



УДК 543. 25

## О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ СИНТЕТИЧЕСКОГО ПИЩЕВОГО КРАСИТЕЛЯ E133 С КАТИОНАМИ ЦЕТИЛПИРИДИНИЯ

К. В. Стрелкова, О. В. Варыгина, Р. К. Чернова, О. Е. Коблова, А. Ю. Кострицкий



Стрелкова Кристина Викторовна, студент Института химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского. E-mail: tikoo95@ya.ru

Варыгина Ольга Владимировна, инженер кафедры аналитической химии и химической экологии Института химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского. E-mail: varigini@mail.ru

Чернова Римма Кузьминична, профессор кафедры аналитической химии и химической экологии Института химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского. E-mail: chernov-ia@yandex.ru

Коблова Ольга Евгеньевна, инженер кафедры общей и неорганической химии Института химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского. E-mail: Kablovaoe@mail.ru

Кострицкий Александр Юрьевич, магистр Института химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского. E-mail: sanok1993@mail.ru

Показано, что в водных растворах краситель существует в анионной форме и устойчив в интервале pH 3–9. При определенных условиях E133 образует гидрофобные трудно растворимые в воде осадки с катионами ПАВ, например цетилпиридиния (ЦП), которые представляют интерес как ионофоры для получения ион-селективных электродов; исследованы условия образования ассоциата синтетического пищевого красителя E133 с катионами цетилпиридиния. Методом спектра мутности оценен размер частиц дисперсной фазы при образовании ассоциата E133 (ЦП)<sub>2</sub>, составивший 95 нм; показана агрегация частиц ассоциата с увеличением их размера до 220 нм. Показано растворение (диспергирование частиц) ассоциата при увеличении концентрации ЦП до ККМ. Дано объяснение наблюдаемому явлению с позиции гидрофобных взаимодействий ионов ПАВ, приводящих к

образованию заряженных ассоциатов более сложного состава и процессам солюбилизации ассоциата в мицеллах ПАВ. Брутто-формула ассоциата E133 (ЦП)<sub>2</sub> подтверждена данными элементного анализа. Для оценки брутто-формулы ассоциата проведен его элементный анализ. Экспериментальные значения данных элементного анализа получены усреднением двух параллельных определений. Найдено, %: С 66.7; Н 7.6; N 3.9; S 6.0. Вычислено, %: С 67.8; Н 8.4; N 4.1; S 7.0. Расхождение экспериментальных данных, % ( $\Delta C$  1.1,  $\Delta H$  1.0,  $\Delta N$  1.1,  $\Delta S$  1.2) с теоретическими не превышало 1.5%. Проведено ЯМР спектроскопическое и термogravиметрическое изучение ассоциата. Полученные данные подтверждают наличие в составе ассоциата как ионов цетилпиридиния, два синглета (1.79 и 9.08 м.д.), характерные для катиона ЦП: один дублет  $CH_2$  протонов (3.63 и 3.62 м.д.), один синглет протонов (4.70 м.д.), так и красителя E133 (набор сигналов различной мультиплетности, характеризующих строение красителя E133 (6.71–8.22 м.д.). Рассмотрены особенности термического поведения ассоциата. Термический анализ ассоциата показал, что образец содержит воду ( $\approx 2\%$ ), которая удаляется в интервале температур 60–140°C. Выше 140–260°C (удаление воды) начинается разложение образца.

**Ключевые слова:** пищевой краситель E133, цетилпиридиний хлорид, ионный ассоциат, ионофор.

DOI: 10.18500/1816-9775-2017-17-4-376-381

Синтетический пищевой краситель (СПК)  $\alpha$ -[4-(N-Этил-3-сульфобензиламино)фенил]- $\alpha$ -[4-(N-этил-3-сульфобензилимино) циклогекса-2,5-диенилиден] толуол-2-сульфонат динатриевая соль (синий блестящий FCF, код E133) является одним из часто употребляемых в технологиях производства пищевых продуктов красителей, разрешенных к использованию в странах РФ, ЕС, США (по данным [1, 2]) (рис. 1).

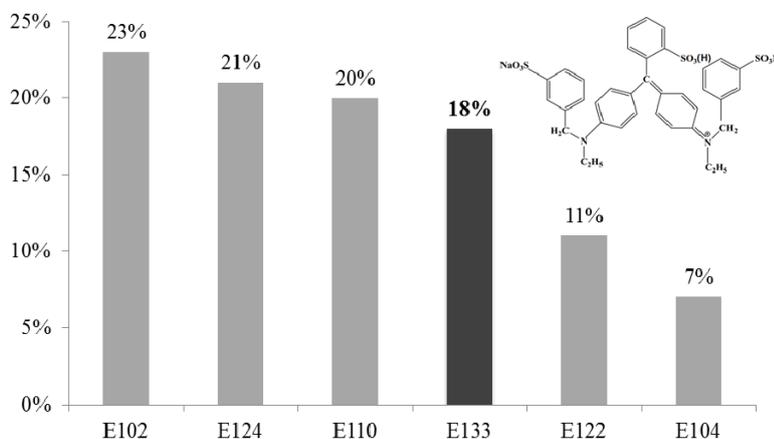
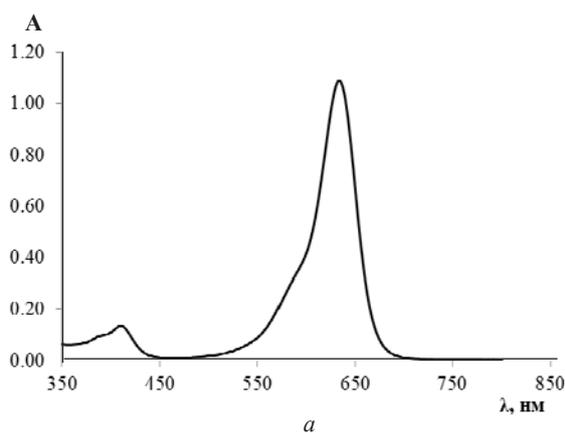


Рис. 1. Частота использования СПК в пищевых продуктах



Электронный спектр поглощения красителя приведен на рис. 2.

В водных растворах краситель существует в анионной форме и устойчив в интервале рН 3–9. При определенных условиях E133 образует гидрофобные трудно растворимые в воде осадки с катионами ПАВ, например ЦП, которые представляют интерес как ионофоры для получения ион-селективных электродов [2].



Для красителя E133 в связи с особенностями его строения предварительными исследованиями было установлено, что с катионами ЦП осадок E133 (ЦП)<sub>2</sub> образуется не всегда, он способен растворяться при небольших избытках ПАВ разного типа.

В связи с этим целью настоящей работы явилось изучение условий образования и свойств ассоциата красителя E133 и катионного ПАВ – цетилпиридиний хлорида.

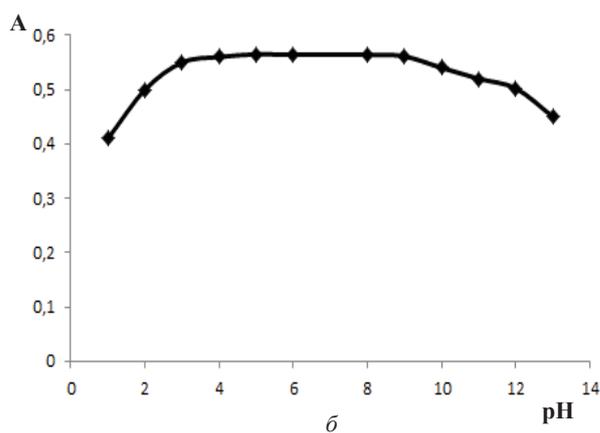


Рис. 2. Электронный спектр поглощения (а) водного раствора E133; б – зависимость A–рН ( $\lambda_{\max}=629$  нм,  $C_{E133}=5$  мг/л; водные растворы E133)

### Материалы и методы

При выполнении работы использовались следующие реагенты и растворы: краситель «синий блестящий» (E133) «Merck», Германия (ч.д.а.); цетилпиридиния хлорид (ЦПХ) Fluka «Bio Chemia», Швейцария (ч.д.а.); дистиллированная вода ГОСТ 6709-77.

Для приготовления исходных растворов ( $1 \cdot 10^{-2}$  М) навески красителя E133 ( $m = 0.1980$  г) и цетилпиридиния хлорида ( $m = 0.0900$  г) помещали соответственно в две мерных колбы вместимостью  $25 \text{ см}^3$ , доводили до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивали.

Получение ассоциата красителя E133 с катионом цетилпиридиния: в стеклянную пробирку вместимостью  $20 \text{ см}^3$  помещали  $5.0 \text{ см}^3$  раствора красителя E133 ( $1 \cdot 10^{-2}$  М) и  $10.0 \text{ см}^3$  раствора ЦПХ ( $1 \cdot 10^{-2}$  М), перемешивали и оставляли на несколько минут. В результате образовывался осадок темно-синего цвета, вязкой консистенции. Осадок отделяли центрифугированием, промывали методом декантации и высушивали на воздухе при комнатной температуре 5 дней до постоянной массы.

Элементный анализ осадка проводили на элементном анализаторе Vario MICRO Cube Elementar, Германия. Определялось содержание С, Н, N, S.

ЯМР  $^1\text{H}$  спектроскопическое исследование проводили на приборе Varian VNMRS-400 при температуре  $25^\circ\text{C}$ , растворитель – дейтерированный хлороформ  $\text{CDCl}_3$ .

Термическое поведение ассоциата изучали на дериватографе OD-102 с ПО «Paulik-Paulik-Erdey», с Pt-Rh термопарой, эталон – прокаленный оксид алюминия; масса исследуемого образца составляла 0.2 г, скорость нагрева  $10$  град/мин в интервале температур  $0$ – $1000^\circ\text{C}$ . Регистрировали кривые: тепловых эффектов реакции ( $\Delta T/\Delta t$ , ДТА); изменения температуры во времени (Т); изменения массы образца при повышении температуры (ТГ).

С помощью температурной кривой (Т) определяли температуру в заданный момент времени проведения согласно схеме анализа (рис. 3).

Оптические свойства коллоидных растворов в систем (E133<sup>-</sup>) – (ЦП<sup>+</sup>) изучали методом спектроурбидиметрии дисперсных систем (метод спектра мутности) с использованием фотоэлектрического концентрационного колориметра КФК-2-УХЛ 4.2.

### Результаты и их обсуждение

Для выяснения оптимальных условий образования твердой фазы в системе (E133<sup>-</sup>) – (ЦП<sup>+</sup>) нами был применен метод спектра мутности [4],

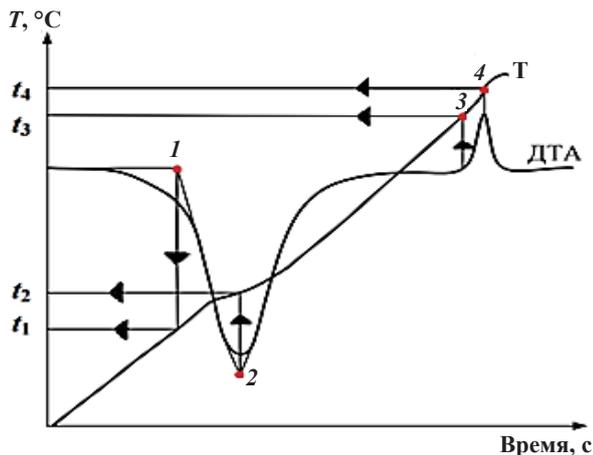


Рис. 3. Схема определения температур по кривой (Т): 1, 2 – точки, соответствующие температурам начала ( $t_1$ ) и минимума ( $t_2$ ) эндотермического эффекта; 3, 4 – точки, соответствующие температурам начала ( $t_3$ ) и максимума ( $t_4$ ) экзотермического эффекта

который позволяет определять средние размеры коллоидных частиц в растворах и оценивать их распределение по размерам.

По значениям оптических плотностей ( $A$ ) (см. рис. 2) при рН 6–7 и равномолярных концентрациях красителя Е133 и ЦПХ  $1 \cdot 10^{-4}$  М определяли мутность системы  $\tau$ :

$$\tau_i = (2.3 \cdot A_i) / l,$$

где  $l$  – толщина поглощающего слоя.

Спектры мутности регистрировали сразу и через 1 час после сливания исходных растворов в интервале длин волн от 720 до 900 нм, в котором отсутствует поглощение, а имеет место лишь рассеивание света.

Строили зависимость  $\lg \tau - \lg \lambda$  (рис. 4), затем по  $\text{tg}$  угла наклона прямых рассчитывали волновой экспонент (показатель длины волны  $n$  из уравнения Ангстрема:  $\tau = A \cdot \lambda^{-n}$ ). В зависимости от значения  $n$  радиус частиц дисперсной фазы рассчитывали либо по формуле (1) либо (2):

$$r = \frac{\alpha \lambda_{\text{ср}}}{2\pi \mu_1} \quad (1), \quad r = \frac{\rho \lambda_{\text{ср}}}{4\mu_1(m-1)} \quad (2), \quad \lambda_{\text{ср}} = \sqrt{\lambda_{\sigma} \cdot \lambda_{\text{м}}} \quad (3)$$

где  $\mu_1$  – показатель преломления дисперсионной среды,  $\lambda_{\text{ср}}$  – соответствует середине диапазона используемых длин волн (3), где  $\lambda_{\sigma}$  – максимальная,  $\lambda_{\text{м}}$  – минимальная длины волн в диапазоне построения спектров мутности;  $\alpha$  – относительный размер частиц;  $\rho$  – фазовый сдвиг,  $m$  – относительный показатель преломления.

Так, при  $2 < n < 4$  для расчета  $r$  применяли формулу (1). В диапазоне  $2 < n < 4$  параметр  $\alpha$  рассчитывали по формуле Хеллера:  $n = 4 - 0.68\alpha^{2.2}$ .

Изучение спектра мутности системы Е133-ЦП в водной среде показало, что при сливании эк-

вимолярных растворов красителя Е133 и ЦПХ  $1 \cdot 10^{-4}$  М в соотношении 1:2 [3] образуется коллоидный раствор с радиусом частиц 95 нм, спустя час происходит агрегация частиц, и радиус их увеличивается до 222 нм (см. рис. 4, а, б).

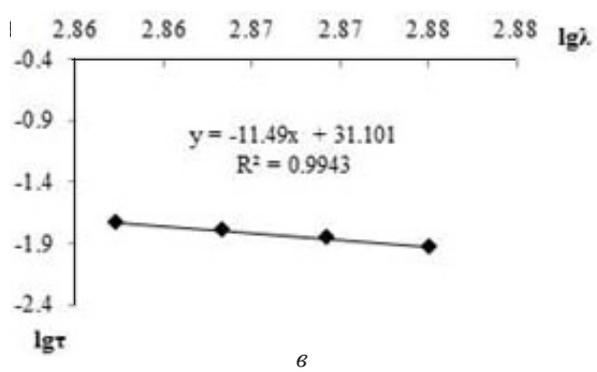
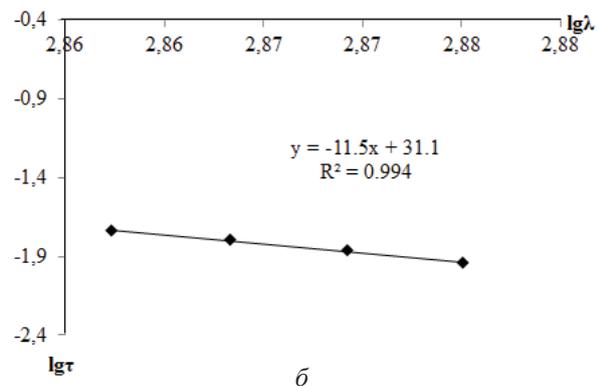
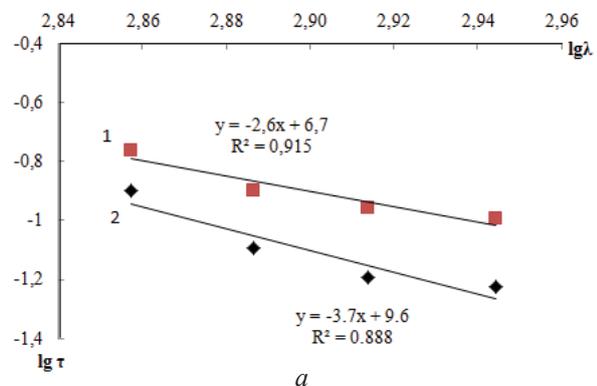


Рис. 4. Спектр мутности для системы Е133-ЦП: а – непосредственно после сливания растворов ( $1 \cdot 10^{-4}$  М) (2); спустя час после сливания растворов ( $1 \cdot 10^{-4}$  М) (1); б – при сливании раствора красителя Е133 ( $1 \cdot 10^{-4}$  М) с раствором ЦП ( $1 \cdot 10^{-4}$  М); в – при сливании раствора красителя Е133 ( $1 \cdot 10^{-4}$  М) с раствором ЦП ( $1 \cdot 10^{-2}$  М)

Изучали также спектр мутности системы Е133-ЦП при увеличении концентрации ЦП на два порядка (см. рис. 4, в). При сливании раствора красителя Е133 ( $1 \cdot 10^{-4}$  М) с раствором ЦП



( $1 \cdot 10^{-2}$  М) в соотношении 1:2 наблюдали диспергирование ионного ассоциата, спектр мутности получить не удалось, что свидетельствует об уменьшении размера частиц дисперсной фазы (приближение к молекулярной степени дисперсности). Выпадения осадка не наблюдалось, и система становилась агрегативно устойчивой длительное время.

Полученные данные подтверждают образование ассоциата с молярным соотношением компонентов E133:ЦП = 1:2 [3] и находят объяснение с учетом особенности строения красителя. Образование ионного ассоциата с молярным соотношением компонентов E133:ЦП = 1:2, а не 1:3 при наличии трех сульфогрупп, обусловлено стерическими и электронными факторами, связанными с особенностями строения молекулы красителя E133. Наличие положительно заряженного карбениевого катиона оказывает значительное влияние, снижая отрицательный заряд на сульфогруппе в орто-положении и, являясь ориентантом второго рода, направляет реагирующий катион ЦП в мета-положение. К тому же орто-положение сульфогруппы стерически не выгодно для подхода катиона ЦП с объемным углеводородным радикалом. В связи с этим образование ионного ассоциата осуществимо только по двум сульфогруппам в мета-положении.

Диспергирование частиц ассоциата, наблюдаемое при избытках ПАВ (концентрация вблизи ККМ) и подтвержденное методом спектра мутности, – явление достаточно типичное в системах: ассоциаты органических реагентов с ПАВ.

Причиной этого при небольших избытках ПАВ могут быть гидрофобные взаимодействия ионов ПАВ, приводящие к образованию не нейтральных, как в данном случае ионных ассоциатов, а заряженных «ионных тройников», которые менее подвержены агрегации. В присутствии неионных ПАВ или больших концентраций ионных ПАВ растворение осадка ассоциата происходит вследствие его сольubilизации в мицеллах ПАВ [5].

Для оценки брутто-формулы ассоциата проводился его элементный анализ. Экспериментальные значения данных элементного анализа получены усреднением двух параллельных определений.

Найдено, %: С 66.7; Н 7.6; N 3.9; S 6.0. Вычислено, %: С 67.8; Н 8.4; N 4.1; S 7.0. Расхождение экспериментальных данных, % ( $\Delta$ С 1.1,  $\Delta$ Н 1.0,  $\Delta$ N 1.1,  $\Delta$ S 1.2) с теоретическими не превышало 1.5%, что является допустимым и подтверждает полученные нами ранее данные о составе ассоциата как E133(ЦП)<sub>2</sub> [4].

Проводилось также ЯМР <sup>1</sup>H спектроскопическое исследование ассоциата. На рис. 5 приведен ЯМР-спектр в интервале 1.0–9.6 м.д., на котором присутствуют два синглета (1.79 и 9.08 м.д.) характерные для катиона ЦП: один дублет СН<sub>2</sub> протонов (3.63 и 3.62 м.д.), один синглет протонов (4.70 м.д.) и набор сигналов различной мультиплетности, характеризующих строение красителя E133 (6.71–8.22 м.д.). Полученные данные подтверждают наличие в составе ассоциата как ионов цетилпиридиния, так и красителя E133.

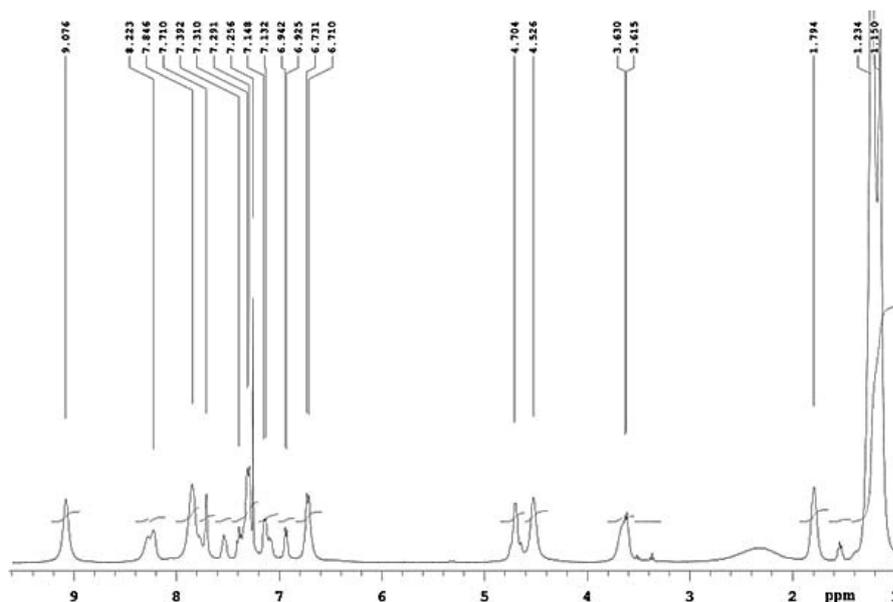


Рис. 5. ЯМР-спектр ассоциата E133(ЦП)<sub>2</sub> в CDCl<sub>3</sub>



Термический анализ ассоциата (рис. 6) показал, что образец содержит воду ( $\approx 2\%$ ), которая удаляется в интервале температур 60–140°C, о чем свидетельствует эндотермический эффект на кривой ДТА с минимумом при 100°C. Убыль массы, рассчитанная по кривой ТГ, составляет 5%. Безводное соединение мало устойчиво, о чем свидетельствует наклонная площадка кривой ТГ в интервале температур 140–260°C. Выше этой температуры начинается разложение образца: на кривой ТГ – отмечается убыль массы, на кривой ДТА – ряд небольших экзотермических эффектов

при 320, 360°C. Выше 500°C изменяется угол наклона кривой ТГ к нулевому положению и на кривой ДТА фиксируется резкий значительный экзотермический эффект окисления углеродсодержащих продуктов разложения. Выгорание образца происходит полностью, минерального остатка не обнаружено.

Как видно из приведенных данных, ассоциат устойчив при температуре не выше 100°C, что следует учитывать, в частности, при изготовлении ион-селективных мембран с включением данного ассоциата в качестве ионофора.

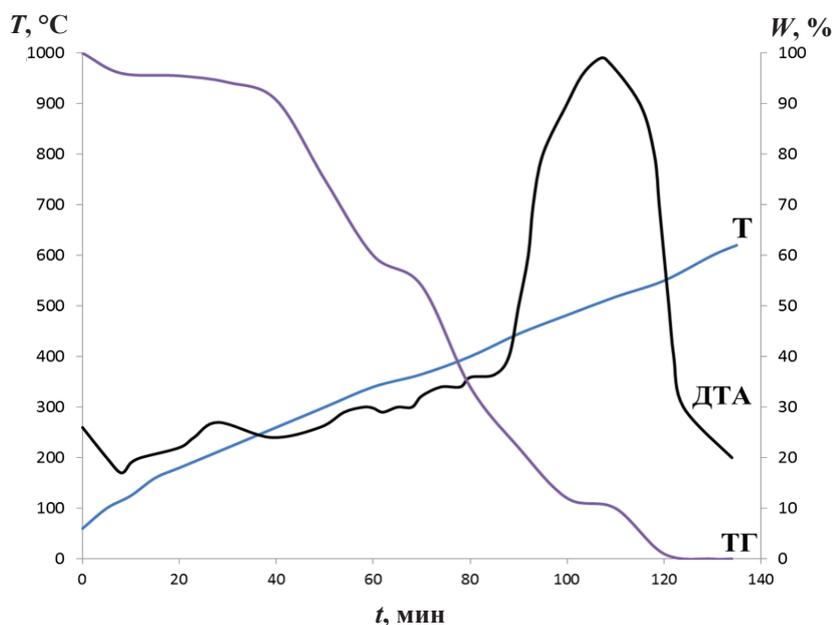


Рис. 6. Термогравиметрические кривые образца ионного ассоциата E133(ЦП)<sub>2</sub>

### Выводы

1. Методом ЯМР <sup>1</sup>H спектроскопии установлено наличие в составе ассоциата фрагментов катиона ЦП и красителя E133.

2. Методом элементного анализа подтверждена брутто-формула ассоциата E133 (ЦП)<sub>2</sub>.

3. Методом спектра мутности оценен размер частиц дисперсной фазы при образовании ассоциата E133 (ЦП)<sub>2</sub>, составивший 95 нм, показана агрегация частиц ассоциата с увеличением их размера до 220 нм.

4. Показано растворение (диспергирование частиц) ассоциата при увеличении концентрации ЦП до ККМ. Дано объяснение наблюдаемому явлению с позиции гидрофобных взаимодействий ионов ПАВ, приводящих к образованию заряженных ассоциатов более сложного состава и процессам солюбилизации ассоциата в мицеллах ПАВ.

5. Рассмотрены особенности термического поведения ассоциата E133(ЦП)<sub>2</sub> и найдена граница его термической устойчивости (до 100°C).

### Список литературы

1. Шестопалова Н. Б. Системы НПАВ – H<sub>2</sub>O – электролиты в мицеллярной экстракции и фотометрическом определении синтетических пищевых красителей : дис. ... канд. хим. наук. Саратов, 2014. 203 с.
2. Бессонов В. В. Разработка методов и системы гигиенического контроля за использованием красителей в производстве пищевой продукции : автореф. дис. ... д-ра биол. наук. М., 2011. 48 с.
3. Кленин В. И. Практикум по коллоидной химии : метод. пособие. М. : Соль, 2008. 74 с.
4. Чернова Р. К., Варыгина О. В., Стрелкова К. В. Электростатические и гидрофобные взаимодействия в системе: синтетический пищевой краситель E133 – цетилпиридиний хлорид – H<sub>2</sub>O // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2016. Т. 16, вып. 4. С. 382–388.



**On Interaction of Synthetic Food Dye E133 with Cetylpyridinium Cations**

**K. V. Strelkova, O. V. Varygina, R. K. Chernova, O. E. Koblova, A. Yu. Kostritsky**

Kristina V. Strelkova, ORCID 0000-0003-0391-7714, Saratov State University, 83, Astrakhanskaya Str., Saratov, 410012, Russia, tikoo95@ya.ru

Olga V. Varygina, ORCID 0000-0003-3640-5299, Saratov State University, 83, Astrakhanskaya Str., Saratov, 410012, Russia, varigini@mail.ru

Rimma K. Chernova, ORCID 0000-0002-1693-2836, Saratov State University, 83, Astrakhanskaya Str., Saratov, 410012, Russia, chernov-ia@yandex.ru

Olga E. Koblova, ORCID 0000-0001-7718-6972, Saratov State University, 83, Astrakhanskaya Str., Saratov, 410012, Russia, varigini@mail.ru

Alexander Yu. Kostritsky, ORCID 0000-0002-9154-3005, Saratov State University, 83, Astrakhanskaya Str., Saratov, 410012, Russia, sanok1993@mail.ru

Synthetic food colorings (SPK) are widely used to impart consumer properties to food. But, many of them are allergens. Therefore, their definition in food objects is relevant. The rapid method of determining the SPK is ionometry. It is based on the use of ion-selective electrodes. Such an electrode for determining the food coloring E133 is not described in the literature. The purpose of this work is the study of the ionophore. Used to determine the E133 in a variety of food products. The objectives of this study were to establish the conditions for the formation of the dye associate E133 with cetylpyridinium cations (SP). Evaluation of the composition of the associate and the size of the cysts with its formation in time. For this, the following methods were used: NMR spectroscopy, elemental analysis, turbidity spectrum method. The presence of a cation of CP and E133 is established in the composition. The gross of the forum of associate E133 (CP) 2. It is shown that the particles of the precipitated asocyanate have an average size of 95 nm. Aggregation of particles within an hour increases their size to 220 nm. In excess of the CPU, the precipitate is soluble. The sediment is stable up to 100 C.

**Key words:** food coloring E133, cetylpyridinium chloride, ion associate, ionophore.

**Образец для цитирования:**

Стрелкова К. В., Варыгина О. В., Чернова Р. К., Коблова О. Е., Кострицкий А. Ю. О взаимодействии синтетического пищевого красителя E133 с катионами цетилпиридиния // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2017. Т. 17, вып. 4. С. 376–381. DOI: 10.18500/1816-9775-2017-17-4-376-381.

**Cite this article as:**

Strelkova K. V., Varygina O. V., Chernova R. K., Koblova O. E., Kostritsky A. Yu. On Interaction of Synthetic Food Dye E133 with Cetylpyridinium Cations. *Izv. Saratov Univ. (N.S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2017, vol. 17, iss. 4, pp. 376–381 (in Russian). DOI: 10.18500/1816-9775-2017-17-4-376-381.