

УДК 663.8-035.67:543.422.7

В.О. МАЛЄЄВ, В.М. БЕЗПАЛЬЧЕНКО, О.О. СЕМЕНЧЕНКО
Херсонський національний технічний університет

ВИЗНАЧЕННЯ БАРВНИКІВ СИНТЕТИЧНОГО ПОХОДЖЕННЯ У ПРОДУКТАХ ХАРЧУВАННЯ ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧНИМ МЕТОДОМ

У даній роботі розглянуті питання таксономії, контролю якості та безпеки застосування харчових добавок, зокрема харчових барвників синтетичного походження. Показано можливість застосування фотоколориметричного методу аналізу для експресного, серійного контролю в харчових продуктах, а саме у сиропях, безалкогольних і алкогольних напоях, синтетичних барвників тартразину (E102) і індигокарміну (E132). Для цих барвників досліджено лінійний діапазон залежності оптичної густини від концентрації 0-600 мг/л, що дозволяє проводити розрахунки як по калібрувальному графіку, так і за стандартним розчином.

Ключові слова: харчові добавки, синтетичні барвники, тартразин (E102), індигокармін (E132), безпека, фотоколориметричний аналіз.

В.А. МАЛЕЕВ, В.М. БЕЗПАЛЬЧЕНКО, О.А. СЕМЕНЧЕНКО
Херсонский национальный технический университет

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРАСИТЕЛЕЙ СИНТЕТИЧЕСКОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ В ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

В данной работе рассмотрены вопросы таксономии, контроля качества и безопасности применения пищевых добавок, в частности пищевых красителей синтетического происхождения. Показана возможность применения фотоколориметрического метода анализа для экспресного, серийного контроля в пищевых продуктах, а именно в сиропах, безалкогольных и алкогольных напитках синтетических красителей тартразина (E102) и индигокармина (E132). Для данных красителей исследован линейный диапазон зависимости оптической плотности от концентрации 0-600 мг/л, что позволяет производить расчеты как по калибровочному графику, так и по стандартным растворам.

Ключевые слова: пищевые добавки, синтетические красители, тартразин (E102), индигокармин (E132), безопасность, фотоколориметрический анализ.

V.A. MALJEJEV, V.M. BEZPALCHENKO, O.A. SEMENCHENKO
Kherson National Technical University

DETERMINATION OF DYES OF SYNTHETIC ORIGIN IN FOODSTUFFS USING PHOTOCOLORIMETRIC METHOD

This work questions issues of taxonomy, quality control and safe use of food additives, including food dyes of synthetic origin. The possibility of applying of the photo colorimetric analysis method shown for express, batch control of food, exactly syrups, soft and alcoholic drinks, synthetic dyes Tartrazine (E102) and Indigocarmine (E132). For these dyes studied the linear range of optical density depending on the concentration of 0-600 mg/l, that allows to make calculations throughout the calibration schedule and a standard solution.

Keywords: dietary additives, synthetic dyes, Tartrazine (E102), Indigocarmine (E132), security, photocolorimetric analysis.

Постановка проблеми

За останнє десятиліття різко збільшився асортимент харчових добавок, що використовуються у харчовій промисловості. Використання харчових добавок також актуально з метою підвищення конкурентоспроможності. У той же час гостро постало питання безпечності цих добавок для організму людини. Актуальність цієї проблеми зростає при врахуванні можливостей споживання багатьох харчових добавок людьми різного віку протягом більшої частини свого життя. Багато речовин при потраплянні в організм, особливо у комбінації з іншими подібними речовинами, можуть виявитись шкідливими для організму. Це особливо характерно для речовин, які здатні до акумуляції, тобто сумування їх ефекту, чи до перетворення у організмі з нетоксичної у токсичну форму. У випадку накопичення в організмі виникає складна залежність між біологічною активністю речовини, величиною дози, швидкістю виведення з організму та інтервалом потрапляння її в організм [1]. Більшість з пропонованих на теперішній час барвників мають штучне походження. З розвитком досліджень в галузі токсикології спостерігається тенденція до обмеження використання їх у харчових цілях майже у всіх

країнах світу. В свою чергу, не викликає сумнівів безпечність більшості натуральних барвників, тому що адаптація людського організму до природних компонентів відбувається еволюційно. При цьому, для багатьох з них встановлено гранично допустимі концентрації. Система контролю харчових барвників як сировини зазначена у міжнародних документах, в той же час система контролю їх вмісту в кінцевій продукції практично відсутня. Тому актуальним залишається питання безпеки та контролю барвників синтетичного походження у продуктах харчування.

Аналіз основних досліджень і публікацій

Термін «харчові добавки» має декілька тлумачень. Частіше під харчовими добавками розуміють групу речовин природного або штучного походження, які використовують для вдосконалення технології виготовлення продуктів спеціального призначення з характерними органолептичними показниками, відповідними властивостями. Згідно Закону України «Про якість та безпеку харчових продуктів і продовольчої сировини» харчовою добавкою є природна чи синтетична речовина, яка спеціально вводиться у харчовий продукт для надання йому бажаних властивостей [2]. До харчових добавок Комісією ФАО/ВООЗ за Кодексом Аліментаріус відносять «...будь-які речовини, які не використовуються як їжа в нормальних умовах і не застосовуються як типові інгредієнти їжі, незалежно від їх харчової цінності, спеціально добавлені для технологічних цілей, у тому числі для поліпшення органолептичних властивостей, під час виробництва, обробки, пакування, транспортування або зберігання харчових продуктів...». Санітарними правилами і нормами по застосуванню харчових добавок, затвердженими Міністерством охорони здоров'я України від 23.07.1996 р. № 222, передбачено, що вироблення, застосування та реалізація харчових добавок на території держави повинні здійснюватися з дозволу МОЗ України. Класифікація харчових добавок включає 23 функціональні класи, а саме: кислоти; регулятори кислотності; речовини, які перешкоджають злежуванню та грудкуванню; піногасники; антиокислювачі; наповнювачі; барвники; речовини, які сприяють збереженню забарвлення; емульгатори; емульгуючі солі; ущільнювачі; підсилювачі смаку і запаху; речовини для обробки борошна; піноутворювачі; желеутворювачі; глазурувачі; вологоутримуючі агенти; консерванти; пропеленти; розпушувачі; стабілізатори; підсолоджувачі; збагачувачі. У харчовій технології виділяють наступні групи добавок:

- харчові добавки, які необхідні в технологічному процесі виробництва продуктів (прискорювачі технологічного процесу, незамінні технологічні харчові добавки, фіксатори міоглобіну);
- харчові добавки, які попереджують мікробіологічне та окиснює псування продуктів (антимікробні, хімічні та біологічні засоби, антиоксиданти, які попереджують псування продуктів);
- харчові добавки, які формують товарні властивості виробам і забезпечують їм успіх на ринку (харчові барвники, ароматизатори, поліпшувачі консистенції, смакові добавки);
- поліпшувачі якості харчових продуктів [3].

Постановою КМУ від 04.01.1999 р. №12 затверджено перелік харчових добавок, дозволених для використання у харчових продуктах [4]. Раніше затверджені висновки державної санітарно-гігієнічної експертизи щодо використання харчових добавок дійсні на термін їх видачі. Багато добавок, які заборонені в Україні, можуть використовуватися в інших країнах, і це слід враховувати при надходженні імпортованих товарів. Законодавчими актами забороняється ввезення та реалізація харчових продуктів та реалізація харчових продуктів, які не відповідають вимогам щодо використання речовин, що не дозволені як харчові добавки.

Згідно нормативних документів, забороняється реалізація і використання вітчизняних та ввезених в Україну харчових продуктів без маркування державною мовою про склад продукту із зазначенням переліку використаних харчових добавок [5]. Харчова добавка позначається на етикетці у вигляді індексу «Е» (Eugore) з трьох- або чотирьохзначним номером. Він підтверджує, що дана сполука перевірена на безпечність, для неї встановлені критерії чистоти та гігієнічні нормативи в харчових продуктах (максимально допустимі рівні, допустима добова доза, допустиме добове споживання тощо). Після назви харчової добавки або її індексу може стояти її концентрація. У нашій країні вона виражається в мг/кг або мг/дм³. За кордоном використовується аббревіатура ppm (parts per million – частин на мільйон) і означає, що на 1 млн. вагових (об'ємних) частин продукту припадає певна кількість харчової добавки.

Проблема використання харчових добавок складна і багатогранна. У зв'язку з тим, що харчові добавки не є медичними препаратами, вони проходять спрощену процедуру затвердження, яка в більшості випадків не передбачає клінічних досліджень. Питаннями використання харчових добавок займається спеціалізована міжнародна організація – Об'єднаний комітет експертів ФАО/ВООЗ по харчовим добавкам і контамінантам (забруднювачам). Максимально допустимий рівень відповідних дозволених харчових добавок стосується всіх продуктів, які надходять для реалізації на територію України, виробляються підприємствами харчової промисловості та громадського харчування незалежно від їх відомчої належності, підпорядкування та форми власності. Відповідальність за дотриманням встановлених норм несуть керівники підприємств: виробничих, громадського харчування, торгівлі.

Введення нових харчових добавок повинно мати відповідне обґрунтування. Воно може бути виправданим при відсутності інших можливостей випуску доброякісної продукції зі збереженими природними властивостями та відповідної харчової цінності. Зниження їх допустиме тільки в окремих технологіях виробництва спеціальних та дієтичних продуктів. Харчові добавки можуть вводитись для поліпшення органолептичних властивостей без змін сутності харчових продуктів. При цьому є неприпустимим обман споживачів, підвищення ризику шкідливого впливу продукту на здоров'я порівняно з засобами, що застосовуються. Щорічно виробництво харчових добавок збільшується: в країнах Європи – на 2%, в США – на 4,4%, в Азії – на 10-15%. Особливо зростає виробництво підсолоджувачів (щорічно на 7%). За останні 10 років споживання кондитерських виробів в Європі збільшилося на 21%, причому за рахунок споживання шоколадних виробів (підвищення 16%). Оскільки основними споживачами кондитерських виробів є діти, то виникає нагальна проблема посилення регулювання харчових добавок у цій групі харчових продуктів [6].

На даний час у світі існує стандартизований підхід до оцінки якісних характеристик і показників безпеки чистих харчових добавок – барвників, перелік яких наведено в міжнародних документах комісії Codex Alimentarius. Цими ж документами (специфікації Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives) впорядкована процедура аналітичного контролю нормованих величин (вміст основної речовини, домішок; показники безпеки) [7]. На поточний момент експертами комісії створені специфікації більш ніж 1500 харчових добавок, з яких 54 відносяться до харчових добавок – барвників. Основним способом їх визначення є метод високоефективної рідинної хроматографії з детектуванням в ультрафіолетовому діапазоні. Проте визначення цим методом у харчових продуктах може призвести до отримання хибнопозитивних результатів [8]. Актуальність розробки методів, що дозволяють проводити ідентифікацію барвників у кінцевих харчових продуктах, оцінювати їх кількісний вміст, не викликає сумнівів.

До харчових барвників висувають наступні основні вимоги:

- нешкідливість у застосованих дозах, в тому числі відсутність проявів канцерогенності та мутагенності;
- міцність фарбування (стійкість до дії світла, окиснювачів, змін кислотно-лужного середовища і температур);
- здатність розчинятись у воді або жирах, рівномірно розподілятися в масі харчових продуктів.

Як відомо, харчові барвники синтетичного походження широко застосовуються для фарбування харчових продуктів, лікарських засобів. Вони мають значні технологічні переваги у порівнянні з більшістю натуральних барвників, оскільки дають яскраві кольори, стійкі до світла, дії окиснювачів та відновників, змін величини рН і менш чутливі до різних видів впливу, яким піддається сировина у ході технологічного процесу.

Формулювання мети досліджень

Метою роботи було дослідження можливості застосування фотоколориметричного аналізу харчових продуктів щодо вмісту синтетичних барвників тартразину (E102) і індигокарміну (E132).

Викладення основного матеріалу дослідження

Комісією з харчових добавок прийнята «концепція періодичного перегляду» – при наявності даних щодо токсичності харчової добавки вона може бути заборонена. Результати досліджень токсичності барвників синтетичного походження свідчать про те, що практично всі вони здатні в залежності від дози, викликати небажані токсичні ефекти. Велика небезпека синтетичних барвників обумовлює необхідність їх регламентації. Згідно з нормативними документами, дозволено використання синтетичних барвників, гранично допустимі рівні яких, у залежності від харчового продукту, можуть коливатися в межах 30-500 мг/кг (мг/дм³) [9].

За хімічною природою синтетичні харчові барвники можна поділити на п'ять класів:

- азобарвники (тартразин E102, сонячний захід E110, кармазин E122, чорний блискучий E151);
- триарілметанові (синій патентований E131, бриліантовий синій E133);
- ксантенові (еротрозин E127);
- хінолінові (хіноліновий жовтий E104);
- індигоїдні (індигокармін E132).

Тартразин забарвлює харчові продукти у жовтий колір, часто його змішують з іншими барвниками для того, щоб отримати різноманітні відтінки. Використовується при виробництві напоїв, кондитерської продукції (цукерки, торти, тістечка, джеми, желе, морозиво), консервації. Основою складу барвника є кам'яновугільний дьоготь, який з промислової класифікацією відноситься до відходів виробництва. Барвник широко використовується завдяки хімічним властивостям та низькій вартості виробництва.

Індигокармін (індигогін) добре розчинний у воді, забарвлює харчові продукти у синій колір. Його використовують для забарвлення морозива, сухого печива, випічки, кондитерських виробів, десертів, лікерів, безалкогольних напоїв, які зберігаються у скляній тарі.

Результати досліджень, проведених науковцями в Європі і США показали, що харчові добавки E102 і E132 є сильнодіючими алергенами, які провокують напади задухи. Доведено прямий зв'язок між

дією барвника E102 на дитячий організм і зниженням концентрації уваги [10]. При порушенні технологічного процесу E132 негативно впливає на здоров'я людини, викликаючи нездужання, нудоту, порушення роботи серця. Проводяться ґрунтовні дослідження, спрямовані на виявлення зв'язку між шкідливими харчовими барвниками і онкозахворюваннями. Як вище зазначено, застосування барвників у виробництві продуктів харчування строго регламентовано законодавчою базою. У більшості країн нормативними актами норма споживання тартразину складає 100-150 мг барвника на 1 кг готового продукту або 7,5 мг на 1 кг ваги людини. Допустиме добове споживання індигокарміну – 5 мг на 1 кг ваги людини в день або не більше 500 мг на 1 кг готового продукту [6].

Власні дослідження тартразину (E102) та індигокарміну (E132) у харчових продуктах були проведені на фотоколориметрі концентраційному КФК-2МП у кюветі з товщиною робочого шару 1,070 мм. За спектральними характеристиками водних стандартних розчинів барвників були виявлені оптимальні довжини хвиль: для тартразину 400 нм, індигокарміну 590 нм (рис. 1).

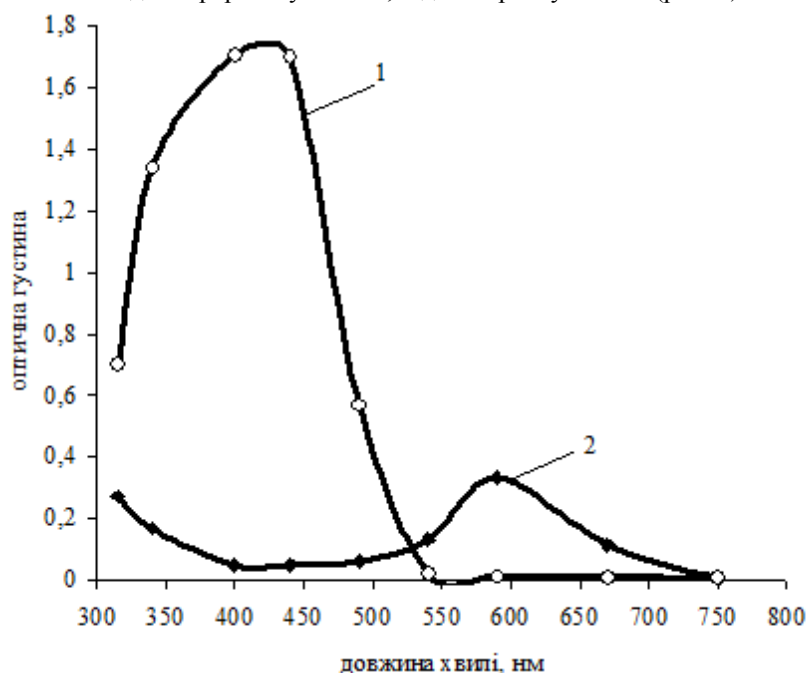


Рис. 1. Залежність оптичної густини розчинів барвників з концентраціями тартразину 1 г/л (1) і індигокарміну 0,1 г/л (2) від довжини хвилі

На рис. 2 наведено калібрувальні графіки барвників, які побудовані за стандартними розчинами. Лінійний діапазон концентрацій для обох барвників становить 0-600 мг/л, що дозволяє застосовувати розрахунки не тільки за калібрувальним графіком, але й за стандартним розчином.

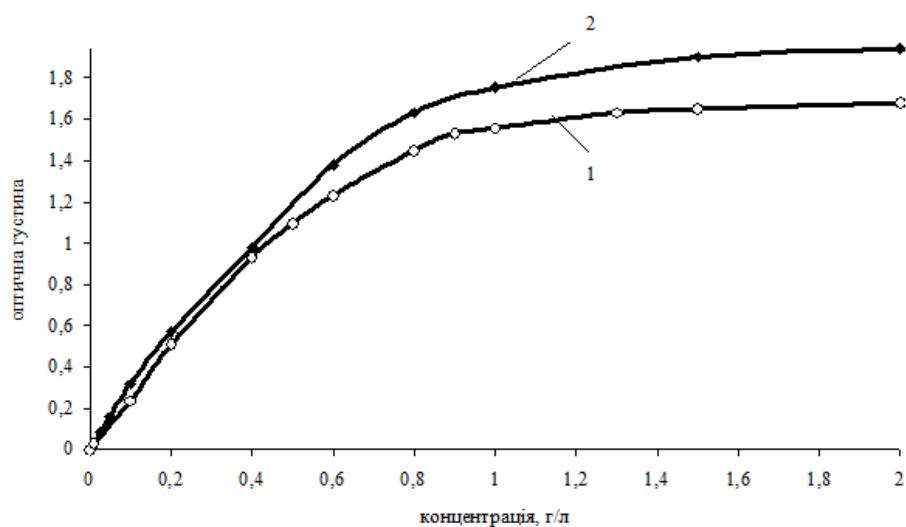


Рис. 2. Залежність оптичної густини від концентрації тартразину (1) і індигокарміну (2)

Кількість тартразину в консервованому перці (виробництво Перу) за нашими розрахунками склала 124 мг/дм³, що задовольняє існуючим нормам. Вміст індигокарміну в сиропі Блю Кюрасао (виробництво Україна) склав 217 мг/дм³, що також задовольняє існуючим нормам.

Висновки

1. Застосування фотоколориметричного аналізу щодо вмісту барвників синтетичного походження можливо у разі присутності в харчовому продукті лише одного або двох барвників, які різняться за оптимальними довжинами хвиль.

2. В результаті дослідження встановлено, що вміст тартразину в консервованому перці (виробництво Перу) склав 124 мг/дм³, а вміст індигокарміну в сиропі Блю Кюрасао (виробництво Україна) – 217 мг/дм³.

3. Враховуючи доступність обладнання, експресність, серійність, технологічність контролю, можливість автоматизації, застосування фотоколориметричного аналізу є ефективним методом контролю вмісту барвників у сиропах, безалкогольних напоях тощо.

4. Подальші дослідження щодо контролю, таксономії, ідентифікації, безпечності застосування барвників будуть сприяти вирішенню завдань, спрямованих на встановлення відповідності продукції рецептурам, вимогам безпеки.

Список використаної літератури

1. Малеев В.О. Методичні рекомендації для вивчення навчального матеріалу за темою «Харчові добавки» з дисципліни «Екологія» / В.О. Малеев, О.В. Лянзберг. – Херсон ХДАУ: Колос, 2005. – 26 с.
2. Закон України «Про якість та безпеку харчових продуктів і продовольчої сировини» // Відомості Верховної Ради України. – 1998. – №19. – С. 298–312.
3. Свирида В.В. Харчові добавки: визначення, класифікація, проблеми використання / В.В. Свирида, В.О. Малеев, В.М. Безпальченко // Наково-практичні розробки молодих учених на сучасному етапі розвитку хімічних технологій: Матеріали II Всеукр. наук.-практ. конф. молодих учених і студентів. – Херсон : ХНТУ, 2015. – С. 62–63.
4. Постанова Кабінету Міністрів України «Про затвердження переліку харчових добавок, дозволених для використання у харчових продуктах» від 4 січня 1999 р. N 12.
5. Пономарьов П.Х. Безпека харчових продуктів та продовольчої сировини. / П.Х. Пономарьов, І.В. Сирохман // Навч. посібник. – К. : Вища школа. – 1999. – 176 с.
6. Смоляр, В. І. Сучасні проблеми використання харчових добавок / В.І. Смоляр // Проблеми харчування – 2009. – № 1-2. – С. 5–10.
7. Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (Bend J., Bolger V. etc.) / Evaluation of certain food additives and contaminants // World Health Organ. Tech. Rep. Ser. 2007, (947), P. 1–225.
8. Бессонов В. Нормирование основных показателей применения пищевых добавок – красителей, фиксаторов окраски [Электронный ресурс] / В. Бессонов // Режим доступа: <http://bfi-online.ru>.
9. Катаева С.С. Харчові добавки: небезпека використання барвників у кондитерських виробках / С.С. Катаева // Тези доповідей на 3-му Міжнародному наук.-техн. практикуму: Кондитерські виробки та харчо концентрати. Технологія, обладнання, якість та асортимент. – Мукачево, 2006. – С. 60-64.
10. Толстая Е.В. Синдром дефицита внимания / гиперактивности и пищевые добавки / Е.В. Толстая // Материалы 13-й междунар. науч. конф. «Сахаровские чтения 2013 года: экологические проблемы XXI века (16-17 мая 2013 г.)». – Минск : МГЭУ им. А.Д. Сахарова, 2013. – С. 145.