

9. Alterio V., Vitale R. M., Monti S. M., et al. // J. Am. Chem. Soc. 2006. Vol. 128. N 25. P. 8329 – 8335.
10. Al-Rashida M., Hussain S., Hamayoun M., Altaf A., Iqbal J. // BioMed Research International. Hindawi Publishing Corporation. Vol. 2014. P. 1 – 110. <http://dx.doi.org/10.1155/2014/162928>
11. Babic S., Horvat A. J. M., Pavlovic D. M., Kastelan-Macan M. // Trends Anal. Chem. 2007. Vol. 26. N 11. P. 1043 – 1061.
12. Baerends E.J., Ziegler T., Autschbach J., et al. ADF2014. SCM. Theoretical Chemistry. Vrije Universiteit. Amsterdam. The Netherlands. 2014. <http://www.scm.com>. Посл. обр. 25.06.2020.
13. Continuum Solvation Models in Chemical Physics: From Theory to Applications. / Mennucci B., Cammi R. Eds. Chichester: John Wiley & Sons. 2008. P. 65. 637 p.
14. Chiaramonte N., Bua S., Ferraroni M., Nocentini A., Bonardi A., Bartolucci G., Durante M., Lucarini L., Chiapponi D., Dei S. // Eur. J. Med. Chem. 2018. Vol. 151. P. 363 – 375.
15. Chemical reactivity theory. A density functional view. / Chattaraj P.K., Ed. N.-Y.: CRC Press. 2009. 577 p.
16. Hirshfeld F.L. // Theor. Chim. Acta. 1977. Vol. 44. Iss. 2. P. 129 – 138.
17. Kakeya N. N. Yata N., Kamada A., Aoki M. // Chem. Pharm. Bull. 1970. Vol. 18. P. 191 – 194.
18. Kimura E. // Acc. Chem. Res. 2001. Vol. 34. N 2. P. 171 – 179.
19. Kubinyi H. QSAR: Hansch analysis and related approaches. N.-Y.: Wiley-VCH. 1993. 240 p.
20. Liu S.-B. // Acta Phys.-Chim. Sin. 2009. Vol. 25. N 3. P. 590 – 600.
21. Marenich A.V., Cramer C.J., Truhlar D.G. // J. Phys. Chem. B 2009. Vol. 113. No 14. P. 4538 – 4543
22. Marenich A. V., Cramer C. J. Truhlar D. G. // J. Phys. Chem. B 2009. Vol. 113. Iss. 18. P. 6378 – 6396.
23. Mennucci B., Cammi R., Continuum Solvation Models in Chemical Physics: From Theory to Applications, John Wiley & Sons, Chichester, 2008. P. 65.
24. Pothen B., Singh V., Kumar S., Tiwari M. // Indian J. Chem. 2010. Vol. 49B. P. 224 – 233.
25. Politzer P., Murray J. S. Molecular electrostatic potentials. Some observations. / In: Concepts and methods in modern theoretical chemistry. / Ghosh S. K., Chattaraj P. K., Eds. N.-Y.: CRC Press. 2013. P. 181 – 199. (450 p.).
26. Politzer P., Murray J. S. // Theor. Chem. Acc. 2002. Vol. 108. N 3. P. 134 – 142.
27. Seydel J. K. // Pharm. Sci. 1968. Vol. 57. P. 1455.
28. Soriano-Correa C., Esquivel R. O., Sagar R. P. // Int. J. Quant. Chem. 2003. Vol. 94. Iss. 3. P. 165 – 172. DOI: 10.1002/qua.10597
29. Srivastava P., Srivastava Sh., Soni A. K., Singh R. K. // J. Comp. Meth. Mol. Des. 2012. Vol. 2. N 3. P. 99 – 106.
30. Stams T., Christianson D. W. The Carbonic Anhydrase – New Horizons. Basel: Birkhauser Verlag. 2000. P. 159 – 174.
31. Stewart R.F., // Chem. Phys. Lett. 1979. Vol. 65. N 2. P. 335 – 342.
32. Supuran C. T. // Nat. Rev. Drug. Discov. Nature Publishing Group. 2008. Vol. 7. N 2. P. 168–181.
33. Supuran C. T. // J. Enzyme Inhyb. Med. Chem. 2016. Vol. 31. N 3. P. 345 – 360. DOI 10.3109/14756366.2015.1122001.
34. Theoretical aspects of chemical reactivity. / Toro-Labbe A., Ed. Oxford: Elsevier. 2007. 322 p.
35. Todeschini R. Consonni V. Molecular descriptors for chemoinformatics. Vol. 41. / Mannhold R., Kubinyi H., Timmerman H., Ed. 2nd, Revised and Enlarged Edition. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2009. 1257 p.
36. Wiberg K.B., Rablen P.R. // J. Comput. Chem. 1993. Vol. 14. N 2. P. 1504 – 1518.

УДК 543.2; 543.422; 543.6 ГРНТИ 31

## ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕГО ФОСФОРА В НЕКОТОРЫХ ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ

*Рудометкина Татьяна Фёдоровна*

*Канд. хим. наук, ассистент кафедры аналитической химии Химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова,*

*119991 г. Москва ГСП-1 Ленинские горы д.1, стр. 3*

DOI: [10.31618/ESU.2413-9335.2020.6.75.870](https://doi.org/10.31618/ESU.2413-9335.2020.6.75.870)

### АННОТАЦИЯ

Предложена методика определения общего содержания фосфора в пищевых продуктах, содержащих пищевые добавки пирофосфатов и полифосфатов (Е 450, Е339, Е452). Была использована реакция образования восстановленной формы фосформолибденовой гетерополиоксикислоты. В качестве восстановителя применяли раствор сульфата гидразина, как реагента, обеспечивающего высокую чувствительность определения. Объектами анализа были: Рулет из куриного мяса «Снежана», Сыр плавленый "Чизбургер", Растворимый кофе "Nescafe Gold Crema", содержащие пищевые добавки пирофосфатов и полифосфатов (Е 450, Е339, Е452). Правильность полученных результатов подтверждали методом добавок.

## ABSTRACTS

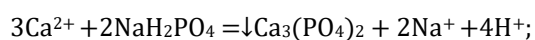
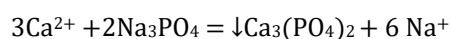
A method for determining the total phosphorus content in foods containing food additives of pyrophosphates and polyphosphates (E 450, E339, E452) is proposed. The reaction of formation of a reduced form of phosphor-molybdenum heteropolyacid was used. As a reducing agent, a solution of hydrazine sulfate was used as a reagent that provides high sensitivity of determination. The objects of analysis were: chicken meat Roll "Snezana", processed Cheese "Cheeseburger", Instant coffee "Nescafe Gold Crema," containing food additives of pyrophosphates and polyphosphates (E 450, E339, E452). The correctness of the obtained results was confirmed by the method of additives.

**Ключевые слова:** фосфаты, фосфорсодержащие пищевые добавки, прямое фотометрическое определение.

**Key words:** phosphates, phosphorus-containing food additives, direct photometric determination.

Фосфор является важнейшим микроэлементом, ответственным за процессы здоровья и жизнедеятельности человека, нормализуя энергетический обмен, регулируя кислотно-щелочной баланс, благоприятствуя росту организма, участвуя в кодировании и хранении генетической информации и т.д. Производители мясной, молочной, хлебобулочной и другой продукции (в том числе детского питания) вводят в пищевые продукты в качестве регуляторов кислотности, стабилизаторов фосфорсодержащие пищевые добавки: E339 – фосфат натрия; E450 – пиродифосфаты; E451 – трифосфаты; E 452 – полифосфаты. Они считаются безопасными при употреблении в пищу. В России эти фосфатные добавки разрешены к применению [1] и их можно встретить в разнообразных продуктах и напитках. И действительно, рекомендуемая доза для взрослого человека составляет около 800 мг фосфора в сутки (в пересчёте на  $P_2O_5$ ) [2].

Потребление фосфатов сверх разрешенной нормы, а именно 70 мг/кг веса тела в сутки [3 с.649], негативно отражается на здоровье человека, так как вызывает ухудшение усвояемости кальция организмом, что может также привести к отложению фосфора и кальция в почках и развитию остеопороза [4]. Фосфаты связывают ионы кальция, переводя их в нерастворимую форму по уравнениям реакции:



В идеале потребляемое соотношение кальция и фосфатов должно составлять 1:1, но потребление фосфатных добавок сверх нормы неминуемо приводит к изменению этого соотношения. Стремясь к необходимому балансу, организм забирает кальций из имеющихся источников, таких как кости и зубы. Выяснилось, что чем больше фосфатов находится в крови, тем выше риск инфаркта и возрастает смертность от сердечных болезней. Под действием избытка фосфора развивается кальцификация – это осаждение фосфата кальция в форме гидроксиапатита в артериях, миокарде и клапанах сердца. Доказано также влияние избытка фосфора на старение, образование легочных опухолей, преждевременное бесплодие и нарушения в нервной системе [4]. Исходя из этого задача разработки оперативной

методики определения общего содержания фосфора\* (содержание которого значительно увеличивается за счёт пищевых добавок) в продуктах питания является весьма актуальной.

Из имеющихся в нормативно-технических документах методик определения фосфора в пищевых продуктах действующими на сегодняшний день являются ГОСТ 32009-2013[6] и Методические указания [7], предусматривающие использование молибден-ванадиевого реагента в фотометрическом определении. Метод использует образование жёлтой формы фосформолибденованадиевой гетерополиокислоты (ГПК), поглощение которой измеряют при 400 нм ( $\epsilon^{400} = 2.5 \cdot 10^3$  [8 с. 301]). Высокое собственное поглощение избытка молибдат-ионов в этой области спектра, не позволяет работать в максимуме поглощения продукта реакции. Поэтому метод обладает невысокой чувствительностью.

\* Животные продукты питания могут содержать собственные количества фосфора, участвующие в энергообмене, построении ферментов (фосфатаз), процессах фосфорилирования [5]. Поэтому здесь речь идёт об общем содержании пентоксида фосфора.

Кроме того, молибден-ванадиевый реагент имеет ограниченное время использования после его приготовления.

Целью настоящей работы явилось изучение возможности оперативного определения фосфатов в пищевых продуктах. Фосфор, вводимый в продукты питания в виде фосфатов, пиродифосфатов, трифосфатов и полифосфатов, в процессе гидролиза, особенно при кипячении в кислой среде, образуют те же орто-фосфат-ионы.[9]. Учитывая протекание этих процессов в ходе пробоподготовки анализируемых материалов, определение фосфора сводится к определению содержания фосфат-ионов.

Предлагаемая методика определения фосфат-ионов основана на измерении поглощения восстановленной формы фосформолибденовой (Р-Мо) ГПК, поглощающей в длинноволновой области спектра и имеющей значительно более высокий молярный коэффициент поглощения ( $\epsilon^{830} = 50 \cdot 10^3$ ). В качестве восстановителя используется раствор сульфата гидразина, который восстанавливает Р-Мо-ГПК непосредственно после её образования в сернокислой среде в течение 10-минутного нагревания анализируемого раствора на кипящей водяной бане. Градуировочный график

прямолинеен в интервале содержаний  $P_2O_5$  от 0.2 до 3 мкг/мл. Высокая чувствительность и воспроизводимость используемой процедуры позволяет получать точные результаты анализа, как при высоких содержаниях фосфат-ионов, так и при определении примесных количеств. Определению не мешают ионы алюминия, железа, титана, марганца, кальция, магния при их содержаниях до 2 мг, ионы никеля, кобальта, меди, хрома при их содержаниях до 0,2 мг, бария до 0.4 мг, вольфрама до 0,02 мг, в 100 мл анализируемого раствора [10].

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Растворы и реагенты.** Стандартный раствор фосфора готовили из препарата  $KH_2PO_4$  предварительно высушенного при  $105^\circ C$  для удаления гигроскопической влаги. Навеску 0.1433 г препарата, взятую на аналитических весах растворяли в воде, переносили в мерную колбу, емкостью 250 мл и хорошо перемешивали. Раствор содержал 298,4 мкг/мл  $P_2O_5$ . 10,0 мл полученного раствора переносили в мерную колбу на 250 мл, разбавляли до метки водой и перемешивали. Раствор содержал 11,94 мкг/мл  $P_2O_5$ .

Аммоний молибденовокислый, 5%-ный раствор в 12 М серной кислоте готовили растворением 10 г препарата в 75 мл кипящей воды и фильтровали в мерную колбу, ёмк. 250 мл. После охлаждения добавляли небольшими порциями при перемешивании 168 мл конц. серной кислоты, охлаждая колбу в водяной бане с холодной водой. После полного охлаждения раствор разбавляли до метки водой и перемешивали. При стоянии раствор приобретал синий цвет и оставался таким до

полного его израсходования. Он устойчив не менее 1 года.

Гидразин серноокислый. 0.12%-ный водный раствор.

Калий кислый серноокислый. Сухой препарат.

Все используемые реагенты и кислоты имели квалификацию не ниже «ч.д.а.». Спектры поглощения Р-Мо-ГПК снимали на спектрофотометре «СФ-104». Оптическую плотность измеряли в стеклянных кюветках с толщиной поглощающего слоя 0.5 и 1.0 см на фотометре «КФК-3» при 830 нм относительно раствора холостой пробы, содержащей все реагенты.

**Построение градуировочного графика.** В ряд мерных колб, ёмкостью 25 мл отбирали стандартный раствор фосфора, содержащий 11,94 мкг/мл  $P_2O_5$ : 0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 мл, добавляли 2,5 мл кислого раствора молибдата аммония, 2,5 мл раствора сульфата гидразина, разбавляли до метки водой, перемешивали и погружали на 10 мин. в кипящую водяную баню. После полного охлаждения на воздухе измеряли оптическую плотность полученных растворов и строили градуировочный график. По полученному градуировочному графику рассчитывали содержание пентоксида фосфора в образцах.

В качестве изучаемых объектов были выбраны пищевые продукты животного происхождения, на этикетках которых были обозначены фосфорсодержащие добавки, и растворимый кофе. (Рис.1)



Рис.1 Анализируемые объекты

1. Рулет из мяса птицы (куриный), копчено-варёный, фирмы "СНЕЖАНА", Производство: ООО ММПЗ "Коломенское", Россия, г. Москва.

2. Сыр "HOCHLAND" плавленый ломтевой "Чизбургер". Изготовитель: ООО "Хохланд Руссланд", Россия, Раменский район.

3. Кофе "NESCAFE GOLD Crema". Изготовитель: ООО "Нестле Кубань", Россия, Краснодарский край, г. Тимашевск.

Пробы анализируемых продуктов подвергали предварительной минерализации в соответствии с ГОСТ 26929-94 [11].

**Выполнение определения.** Навеску пищевого продукта, массой 1,0-1,5 г помещали в фарфоровый тигель, осторожно нагревали до обугливания, не допуская воспламенения, на газовой горелке и затем прокаливали до образования белой или сероватой золы в течение 0,5-1 ч. После охлаждения

добавляли 1,0-1,5 г кислого серноокислого калия и сплавляли остаток при  $500^\circ C$  до получения прозрачного однородного плава. После полного охлаждения полученный плава выщелачивали водой, переносили в термостойкий стакан, добавляли 30-40 мл воды, 1-2 мл разб.(1:3)  $HCl$  и нагревали до растворения солей, доводя раствор до кипения. Полученный раствор переносили в мерную колбу ёмкостью 100-200 мл, разбавляли до метки водой и перемешивали. Аликвотную часть каждого из полученных растворов, содержащую 5 - 70 мкг пентоксида фосфора упаривали до влажных солей (для удаления избытка кислоты), соли растворяли, переносили в мерную колбу, ёмкостью 25 мл и приливали растворы кислого молибдата и сульфата гидразина. Далее проводили все операции, как это указано при построении градуировочного графика. Полученные результаты

приведены в Табл.1.

Проверка правильности результатов анализа методом добавок

Для проверки правильности к аликвотным частям растворов образцов, содержащим 20-25 мкг  $P_2O_5$  добавляли по 1.0 – 2.5 мл стандартного раствора фосфора, с содержанием 10 мкг/мл  $P_2O_5$  и все необходимые реагенты для образования Р-МоГПК. Далее поступали как при анализе

исследуемых растворов. Измеряли оптическую плотность в условиях построения градуировочного графика. Результаты приведены в табл.2. Полученные данные подтверждают правильность результатов анализа.

Таким образом, показана возможность оперативного фотометрического определения общего содержания фосфора в пищевых продуктах с помощью предлагаемой методики.

Таблица 1

#### Результаты анализа пищевых продуктов на общее содержание фосфора.

Образец	Среднее содержание $P_2O_5$ , % (на исх.в-во) ( $P=0,95$ , $n=3$ )	Допускаемые расхождения [6,7] (Границы относит. погрешности, $\pm\delta$ , %)
Рулет из мяса птицы «Снежана»	0.55 $\pm$ 0.02	8
Сыр "Hochland" плавленый Чизбургер"	2.35 $\pm$ 0.13	14
Кофе "Nescafe gold Crema".	0.92 $\pm$ 0.06	8

Таблица 2.

#### Проверка правильности результатов анализа методом добавок

Образец	Сод. $P_2O_5$ в аликв. части анал. р-ра, мкг	Добавка ст. р-ра, $P_2O_5$ , мкг	Получено, мкг $P_2O_5$	Получено добавка, мкг. ( $P=0,95$ ; $n=3$ )
Рулет из мяса птицы «Снежана»	22.3	20.0	1) 42.5	20.2
	22.6		2) 42.7	20.4
	21.9		3) 42.1	19.8
	Ср. 22.3		Ср. 42.4	20.1 $\pm$ 0.8
Сыр "Hochland" плавленый Чизбургер"	25.5	15.0	1) 40.8	15.1
	26.1		2) 41.0	15.4
	25.2		3) 40.3	14.7
	Ср. 25.6		Ср. 40.7	15.1 $\pm$ 0.9
Кофе "Nescafe Gold Crema".	12.1	25.0	37.5	25.2
	12.4		37.2	24.9
	12.5		37.4	25.1
	Ср. 12.3		Ср. 37.4	25.1 $\pm$ 0.4

#### Список литературы

1.Стейтем Б. Чем нас травят? Полный справочник вредных, полезных и нейтральных веществ, которые содержатся в пище, косметике, лекарствах. СПб : Прайм-Еврознак, 2010. 319 с. [Statham B. What are we being poisoned with? Complete directory of harmful, useful and neutral substances contained in food, cosmetics, and medicines. Saint Petersburg: Prime-euroznak, 2010. 319 p.] (In Russ).

2.МР 2.3.1.2432-08. Нормы физиологических потребностей в энергии и пищевых веществах для различных групп населения Российской Федерации.

3.Сарафанова Л.А. Пищевые добавки. Энциклопедия.: СПб: ГИОРД. 2004. 808 с. [Sarafanova L. A. Food additives. Encyclopedia.: Saint Petersburg: GIORД. 2004. 808 p.] (In Russ.).]

4.Shawkat M. Phosphate toxicity: new insights into an old problem // J. Clinical Science. 2002. V. 120. P. 91-97.

5. Продукты питания богатые фосфором. Сайт: Food-Health <https://foodandhealth.ru/produkty-pitaniya-bogatye-fosforom/>.

6.ГОСТ 32009-2013. Мясо и мясные продукты. Спектрофотометрический метод определения массовой доли общего фосфора.

7.МУК 4.1.3217-14. Определение фосфатов в пищевых продуктах и продовольственном сырье. 2014.

8. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1971, 456 с. [Lurie Yu. Y. Handbook of analytical chemistry. M.: Chemistry, 1971, 456 p.] (In Russ.).]

9.Уильямс У.Дж. Определение анионов. М., Химия.1982.624 с.[Williams W. J. Determination of anions. M., Chemistry. 1982. 624 s.]

10.Ускоренные химические методы определения пороодообразующих элементов. М.: ВИМС, НСАМ 138-X. 1976.

11.ГОСТ 26929-94. Сырье и продукты пищевые. Подготовка проб. Минерализация для определения содержания токсичных элементов.