

А.П. Пацовский

(Научно-исследовательский центр целевой доставки лекарств,
ОАО "ГаленоФарм"; e-mail: patsovskiy_ap@mail.ru)

ИССЛЕДОВАНИЕ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ С КРАСИТЕЛЯМИ ЖИВОТНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Проведена апробация метода высокоэффективной жидкостной хроматографии для разделения натурального красителя животного происхождения и комплекса синтетических красителей, разрешённых к применению в пищевой промышленности. Материал может быть полезен при решении проблем техносферной безопасности.

Ключевые слова: пищевые синтетические красители, здоровье потребителей продовольственных товаров.

A.P. Patsovskiy

RESEARCH OF FOODSTUFF WITH DYES OF THE ANIMAL ORIGIN

Approbation of a method of a highly effective liquid chromatography for separation of natural dye of an animal origin and a complex of the synthetic dyes allowed for use in the food industry is carried out. Material can be useful in case of solving the problems of technosphere safety.

Key words: food synthetic dyes, health of food products consumers.

Статья поступила в редакцию Интернет-журнала 25 февраля 2016 г.

Введение

Интерес к красителям животного происхождения люди начали проявлять еще с глубокой древности. **Самая драгоценная краска – пурпур**, добывалась из трех видов брюхоногих моллюсков, водившихся у восточного побережья Средиземного моря и на отмелях Крита: *Murex brandans*, *Trunculariopsis trunculus* и *Thais haemastoma*. Эта краска была известна в Месопотамии по меньшей мере со II тысячелетия до н. э.

Образующее краску вещество находится в маленькой железе в виде мешочка, из которого выдавливали студенисто-жидкую бесцветную массу с сильным чесночным запахом. Из 12 000 моллюсков можно было получить 1,5 г сухого красителя [1].

Поиск перспективных красителей животного происхождения продолжается и в настоящее время. В качестве потенциальных рассматривают, в частности, розовые пигменты, выделенные **из безвредных микроорганизмов** *Micrococcus* [2], желчные красители – производные птеридина – широко распространённые пигменты, содержащиеся **в крыльях бабочек и птиц**. Есть ещё много других примеров использования не менее экзотичных источников животного происхождения. Как бы то ни было, на сегодняшний день в список красителей, разрешенных для использования в пищевой промышленности, внесён только **один краситель животного происхождения – кармин** [3].

Кармин (фр. *carmin*, от араб. кирмиз – кошениль и лат. *minium* – киноварь) – **красный краситель**, получаемый из карминовой кислоты, производимой самками насекомых кошенили. Кармин зарегистрирован в качестве пищевой добавки E120. Дневная норма до 5 мг на 1 кг веса [3].

Кармин получают из кошенили – самок насекомых кактусовой ложнощитовки *Dactylopius coccis* или *Coccus cacti*, культивируемых на кактусах – опунциях. Насекомых собирают в период, предшествующий откладке яиц, и экстрагируют из них кармин [3].

Красящим веществом кармина является карминовая кислота – производное 1-гидроксиантрахинона. Окраска карминовой кислоты зависит от кислотности среды. При pH = 3 – цвет оранжевый, при слабокислом pH = 5,5 – красный и при pH = 7 – пурпурный [3].

Область применения красителя кармина: мясоперерабатывающая, молочная, кондитерская, рыбоперерабатывающая промышленность, алкогольные и безалкогольные напитки. Содержание красителя в различных продуктах составляет (0,05-10,00) г/кг.

Карминовая кислота (кармин) является пигментом, получаемым из тела самок насекомых лат. *Coccus cacti* или лат. *Dactylopius coccis* или их яиц. Насекомых собирают в период, предшествующий откладке яиц. В это время они приобретают красную окраску. Оболочки насекомых сушат, обрабатывают растворителем, а оставшиеся части фильтруются. Представляет собой красные кристаллы. Растворима в воде, спирте, концентрированной серной кислоте, растворах щелочей. Не растворима в бензоле, хлороформе [3].

В Воронежской государственной технологической академии Я.Р. Арустамов с соавторами провели исследование по экстракционно-фотометрическому определению природного красителя кармина в водных средах. Изучена экстракция кармина из водно-солевого раствора сульфата аммония гидрофильными растворителями различных классов (эфир, спирты, кетоны), а также их смесями. Оптимизирован состав смеси экстрагентов, обеспечивающий более чем 90 %-ное извлечение кармина из водно-солевого раствора. Изучено влияние на экстракцию красителя концентрации соли, природы экстрагента и pH среды. Содержание красителя в концентрате устанавливали фотометрически (КФК-2МП, $\lambda = 520$ нм) по градуировочному графику [4].

Специалистами той же Академии предложен способ идентификации природного красителя кармина в присутствии сульфоазокрасителей [5, 6]. Способ идентификации в водном растворе характеризуется тем, что смесь красителей разделяют методом хроматографии в тонком слое с использованием пластины "Sorbfil", для чего готовят водную пробу, содержащую природный краситель "Кармин" E120 и смесь сульфоазокрасителей "Гартразин" E102, "Солнечный закат" E110, "Кармуазин" E122, "Понсо 4R" E124 и "Очаровательный красный" E129.

Главным недостатком, выявленным в результате ознакомления с этим способом, является то обстоятельство, что в то время как указанные синтетические красители имеют коэффициент R_f отличный от нуля, краситель "Кармин" E120 остаётся на старте. Это значит, что данный краситель может быть идентифицирован только в указанном составе смеси.

Материалы и методы

Для проведения исследований готовились ликёры и соки, в состав которых вводился сложный комплекс синтетических красителей: "Тартразин" E102, "Хинолиновый жёлтый" E104, "Солнечный закат" E110, "Кармуазин" E122, "Амарант" E123, "Понсо 4R" E124, "Очаровательный красный" E129, "Патентованный синий" E131, "Синий блестящий" E133, "Зелёный S" E142 и натуральный краситель "Кармин" E120 с концентрацией 10 ppm каждый, сахар 300 г/л, лимонная кислота 4 г/л.

Изначально повелось, что для идентификации и определения содержания синтетических красителей в пищевых продуктах, в первую очередь, опробовался метод ТСХ. Это объясняется такими достоинствами данного метода как доступность, дешевизна, наглядность, возможность в любой момент прервать анализ. Но в случае анализа натуральных красителей, в частности красителя "Кармин" E120, имело смысл применить высокоаналитический метод с привлечением высокоэффективной жидкостной хроматографии (рис. 1).

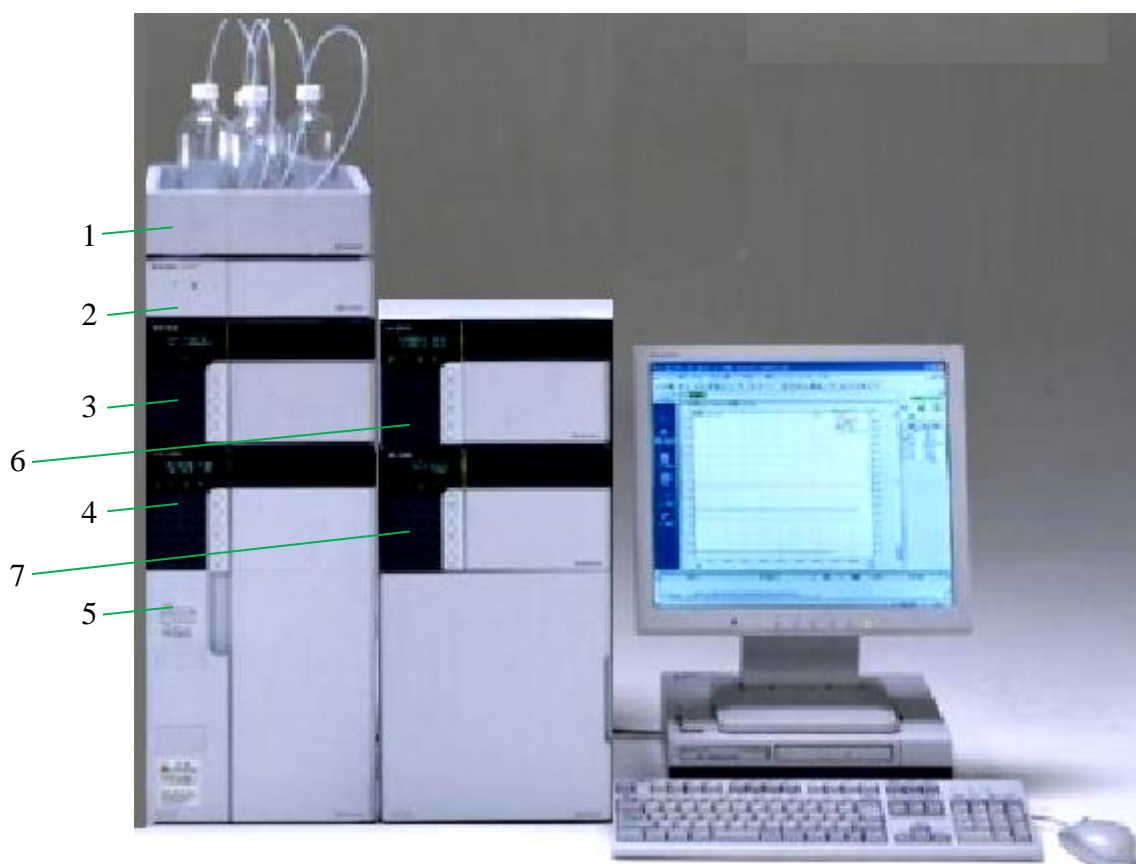


Рис. 2. Хроматограф LC-20 prominence с автосамплером:

- 1 – отсек для сосудов *Reservoir tray*; 2 – системный контроллер *CBM-20A*;
- 3 – модуль подачи растворителя *LC-20AD*; 4 – поточный дегазатор *DGU-20A_{5R}*;
- 5 – автосамплер *SIL-20A*; 6 – спектрометрический детектор *SPD-20A*;
- 7 – колоночный термостат *CTO-20AC*

Для проведения эксперимента использовалось следующее оборудование:

- жидкостной хроматограф *LC-20 Prominence* с автосамплером, который представляет собой систему из следующих компонентов для высокоэффективных хроматографов *Shimadzu*: системного контроллера *CBM-20A*, поточного дегазатора *DGU-20A_{5R}*, автосамплера *SIL-20A*, модуля подачи растворителя *LC-20AD*, отсека для сосудов *Reservoir tray*, колоночного термостата *CTO-20AC*, спектрометрического детектора *SPD-20A*. Обработка полученных результатов проводилась посредством пакета прикладных программ к хроматографическому оборудованию *Shimadzu LCsolution*;

- установка для фильтрации подвижной фазы *Supelko* и мембранные фильтры *Nylon 66 Membranes, 0,45 μm \times 47 mm*;

- насадки для очистки жидких проб *Millipore simplici*;

- ультразвуковая ванна *Branson*;

- виалы с герметично закрывающимися крышками вместимостью 1 cm^3 *Macherey-Nagel CmbH & Co. KG*.

Результаты анализа считались достоверными, если выполнялись требования теста "Проверка пригодности хроматографической системы".

Для проверки пригодности уравнивали хроматографическую систему до стабилизации базовой линии.

Хроматографировали раствор для оценки чувствительности, для приготовления которого по 1 cm^3 красителей "Гартразин" E102 и "Патентованный синий" E131 растворяли дистиллированной водой в колбе ($V_{\text{H}} = 500 \text{ cm}^3$). Хроматографическая система считалась пригодной, если отношение сигнал-шум для пиков красителей было не менее 10.

Последовательно хроматографировали раствор для проверки пригодности хроматографической системы не менее пяти раз. Хроматографическая система считалась пригодной, если выполнялись следующие условия:

- эффективность хроматографической колонки, рассчитанная по пикам красителей, не менее 5000 теоретических тарелок;

- фактор асимметрии пиков красителей не более 2,0;

- относительное стандартное отклонение площадей и времен удерживания пиков красителей не более 5,0 %.

Результаты

Хроматограмма модельного напитка, содержащего натуральный краситель "Кармин" E 120 и комплекс синтетических красителей показана на рис. 2.

Подготовка пробы в данном случае не требовалась. Данное положение получило подтверждение после хроматографирования модельного раствора, содержащего смесевой краситель той же концентрации и состава, что и в модельном напитке. При этом времена удерживания красителей и площади их пиков полностью совпали.

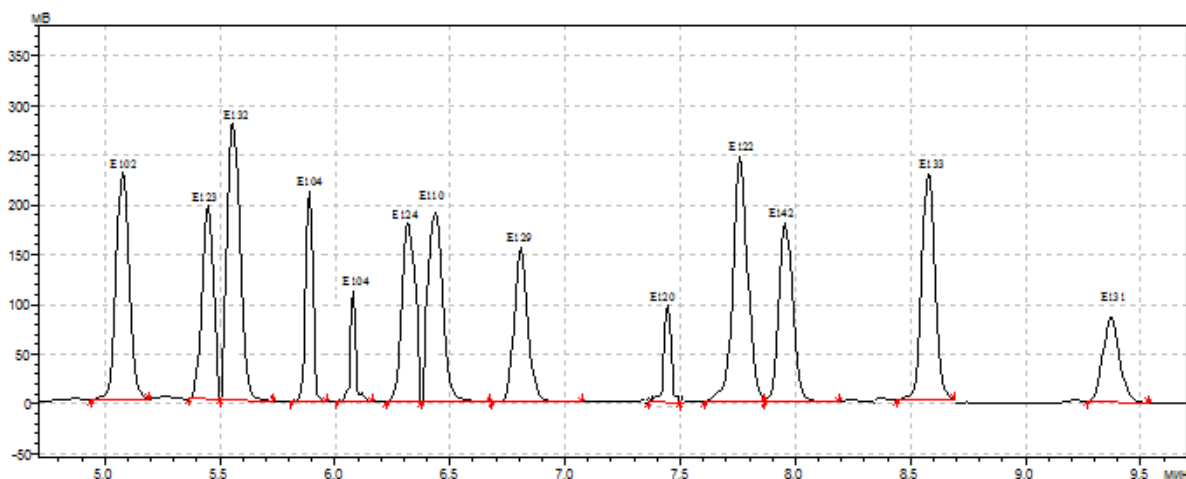


Рис. 2. Хроматограмма модельного напитка, содержащего натуральный краситель "Кармин" E120 и комплекс синтетических красителей

Обсуждение и заключение

Перспектива данного подхода раскрывается не только в отсутствии стадии сорбции, поскольку не выявлено, что содержащиеся в модельных ликерах и соках пищевые добавки препятствуют идентификации и количественному определению введенных красителей, но и в возможности, параллельно с синтетическими, определять и натуральные красители в пищевых продуктах.

В результате исследования проведена апробация метода высокоэффективной жидкостной хроматографии для разделения натурального красителя животного происхождения и сложного комплекса синтетических красителей, добавленных в модельный образец пищевого продукта.

Показана эффективность метода высокоэффективной жидкостной хроматографии для разделения натурального красителя животного происхождения и синтетических красителей азо-, трифенилметанового, хиноидального и ксантенового ряда, разрешенных к применению в пищевых продуктах.

Литература

1. **Натуральные** красители для тканей. <http://quinnessa.livejournal.com/18341.html>.
2. **Емельяненко А.** Розовый краситель от бактерий с Канарских островов // Химия и жизнь – XXI век. http://www.informnauka.ru/rus/2000/2000-11-03-0394_r.htm.
3. Список пищевых добавок E100-E199. <https://ru.wikipedia.org/wiki/>
4. **Арустамов Я.Р., Санникова Н.Ю., Коренман Я.И., Суханов П.Т.** Экстракционно-фотометрическое определение природного красителя кармина в водных средах. Воронеж: ВГТА. <http://econfr.rae.ru/fpdf/article301.pdf>.
5. **Патент** РФ 2414702. Способ идентификации природного красителя кармина в присутствии сульфазокрасителей / Н.Ю. Санникова, Я.И. Коренман, П.Т. Суханов. Заявл. 28.10.2009; опубл. 20.03.2011. 3 с.
6. **Санникова Н.Ю., Коренман Я.И., Суханов П.Т.** Способ идентификации природного красителя кармина в присутствии сульфазокрасителей. Воронеж: ВГТА. <http://www.findpatent.ru/patent/241/2414702.html>.