



ХИМИЯ

УДК 543.422.3

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПИЩЕВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ E102 И E110 ПРИ СОВМЕСТНОМ ПРИСУТСТВИИ

Н. Б. Шестопалова, М. В. Петрович, Р. К. Чернова

Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского
E-mail: shestopalovanb@yandex.ru

Метод производной спектрофотометрии при нулевом пересечении предложен для количественного определения синтетических пищевых красителей Тартразина (E102) и Желтого «солнечный закат» (E110) при совместном присутствии. Метод апробирован на модельных смесях и применен для определения содержания красителей в газированных безалкогольных напитках. Погрешность не превышает 7%.

Ключевые слова: синтетические пищевые красители, Тартразин, Желтый «солнечный закат», производная спектрофотометрия, безалкогольные напитки.

Simultaneous Determination of Synthetic Food Dyes E102 and E110

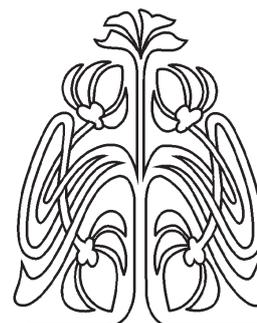
N. B. Shestopalova, M. V. Petrovich, R. K. Chernova

The method of derivative spectrophotometry with measurements at zero-crossing wavelengths is proposed for simultaneous quantitative determination of synthetic food dyes Tartrazine (E102) and «Sunset yellow» (E110). The method was tested on model mixtures and applied to determine the content of dyes in carbonated soft drinks. The error does not exceed 7%.

Key words: synthetic food dyes, Tartrazine, «Sunset yellow», derivative spectrophotometry, soft drinks.

DOI: 10.18500/1816-9775-2016-16-3-247-253

Синтетические красители (СК) широко применяются в пищевой промышленности для придания, усиления или восстановления окраски широкого ассортимента продуктов питания [1, 2]. В организме человека СК могут восстанавливаться до потенциально опасных токсичных соединений, вызывать различные аллергические реакции, гиперактивность у детей и т.д. [1]. Так, например, широко применяющиеся азокрасители Желтый «солнечный закат» (E110) и Тартразин (E102) могут восстанавливаться до токсичных аминов.



НАУЧНЫЙ
ОТДЕЛ





В связи с этим содержание красителей в пищевых объектах необходимо строго контролировать. В настоящее время разработаны ГОСТы на определение СК в карамели, алкогольных напитках, специях. Основными методами определения пищевых красителей являются: спектрофотометрия, хроматография, капиллярный электрофорез [3–6].

Технология производства пищевых продуктов предусматривает применение не только индивидуальных СК, но и смешанных композиций (чаще из двух или трёх красителей), что позволяет получать цвета и оттенки, недоступные при использовании индивидуальных соединений. Определение содержания индивидуальных СК в этих случаях представляет ряд трудностей. Рекомендованные ГОСТ методики разработаны лишь для индивидуальных красителей. Для решения этой задачи может быть применен метод производной спектрофотометрии [7]. Он позволяет проводить идентификацию компонентов сложных смесей, поглощающих при близких длинах волн и в условиях наложения спектров друг на друга, что имеет место в рассматриваемых системах.

Производная спектрофотометрия – современный вариант спектрофотометрического метода анализа, находящий все большее применение, особенно при анализе сложных многокомпонентных систем. В производной спектрофотометрии аналитическим сигналом служит не оптическая плотность (A), а её производная $\Delta A/\Delta\lambda$. В настоящее время используют производные от первого до пятого порядка. Для производных спектров поглощения, построенных в координатах $\lambda-\Delta A/\Delta\lambda$, точно так же, как и для исходных (в координатах $\lambda-A$), выполняется и линейная зависимость аналитического сигнала от концентрации поглощающего вещества, и аддитивность аналитических сигналов при наличии в системе нескольких поглощающих компонентов. Однако производные спектры обладают значительно более четко выраженной структурой, чем исходные, поскольку ширина спектральной полосы при дифференцировании уменьшается. Выбор подходящего порядка дифференцирования часто позволяет добиться полного разделения спектральных полос компонентов.

Следует также учитывать, что при многократном дифференцировании погрешности результатов существенно возрастают. Поэтому на практике чаще всего используют производные спектры 1–2-го порядков [8].

В случае спектра поглощения с одним выраженным максимумом первая производная будет иметь два пика – положительный, соответствующий

максимальному увеличению оптической плотности, и отрицательный, соответствующий максимальному уменьшению плотности. Координаты экстремумов соответствуют точкам перегиба исходной полосы поглощения. Максимуму поглощения соответствует точка нулевого пересечения. На этом свойстве первой производной спектра поглощения основан метод «нулевого пересечения» («zero-crossing») при определении содержания компонентов в многокомпонентных смесях.

В случае многокомпонентной системы характерному максимуму поглощения каждого соединения в первой производной спектра соответствует точка нулевого пересечения при определенной длине волны. Определение концентрации компонентов при совместном присутствии с помощью метода нулевого пересечения состоит в измерении значения производной одного компонента при длине волны, при которой производная второго компонента принимает нулевое значение. В первой производной спектра поглощения смеси компонентов при длине волны, соответствующей «нулевому пересечению» одного из компонентов, значение производной будет пропорционально концентрации другого компонента. На практике выбирается то значение производной, для которого имеется точное или почти точное нулевое пересечение с осью координат и имеется лучший линейный отклик (градуировочный график). Это значение менее подвержено влиянию концентрации любого другого компонента.

Цель данной работы состояла в оценке возможности применения метода производной спектрофотометрии для определения E110 и E102 при совместном присутствии в модельных растворах и газированных напитках.

Экспериментальная часть

Реагенты и аппаратура: синтетические пищевые красители Желтый «солнечный закат» (E110) и Тартразин (E102) были предоставлены ООО «Аллегро-Специи» (Саратов). Идентификацию осуществляли по электронным спектрам поглощения; содержание основного вещества определяли согласно [4]. Исходные растворы с концентрацией 0,1 г/л готовили растворением точных навесок в дистиллированной воде, с учетом массовой доли основного вещества красителя.

Электронные спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре Shimadzu UV – 1800 (спектральный диапазон 190–1100 нм, $l = 1$ см). Производные спектров рассчитывали с помощью программного обеспечения UVProbe- 2.31.



Для построения градуировочных зависимостей оптической плотности растворов индивидуальных красителей от их концентрации аликвоту исходного раствора красителя подбирали так, чтобы его концентрация составляла 1–15 мг/л. Поскольку удельные коэффициенты светопоглощения $E_{1\text{см}}^{1\%}$ для E102 и E110 составляют 530 и 555 соответственно [4], диапазон концентраций красителей был подобран так, чтобы оптическая плотность самого концентрированного раствора не превышала единицы.

Спектры поглощения регистрировали в диапазоне 350–750 нм с интервалом 0,2 нм. Первые производные каждого спектра рассчитывали при $\Delta\lambda = 8$ нм с масштабированием равным 100.

Результаты и их обсуждение

Программное обеспечение UVProbe-2.31 позволяет проводить различные математические операции с регистрируемыми спектрами поглощения. Регистрация спектра поглощения с выбранным шагом определяет $\Delta\lambda$, при котором рассчитывается первая производная. Так, при сканировании спектра поглощения через 0,2 нм можно получить первую производную при $\Delta\lambda$ равной 2, 4, 8 и 16 нм.

Основные экспериментальные параметры (приращение длины волны, на которой получена производная $\Delta\lambda$, масштабируемый фактор) влияют на форму спектров производной и на скорость сканирования. Поэтому эти параметры были оптимизированы для получения высокой чувствительности и селективности. Оптимальное значение $\Delta\lambda$ определяется разрешением спектра и концентрацией пробы, с учетом уровня шума. Нами было протестировано четыре различных значения $\Delta\lambda$: 2 нм, 4 нм, 8 нм, 16 нм.

Оптимальными параметрами для получения первой производной спектра поглощения красителя явились: регистрирование спектра с интервалом 0,2 нм; расчет производной при $\Delta\lambda=8$ нм; масштабирование – 100.

Электронные спектры поглощения водных растворов красителей E110 и E102 и их смеси представлены на рис. 1.

Как видно из рис. 1, спектры поглощения водных растворов E102 и E110 имеют широкие полосы поглощения с характеристическими максимумами при $\lambda_{\text{max1}} = 427$ нм для E102 и $\lambda_{\text{max1}} = 483$ нм для E110.

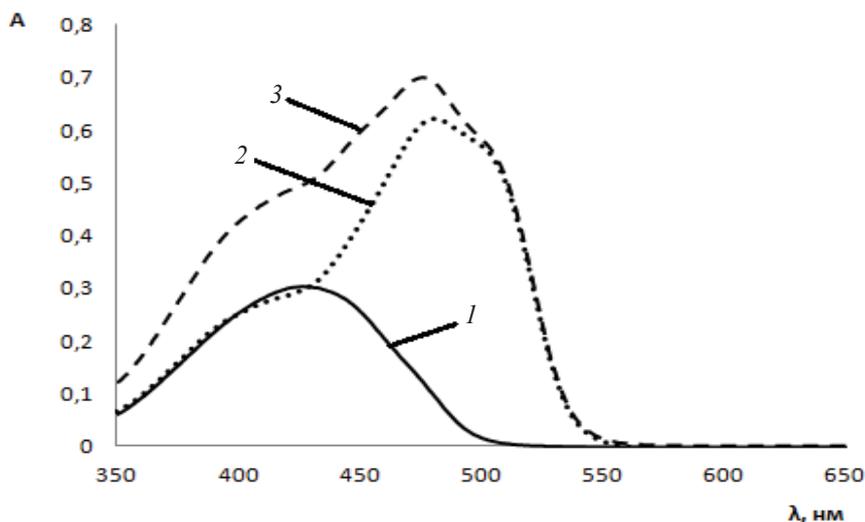


Рис. 1. Электронные спектры поглощения индивидуальных красителей E102 (1), E110 (2) и их смеси (3). ($C_{\text{E102}} = 6$ мг/л, $C_{\text{E110}} = 12$ мг/л)

На рис. 2 видно, что первые производные спектров поглощения красителей E102 и E110 перекрываются в определенной области, поэтому для определения их при совместном присутствии использовали «метод нулевого пересечения» при $\lambda_1=483$ нм, $\lambda_2=427$ нм и $\lambda_3=538$ нм. Длины волн выбирали так, чтобы спектр первой производной E102 пересекался с осью абсцисс в отсутствие E110 и наоборот.

Для определения E102 строили градуировочный график по значениям его первых производных при 483 нм (точка нулевого пересечения первой производной спектра поглощения E110 (рис. 3, а). Для определения E110 строили градуировочный график по значениям первых производных его спектров поглощения при 427 нм и 538 нм (точки нулевого пересечения первой производной спектра E102) (рис. 3, б).

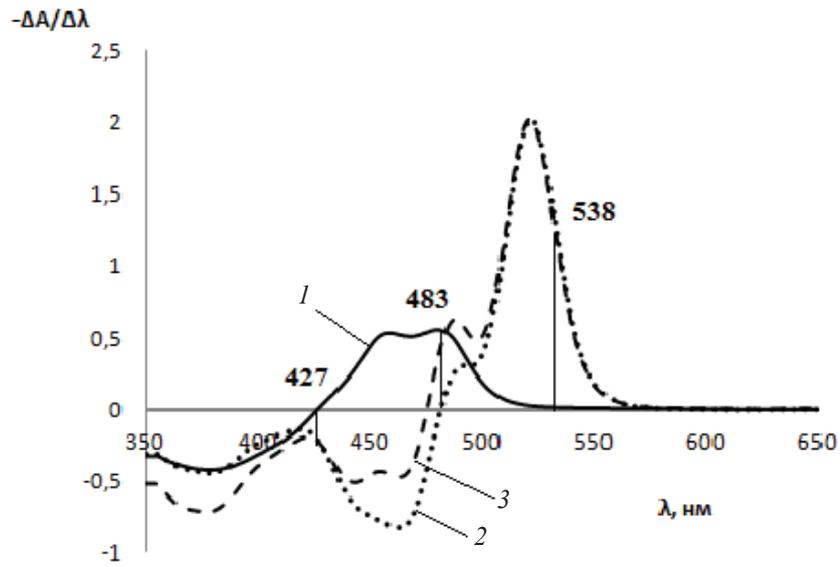
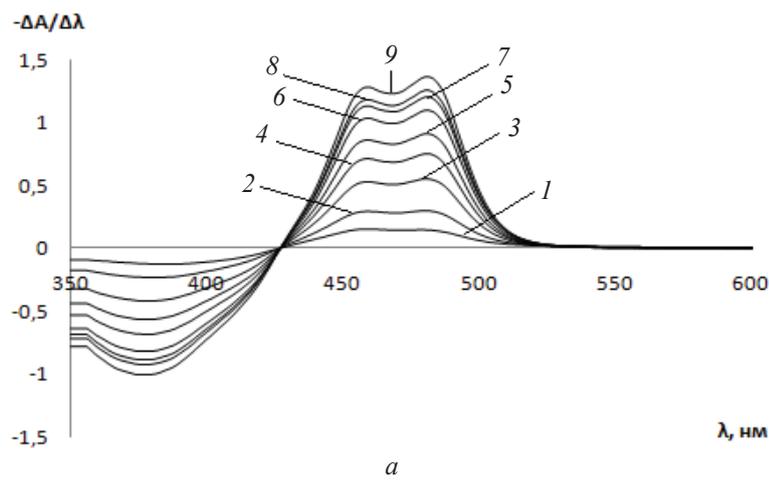
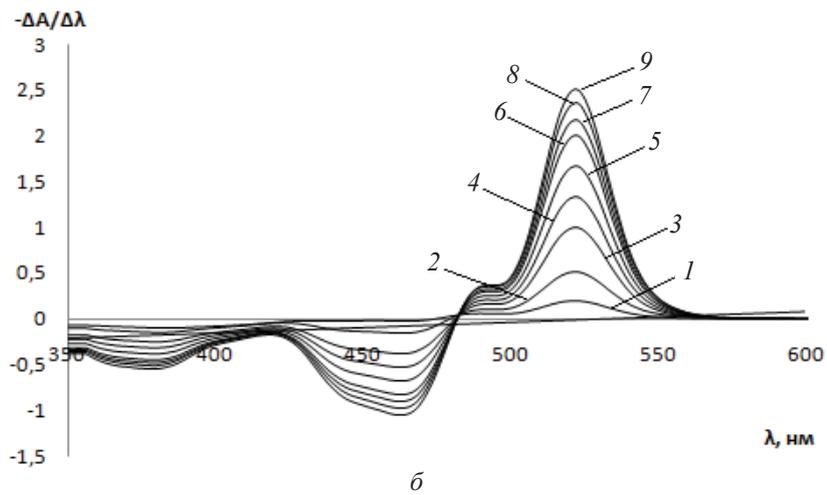


Рис. 2. Первые производные спектров E102 (1), E110 (2) и их смеси (3)
($C_{E102} = 6$ мг/л, $C_{E110} = 12$ мг/л)



a



б

Рис. 3. Первые производные спектров E102 (a) и E110 (б), мг/л: (1 – 1, 2 – 3, 3 – 6, 4 – 8, 5 – 10, 6 – 12, 7 – 13, 8 – 14, 9 – 15)



Уравнения градуировочных характеристик, диапазон линейности и коэффициенты регрессии представлены в табл. 1.

Полученные уравнения и коэффициенты регрессии градуировочных зависимостей свидетельствуют об их линейности во всем интервале исследуемых концентраций красителей.

Для оценки правильности определения индивидуальных красителей E102 и E110 при совместном присутствии нами были апробированы модельные смеси. Результаты определения концентраций, полученные с помощью метода производной спектрофотометрии при нулевом пересечении, представлены в табл. 2.

Таблица 1
Уравнения градуировочных зависимостей для E102 и E110

Длина волны, нм	Уравнение	Коэффициент регрессии	Диапазон, мг/мл
483	$y = 0,0878x + 0,0316$	0.9995	1–15
427	$y = 0,0183x + 0,0030$	0.9993	1–15
538	$y = 0,0615x + 0,0173$	0.9997	1–15

Таблица 2
Результаты определения концентрации E102 и E110 в модельных смесях методом производной спектрофотометрии

Введено, мг/л		Найдено, мг/л			Правильность, %		
E102	E110	E102		E110	483 нм	427 нм	538 нм
		483 нм	427 нм	538 нм			
4,8	36,0	4,7	35,0	35,1	98	97	98
8,8	28,0	8,4	28,0	27,2	96	100	97
12,8	20,0	12,3	20,6	21,0	96	103	105
16,0	12,0	15,5	11,9	12,4	97	99	103
20,0	4,0	19,4	4,3	4,0	97	107	100
18,4	20,0	18,1	22,6	22,4	98	113	112

Как видно из представленных данных, правильность определения зависит как от концентрации отдельных компонентов, так и от их соотношения и варьируется в диапазоне 96–113%.

На практике для получения определенных цветов и оттенков напитков используют смесевые красители с определенными установленными соотношениями СК [1]. Например, для создания водного раствора красителя цвета «Апельсино-

вый» в состав входят E102 и E110 в соотношении 20:55, а для создания цвета «Яичный» – в соотношении 60:40.

В связи с этим нами было определено содержание красителей в модельных смесях при соотношениях E102:E110: 1:2,4 и 1,5:1 (табл. 3). Состав таких смесей близок к используемым в технологических процессах. Диапазон концентраций индивидуальных красителей составлял 5–12 мг/л.

Таблица 3
Результаты определения красителей E102 и E110 в модельных технологических смесях ($n=3$, $P=0,95$)

Введено, мг/л		Найдено, мг/л			Правильность, %			δ, %		
E102	E110	E102		E110	E102	E110		E102	E110	
		483 нм	427 нм	538 нм		483 нм	427 нм		538 нм	483 нм
5,0	12,0	5,1±0,2	12,2±0,2	11,7±0,4	102	102	98	3,9	1,6	3,4
7,5	5,0	7,4±0,1	5,3±0,3	4,9±0,3	99	106	99	1,4	5,7	6,1

Как видно из данных табл. 3, правильность составляет 98–106%, погрешность не превышает 7%.

Метод производной спектрофотометрии при нулевом пересечении нами было применен для

определения содержания пищевых красителей E102 и E110 в безалкогольном газированном напитке «Mirinda», содержащем E110 (ООО «ПепсиКо Холдингс», Россия). Краситель E102 был введен в качестве добавки. Предварительно



было определено содержание красителя E110 в напитке, которое составило $49,8 \pm 0,1$ мг/л. Состав: вода, сахар, газ для насыщения напитков (диоксид углерода), регулятор кислотности (E330, E331), консервант (E211), краситель (E110), антиокислитель (E300), натуральный ароматизатор «Апельсин».

Влияние матрицы газированного напитка на определение индивидуальных красителей E102 и E110 при совместном присутствии было изучено на модельных смесях с использованием в качестве матрицы напитка «7up» (ООО «ПепсиКо Холдингс», Россия). Состав: вода, сахар, газ для насыщения напитков (диоксид углерода), регулятор кислотности (E296, E330, E331), консервант (E211), подсластители (E950, E955), натуральный ароматизатор.

Исследованные напитки предварительно дегазировали перемешиванием.

Определение E102 и E110 в напитке «Mirinda». В мерную колбу вместимостью

10 мл помещали соответствующую аликвоту исходного 0,1 г/л раствора E102, добавляли аликвоту (2,5 и 1 мл) напитка и доводили до метки дистиллированной водой. Полученные растворы спектрофотометрировали при выбранных условиях, затем рассчитывали первую производную каждого спектра при оптимальных параметрах. Находили значения первой производной при 483, 427 и 538 нм. Концентрации красителей рассчитывали по градуировочным зависимостям (см. табл. 1).

Определение E102 и E110 в газированном напитке «7up». Для создания модельных смесей в мерную колбу вместимостью 10 мл помещали соответствующие аликвоты исходных растворов E102 и E110 (0,5 и 1,2 мл; 0,75 и 0,5 мл соответственно), добавляли напиток до общего объема 10 мл. Определение содержания красителей проводили согласно вышеописанной методике.

Соотношение концентраций и найденное содержание красителей представлены в табл. 4.

Таблица 4

Результаты определения красителей E102 и E110 в напитке «Mirinda» и в модельных растворах на матрице напитка «7up» ($n = 3, P = 0,95$)

Введено, мг/л		Найдено, мг/л			δ, %		
E102	E110	E102	E110		E102	E110	
		483 нм	427 нм	538 нм	483 нм	427 нм	538 нм
<i>«Mirinda»</i>							
5,0	12,0	$5,1 \pm 0,1$	$11,9 \pm 0,3$	$11,6 \pm 0,4$	2,0	2,5	3,4
7,5	5,0	$7,4 \pm 0,2$	$4,9 \pm 0,2$	$4,8 \pm 0,3$	2,7	4,1	6,3
<i>«7up»</i>							
5,0	12,0	$4,9 \pm 0,2$	$11,5 \pm 0,5$	$12,5 \pm 0,5$	4,1	4,3	4,0
7,5	5,0	$7,2 \pm 0,4$	$5,1 \pm 0,2$	$5,2 \pm 0,3$	5,6	3,9	5,8

Полученные результаты показывают, что при определении индивидуальных красителей E102 и E110 в безалкогольных газированных напитках методом производной спектрофотометрии при нулевом пересечении погрешность не превышает 7%, матрица объекта не оказывает существенного влияния на определение.

Заключение

Проведен выбор оптимальных параметров для регистрации спектров поглощения синтетических красителей E102 и E110 и их математической обработки: расчета первой производной в программе UVProbe- 2.31.

Метод «нулевого пересечения» первых производных применен для определения E102 и E110 в модельных растворах. Показано, что правильность определения зависит от концен-

трации каждого компонента и их соотношений и варьирует в интервале 88–123%.

Методом «нулевого пересечения» определено содержание каждого из исследуемых СК в газированных напитках «Mirinda» и «7up». Показано, что матрица напитков не оказывает влияния на результаты определения, погрешность не превышает 7%.

Список литературы

1. Смирнов Е. В. Пищевые красители : справочник. СПб. : Профессия, 2009. 352 с.
2. Сарафанова Л. А. Пищевые добавки : энцикл. СПб. : ГИОРД, 2003. 688 с.
3. ГОСТ Р 52470-2005. Продукты пищевые. Методы идентификации и определения массовой доли синтетических красителей в алкогольной продукции. М. : Стандартинформ, 2006. 28 с.



- ГОСТ Р 52671-2006. Продукты пищевые. Методы идентификации и массовой доли синтетических красителей в карамели. М. : Стандартинформ, 2007. 24 с.
- ГОСТ Р 52825-2007. Продукты пищевые. Метод определения наличия синтетических красителей в пряностях. М. : Стандартинформ, 2008. 13 с.
- ГОСТ Р 31765-2012. Вина и виноматериалы. Опреде-

- ление синтетических красителей методом капиллярного электрофореза. М. : Стандартинформ, 2013. 12 с.
- Бернштейн И. Я., Каминский Ю. Л. Спектрофотометрический анализ в органической химии. Л. : Химия, 1975. 232 с.
- Основы аналитической химии : в 2 т. Т. 1 / под ред. акад. РАН Ю. А. Золотова. М. : Высш. шк., 1996. 384 с.

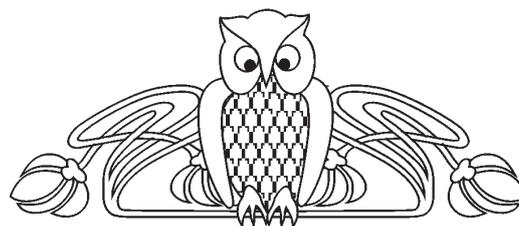
УДК 544.522.121.2:546.661:615.33

КОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КОМПЛЕКСОВ САМАРИЯ (III) В ПРИСУТСТВИИ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ТЕТРАЦИКЛИНА

Т. Д. Смирнова¹, Е. А. Желобецкая¹,
Т. Г. Данилина¹, Н. В. Неврюева²

¹Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского

²Саратовский государственный медицинский университет имени В. И. Разумовского
E-mail: smirnovatd@mail.ru



Показано проявление эффекта колюминесценции на системе комплексов самария (III) и гадолиния (III) в присутствии теноилтрифторацетона и 1,10-фенантролина. Увеличение интенсивности свертывательного перехода в люминесцирующем ионе комплексообразователя Sm^{3+} зависит от природы лигандов и возможности образования микро- и наночастиц в системе. Установлено, что в присутствии некоторых производных тетрациклина интенсивность колюминесценции уменьшается.

Ключевые слова: тетрациклины, колюминесценция, гадолиний, самарий, перенос энергии возбуждения.

Luminescent Properties of Samarium (III) in the Presence of Some Tetracycline Derivatives

T. D. Smirnova, E. A. Zhelobitskaya,
T. G. Danilina, N. V. Nevryueva

Manifestation system to effect luminescence complexes of samarium (III) and gadolinium (III) in the presence of thenoyltrifluoroacetone and 1,10-phenanthroline. Increased intensity supersensitivity transition in luminescent ion complexing agent depends on the nature of the ligand and the formation of micro- and nanoparticles in the system. It is found that in the presence of tetracycline derivatives sensitized fluorescence intensity decreases.

Key words: tetracyclines, columinescence, gadolinium, samarium, excitation energy transfer.

DOI: 10.18500/1816-9775-2016-16-3-253-257

Одним из перспективных методов биоанализа является люминесцентный с использованием в качестве метки хелатов редкоземельных металлов с их уникальными свойствами – значительным стоксовым сдвигом, узкими полосами возбуждения и эмиссии, длительным временем

жизни и высокой фотостабильностью. Известны многочисленные примеры флуориметрического определения антибиотиков фторхинолонового, хинолонового и тетрациклинового рядов с помощью разнолигандных хелатов европия и тербия в присутствии мицелл анионных и неионогенных ПАВ. С целью увеличения интенсивности сенсibilизированной флуоресценции лантанидов часто прибегают к эффекту колюминесценции, суть которого заключается в сочетании межмолекулярного переноса энергии возбуждения от лигандов комплекса второго лантанида к комплексу люминесцирующего РЗЭ и внутримолекулярного переноса энергии при условии более высокого расположения уровня первого возбужденного состояния второго лантанида. Формирование самоорганизующихся микро- и наноразмерных структур способствует увеличению интенсивности сенсibilизированной флуоресценции до 2–3 порядков.

Впервые эффект колюминесценции наблюдал Н. С. Полуэтов для комплексов Eu^{3+} и Sm^{3+} с теноилтрифторацетоном и 1,10-фенантролином в присутствии ионов Gd^{3+} [1]. В работах В. Л. Ермолаева и Е. Б. Свешниковой обсуждены основные закономерности колюминесценции ионов лантанидов, внедренных в наночастицы комплексов РЗЭ с β -дикетонами [2]. Эффект колюминесценции максимально проявляется в оптимальных условиях образования флуоресцирующего комплекса, в присутствии избытка сенсibilизирующих лигандов по отношению