

ELŻBIETA ANDRZEJEWSKA

OZNACZANIE ULTRAMARYNY W CUKRZE BIAŁYM BURACZANYM*

Z Zakładu Badania Żywności i Przedmiotów Użytku Państwowego Zakładu Higieny
w Warszawie

Kierownik: prof. dr M. Nikonorow

Opracowano metodę określania zawartości ultramaryny w cukrze, techniką chromatografii cienkowarstwowej.

Cukier biały — sacharoza jest podstawowym środkiem słodzącym stosowanym w Polsce. Jednym z etapów jego produkcji jest proces rafinacji, w skład którego wchodzi wybielanie [6, 12]. Do tego celu dozwolone jest w Polsce stosowanie ultramaryny niebieskiej CI 77007 [10, 17]. Również w innych krajach, barwnik ten znajduje się na listach dodatków do żywności [3, 4, 9, 15, 16]. Dodatek barwnika nie powinien przekraczać najmniejszej ilości potrzebnej do uzyskania prawidłowego efektu technologicznego.

Ultramaryna — nieorganiczny barwnik, jest kompleksem sodowo — glinowym siarkokrzemianów (glinowo — sodowe związki z kwasem krzemowym i siarką), wytwarzanym z naturalnych mineralnych źródeł [2, 11, 13, 14]. Nie posiada pełnej oceny toksykologicznej, również nie ustalono ADI [5, 7]. Brak także badań niezbędnych dla rewizji istniejącej specyfikacji chemicznej [5, 14].

W piśmiennictwie nie znaleziono metod oznaczania ultramaryny w środkach spożywczych. Znane metody jakościowe wykrywania barwnika w herbacie i cukrze, oparte są na reakcjach barwnych [8].

Celem pracy było przygotowanie metody określania zawartości ultramaryny niebieskiej CI 77007 w cukrze białym.

MATERIAŁ I METODYKA

Przedmiotem badań był cukier biały, barwiony w warunkach laboratoryjnych ultramaryną w ilości stosowanej w praktyce — 1,5 mg/100 g.

Stosowano barwnik wzorcowy** [10] w roztworze wodnym, zawierającym 45 mg/100 ml wody destylowanej.

Szkló i sprzęt oraz odczynniki jak uprzednio [1], a ponadto: celuloza sproszkowana MN 300 do chromatografii cienkowarstwowej firmy *Macheray, Nagel*.

Zasada metody polega na ekstrakcji barwnika z próbek cukru, adsorpcji na kolumnie poliamidowej, usunięciu zanieczyszczeń, eluowaniu z adsorbenta oraz określeniu ilości techniką chromatografii cienkowarstwowej.

Przygotowanie kolumn chromatograficznych

Kolumny szklano zabezpieczano u wylotu kuleczką szklaną, wypełniano do wysokości 6 cm zawieszoną poliamidu w wodzie destylowanej — pH 5-6. Do przygotowania jednej kolumny używano ok. 2 g poliamidu. Pozostałość adsorbenta zatrzymującą się na ściankach kolumny spłukiwano 10 ml acetonu.

* Praca wykonana w ramach problemu MR-12

** Producent — Z-dy Farb i Lakierów „Polifarb”, Zakład Ultramaryny w Kaliszu.

Ekstrakcja ultramaryny

Do 30 g próbki cukru dodawano 50 ml wody destylowanej o temp. 90°C. Mieszano do rozpuszczenia cukru i ciepły roztwór (łaźnia wodna o temp. ok. 100°C) ilościowo przenoszono do kolumny. Adsorbent przemywano: wodą destylowaną (5-krotnie po 10 ml, temp. 35°C — 40°C, pH 5—6), acetonem (5 ml), i ponownie wodą destylowaną (jak wyżej). W czasie przenoszenia roztworów cukru do kolumny jak również wymywania zanieczyszczeń, stosowano pompę próżniową. Z oczyszczonego ekstraktu eluowano (bez użycia pompy próżniowej) ultramarynę wodą destylowaną (temp. 95°C), alkalizowaną 25% amoniakiem do pH 8—9, mieszając adsorbent w kolumnie (bagietką szklaną), aby zapobiec osadzeniu barwnika w warstwie poliamidu u wylotu kolumny. Odrzucano pierwsze porcje eluatu (o barwie żółtej). Wodne roztwory barwnika odparowywano do objętości 1 ml na łaźni wodnej o temp. ok. 100°C. Ekstrakty наносили на хроматограм.

Chromatografia roztworów badanych

Przygotowanie płytek do chromatografii — do 7,5 g celulozy MN 300, dodawano 45 ml wody destylowanej, miksowano przez 5 minut i pokrywano 5 płytek (20x10 cm), grubość warstwy 0,25 mm. Płytki suszono przez 10 minut na powietrzu i aktywowano przez 1,5 godz. w temp. 110°C. 0,025 ml ekstraktu наносили на среднюю тору хроматограма в отдалении 2 cm od dolnej krawędzi płytki. Roztwory wzorcowe — 0,023 ml, 0,020 ml, 0,018 ml na tory boczne. Przed нанесieniem dokładnie mieszano roztwory wzorcowe i badane. Po naniesieniu wzorca i próbki, przepłukiwano mikropipetą wodą destylowaną (w takich samych ilościach jak roztwory wzorcowe i ekstraktu) i ponownie наносили на хроматограм. Rozwijano je techniką jednokierunkową wstępującą do wysokości 150 mm od punktu startu.

Porównując charakterystyczne plamy barwnika wzorcowego z plamami ekstraktu badanego, identyfikowano i określano ilość ultramaryny. Różnicowano je także w odniesieniu do indygotyny CI 73015 oraz czerni brylantowej BN CI 28440 (tab. I).

Tabela I. Wartości Rf barwników

Nazwa barwnika	Nr Colour Index	Mieszaniny rozwijające*		
		1	2	3
Czerń brylantowa BN	28440	0,28	0,12	0,11
Indygotyna	73015	0,25	0,45	0,46
Ultramaryna	77007	na starcie	na starcie	na starcie

* 1. 2,5% cytrynian sodowy — 25% amoniak — metanol — 80:20:12

2. n-propanol — etylu octan — woda destylowana — 60:10:30

3. izobutanol I rzęd. — woda destylowana — etanol 96%—25% amoniak — 25:25:50:2

Wykrywalność metody wynosi 0,12 mg/kg produktu (1,35 µg na chromatogramie), odzyskiwalność — ok. 80%.

WNIOSKI

Metoda umożliwia ilościowe oznaczenie ultramaryny niebieskiej CI 77007 w cukrze białym (sacharozie) oraz pozwala na różnicowanie ultramaryny od indygotyny CI 73015 i czerni brylantowej BN CI 28440 (barwników niebieskich), dozwolonych w kraju do barwienia środków spożywczych z wyjątkiem cukru.

Е. Анджеевска

ОПРЕДЕЛЕНИЕ УЛЬТРАМАРИНА В САХАРЕ

Резюме

Разработан метод идентификации и количественного определения ультрамарина (CI 77007) добавляемого к сахару (сахарозе) для отбелики.

Метод заключается в экстракции красителя из пробы сахара, адсорбции на полиамидной колонке, удалении примесей, элюции из адсорбента и определе-

ний методом тонкослойной хроматографии. Применили целлюлозу MN 300 а также 3 развивающие фазы. Степень извлечения составляет около 80%, минимально обнаруживаемое количество — 0,12 мг/кг продукта.

Метод позволяет отличить ультрамарин от индиготина (CI 73015) и бриллиантового чёрного (CI 28440) — синих красителей.

E. Andrzejewska

ULTRAMARIN DETERMINATION IN WHITE SUGAR FROM BEETROOTS

Summary

A method for identification and determination of blue ultramarin CI 77007 added to sugar (saccharose) for blanching was evolved. The method is based on extraction of the dye from a sample of the sugar, adsorption on a polyamide column, removal of impurities, elution of adsorbent and determination of the contents by thin layer chromatography. Cellulose MN 300 and three developing phases were used. The recovery rate of the method was about 80%, and the detectability was 0.12 mg/kg of the product.

The method makes possible differentiation of ultramarin against indygotin CI 73015 and brilliant black BN CI 28440 (blue dyes).

PIŚMIENNICTWO

1. *Andrzejewska E.*: Barwienie żywności w świetle metod wykrywania barwników syntetycznych oraz ich oznaczania w środkach spożywczych, Praca doktorska, maszynopis. — 2. *Belenkij E.F., Riskin I.W.*: *Chimia i technologia pigmentow*, Gosudarstwennoje nauczno-techničieskoje litieratury, Leningrad, 1949, 473. — 3. Deutsche Forschungsgemeinschaft — Farbstoff — Kommission, Mitteilung 11, Januar 1963. — 4. *Drake J.J.P.*: Food colours — harmless aesthetics or epicurean luxuries, *Toxicology*, 1975, 5, 34. — 5. Evaluation of certain food additives. Twenty — first Report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives, WHO Techn. Rep. Ser., No 617, 1978. — 6. *Grzybowski S.*: Rafinowanie cukru, Druk. techniczna, Warszawa, 1927, 179. — 7. Joint FAO/WHO Food Standard Programme Codex Alimentarius Commission, Guide to the safe use of food additives, Second Series, CAC/FAL 5 — 1979. — 8. *Leach A.E.*: Food inspection and analysis, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1941, 388, 591, 613. — 9. Ministry of the Interior Circular (no. 161 of 3 August 1967), amends on earlier Circular (no. 18 of 4 February 1961) listing the colours permitted for food use, Denmark. — 10. Norma Polska, PN-70/C-81022 „Ultramaryna”.

11. Norma ISO R 788 1968 „Ultramarine pigments”. — 12. *Nowotny F.*: *Chemia i technologia przemysłów rolnych*, PWRL, Warszawa, 1961, 402. — 13. *Patton T.C.*: *Pigment Handbook*, John Wiley & Sons, New York, 1973, vol. I, 409, 954, vol. II, 138, 173, 282, 350, 428. — 14. Specifications for identity and purity of food additives. Vol. II. Food Colours, FAO, Rome, 1963. — 15. The colouring matters in food regulations, Supplement No 3 to the Official Gazette of the Republic No 801, June, 1970, Republic of Cyprus. — 16. *Zaleska K.*: Nadzór sanitarny nad żywnością w Rumunii, *Roczn. PZH*, 1981, 32, 88. — 17. Zarządzenie Min. Zdrow. i Op. Społ. w sprawie wykazu dozwolonych substancji dodatkowych i zanieczyszczeń w środkach spożywczych i łyżwkach oraz na ich powierzchni, Dz. Urz. Min. Zdrow. i Op. Społ. z dn. 15.VIII. 1971, poz. 73

Dn. 18.X.1981 r.

00-791 Warszawa, ul. Chocimska 24.