

УДК 663.86:543.64:543.422:543.54
DOI 10.15673/2073-8684.30/2015.38373

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКОГО ПИЩЕВОГО КРАСИТЕЛЯ E110 В БЕЗАЛКОГОЛЬНОМ НАПИТКЕ

Малинка Е.В. кандидат химических наук, доцент

E-mail: onahtan@mail.ru

Кафедра химии, экспертизы и безопасности пищевых продуктов

Одесская национальная академия пищевых технологий

ул. Канатная, 112, г.Одесса, Украина, 65039

Егорова А.В. доктор химических наук*

Анелъчик А.В. кандидат химических наук*

Антонович В.П. доктор химических наук, профессор*

E-mail: antonovichvp@ukr.net

*Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины

Люстдорфская дорога, 86, г. Одесса, Украина, 65080

Анотація. Для кількісного визначення в безалкогольному напої синтетичного харчового барвника E110 (жовтий «сосячний захід» спеціальний жовтий FCF) проведено порівняльну оцінку методу високоефективної рідинної хроматографії та спектрофотометрії. Межі виявлення барвника E110 для спектрофотометричного визначення 0,23 мкг/мл і для ВЕРХ-визначення 0,18 мкг/мл. Порівняння параметрів лінійності, меж виявлення, стандартних відхилень (F-тест, $n=6$, $P=0.95$), відносних стандартних відхилень показало узгодження результатів, отриманих за допомогою двох різних розроблених методик. Для визначення E110 в напоях рекомендовано більш простий та експресний спектрофотометричний метод

Ключові слова: синтетичний харчовий барвник, спектрофотометричний метод, метод високоефективної рідинної хроматографії

Аннотация. Для определения в безалкогольном напитке синтетического пищевого красителя E110 (желтый «соляничный закат» FCF) проведена сравнительная оценка методов высокоэффективной жидкостной хроматографии и спектрофотометрии. Пределы обнаружения красителя E110 для спектрофотометрического определения 0,23 мкг/мл и для ВЭЖХ-определения 0,18 мкг/мл. Сравнение параметров линейности, пределов обнаружения, стандартных отклонений (F-тест, $n = 6$, $P=0.95$), относительных стандартных отклонений показало согласование результатов, полученных с помощью двух разных разработанных методик. Для рутинного и скринингового определения синтетического пищевого красителя E110 в напитках рекомендован более простой и экспрессный спектрофотометрический метод

Ключевые слова: синтетический пищевой краситель, спектрофотометрический метод, метод высокоэффективной жидкостной хроматографии

Введение

В настоящее время в мировой практике производства продуктов питания широко применяют различные пищевые добавки, в том числе природные и синтетические красители (E100 – E182), которые не только выполняют технологические функции, но и улучшают органолептические характеристики продукции [1,2]. Широкое использование пищевых добавок позволяет недобросовестным участникам рынка производить фальсифицированные продукты питания. Известны качественные и информационная фальсификация, которые проявляются в присутствии разрешенных или запрещенных пищевых добавок, не указанных на этикетке; подмене указанной на этикетке добавки другой и превышении ее максимально допустимого содержания в пищевом продукте. Контроль фальсификации, установление допустимых уровней содержания пищевых красителей осложнен распространением на отечественном рынке импортных товаров, в которых возможно присутствие запрещенных в Украине пищевых красителей. Во многих странах запрещены такие синтетические красители E105 (Fast Yellow AB),

E121 (Orcein, красный цитрусовый 2), E123 (красный амарант, Amaranth), E126 (Ponceau 6R), E130 (Indanthrene blue RS), для которых установлены аллергические и токсичные свойства.

Известны данные о нормах содержания синтетических органических красителей в продуктах питания [2]. Допустимые концентрации красителей зависят от продукта и типа красителя и составляют от 10 до 500 мг/кг. В то же время проводятся повторные исследования по безопасности разрешенных красителей. Так, было обнаружено, что синтетические красители E102, E 104, E110, E122, E124, E129 вызывают гиперактивность у детей [3], что явилось основанием принятия в странах Европейского союза законодательной нормы об обязательном информировании об этом потребителей на этикетках с продуктами, которые содержат эти красители. Также, исходя из предложений European Food Safety Authority, допустимое суточное поступление красителя E110, которое ранее составляло 2,5 мг на 1 кг массы тела в сутки [2], было уменьшено до 1,0 мг на 1 кг массы тела в сутки, а максимально допустимый уровень (МДР) E110 в безалкогольных напитках до 10 мг/л.

Постановка проблеми

В Україні максимально допустимий рівень (МДР) харчової добавки E110 в безалкогольних напінках зберігається на рівні 50 мг/л, а споживачі не інформуються про можливих негативних властивостях барвників E102, E 104, E110, E122, E124, E129 на дітей.

В цій зв'язі являються актуальними питання ідентифікації природи харчових барвників і визначення їх вмісту в харчових продуктах.

Літературний огляд

Для якісної і кількісної ідентифікації барвників використовують різні методи аналізу: спектрофотометричний, електрофоретичний, тонкослойну хроматографію, високоєфективну рідинну хроматографію (ВЭЖХ), похідну спектрофотометрію [4-11]. З допомогою методу тонкослойної хроматографії проводять експрес-оцінку якісного складу барвника, метод оснований на сорбції синтетических барвників з аналізованої продукції твердими сорбентами, десорбції аміаком, видаленні останнього випарюванням і наступної ідентифікації синтетических барвників в тонкому шарі сорбента. Ідентифікацію проводять методом порівняння значень R_f (відношення відстані міграції плями аналізованої синтетического барвника до лінії старту до відстані міграції межі елюента до лінії старту) кожного синтетического барвника багатоконпонентної аналізованої суміші з значеннями R_f контрольних синтетических барвників. Метод капілярного електрофорезу підходить для випадків, коли зразок містить кілька барвників, в той час як продукти, напої і лікарські препарати містять тільки один, два, або рідко три харчових барвників і цей метод потребує спеціального обладнання, які можуть бути недоступні експертним лабораторіям. Спектрофотометричний метод аналізу більше підходить для рутинних аналізів.

Основна частина

Вивчення можливості застосування методів високоєфективної рідинної хроматографії і спектрофотометричного методу аналізу для якісної ідентифікації і кількісного визначення синтетического органічного барвника жовтий «сонячний захід» FCF (E 110) в безалкогольному напої «Оранж».

Мета дослідження – на прикладі синтетического органічного барвника жовтий «сонячний захід» FCF (E 110) розробити методики його визначення в безалкогольному напої «Оранж»

з допомогою спектрофотометрії і ВЭЖХ, порівняти отримані метрологічні характеристики, можливості і обмеження даних методів аналізу.

В роботі використовували стандартний зразок (СО) барвника E100 (IBPO009 Sunset Yellow FCF, LGC, Німеччина), всі реагенти, включаючи воду, хроматографічної чистоти. Вимірювання виконували на спектрофотометрі UV-2401 PC «Shimadzu» в кварцовій кюветі з товщиною поглинаючого шару 1 см, рідинному хроматографі Agilent 1260 2D LC System (Infinity Series) з УФ-детектором. Застосовували магнітну мешалку ARE (VELP Scientifica).

Показано можливість визначення синтетического органічного барвника E110 в безалкогольному сильногазованому напої «Оранж» (ТОВ «Малбі Беверидж», м. Черкаси) з допомогою методів спектрофотометрії і ВЭЖХ.

В спектрі поглинання досліджуваного напої «Оранж» присутня смуга з максимумом поглинання при довжині хвилі 483 нм, який відповідає поглиненню водного розчину СО барвника E110. Це означає, що всі компоненти напої «Оранж» не впливають на характерні смугу барвника E110, що може бути використано як для цілей його ідентифікації, так і для кількісного спектрофотометричного визначення.

Вміст барвника E110 в напої визначали за градуировочним графіком після мінімальної пробопідготовки (дегазації і фільтрації).

Испытуемый раствор. Напиток «Оранж» дегазують в течение 15 мин при перемешивании на магнитной мешалке, фильтруют через мембранный фильтр (0,20 мкм; Minisart RC 15, «Sartorius», Німеччина).

Построение градуировочного графика.

Исходный раствор СО барвника E110. 0,060 г СО барвника E110 розчиняють в 50,0 мл води і доводять розчин водою до позначки в мірній колбі об'ємом 100,0 мл.

В мірні колби ємністю 100,0 мл вносять 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 1,0; 1,2; 1,5; 2,0; 3,0 мл *исходного раствора СО барвника E110*, доводять об'єм розчину водою до позначки і перемішують.

Розчини використовують свіжеприготовленими.

Вимірюють оптичну густоту (А) отриманих розчинів відносно компенсаційного розчину (води) на спектрофотометрі в максимумі поглинання при довжині хвилі 483 нм в кюветі з товщиною шару 1 см (рис. 1).

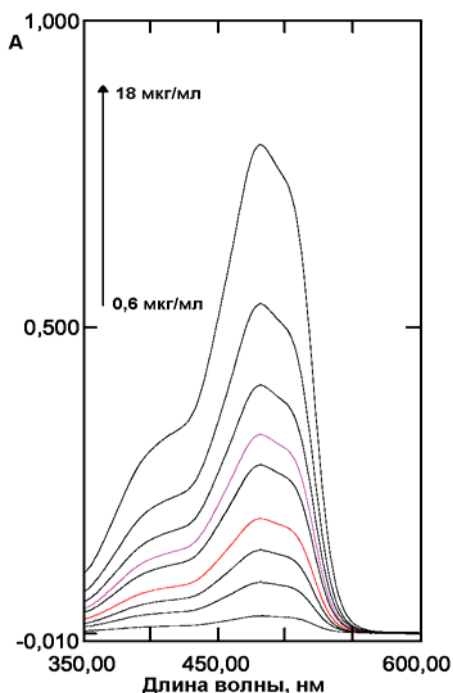


Рис. 1. Спектры поглощения модельных растворов красителя E110 различных концентраций в воде

По полученным результатам с использованием метода наименьших квадратов строят градуировочный график, откладывая на оси абсцисс значения концентраций красителя E110, а по оси ординат – значения оптических плотностей.

Полученная прямая приведена на рисунке 2 и описывается уравнением:

$$A = 0,00384 + 0,04433 x \quad (1)$$

где x – концентрация красителя E110 в растворе, мкг/мл;

A – оптическая плотность раствора при длине волны 483 нм.

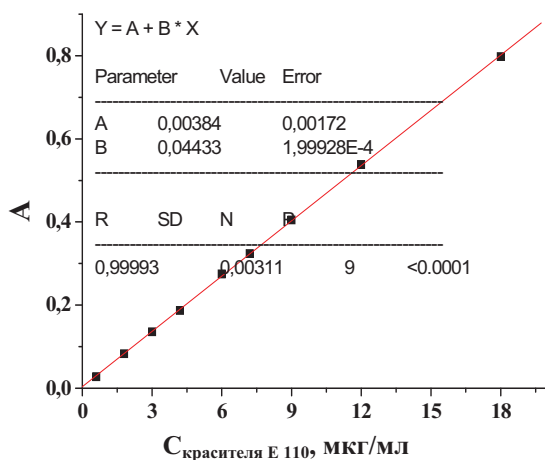


Рис. 2. Градуировочный график для спектрофотометрического определения красителя E110

Предел обнаружения для спектрофотометрического определения красителя E110 ($ПО_{CF}$) может быть выражен как:

$$ПО_{CF} = 3,3 \times SD/B, \quad (2)$$

где SD – стандартное отклонение градуировочного графика,

B – тангенс угла наклона градуировочной прямой.

Для наших результатов, приведенных на рисунке 2:

$$ПО_{CF} = 3,3 \times SD/B_{CF} = 3,3 \times 0,00311/0,04433 = 0,23 \text{ мкг/мл.}$$

Методика ВЭЖХ-определения

Испытуемый раствор. 2,0 мл испытуемого раствора для спектрофотометрического определения доводят водой до объема 10,0 мл.

Раствор сравнения. 0,060 г *СО* красителя E110 растворяют в 50,0 мл воды и доводят объем раствора водой до 100,0 мл. 2,0 мл полученного раствора доводят водой до объема 100,0 мл.

В ходе ряда предварительных экспериментов были установлены следующие оптимальные условия хроматографирования, которые позволяют разделять определяемый краситель и другие компоненты напитка (лимонная кислота, бензоат натрия):

- колонка из нержавеющей стали размером 0,25 м x 4,6 мм, заполненная октадецилсилильным силикагелем для хроматографии типа Zorbax Eclipse XDB-C₁₈ с размером частиц 5 мкм;
- подвижная фаза: ацетонитрил : вода : фосфорная кислота (80:120:0,4);
- скорость подвижной фазы 1,5 мл/мин;
- температура колонки 30 °С;
- время хроматографирования 45 мин;
- детектирование при длине волны 230 нм;
- объем вводимой пробы 10 мкл.

Построение градуировочного графика.

В мерные колбы вместимостью 100,0 мл вносят 1,0; 2,0; 3,0; 5,0; 7,0 мл *исходного раствора СО красителя E110* (см. «Методика спектрофотометрического определения»), доводят объем раствора водой до метки и перемешивают.

Хроматографируют по 10 мкл полученных растворов при указанных выше условиях.

По полученным результатам с использованием метода наименьших квадратов строят градуировочный график, который приведен на рисунке 3 и описывается уравнением:

$$S = -11,55095 + 21,88814 x \quad (3)$$

где x – концентрация красителя E110 в растворе, мкг/мл;

S – площадь пика.

Предел обнаружения для ВЭЖХ-определения красителя E110 ($ПО_{ВЭЖХ}$) может быть выражен как:

$$ПО_{ВЭЖХ} = 3,3 \times SD/B, \quad (4)$$

где SD – стандартное отклонение градуировочного графика,

B – тангенс угла наклона градуировочной прямой.

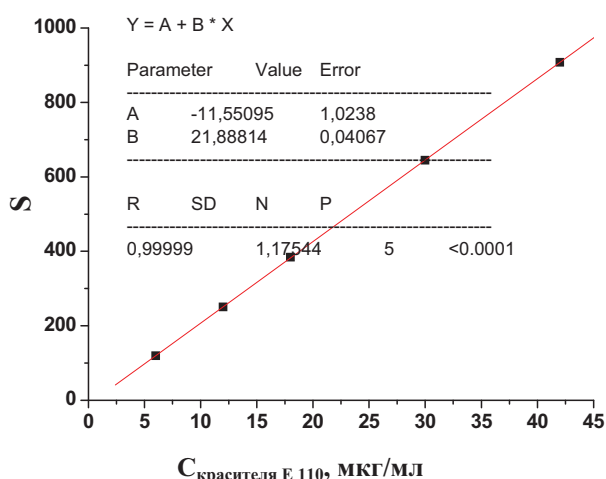


Рис. 3. Градуировочный график для ВЭЖХ-определения красителя E110

Для наших результатов, приведенных на рисунке 3:

$$PO_{ВЭЖХ} = 3,3 \times SD/V_{ВЭЖХ} = 3,3 \times 1,17544/21,88814 = 0,18 \text{ мкг/мл.}$$

Результаты определения и метрологические характеристики разработанных методик количественного определения красителя E110 в напитке

безалкогольном сильногазированном «Оранж» представлены в табл. 1.

Для сравнения двух методов применили статистический критерий F-распределения, который позволяет сравнивать величины стандартных отклонений двух рядов наблюдений. Для вычисления $F_{экс}$ использовали формулу критерия Фишера:

$$F_{экс} = \frac{S_{CF}^2}{S_{ВЭЖХ}^2} \quad (5)$$

Рассчитанный F-критерий по экспериментальным данным ($F_{экс} = 2,76$) сравнили с табличным значением ($F_{табл} = 5,05$). Полученные данные указывают на согласование результатов, полученных двумя разными методами.

При сопоставлении параметров линейности, пределов обнаружения, относительных стандартных отклонений также можно сделать вывод об удовлетворительном согласовании результатов, полученных с помощью двух разных разработанных методик.

Из приведенных данных следует, что методика ВЭЖХ-определения красителя E110 в напитке «Оранж» по сравнению со спектрофотометрией более чувствительна, дает лучшую сходимость результатов, в силу хроматографического разделения компонентов существенно более селективна.

Таблица 1 – Результаты определения красителя E110 в напитке безалкогольном сильногазированном «Оранж» ($P=0.95$)

Спектрофотометрическая методика		ВЭЖХ методика	
Найдено, мкг/мл	Метрологические характеристики	Найдено, мкг/мл	Метрологические характеристики
8,67	$\bar{X} = 8,72$ * $S = 0,0407$ ** $S_r = 0,47\%$ ***	8,61	$\bar{X} = 8,65$ $S = 0,0245$ $S_r = 0,28\%$
8,79		8,65	
8,74		8,64	
8,72		8,68	
8,71		8,67	
8,70		8,65	

* – среднее значение (n = 6), ** – стандартное отклонение, *** – относительное стандартное отклонение

Однако метод ВЭЖХ требует применения сложного и дорогостоящего оборудования, высокочистых расходных материалов, в ряде случаев не обеспечивает необходимую экспрессность. Поэтому для определения красителя E110 в безалкогольных напитках может быть рекомендована более простая и экспрессная спектрофотометрическая методика, которая по своим метрологическим характеристикам удовлетворительно согласуется с методом ВЭЖХ.

Выводы

Спектрофотометрическим и методом высокоэффективной жидкостной хроматографии исследован образец безалкогольного сильногазированного напитка «Оранж», в котором установлено наличие и количественно определено содержание синтетического органического красителя E110 (желтый «солнечный закат» FCF). Показана достоверная сходимость между результатами двух разных методик анализа. Для контроля качества безалкогольных напитков рекомендована более простая и экспрессная методика спектрофотометрического определения красителя E110.

Список литературы:

1. Food Additives / Ed. A.L. Branen, P.M. Davidson, S. Salminen, J. Thorngate.– 2nd ed.– New York and Basel: Marcel Dekker, Inc., 2001.– 953 P.– ISBN 0-8247-9343-9.
2. Сарафанова Л.А. Пищевые добавки: энциклопедия.- СПб.: ГИОРД, 2004.– 808 с.– ISBN 5-901065-79-4.
3. McCann D. Food additives and hyperactive behaviour in 3-year-old and 8/9-year-old children in the community: a randomised, double-blinded, placebo-controlled trial / D. McCann, A. Barrett, A. Cooper, D. Crumpler, L. Dalen, K. Grimshaw, E. Kitchin, K. Lok, L. Porteous, E. Prince, E. Sonuga-Barke, J.O. Warner, J. Stevenson // *Lancet*.– 2007.– 370 (9598).– P.1560–1567.
4. Boyce M.C. Determination of additives in food by capillary electrophoresis / M.C. Boyce // *Electrophoresis*.– 2001.– 22 (8).– P. 1447–1459.
5. Morlock G.E. Rapid planar chromatographic analysis of 25 water-soluble dyes used as food additives / G.E. Morlock, C.M. Oellig // *JAOAC Int.*– 2009.– 92 (3).– P.745–56.
6. Tateo F. Rapid detection of dimethyl yellow dye in curry by liquid chromatography-electrospray-tandem mass spectrometry / F. Tateo, M. Bononi, F. Gallone // *Czech J. Food Sci.*– 2010.– 28.– P.427–432.
7. Hope C. High-performance liquid chromatography of food colours and its relevance in forensic chemistry / C. Hope, R. Connors // *J. Chromatogr. A.*– 1994.– 674 (1-2).– P.281–299.
8. Greenway G.M. The determination of food colours by HPLC with on-line dialysis for sample preparation / G.M. Greenway, N. Kometa, R. Macrae // *Food. Chem.*– 1992.– 43 (2).– P.137–140.
9. Oka H. Identification of unlawful food dyes by thin-layer chromatography-fast atom bombardment mass spectrometry / H. Oka, Y. Ikaia, T. Ohno, N. Kawamura, J. Hayakawa, K. Harada, M. Suzuki // *J. Chromatogr. A.*– 1994.– 674 (1-2).– P.301–307.
10. Gosetti F. HPLC-MS degradation study of E110 Sunset Yellow FCF in a commercial beverage / F. Gosetti, V. Gianotti, S. Polati, M.C. Gennaro // *J. Chromatogr. A.*– 2005.– 1090 (1-2).– P.107–115.
11. Coelho T.M. Photoacoustic spectroscopy as a tool for determination of food dyes: comparison with first derivative spectrophotometry / T.M. Coelho, E.C. Vidotti, M.C. Rollemberg, A.N. Medina, M.L. Baesso, N. Cella, A.C. Bento // *Talanta*.– 2010.– 81 (1-2).– P.202–207.

УДК665.334.94:006.354

DOI 10.15673/2073-8684.30/2015.38381

INVESTIGATION OF ANTIOXIDANT PROPERTIES OF RAPE PRESSING

Valeriy Mank Doctor of science, professor*

E-mail: vmank38@rambler.ru

Tamara Nosenko Ph.D, professor assistant*

E-mail: tnosenko@yahoo.com

Tetyana Voloschenko post graduate student*

E-mail: tanya.kot.90@list.ru

*Department of Fat, Perfume and cosmetic products Technology,

National University of Food Technologies, Volodymyrska, 68, Kyiv, Ukraine, 01601

Анотація. У роботі досліджено індукційний період окиснення пресових олій озимого та ярового гібридів рапсу, визначено вміст антиоксидантів та термін придатності олій до споживання. Концентрація антиоксидантів у перерахунку на токоферол в олії ярового ріпаку становить 50,3 мг %, в олії озимого ріпаку – 54 мг %. Проведені дослідження свідчать, що ріпакова олія, одержана із насіння озимого та ярового гібриду, має тривалий термін придатності до споживання та високу антиоксидантну здатність. Стійкість ріпакової олії до окиснення визначається особливостями її жирнокислотного складу та вмісту токоферолів і їх синергістів. Антиоксидантна здатність олій з озимого ріпаку, одержаної методом холодного пресування, дещо вища в порівнянні з антиоксидантною стійкістю до окиснення олій з ярового ріпаку.

Ключові слова: пресова ріпакова олія, антиоксиданти, окиснення, пероксиди, індукційний період, термін придатності

Аннотация. В работе исследован индукционный период окисления пресовых масел озимого и ярового гибридов рапса, определены содержание антиоксидантов и срок годности масел к потреблению. Концентрация антиоксидантов в пересчете на токоферол в масле ярового рапса составляет 50,3 мг %, в масле озимого рапса – 54 мг %. Проведенные исследования показывают, что рапсовое масло, полученное из семян озимого и ярового гибрида, имеет длительный срок годности и высокой антиоксидантной способность. Устойчивость рапсового масла к окислению определяется особенностями ее жирнокислотного состава и содержания токоферолов и их синергистов. Антиоксидантная способность масла из озимого рапса, полученного методом холодного прессования, несколько выше по сравнению с антиоксидантной устойчивостью к окислению масла из ярового рапса.

Ключевые слова: пресовое рапсовое масло, антиоксиданты, окисление, пероксиды, индукционный период, срок хранения

Introduction

Rape is a one of the most important and perspective plant for oil world production. Nutritive and bio-

logical values of rape oil are caused by its composition, first of all by fatty acid composition. High oleic acid content in rape oils of modern varieties increases its oxidation stability that, in turn, gives possibility for oil