УДК 663.86.054.2:543.544.054.9

Т.І. САВЧУК, Ж.О. КОРМОШ, С.І. КОРОЛЬЧУК

Волинський національний університет імені Лесі Українки

ВИЗНАЧЕННЯ ХАРЧОВИХ БАРВНИКІВ У ГАЗОВАНИХ НАПОЯХ

T. SAVCHUK, ZH. KORMOSH, S. KOROLCHUK

Lesya Ukrainka Volyn National University

DETERMINATION OF FOOD DYES IN CARBONATED BEVERAGES

<https://doi.org/10.36910/6775-2310-5283-2021-14-8>

Мета. Дослідження та ідентифікація харчових барвників у газованих безалкогольних напоях вітчизняних виробників.

Методика. Для дослідження та ідентифікації харчових барвників у безалкогольних напоях використовували метод тонкошарової хроматографії. Для експерименту використовували: пластинки для ТШХ Sorbfil (ТУ26-11-17-89), підкладка – алюмінієва фольга, сорбент – широкопористий силікагель марки СТХ-1А товщиною 90-120 мкм, різнотовщинність шару сорбенту на одній пластинці ± 5 мкм, зв'язуюча речовина – крохмаль; камери для хроматографування; калібрований капіляр або мікрошприц; хімічні стакани. Реактиви: контрольні розчини барвників; забарвлені розчини аналізованих газованих напоїв; розчинники (рухома фаза) система А: н-пропанол 100 см³, етилацетат 30 см³, вода 30 см³, аміак 1 см³ і система Б: оцтова кислота 20 см³, ізобутан 50 см³, вода 20 см³.

Результати. Для експерименту використовували такі газовані безалкогольні напої: «Mirinda» (orange) виробник «PepsiCo», «Фрутс» (оранж), Isotonic, «Соковинка» (вишня) виробник «Карпатські мінеральні води», «Чамбо» виробник «Біола». Дослідження проводили за такою схемою: пластинка №1 - «Mirinda» (orange) – визначення у складі наявності барвника E110 (жовтий «сонячний захід»); пластинка №2 - «Фрутс» (оранж) – визначення у складі наявності барвника E102 (тартразин); пластинка №3 – Isotonic – визначення у складі наявності барвника E132 (індигокармін); пластинка №4 – «Соковинка» (вишня) – визначення у складі наявності E124 (понсо 4R); пластинка №5 – «Чамбо» – визначення у складі наявності E142 (зелений S). Для хроматограм усіх пластинок, отриманих для різних досліджуваних зразків, знаходили висоту еквівалентну теоретичній тарілці (ВЕТТ). Записували значення ВЕТТ для кожного барвника. Далі розраховували значення коефіцієнту рухливості R_f для барвників, виходячи з отриманих хроматограм. У випадку якщо в системі А суміш ХБ не розділилася, або величини R_f ХБ, що перебувають у розчині, близькі, то проводили хроматографічний поділ у системі В.

У результаті дослідження методом тонкошарової хроматографії виявили, що води

«Мірінда», «Фрутс» та «Isotonic» містять у складі барвники: E110, E102 та E132. Вода «Соковинка» не містить у складі синтетичного барвника E124, що свідчить про те, що забарвлення напою здійснюється шляхом додавання натуральних забарвлених речовин. Вода «Чамбо» також не містить визначуваного барвника E142, а зеленого забарвлення напою надає суміш барвників E110 та E102.

Практична значимість. Запропонований нами метод визначення барвників, який застосовували у газованих напоях для визначення барвників Тартразину, Жовтий «Сонячний Захід», Понсо 4R може бути використаний для ідентифікації харчових барвників і в інших продуктах харчування, зокрема, цукерках.

Ключові слова: харчові барвники, синтетичні харчові барвники, газовані безалкогольні напої, коефіцієнт розділення, тонкошарова хроматографія, висота еквівалентна теоретичній тарілі, коефіцієнт рухливості.

Постановка проблеми у загальному вигляді та її зв'язок із важливими науковими чи практичними завданнями. Відомо, що зі швидкими темпами розвитку харчових технологій все частіше використовуються харчові добавки (ХД). Їх основне завдання – надавати привабливого естетичного вигляду готовому продукту [1].

Основними технологічними вимогами до харчових барвників є: відсутність вираженої біологічної активності; нешкідливість у допустимих дозах; стійкість забарвлення (стійкість до дії світла та окислення, змін кислотності середовища, температурного режиму); інтенсивність забарвлення (насичений колір за незначної кількості барвника); здатність витримувати стерилізацію до 120 °C; розчинність у воді або жирах; здатність рівномірно розподілятися в масі харчового продукту (ХП) [2-6].

Використання барвників дозволяє: розширити асортимент харчових продуктів, що відрізняються за кольором; відновити первісне забарвлення продукту, яке втрачається при обробці або зберіганні; підсилити інтенсивність природного забарвлення; стандартизувати характеристики кольору харчової продукції незалежно від коливань якості вихідної сировини; покращити привабливість продукції для споживача і підвищити її фізіологічне засвоєння.

Не допускається використання барвників для маскування змін забарвлення харчових продуктів, обумовленого їх псуванням або недоброякісністю сировини [3].

Серед барвників зустрічаються такі, що чинять негативний вплив на здоров'я людини, тому Європейська організація споживачів та інші громадські організації рекомендують ввести заборону на використання 6 харчових

барвників: Е-102; Е-104; Е-110; Е-122; Е-124; Е-129. Адже у Європейських країнах, США, Канаді, Росії вони потрапили під заборону. А от в Україні не всі вони є забороненими, тому активно використовуються для виготовлення продуктів харчування [2]. У зв'язку із такою ситуацією на підприємствах харчової промисловості України проводиться контроль за внесенням визначеної кількості барвників у харчових продуктах.

Аналіз останніх досліджень, у яких започатковано вирішення проблеми. Відомо, що безалкогольні напої найчастіше забарвлюють в жовтий колір такими барвниками як тартразин, жовтий хіноліновий, жовтий «сонячний захід», в червоний колір – понсо 4R, азорубін, червоний буряковий. Для надання напоям зеленого кольору використовують суміш синтетичних барвників тартразину і синього блискучого, мідні комплекси хлорофілів, для надання коричневого забарвлення – карамельний (цукровий) колер [11]. Існують різні методи аналізу, що дозволяють визначати дозволені та заборонені для використання харчові барвники у алкогольних та безалкогольних напоях.

Визначено, що у цих цілях використовують такі методи: фотометрія, хроматографія, спектрофотометрія, спектроскопія [7-12]. Але найбільшу перевагу науковці надають хроматографічним методам дослідження ХБ, а саме ТШХ та ВЕРХ, які не є трудомісткими, затратними у фінансовому аспекті та дають точні результати.

Цілі статті – визначити вміст барвників у газованих напоях та провести їх ідентифікацію методами тонкошарової хроматографії.

Об'єктом дослідження є газовані напої різних виробників.

Методи дослідження. Тонкошарова хроматографія (ТШХ), використовували пластинки для ТШХ Sorbfil (ТУ26-11-17-89).

Виклад основного матеріалу дослідження з повним обґрунтуванням отриманих наукових результатів. Газовані напої досліджували на вміст таких барвників: Тартразин, Жовтий «Сонячний Захід», Понсо 4R. Також в ході дослідження перевіряли чи використовуються вітчизняними виробниками для надання кольору такі барвники, як Індигокармін та Зелений S.

Структурні формули барвників, які підлягали ідентифікації, представлені у таблиці 1.

Визначення ХБ у газованих безалкогольних напоях проводили методом ТШХ. Ідентифікацію проводили методом порівняння значення R_f кожного синтетичного ХБ, який міститься в аналізованих напоях, до значення R_f контрольних синтетичних ХБ [12].

Таблиця 1. Структурні формули досліджуваних барвників

Код	Найменування	Структурна формула
E102	Тартразин
E110	Жовтий «Сонячний захід»
E124	Понсо 4R
E132	Індигокармін
E142	Зелений S

Для експерименту використовували:

– обладнання та посуд: пластинки для ТШХ Sorbfil: підкладка – алюмінієва фольга, сорбент – широкопористий силікагель, зв'язуюча речовина – крохмаль; камери для хроматографування; калібрований капіляр або мікрошприц; хімічні стакани;

– реактиви: контрольні розчини барвників; забарвлені розчини аналізованих газованих напоїв; розчинники (рухома фаза) система А і система Б, склад яких подано у таблиці 2 [12].

Таблиця 2. Склад рухомих фаз для визначення синтетичних харчових барвників методом тонкошарової хроматографії

Система А	Система Б	Література
н- пропанол 100 см ³ етилацетат 30 см ³ вода 30 см ³ аміак 1 см ³	Оцтова кислота 20 см ³ ізобутан 50 см ³ вода 20 см ³	[13]

На пластинках відзначали стартові лінії на відстані 1,5 см від краю пластинок. На стартову лінію мікрошприцем або капіляром наносили паралельно дві проби (по 2- 5 мкл). 1 проба – контрольний розчин барвника, 2 проба – розчин досліджуваного зразка з концентрацією 10 мг/ 100 см³. Проби наносили обережно, торкаючись каліброваним капіляром пластинки. Краплі не розтікались і мали однаковий діаметр – від 2 до 4 мм. Відстань між окремими пробамі була не меншою 1 см. Коли краплі підсохли, проби поміщали у хроматографічну камеру. Хроматограми розвивали у системі А.

В камеру попередньо наливали розчинник в такій кількості, щоб поставлена вертикально пластина з нанесеною речовиною була занурена в нього на 5 мм. Зверху камеру закривали склом.

Підйом рідини по шару сорбенту не повинен перевищувати 10 см – ця відстань відповідає оптимальним умовам найкращого розділення. Після підйому рідини на вказану висоту пластинки виймали, відмічали лінію фронту, сушили у витяжній шафі на повітрі [12]. Для хроматограм усіх пластинок, отриманих для різних досліджуваних зразків, знаходили висоту, еквівалентну теоретичній тарілці (BETT).

Для експерименту використовували такі газовані безалкогольні напої: «Mirinda» (orange) виробник «PepsiCo», «Фрутс» (оранж), Isotonic, «Соковинка»

(вишня) виробник «Карпатські мінеральні води», «Чамбо» виробник «Біола».

Дослідження проводили за такою схемою:

- пластинка №1 - «Mirinda» (orange) – визначення у складі наявності барвника E110 (жовтий «сонячний захід»);
- пластинка №2 - «Фруктс» (оранж) – визначення у складі наявності барвника E102 (тартазин);
- пластинка №3 – Isotonic – визначення у складі наявності барвника E132 (індигокармін);
- пластинка №4 – «Соковинка» (вишня) – визначення у складі наявності E124 (понсо 4R);
- пластинка №5 – «Чамбо» – визначення у складі наявності E142 (зелений S).

У таблиці 3 подано результати, які отримали при дослідженні газованих безалкогольних напоїв методом ТШХ.

Таблиця 3. Результати дослідження синтетичних барвників у газованих напоях методом тонкошарової хроматографії

Найменування	R _f (визначене)	R _f (табличне значення)	КТТ, N	ВЕТТ, Н
Пластинка №1 (визначення E110)				
Контрольний розчин E110 Жовтий «Сонячний захід»	0,678	0,690	2844,44	0,00207
Вода «Mirinda» (orange)	0,627		2427,2	0,00243
Пластинка №2 (визначення E102)				
Контрольний розчин E102 Тартразин	0,576	0,595	913,38	0,00646
Вода «Фруктс» (оранж)	0,534		784	0,00753
Пластинка №3 (визначення E132)				
Контрольний розчин E132 Індигокармін	0,694	0,714	1406,25	0,00384
Вода «Ізотонік»	0,643		1204,09	0,00449
Пластинка №4 (визначення E124)				
Контрольний розчин E124 Понсо 4R	0,554	0,571	508,3	0,011
Вода «Соковинка»	0		0	0

Дуже цікаво було досліджувати хроматограму на пластинці №5. За результатами вимірювань, синтетичного ХБ E142 (Зелений S) у складі

газованого напою «Чамбо» не було виявлено, але зелений колір напою надають суміш барвників E110 (Жовтий «Сонячний захід») та E102 (Тартразин). У таблиці 4 подано результати дослідження хроматограми №5.

Таблиця 4. **Результати дослідження газowanego напою «Чамбо» методом тонкошарової хроматографії**

Найменування	R _f (визначене)	R _f (табличне значення)	КТТ, N	ВЕТТ, H
Контрольний розчин E110 Жовтий «Сонячний захід»	0,675	0,690	1866,24	0,00197
Вода «Чамбо» (E110)	0,656		1764	0,00272
Контрольний розчин E102 Тартразин	0,552	0,595	449,44	0,0107
Вода «Чамбо» E102	0,506		377,91	0,0127

У результаті дослідження виявили, що води «Мірінда», «Фрутс» та «Isotonic» містять у складі зазначені визначувані барвники, відповідно: E110, E102 та E132. Вода «Соковинка» не містить у складі синтетичного барвника E124, що свідчить про те, що забарвлення напою надається через додавання натуральних барвних речовин. Вода «Чамбо» також не містить визначуваного барвника E142, але зелене забарвлення напою надається за допомогою суміші барвників E110 та E102.

Висновки та перспективи подальших досліджень. Для визначення харчових барвників (E102, E110, E124, E132, E142) у газований безалкогольних напоях було обрано метод тонкошарової хроматографії. Для експерименту використовували такі газований безалкогольні напої: «Mirinda» (orange), «Фрутс» (оранж), «Isotonic», «Соковинка» (вишня), «Чамбо». Виявили, що «Мірінда», «Фрутс» та «Isotonic» містять у своєму складі барвники, відповідно: E110, E102 та E132, «Соковинка» не містить синтетичного барвника E124, забарвлення напою надається через додавання натуральних барвних речовин, «Чамбо» також не містить визначуваного барвника E142, зелене забарвлення напою надається за допомогою суміші барвників E110 та E102.

Перспективи подальших досліджень полягають у визначенні та ідентифікації харчових барвників запропонованим методом у продуктах харчування.

Список використаних джерел

1. Колмакова Н.С. Последние исследования в области безопасности синтетических красителей. Тенденции развития рынка. *Пиво и напитки*. 2008. №5. С. 56– 57.
2. Смирнов Е. В. Пищевые красители. Санкт- Петербург: Профессия, 2009. 346 с.
3. Євлаш В. В. Харчові добавки. Короткі конспекти лекцій. Харків: ДОД ХДУХТ, 2013. 73 с.
4. Ластухін Ю.О. Харчові добавки. Е-коди. Будова. Одержання. Властивості. Львів: Центр Європи, 2009. 836 с.
5. Чибисова М.В., Березкин В.Г. Определение синтетических красителей в пищевых продуктах методами тонкослойной хроматографии, УФ- и ИК-спектроскопии *Сорбционные и хроматографические процессы*. М.: Колос, 2011. С. 219– 227.
6. Чибисова М.В., Артамошкина О.М. Исследование красителей, используемых в безалкогольной и слабоалкогольной продукции, в целях установления природы и наименования красящего вещества. М.: ЭКЦ МВД России, 2003. 40 с.
7. Чмиленко Ф.О., Мінаєва Н.П., Сандомирський О.В., Сидорова Л.П. Ідентифікація барвників в напоях методом високоефективної рідинної хроматографії. *Харчова промисловість*. 2008. №7. С. 17 – 19.
8. Назаренко Л. О. Ідентифікація та фальсифікація продовольчих товарів. К.: Центр учбової літератури, 2014. 248 с.
9. Hashem M. M., Atta A. H., Arbid M. S. et. al Immunological studies on Amaranth, Sunset Yellow and Curcumin as food colouring agents in albino rats. *Food and Chem. Toxicology*. 2010. Vol. 48, №6. P. 1581–1586.
10. Дубініна А. А., Малюк Л. П., Селютіна Г. А Токсичні речовини у харчових продуктах та методи їх визначення. К.: Професіонал, 2007. 377 с.
11. Определение содержания синтетических красителей методом высокоэффективной жидкостной хроматографии // Продукция алкогольная, безалкогольная, соковая, добавки вкусоароматические. М.: Стандартиформ, 2016. С. 15– 16.
12. Сарафанова Л.А. Применение пищевых добавок в индустрии напитков. Санкт-Петербург: Профессия, 2007. 240 с.

References

1. Kolmakova N.S. (2008). Poslednie issledovaniya v oblasti bezopasnosti sinteticheskikh krasitelej. Tendencii razvitiya rynka [Recent studies in the field of safety of synthetic dyes. Market development trends]. *Pivo i napitki [Beer and drinks]*. 2008. №5. P. 56–57.
2. Smirnov E.V. (2009). Pishchevye krasiteli [Food colors]. St. Petersburg: Profession, 2009. 346 p.
3. Evlash V. V. Food additives. Short lecture notes [Kharchovi dobavky. Korotki konspekty lektsii]. Kharkiv: DOD KhDUKHT, 2013.73 p.
4. Lastukhin Yu. O. Kharchovi dobavky. E-kody. Budova. Oderzhannia. Vlastyvosti [Food additives. E codes. Structure. Production. Properties]. Lviv: Europe Center, 2009 . 836 p.

5. Chibisova M.V., Berezkin V.G. (2011). Opredelenie sinteticheskikh krasitelej v pishchevyh produktah metodami tonkoslojnoj hromatografii, UF- i IK-spektroskopii Sorbcionnye i hromatograficheskie processy [Determination of synthetic dyes in food by thin layer chromatography, UV and IR spectroscopy. Sorption and chromatographic processes]. Moscow, Kolos, 2011. pp. 219–227.

6. Chibisova M.V., Artamoshkina O.M. (2003). Issledovanie krasitelej, ispol'zuemyh v bezalkogol'noj i slaboalkogol'noj produkcii, v celyah ustanovleniya prirody i naimenovaniya krasjashchego veshchestva [Investigation of dyes used in non-alcoholic and low-alcohol products to establish the nature of and the colorant itself]. Moscow, Criminalistics Center of the Ministry of Internal Affairs of Russia, 2003. 40 p.

7. Chmilenko F.O., Mineva N.P., Sandomirsky O.V., Sidorova L.P. (2008). Indentyfikatsiia barvnykiv v napoiakh metodom vysokoefektyvnoi ridynnoi khromatohrafi. [Identification of dyes in drinks by high performance liquid chromatography]. *Kharchova promyslovist [Foods Indutry]*. 2008. №7. P. 17 – 19.

8. Nazarenko L.O. (2014). Indentyfikatsiia ta falsyfikatsiia prodovolchjkh tovariv [Identification and falsification of food products]. Kyiv, Center for educational literature, 2014. 248 p.

9. Hashem M.M., Atta A.H., Arbid M.S. et. al.(2010). Immunological studies on Amaranth, Sunset Yellow and Curcumin as food coloring agents in albino rats. *Food and Chem. Toxicology*. 2010. Vol. 48, no. 6. P. 1581-1586.

10. Dubinina A.A., Malyuk L.P., Selyutina G.A.(2007). Toksychni rechovyny u kharchovykh produktakh ta metody yikh vyznachennia [Toxins in food products and their identification methods]. Kyiv, Professional, 2007. 377 p.

11. Opredelenie soderzhaniya sinteticheskikh krasitelej metodom vysokoeffektivnoj zhidkostnoj hromatografii // Produkcija alkohol'naya, bezalkogol'naya, sokovaya, dobavki vkusoaromaticheskie [Determination of the content of synthetic dyes by high performance liquid chromatography // Alcoholic, non-alcoholic, juice products, flavoring additives]. Moscow, Standartinform, 2016. pp. 15–16.

12 Sarafanova L.A.(2007). Primenenie pishchevyh dobavok v industrii napitkov [The use of food additives in the beverage industry]. St. Petersburg: Profession, 2007. 240 p.

Objective. *Research and identification of food dyes in carbonated soft drinks of domestic producers.*

Methodology. *Thin layer chromatography was used to study and identify food dyes in soft drinks. The experiments used Sorbfil TLC plates (TU26-11-17-89), aluminium foil substrate, STX-1A wide-pore silica gel sorbent of 90-120 μm thickness, sorbent layer thickness variation on a plate $\pm 5 \mu\text{m}$, starch as binding substance; chromatography chambers; calibrated capillary or microsyringe; chemical beakers. The reagents used were test solutions of dyes; colored solutions of the analyzed carbonated beverages; the solvents (mobile phase): system A, n-propanol 100 cm^3 , ethyl acetate 30 cm^3 , water 30 cm^3 , ammonia 1 cm^3 ; and system B: acetic acid 20 cm^3 , isobutane 50 cm^3 , water 20 cm^3 .*

Findings. *The following carbonated soft drinks were tested in the experiment: «Mirinda»*

orange (manufacturer «PepsiCo»), «Fruits» orange, Isotonic, «Sokovynka» cherry («Carpathian mineral waters»), «Chambo» («Biola»). The studies were performed according to the following scheme: plate №1 - «Mirinda» orange - determination of the presence of the dye E110 (yellow «sunset»); plate №2, «Fruits» orange, determination of E102 (tartrazine); plate №3, Isotonic, determination of E132 (indigo carmine); plate №4, «Sokovynka» cherry, determination of E124 (Ponceau 4R); plate №5, «Chambo», determination of E142 (green S). The height equivalent to a theoretical plate (HETP) was found for chromatograms of all plates obtained for various test samples. HETP values for each dye were recorded. Next, the values of the mobility coefficient R_f for the dyes were calculated from the obtained chromatograms. If the mixture of the food dyes is not separated in the system A, or the R_f values of the food dyes are close, the chromatographic separation in the solvent system B was then performed.

It was found that the soft drinks «Mirinda», «Fruts» and «Isotonic» contain dyes E110, E102 and E132. «Sokovynka» drink does not contain synthetic dye E124 which indicates that the color of the drink is achieved by the natural dye. «Chambo» drink also does not contain the investigated dye E142, but the green color of the drink is achieved by a mixture of dyes E110 and E102.

Practical value. Our proposed method of determination of dyes which was used in carbonated beverages for the determination of Tartrazine, Yellow «Sunset», Ponceau 4R can be used to identify food dyes in other foodstuffs, in particular, candy.

Keywords: food dyes, synthetic food dyes, carbonated soft drinks, separation factor, thin layer chromatography, height equivalent to a theoretical plate, mobility coefficient.

Стаття рекомендована до друку доктором технічних наук,
професором ЛНТУ Байдаковою Л.І.

Дата надходження в редакцію 28.01.2021 р.