

STANISŁAW KRAUZE, LECH PIEKARSKI, ZOFIA ARENDT,
WANDA KALBARCZYK

ZASTOSOWANIE EKSTRAKcji CHINOLINĄ DO ILOŚCIOWEGO OZNACZANIA BARWNIKÓW ŻYWNOŚCIOWYCH

Z Zakładu Badania Środków Spożywczych AM w Warszawie

W pracy niniejszej zastosowano chinolinę celem wyizolowania barwników z artykułów żywności. Dobre wyniki otrzymano przy ilościowym oznaczaniu kokcyny w cukierkach.

Oznaczanie barwników w żywności jest zagadnieniem dość skomplikowanym, a podstawowe trudności związane są z ilościowym wydzieleniem barwników, znajdujących się w badanych środkach spożywczych.

Sprawa ilościowego oznaczania barwników jest o tyle ważna, że nie można bez ograniczenia dodawać barwników do żywności.

Ze względu na to, że najintensywniej barwione są cukierki, przeprowadzono badania nad ilościowym oznaczaniem barwników w tych artykułach.

Dalsze postępowanie po wydzieleniu barwników jest identyczne z oznaczaniem mieszanek barwników (1, 2, 4).

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

1. M a t e r i a ł d o b a d a n i a

Do badania użyto cukierków — landryn, koloru pomarańczowego, produkowanych przez zakłady „22 lipca” w Warszawie.

2. I d e n t y f i k a c j a b a r w n i k ó w w c u k i e r k a c h.

Badanie przeprowadzono w ten sposób, że najpierw izolowano barwniki z cukierków powszechnie znaną metodą za pomocą wełny (5) i identyfikowano je po chromatograficznym rozdzieleniu (4).

3. I z o l o w a n i e b a r w n i k ó w z c u k i e r k ó w m e t o d ą c h i n o l i n o w ą.

Do izolowania zastosowano ekstrakcję chinolinową, stosowaną przez Mottiera i Potterata (3) w badaniach jakościowych.

3. 1. Odczynniki

Chinolina destylowana bezpośrednio przed badaniem.

Bufor o pH 3 (3,5 g $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ + 50 ml kwasu octowego lodowatego, uzupełnia się wodą do objętości 1 litra).

Eter etylowy, pozbawiony nadtlenu.

3. 2. Wykonanie izolowania

Z cukierków przygotowano 60% wodny roztwór, następnie pobierano 26 ml roztworu do rozdzielacza, dodawano 44 ml wody, 70 ml buforu (stosunek roztworu badanego do buforu 1:1) i 25–30 ml chinoliny. Silnie wyklócono, po czym odstawiono celem rozdzielania się warstw. Po 10–30 minutach oddzielono chinolinę z rozpuszczonymi w niej barwnikami, a pozostałość ekstrahowano jeszcze kilkakrotnie zmniejszającymi się ilościami chinoliny od 5 do 2 ml, aż do całkowitego wyekstrahowania barwnika. Otrzymane w ten sposób wyciągi chinolinowe łączono razem i przenoszono ilościowo do rozdzielacza, dodawano trzykrotną objętość eteru i około 10–20 ml wody destylowanej. Mieszaninę silnie wyklócono i odstawiano na 10–15 minut. Po rozdzieleniu się warstw zlewano warstwę wodną z rozpuszczonym w niej barwnikami. Ekstrakcję wodą wykonywano kilkakrotnie, aż barwnik całkowicie przeszedł do dodawanych coraz mniejszych ilości wody.

Otrzymane wyciągi wodne barwników łączono razem i odparowywano w temperaturze 60° do objętości około 0,5 ml.

Jeżeli odparowane wyciągi wodne zawierają oprócz barwników zanieczyszczenia pochodzące z cukierków, należy ekstrakcję chinolinową powtórzyć jeszcze raz.

4. Chromatograficzne rozdzielanie barwników

Otrzymany, zagęszczony roztwór wodny barwników przenoszono ilościowo na arkusze bibuły Whatman Nr 4 o wymiarach 15 × 50 cm w postaci dwunastu plam umieszczonych na linii startowej. Arkusze bibuły umieszczano w komorze chromatograficznej przeprowadzając chromatografię wstępującą, przy użyciu jako rozpuszczalnika n-butanolu, etanolu i wody (2:1:1). Po skończonym rozdzielaniu trwającym do 24 godzin bibułę wyjmowano z komory i suszono.

5. Oznaczenie ilościowe barwników

Z chromatogramów wycinano bibułę zajęta przez poszczególne barwniki oddzielnie, cięto na drobne kawałki i eluowano wodą barwnik z bibuły aż do całkowitego wyekstrahowania.

Bibułę z plamami barwnika wycinano w ten sposób, aby powierzchnia bibuły dla każdego barwnika wynosiła 95 cm².

Wyciągi wodne barwników odparowywano na łaźni wodnej o temperaturze 60° do takiej objętości, aby można było je przenieść ilościowo do kolbek miarowych pojemności 25 ml. Po uzupełnieniu wodą do kreski oznaczano gęstość optyczną otrzymanych barwnych roztworów, na podstawie czego z uprzednio wykreślonej krzywej wzorcowej dla badanego barwnika odczytywano zawartość barwnika w badanym roztworze, co później przeliczano na materiał wyjściowy (cukierki).

6. Oznaczanie ilościowe kokcyny nowej w cukierkach

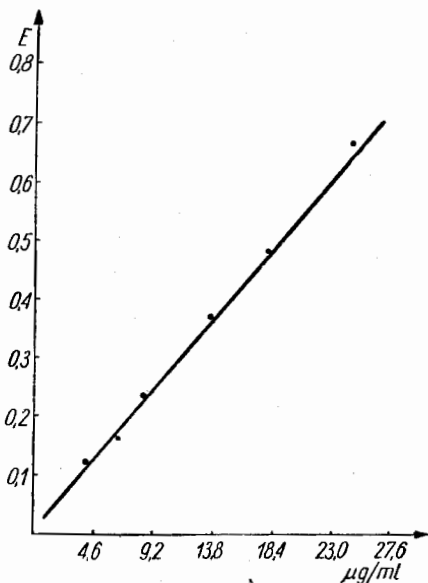
6. 1. Wykreślanie krzywej wzorcowej

Przy oznaczaniu wykreślano krzywą wzorcową dla kokcyny. Najpierw przygotowywano 50% roztwór wodny cukierków oraz roztwór podstawowy kokcyny zawierający 0,462 mg w 1 ml. Następnie do czterech szeregów zlewek odmierzano po 0,00; 0,25; 0,50; 0,75; 1,00; 1,25; 1,50 ml roztworu podstawowego kokcyny i dodawano do każdej zlewki po 24 ml 60% roztworu cukierków, uzupełniono wodą do 26 ml, mieszano i ekstrahowano barwniki chinoliną, jak podano w p. 3, i przeprowadzano rozdzielanie chromatograficzne zgodnie z pkt. 4. Po rozdzielaniu chromatograficznym eluowano kokcynę z bibuły i oznaczano gęstość optyczną otrzymanych roztworów, jak podano w pkt. 5. Jako odnośnik służył roztwór otrzymany z cukierków bez dodatku kokcyny.

Następnie obliczano średnie wartości dla gęstości optycznych czterech równoległych oznaczeń i wykreślano krzywą wzorcową zależności gęstości optycznej od stężenia barwnika (ryc. 1).

6. 2. Wykonanie oznaczenia

Pobierano cztery próbki po 26 ml 60% roztworu cukierków i przeprowadzano ekstrakcję chinolinową, rozdzielanie chromatograficzne, eluację oraz oznaczanie gęstości optycznej, jak podano w punktach 3. 4. i 5. Następnie na podstawie średniej wartości ekstynkcji obliczano zawartość barwnika z krzywej wzorcowej wykreślonej w 6. 1., stwierdzając 580 mikrogramów kokcyny w 100 g cukierków.



OMÓWIENIE WYNIKÓW

Możliwość zastosowania chinoliny do izolowania barwników ze środków spożywczych, jako jednego ze sposobów ekstrakcji przy ilościowym oznaczaniu barwników w żywności, sprawdzono na przykładzie oznaczania kokcyny w cukierkach. Niewątpliwie koniecznym jest przeprowadzenie badań z pozostałymi barwnikami, jak również opracowanie postępowania analitycznego dla wszystkich typów środków spożywczych. Oceniając metodę na podstawie przeprowadzonych badań, należy stwierdzić, że w przypadku kokcyny daje ona powtarzalne wyniki. Do izolowania najdogodniejszym jest pobieranie próbki takiej wielkości, aby ilość barwnika w niej zawartego nie wymagała większej niż 3—4 krotnej ekstrakcji chinoliną. Często zdarza się, szczególnie przy pobieraniu do badania dużej próbki, że roztwór wodny barwnika otrzymany w wyniku wyekstrahowania chinoliny zawiera zanieczyszczenia pochodzące z artykułu żywności. W takim przypadku należy ekstrakcję chinolinową przeprowadzać dwukrotnie.

W części doświadczalnej podano zastosowanie do chromatografii rozpuszczalnika złożonego z n-butanolu, etanolu i wody (2:1:1), który przy niektórych mieszankach barwników może okazać się niekorzystny. Należy wtedy przeprowadzać próby z innymi rozpuszczalnikami (2). Dobre wyniki otrzymuje się rozdzielając metodą chromatografii dwukierunkowej przy użyciu w jednym kierunku rozpuszczalnika podanego wyżej, a w drugim kierunku 1-n NH₄OH. Ważne dla otrzymania odzwierciedlenia wyników jest wycinanie zawsze takiej samej powierzchni bibuły zajętej przez barwnik we wszystkich oznaczeniach, jak również przy przygotowywaniu krzywej wzorcowej.

Dość dużą trudnością związaną z oznaczaniem barwników jest posiadanie wzorców czystych barwników. Jak wiadomo, barwniki żywnościowe produkowane przez przemysł zanieczyszczone są zarówno związkami nieorganicznymi, jak również organicznymi, a wśród nich dość dużą ilością barwników będących produktami ubocznymi przy otrzymywaniu barwnika właściwego. W przypadku nie posiadania wzorcowych barwników dostarczanych przez odpowiednie zakłady produkcyjne, można we własnym zakresie w pracowni poddać oczyszczaniu barwniki handlowe. Najkorzystniejsze jest stosowanie ekstrakcji chinoliną (oczyszczenie od części związków nieorganicznych), a następnie oczyszczanie chromatograficzne (wydzielenie barwnika właściwego).

С. Краузе, Л. Пекарски, З. Арендт, В. Кальбарчик

ПРИМЕНЕНИЕ ХИНОЛИНОВОЙ ЭКСТРАКЦИИ ПРИ КОЛИЧЕСТВЕННОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ ПИЩЕВЫХ КРАСОК

Содержание

При количественном определении красящих веществ употребляемых в пищевой промышленности, применен был для их изолирования хинолин. Проверяли его пригодность определяя кокцин новый в конфетах.

После изолирования красящих веществ извлекали их из хинолина водой, причем красящие вещества разделяли при помощи бумажной хроматографии. Разделенные красящие вещества извлекали из бумаги и в полученных растворах определяли их содержание при помощи оптической экстинкции.

S. Krauze, L. Piekarski, Z. Arndt, W. Kalbarszyk
QUINOLINE EXTRACTION APPLIED IN THE DETERMINATION OF COLOUR
ADDITIVES IN FOODS

Summary

In the procedure of colour additives determination in foods quinoline was used for the separation of dyes and suitability of the reagent was studied with cocine dyed candies. After elution from candy the mixture of colour substances was extracted from quinoline with water and next separated by means of ascending paper chromatography. Individual spots were eluted and the optical density of eluates compared to standard solutions.

The method, being sensitive, shows small systematic error and can be used for determination of minute amounts of colour additives.

PIŚMIENNICTWO

1. Krauze S., Piekarski L.: Acta Pol. Pharm., 16, 395, 1959. — 2. Krauze S., Piekarski L., Włodarczyk T.: Roczn. PZH, 11, 33, 1960. — 3. Mottier M., Potterat M.: Mitteilungen, 44, 293, 1953. — 4. Piekarski L., Krauze S.: Roczn. PZH, 10, 496, 1959. — 5. Siedlecka J.: Roczn. PZH, 2, 33, 1951.