97 1,45	346,33 86,58 1,92	562,05 93,67 0,19	739,64 92,46 0	959,20 95,92 1,96
Limo 230,5 nm	84,59 84,59 16,89	189,71 94,86 2,73	396,52 99,13 0	590,47 98,41 0	760,16 95,02 1,18	962,21 96,22 1,37
Chito 227 nm	–	154,10 77,05 0,79	335,02 83,76 0	521,93 86,98 3,18	741,95 92,74 0,15	941,50 94,15 2,01
Chito 236 nm	–	288,82 144,41 0	458,84 114,71 0,22	621,37 103,56 2,99	786,12 98,26 1,31	1013,65 101,36 0,91

<sup>1</sup>Drink; <sup>2</sup>Addition of Acesulfam K; <sup>3</sup>Measured content of Acesulfam K; <sup>4</sup>Percentage of original value; <sup>5</sup>Relative standard deviation.

po derivovaní nadobudne nulovú hodnotu, ako je to pri kolových nápojoch. Ďalšou podmienkou správneho stanovenia je stabilita základného spektra nápojov, daná nekolísajúcim zložením nápojov počas dlhodobej výroby. Stabilné zloženie sme zistili pri kolových nápojoch oproti ostatným nealkoholickým nápojom.

Uvedené problémy stanovenia nižších koncentrácií acesulfámu K v niektorých nápojoch metódou derivačnej spektrofotometrie nemožno riešiť metódou štandardného prídavku, ako to aj vyplýva z nameraných výsledkov (tab. 1). V niektorých nápojoch, kde vplyv pôvodnej hodnoty druhej derivácie na výťažnosť stanovenia pri  $\lambda_{\max}$  nie je veľký, možno acesulfám K stanoviť meraniami pri iných vlnových dĺžkach ako  $\lambda_{\max}$ . V tabuľke 2 sú výsledky stanovenia acesulfámu K v nápojoch Chito a Limo pri vlnových dĺžkach 236 a 230,5 nm a na porovnanie analogické stanovenie pri  $\lambda_{\max}$ . Týmto spôsobom sme dosiahli podstatne lepšie a správnejšie výsledky, čo napr. v nápoji Limo umožňuje stanoviť acesulfám K na úrovni jeho aktuálnej koncentrácie v nápoji. Novú vlnovú dĺžku volíme pre každý nápoj individuálne na základe štúdia derivácie matrice. Nevýhodou tohto riešenia je pomerne problematické odčítanie hodnôt druhých derivácií počas špeciálneho programu prehliadky derivovaného záznamu.

Inou formou eliminácie chýb zatažujúcich výsledky stanovenia acesulfámu K v nealkoholických nápojoch je korekcia výsledkov o hodnoty druhých derivácií pri 227 nm samých nápojov dlhodobším sledovaním týchto hodnôt a ich štatistickým vyhodnotením. Malo by to zmysel najmä v prípade, že by bolo známe, v ktorých druhoch nápojov sa uvedené sladidlo bude aplikovať. Isté odchýlky od stanovení v modelových podmienkach treba očakávať pri stanovení v reálnych nízkoenergetických nápojoch neobsahujúcich sacharózu.

Napriek niektorým uvedeným obmedzeniam možno na záver konštatovať, že metóda derivačnej spektrofotometrie stanovenia acesulfámu K v nealkoholických nápojoch je jednoduchá, rýchla a dostatočne presná. Na presnosť stanovenia pozitívne vplyva aj možnosť realizovať merania spektier ich akumuláciou a štatistickým spracovaním pomocou programovej kazety. Stanovenie odporúčame najmä pre nealkoholické kolové nápoje.

## Literatúra

- [1] LIPINSKY, G.W.R., Food Chemistry, 16, 1985, s. 259.
- [2] UHER, M. a kol., Prieskum syntézy niektorých syntetických sladidiel II. Výskumná správa, Bratislava, Chemickotechnologická fakulta SVŠT 1985.
- [3] SUHAJ, M. – ŠPAŇÁR, M. – KOVÁČ, M., Bulletin PV, 26 (6), 1987, č. 1, s. 21.

## **Использование деривационной спектрофотометрии для определения ацесульфам К в неалкогольных напитках**

### **Резюме**

Методом УВ деривационной спектрофотометрии был определен ацесульфам К – новое синтетическое сахаристое вещество в избранных сортах неалкогольных напитков. Измерение спектров и их математическое преобразование произошло на спектрофотометре Specord M 40 при помощи программной кассеты Data Handling. Обнаружилась точность и правильность определения ацесульфам К в неалкогольных напитках типа кока-кола и в соках – сорта Zeus. Для других напитков предлагаются маленькие модификации деривационного метода.

### **Employment of derivative spectrophotometry for determination of Acesulfam K in soft drinks**

#### **Summary**

A new synthetic sweetener – Acesulfam K was determined by UV derivative spectrophotometry in some chosen types of soft drinks. Measuring of spectrums and their mathematical transformation was done with spectrophotometer Specord M 40 by using the program cassette Data Handling I. Accuracy and correctness for Acesulfam K determination in soft drinks and in orange or grapefruit juices were found. For other drinks it is necessary to include an isolation of Acesulfam K.