

С. Е. КАТАЕВА

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРАСИТЕЛЕЙ В "ТОВАРНЫХ ФОРМАХ" И ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ МЕТОДОМ ХРОМАТОГРАФИИ В ТОНКОМ СЛОЕ СОРБЕНТА

В статье приведены способы выделения пищевых красителей (E-102, E-104, E-110, E-122, E-124, E-132, E-133, E-142) из "товарных форм" и пищевых продуктов и параметры их определения с использованием хроматографии в тонком слое сорбента.

Methods of food dyes separation (E-102, E-104, E-110, E-122, E-124, E-132, E-133, E-142) from "commodity forms" and articles of food, and parameters of their determination by thin layer chromatography, are shown.

Вследствие интенсивного развития разных отраслей пищевой промышленности широкое применение в последнее время получили пищевые добавки. Особое место среди пищевых добавок занимают красители, так как при современных технологиях производства пищевые продукты часто изменяют или теряют свою первоначальную окраску и приобретают неэстетичный вид. Натуральные красители по некоторым показателям (дорогостоящее производство, стабильность свойств) уступают искусственным, вследствие чего многие производители пищевых продуктов отдают предпочтение последним.

По технологии производства и переработки пищевых продуктов красители применяют в сочетании с эмульгаторами, ароматизаторами, консервантами и другими пищевыми добавками. В связи с этим "товарные формы" красителей являются сложными смесями концентратов и эмульсий с другими пищевыми добавками (консервантами, эмульгаторами, ароматизаторами и др.). К сожалению, в спецификации на "товарные формы" красителей не всегда указан полный химический состав, а приведено только содержание основного красителя в процентном отношении.

В соответствии с "Санітарними правилами по використанню харчових добавок" № 22 от 23 июля 1996 г. в Украине для производства пищевых продуктов разрешено использовать около 10 синтетических красителей. В других странах это число красителей может варьировать до 20.

В таблице 1 приведены обозначение и класс синтетических красителей, в таблице 2 – основные свойства синтетических красителей, наиболее широко применяемых для производства и переработки пищевых продуктов [1, 2].

Таблица 1. Обозначение и класс синтетических красителей

Название красителя	Обозначение (индекс E)	Обозначение (Color index)	Класс красителя
Тартразин	E-102	19140	Азокраситель
Хинолиновый желтый	E-104	47005	Хиновталоновый
“Солнечный закат” желтый	E-110	15985	Азокраситель
Кармазин	E-122	14720	Азокраситель
Понсо 4R	E-124	16255	Азокраситель
Индигокармин	E-132	73015	Индигоидный
Бриллиантовый голубой FCF	T-133	42090	Арилметановый
Зеленый S	E-142	44090	Арилметановый

Таблица 2. Свойства синтетических красителей

Название красителя	Химическая формула	Молекулярная масса	Растворимость, г/дм ³
Тартразин	$C_{16}H_9N_4O_9 S_2Na_3$	534,4	В дист. воде – 70, в этил. спирте < 1, в глицерине – 20
Хинолиновый желтый	$C_{18}H_9NO_8S_2Na_2$	477,8	В дист. воде – 70, в этил. спирте < 1, в глицерине – 20
“Солнечный закат” желтый	$C_{16}H_{10}N_2O_7S_2Na_2$	452,4	В дист. воде – 80, в этил. спирте < 1, в глицерине – 35
Кармазин	$C_{20}H_{12}N_2O_7S_2Na_2$	502,5	В дист. воде – 70, в этил. спирте < 1, в глицерине – 25
Понсо 4R	$C_{20}H_{11}N_2O_{10}S_3Na_3$	604,5	В дист. воде – 100, в этил. спирте < 1, в глицерине – 3
Индигокармин	$C_{16}H_8N_2O_8S_2Na_2$	466,4	В дист. воде – 7, в этил. спирте < 1, в глицерине – 5
Бриллиантовый голубой FCF	$C_{37}H_{34}N_2O_9S_3Na_2$	792,2	В дист. воде – 100, в этил. спирте < 1, в глицерине – 50
Зеленый S	$C_{27}H_{25}N_2O_7S_2Na$	576,6	В дист. воде – 180, в этил. спирте < 1, в глицерине – 10

Согласно литературным данным, введение в организм человека красителей в количествах, превышающих ПДК, может вызвать аллергические реакции, патологические изменения во внутренних органах человека, привести к дисбалансу биологически активных веществ в организме [3–6]. Поэтому идентификация красителей и определение их количественного содержания должны проводиться лабораториями предприятий по производству и переработке пищевых продуктов, лабораториями Госстандарта и санитарно-эпидемиологическими станциями Украины.

Сложность идентификации красителей в пищевых продуктах обусловлена их многокомпонентностью. Так, в кондитерских изделиях и безалкогольных напитках содержатся сахар, органические кислоты, белки, жиры, наполнители.

Существующие способы выделения красителей из пищевых продуктов основаны на экстракции органическими растворителями или адсорбции красителей из водных растворов сорбентами (силикагелем, окисью алюминия, целлюлозой). Для идентификации и количественного определения основных красителей используются аналитические методы анализа: тонкослойную хроматографию, жидкостную хроматографию высокого давления и спектрофотометрию [7–10]. Принцип предложенной нами методики определения красителей основан на адсорбции последних из подкисленного водного раствора, дальнейшей их десорбции в щелочной среде и идентификации с применением хроматографии в тонком слое сорбента.

Определение основного красителя в “товарных формах”

Навеску массой 0,002 кг исследуемого водного раствора эмульсии или порошковой смеси помещают в пробирку, растворяют в дистиллированной воде, несколько раз перемешивают, доводят объем раствора до 10 мл и снова перемешивают (раствор А). Затем с помощью тонкого стеклянного капилляра наносят определенное количество этого раствора на пластинку “Silufol” или “Kieselgel”, а слева и справа от пробы наносят стандартные водные растворы красителей. Диаметр пятен красителей, нанесенных на хроматографическую пластину, не должен превышать 2 мм – на пластинках “Kieselgel” и 4 мм – на пластинках “Silufol”.

Пластинку предварительно подсушивают в сушильном шкафу при 100 °С и помещают в хроматографическую камеру, заполненную за 1,5–2 ч до хроматографирования смесью растворителей: н-бутиловый спирт – этиловый спирт – вода (5:1:2). После поднятия фронта растворителей на пластине на высоту 80–100 мм хроматографирование прекращают. Пластинку выдерживают в вытяжном шкафу до улетучивания растворителей (определяют по запаху) и сразу проводят идентификацию путем сравнения окраски и величин R_f стандартных красителей и пробы.

В том случае, когда в пробе присутствуют красители одного цвета, которые имеют в системе растворителей н-бутиловый спирт – этиловый спирт – вода (5:1:2) близкие значения R_f , хроматографирование пробы проводят в системе: изопропиловый спирт – 25 %-й раствор аммиака – вода (7:1:1). Эту систему можно использовать через 10–15 мин после приготовления (таблица 3).

Таблица 3. Значение R_f^* красителей в разных системах растворителей

Пластинки "Silufol UV 254"

Название красителя	Система № 1**		Система № 2***	
	Абсолютные значения R_f	Отн. значения R_f (к R_f тартразина)	Абсолютные значения R_f	Отн. значения R_f (к R_f тартразина)
Тартразин	0,13	1,00	0,37	1,00
Хинолиновый желтый	0,29	2,23	0,43	1,16
"Солнечный закат" желтый	0,30	2,31	0,49	1,32
Кармазин	0,38	2,92	0,44	1,19
Понсо 4R	0,18	1,38	0,38	1,03
Индигокармин	0,27	2,08	0,47	1,27
Бриллиантовый голубой FCF	0,22	1,69	0,41	1,11
Зеленый S	0,24	1,85	0,22	0,59
Амарант	0,14	1,08	0,40	1,08
Эритрозин	0,96	7,38	0,69	1,86
Красный № 40 (Allura Red AC)	0,34	2,62	0,55	1,49
Патентованный синий V	0,27	2,08	0,22	0,59
Бриллиантовый черный PN	0,11	0,85	0,34	0,92

Продолжение таблицы 3

Пластинки "Kieselgel 60 F 254"

Тартразин	0,16	1,00	0,36	1,00
Хинолиновый желтый	0,33	2,06	0,38	1,06
"Солнечный закат" желтый	0,37	2,31	0,47	1,31
Кармазин	0,40	2,50	0,38	1,06
Понсо 4R	0,2	1,25	0,29	0,81
Индигокармин	0,39	2,44	0,36	1,00
Бриллиантовый голубой FCF	0,25	1,56	0,34	0,94
Зеленый S	0,26	1,63	0,36	1,00
Амарант	0,23	1,44	0,36	1,00
Эритрозин	0,97	6,06	0,60	1,67
Красный № 40 (Allura Red AC)	0,40	2,50	0,41	1,14
Патентованный синий V	0,29	1,81	0,18	0,50
Бриллиантовый черный PN	0,18	1,13	0,30	0,83

Примечания к таблице 3:

- * – Отношение путей, которые пройдены зоной красителя от стартовой линии до центра зоны и элюэнтотом от стартовой линии к фронтальной зоне.
- ** – Система № 1: бутанол-1 – этиловый спирт – вода дистиллированная (в объемном соотношении 5:1:2).
- *** – Система № 2: пропанол-2 – аммиак водный с массовой частицей 25 % – вода дистиллированная (в объемном соотношении 7:1:1).

Количественное определение красителей в пробе можно проводить непосредственно на пластине с предварительным построением градуировочной кривой (для одной пачки пластин) в координатах: площадь пятна – концентрация, используя серию стандартных водных растворов красителей.

Определение красителей в пищевых продуктах

Для выделения красителей из пищевых продуктов использовали окись алюминия, обработанную 3 %-м раствором гидроокиси натрия и 0,5 N раствором соляной кислоты.

Измельченную навеску пробы продукта помещали в коническую колбу вместимостью 100 мл и заливали 0,5 %-м раствором аммиака (25 мл). Смесь встряхивали в течение 10–15 мин, фильтровали, центрифугировали. К водной фазе прибавляли 0,5 N раствор соляной кислоты до pH 5–6. При определении красителей в безалкогольных напитках для анализа отбирали 100 мл пробы. К раствору пробы прибавляли 0,001 кг модифицированной окиси алюминия, несколько раз встряхивали и оставляли на 30 мин, затем снова встряхивали и после отстаивания водную фазу декантировали. Окрашенную окись алюминия переносили в центрифужную пробирку и промывали 3–4 раза дистиллированной водой. К промытой окиси алюминия приливали не более 1 мл 0,5 %-го раствора аммиака и полученную суспензию осторожно перемешивали. Эту смесь затем центрифугировали в течение 10 мин при $V = 3000$ об/мин. После центрифугирования водную фазу (раствор А) переносили в другую пробирку и использовали для определения красителей методом хроматографии в тонком слое сорбента.

Разработанная методика была применена нами для идентификации и количественного определения красителей в концентратах-эмульсиях (“товарная форма красителя”) производства фирмы “Фрутаром” (Израиль).

Приведенные в таблице 4 результаты показали, что в одном из концентратов “Персик”, кроме основных красителей, указанных в сертификате на концентраты (Е-102 и Е-124), содержится еще и краситель Е-127, а в концентрате “Апельсин” содержание основного красителя Е-110 (“солнечный закат”) составляет не 39 а 46 мг/кг.

**Таблица 4. Определение красителей в концентратах (эмульсиях)
фирмы “Фрутаром” (Израиль)**

Пор. №	Название концентрата	Содержание красителей, мг/кг		
		E-102	E-110	E-122
1	Апельсиновая эмульсия	Н/о	46000**	Н/о
2	Виноград	Н/о	Н/о	18100
3	Вишня	Н/о	Н/о	7000
4	Персик *	9000	Н/о	Н/о
5	Абрикос	Н/о	9900	Н/о
6	Ананас	11100	Н/о	Н/о
7	Лесная ягода	Н/о	Н/о	4000
8	Зеленое яблоко	1900	Н/о	Н/о
9	Черная смородина	Н/о	Н/о	20800
10	Кола	Н/о	Н/о	Н/о
11	Грейпфрут	Н/о	Н/о	Н/о
12	Крем-сода	Н/о	Н/о	Н/о
13	Лемон-лайм	Н/о	Н/о	Н/о

Продолжение таблицы 4

Пор. №	Название концентрата	Содержание красителей, мг/кг		
		E-124	E-127	E-133
1	Апельсиновая эмульсия	Н/о	Н/о	Н/о
2	Виноград	Н/о	Н/о	930
3	Вишня	Н/о	Н/о	Н/о
4	Персик *	2200	1750	Н/о
5	Абрикос	Н/о	Н/о	Н/о
6	Ананас	Н/о	Н/о	Н/о
7	Лесная ягода	Н/о	Н/о	430
8	Зеленое яблоко	Н/о	Н/о	730
9	Черная смородина	Н/о	Н/о	840
10	Кола	Н/о	Н/о	Н/о
11	Грейпфрут	Н/о	Н/о	Н/о
12	Крем-сода	Н/о	Н/о	Н/о
13	Лемон-лайм	Н/о	Н/о	Н/о

* – Концентрат содержит не отмеченный в сопроводительной документации краситель E-127 (эритрозин).

** – Количество красителя превышает его содержание в сопроводительной документации.

1. *Аналитическая химия* синтетических красителей под редакцией К. Венкатарамана. – Л.: Химия, 1979. – 574 с.
2. Информационное издание фирмы “BHAGAT IMPEX PVT. LTD”.
3. Дурнев А. В., Орешенко А. В., Кулакова А. В., Берестень Н. Ф. Анализ цитогенической активности пищевых красителей. // Вопросы медицинской химии. – 1995. – № 5. – С. 5–7.
4. Карплюк И. А., Волкова Н. А., Окунева Л. А., Гоголь А. Т., Рыбакова Е. Д. Изучение мутагенного действия пищевых красителей тартразина и индигокармина. // Вопросы питания. – 1984. – № 2 – С. 58–61.
5. Орешенко А. В., Берестень Р. Ф., Кулакова А. В., Дурнев А. В. Исследование мутационной активности пищевых красителей. // Пищевая промышленность. – 1995. – № 7. – С. 13–15.
6. Boris M., Mandel FS. Foods and abbitive are common causes of attentions deficit hyperactive disorder in children. // Annals of Allergy. – 1994.72. – № 5. – P. 462–468.
7. Cautam D., Sinha R. C., Milene D. B. Interaction of poncedu 4R with copper and effect feeding ponceau \$r\$ in iron metabolism. // J. Food Sci. and Technol. – 1986. № 6. – P. 303–307.
8. Hutchinson A. P., Carriock B., Miller K., Nioklin S. Adverse reactions to synthetic food colours: interactions between tartrazine and muscarinic acetylcholine receptors in isolated quena-pegileum. // Toxicol. Lett. – 1992. – 60. – № 2. – P. 165–173.
9. Noltes A. W., Chappel C. A. Toxicologie des colorants Caramel. Situation actuelle. // Med. et. nutr. – 1984. – 20. – № 4. – P. 241–251.
10. Гордон П., Грегори П. Органическая химия красителей. – М.: Мир. – 1982. – 344 с.