

УДК 543

СОРБЦИЯ ПИЩЕВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ НА ПЕНОПОЛИУРЕТАНЕ И ОКСИДЕ АЛЮМИНИЯ

Г.Р. Рамазанова, Т.И. Тихомирова, В.В. Апяри

(кафедра аналитической химии; e-mail: gulya4ka797@mail.ru)

Изучена сорбция пищевых красителей: Желтого «солнечного заката» (E-110), Тартразина (E-102), Понсо 4R (E-124), Зеленого прочного FCF (E-143) на пенополиуретане на основе простых эфиров и α - Al_2O_3 из водных растворов. Установлено, что сорбция максимальна в диапазоне 0,2 М HCl–pH 2 на ППУ и pH 2–4 на оксиде алюминия. В оптимальных условиях степень извлечения на ППУ и α - Al_2O_3 составила 20–30 и 70–80% соответственно. Методом спектроскопии диффузного отражения показано, что при извлечении всех красителей за исключением Зеленого прочного FCF на сорбентах в диапазоне 0,5 М HCl–pH 8,0 извлекается одна форма красителя, доминирующая в этих условиях в водном растворе. Предложены возможные схемы взаимодействия красителей с поверхностью сорбентов.

Ключевые слова: пищевые красители, Желтый «солнечный закат», Тартразин, Понсо 4R, Зеленый прочный FCF, пенополиуретан, оксид алюминия, спектроскопия диффузного отражения, сорбция.

Синтетические органические красители широко применяют в пищевой промышленности для обеспечения цвета продуктов, таких как напитки, конфеты, десерты, кондитерские изделия, а также при получении некоторых лекарственных форм в фармацевтике. В основном используют азо-соединения, трифенилметановые и антрохиноновые красители. Натуральные красители неустойчивы и легко подвергаются деградации в производственных условиях, поэтому использование синтетических органических красителей признано самым надежным и экономичным методом в восстановлении или обеспечении цвета в процессе обработки пищевых продуктов.

В связи со значительным расширением ассортимента пищевых продуктов стала актуальной разработка методов контроля содержания синтетических красителей в пище, поскольку известно их негативное влияние на организм человека. Кроме того, пищевые красители поступают в окружающую среду при сбросе сточных вод предприятий пищевой промышленности, поэтому возникает необходимость их обнаружения и определения в разных объектах. Список разрешенных синтетических красителей постепенно уменьшается. Например, Европейским агентством по безопасности пищевых продуктов введены предельно допустимые нормы, рассчитанные с учетом веса человека. Для них, как и для других пищевых добавок, определяются такие показатели как ПДК (предельно допустимая концентрация в продукте), ДСД (допу-

стимая суточная доза) и ДСП (допустимое суточное потребление) [1]. Среди разрешенных синтетических красителей наиболее распространены Желтый «солнечный закат» (E-110), Тартразин (E-102), Понсо 4R (E-124), Зеленый прочный FCF, (E-143), Хинолиновый желтый (E-104).

Для получения необходимого цвета используют многокомпонентную смесь, состоящую из двух или трех красителей, поэтому для их определения применяют селективные методы анализа, такие как тонкослойная хроматография [2], капиллярный электрофорез [3, 4], высокоэффективная жидкостная хроматография [2].

Основная проблема, с которой сталкиваются при определении красителей в пищевых продуктах и объектах окружающей среды, заключается в способе их количественного выделения из сложных матриц. Чаще всего сорбционное выделение красителей осуществляют с помощью шерсти или полиамидного сорбента [5]. Выделение, как правило, не является количественным и может приводить к разрушению красителей. В последнее время встречаются единичные работы по сорбции на пенополиуретане [6, 7]. Однако большинство работ носят прикладной характер, отсутствуют данные по сорбционному поведению красителей, невелик также и список сорбентов.

В настоящей работе мы изучали сорбционное поведение таких азо-красителей, как Желтый «солнечный закат» (ЖЗ), Тартразин (Т), Понсо 4R (П-4), а также

Зеленый прочный FCF (ЗП), относящийся к красителям трифенилметанового ряда. Значения констант кислотной диссоциации рассчитывали с помощью стандартного пакета программ ACD Labs (Advanced Chemistry Development Inc., Канада) (табл. 1).

Для извлечения красителей мы использовали пенополиуретан на основе простых эфиров, а также α -Al₂O₃. Ранее нами была изучена сорбция органических соединений (тайрон, нитрозо-Р-соль), имеющих структуру, во многом подобную структуре изучаемых красителей [8, 9]. Установлено, что эти соединения эффективно извлекаются за счет электростатических и специфических взаимодействий на оксидах металлов и пенополиуретане (ППУ), сохраняя при этом свои свойства, в том числе и спектральные характеристики.

Экспериментальная часть

Реагенты и аппаратура. В работе использованы красители ЖЗ, Т, П-4, ЗП чистоты более 75% («Sigma-Aldrich»). Исходные растворы красителей ЖЗ, Т, П-4, ЗП ($c = 1$ г/л) были приготовлены растворением точной навески реагента в дистиллированной воде. Рабочие растворы ($c = 0,1$ г/л) готовили разбавлением исходного раствора в воде. Для создания необходимого значения pH раствора использовали 0,1, 1, и 2 М HCl и 0,1 М NaOH.

В качестве сорбентов применяли ППУ на основе простых эфиров, α -Al₂O₃ (удельная поверхность менее 30 м²/г, размер частиц от 40 до 250 мкм). ППУ использовали в виде таблеток, которые выбивали металлическим пробойником из промышленного листа полимера.

Молекулярные спектры поглощения красителей снимали на спектрофотометре «СФ-103» («Аквилон»). Оптическую плотность растворов измеряли на спектрофотометре «СФ-46» («ЛЮМО», г. Санкт-Петербург). Пробирки встряхивали на механическом виброреснителе «ЭКРОС-6500». Для измерения pH растворов использовали pH-метр «ЭКСПЕРТ-pH», спектры диффузного отражения снимали на мини-спектрофотометре «Eye-One Pro» («X-Rite»).

Методика эксперимента. Изучение проводили в статическом режиме. В градуированные пробирки вносили 1 мл рабочего раствора красителя ($c = 0,1$ г/л), раствор соляной кислоты или гидроксида натрия для создания необходимого значения pH, помещали таблетку ППУ (20 мг) или навеску оксида алюминия (0,10 г) и разбавляли до 10 мл водой. Таблетку ППУ тщательно прожимали стеклянной палочкой для удаления пузырьков воздуха из пор. Пробирки встряхи-

вали на виброреснителе в течение времени, необходимого для установления сорбционного равновесия (60 и 30 мин в случае ППУ и α -Al₂O₃ соответственно). Большее время установления равновесия в случае ППУ объясняется маленькой удельной поверхностью этого сорбента (~0,3 м²/г) и осуществлением сорбции за счет диффузии веществ в глубь мембран полимера [10].

Содержание красителя в водной фазе определяли спектрофотометрически по градуировочным графикам, построенным при соответствующих длинах волн с использованием стандартных растворов красителей. Содержание на сорбенте рассчитывали по разности между исходной и равновесной концентрацией в водной фазе.

После проведения сорбции сорбенты отделяли от растворов, высушивали на воздухе и измеряли спектры диффузного отражения.

Результаты и их обсуждение

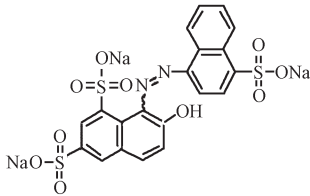
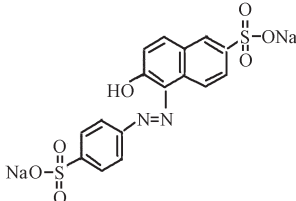
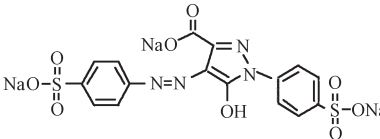
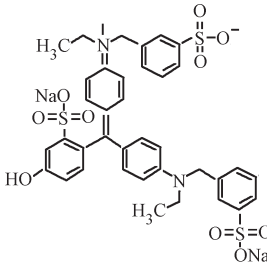
Установлено, что для П-4 и ЖЗ в водных растворах спектральные характеристики практически постоянны в широком диапазоне pH (1 М HCl–pH 10,5), у Т наблюдается незначительный гипсохромный сдвиг длины волны максимума поглощения при переходе к щелочным растворам. Значения длины волны максимального поглощения и коэффициентов молярного поглощения приведены в табл. 2. Для красителя ЗП характерно резкое изменение спектра поглощения при изменении pH раствора (рис. 1). В структуре ЗП имеются три сульфо-, две амино-группы и одна гидроксогруппа. В кислой среде (1 М HCl) в соответствии со значением рK_{a1} преобладает молекулярная и частично ионизированная форма. При увеличении pH раствора происходит дальнейшая диссоциация и переход к трехзарядному аниону при pH > 7, что сопровождается значительным увеличением полосы поглощения при 624 нм и практически полным исчезновением поглощения при 450–430 нм.

Зависимость сорбции красителей от pH

В статическом режиме изучена зависимость эффективности извлечения красителей от pH раствора на ППУ и оксиде алюминия (рис. 2). Степень извлечения красителей на ППУ максимальна в кислой области 0,2 М HCl–pH 2. При этом извлечение наблюдается даже в 1 М HCl. На оксиде алюминия сорбция начинается в менее кислых средах (0,2–0,5 М HCl), максимальна при pH 2–4, затем наблюдается плавное уменьшение R до pH 7. В целом, степень извлечения красителей на оксиде алюминия выше и достигает

Т а б л и ц а 1

Структурные формулы и значение pK_a^* пищевых красителей

Название	Формула	pK_a^*	Форма
Понсо 4R		9,5	переход из трех- в четырехзарядный анион
Желтый «солнечный закат»		0,3 10,6	переход из одно- в двухзарядный анион переход из двух- в трехзарядный анион
Тартразин		2,9 6,7	переход из двух- в трехзарядный анион переход из трех- в четырехзарядный анион
Зеленый прочный FCF		1,6 7,5	переход из одно- в двухзарядный анион; переход из двух- в трехзарядный анион

*Рассчитаны с помощью программы ACD Labs.

80%, в отличие от ППУ, максимальная степень извлечения на котором не превышает 30%.

Зависимость сорбции от pH красителей на оксиде алюминия аналогична зависимости для изученных нами ранее органических реагентов, таких как тайрон, нитрозо-Р-соль. Все они имеют сульфогруппы, которые ионизированы при pH 1 и выше. Поверх-

ность оксида алюминия в кислых и слабокислых средах положительно заряжена, таким образом, сорбция осуществляется за счет электростатических взаимодействий анионных форм соединений с поверхностью сорбента. При $pH > 7$ (точка нулевого заряда поверхности оксида алюминия pH 7–8) [11] поверхность сорбента имеет отрицательный заряд, поэтому

Т а б л и ц а 2

Значения $\lambda_{\text{макс}}$ и коэффициентов молярного поглощения (ϵ) красителей при разных условиях

Реагент	c_{HCl} , pH	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
Зеленый прочный FCF	0,5 М HCl	450	2,34
		624	3,10
	0,2 М HCl	440	1,98
		624	5,50
	6,5	430	1,20
		624	9,68
Тартразин	1 М HCl	434	2,17
	6,5	426	2,41
	10,5	406	1,91
Понсо 4 R	1 М HCl	506	2,12
	6,5	506	2,08
	10,5	502	2,10
Желтый «солнечный закат»	1 М HCl	483	2,12
	6,5	483	2,08
	10,5	480	2,09

сорбция отрицательно заряженных форм невозможна. Сорбция изученных красителей на ППУ также может происходить за счет электростатических взаимодействий анионных частиц с протонированными в кислой среде основными группами ППУ. Согласно литературным данным [10], в пенополиуретане есть два типа основных групп с логарифмами констант протонирования $2,8 \pm 0,2$ и $0,7 \pm 0,1$. Таким образом, при $\text{pH} < 3$ ППУ находится в протонированном состоянии, чем и обусловлена сорбция красителей по анионообменному механизму. Более высокие значения R для соединений, содержащих нафтольные фрагменты (для П-4 и ЖЗ R составляет приблизительно 25–30%), могут свидетельствовать о вкладе в сорбцию гидрофобных взаимодействий (рис. 2, а). Иная картина наблюдается и при сорбции из кислой среды ($\text{pH} < 1$) на оксиде алюминия (рис. 2, б). Степень сорбции однозарядного в этих условиях аниона ЗП не превышает 15%, в то время как для двухзарядных анионов ЖЗ и Т она составляет в среднем 30–40%, а для трехзарядного П-4 – 50–60%. Такой характер сорбции подтверждает чисто электростатическую природу взаимодействий «сорбент–сорбат». Наиболее «резкая» зависимость от pH наблюдается для

ЗП, а наименее «резкая» – для ЖЗ, что, по-видимому, коррелирует с числом в молекуле красителя ионизирующихся групп (сульфа-, карбокси-, амино-).

В целом, можно сказать, что максимум сорбции красителей на ППУ смещен в более кислую область, по сравнению с максимумом для оксида алюминия, причем в наибольшей степени этот сдвиг характерен для красителей (П-4 и ЖЗ), имеющих в своей структуре конденсированные бензольные кольца. Вероятно, это также объясняется тем, что на ППУ помимо электростатических возможны также и другого рода взаимодействия, например, гидрофобные, которые, как известно, характерны для сорбционных систем с участием ППУ [10].

В спектрах диффузного отражения образцов сорбентов, обработанных растворами красителей при разных значениях pH водного раствора, присутствует только одна полоса поглощения. Для П-4 и ЖЗ значения $\lambda_{\text{макс}}$ в водном растворе и на поверхности сорбентов в интервале 0,5 М HCl– pH 8,5 равны 506 и 483 нм соответственно. Эти красители в соответствии с рассчитанными значениями pK_a существуют в данном интервале кислотности раствора практически в одной форме, которая и переходит на поверхность сорбентов. Спектр

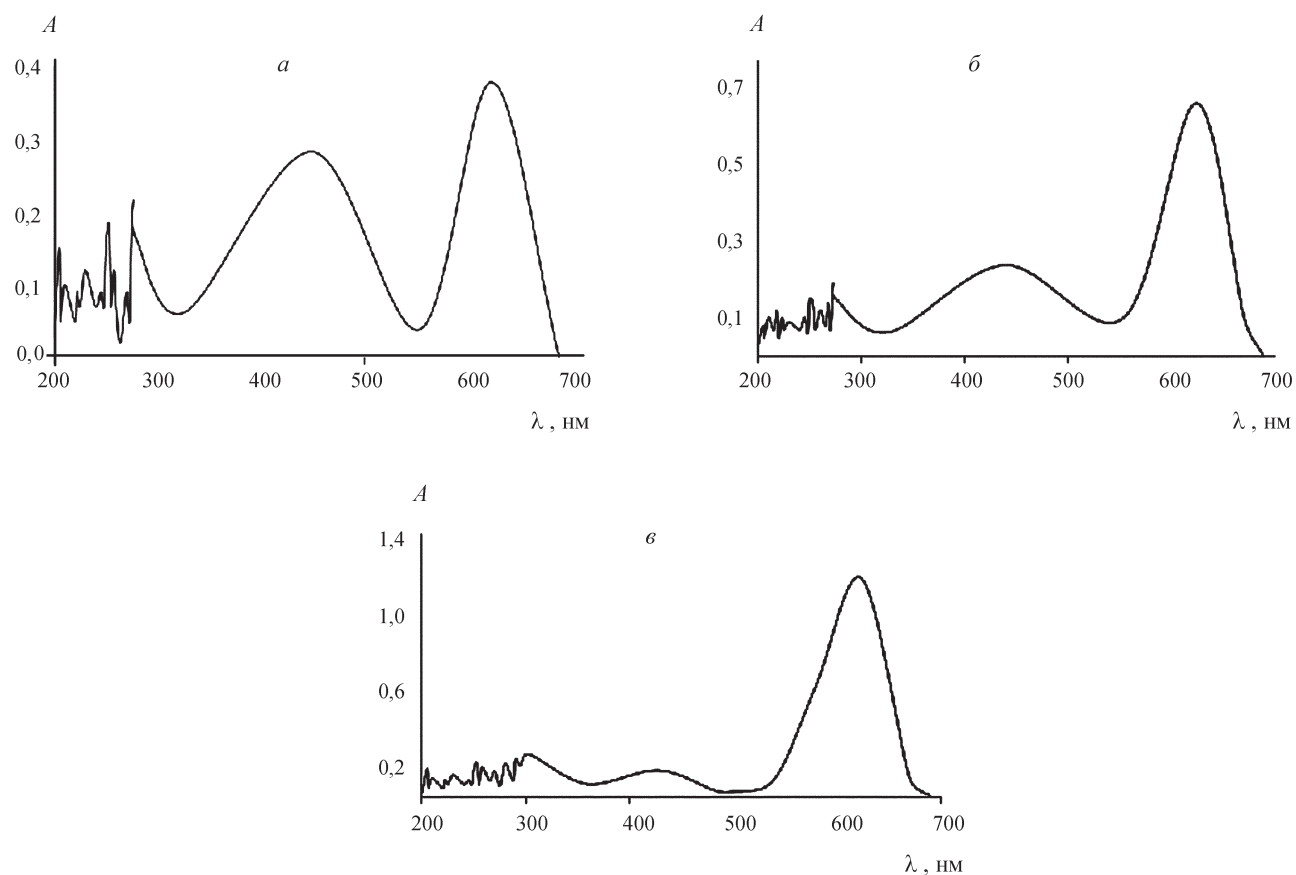


Рис. 1. Электронные спектры поглощения Зеленого прочного FCF при разной кислотности водного раствора ($c = 1,2 \cdot 10^{-5}$ М): *a* – 0,5 М HCl, *б* – 0,2 М HCl, *в* – pH 6,5

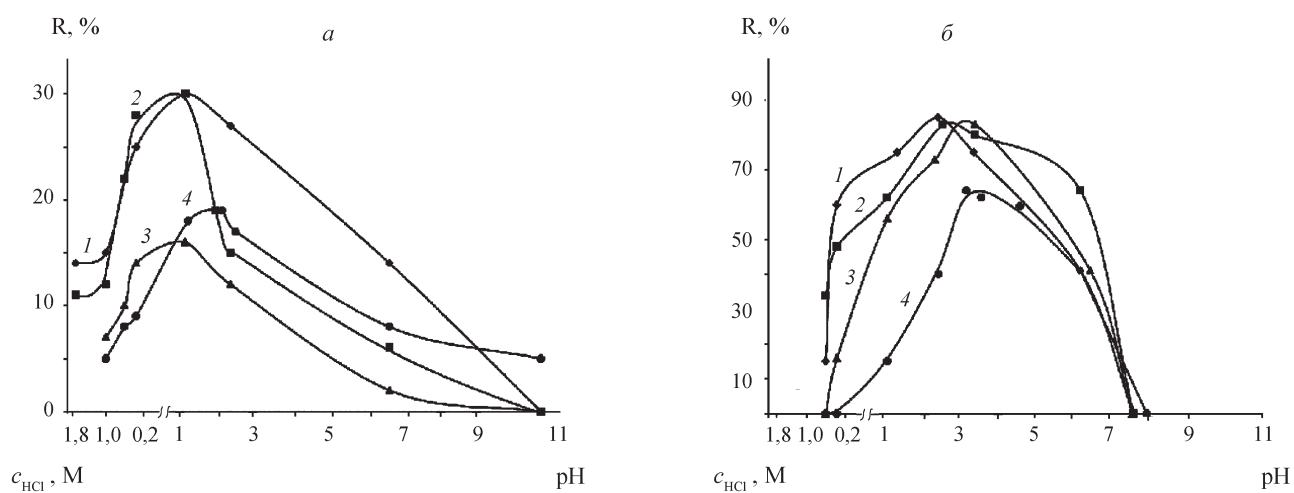


Рис. 2. Зависимость степени сорбции от pH: 1 – Понсо 4 R ($c = 1,6 \cdot 10^{-4}$ М, $V_B = 10$ мл, $\lambda = 506$ нм), 2 – Желтого ($c = 2,2 \cdot 10^{-4}$ М, $V_B = 10$ мл, $\lambda = 484$ нм), 3 – Тартразина ($c = 1,9 \cdot 10^{-4}$ М, $V_B = 10$ мл, $\lambda = 427$ нм), 4 – Зеленого прочного FCF ($c = 1,2 \cdot 10^{-4}$ М, $V_B = 10$ мл, $\lambda = 624$ нм); *a* – ППУ ($m_c = 0,02$ г), *б* – α -Al₂O₃ ($m_c = 0,10$ г)

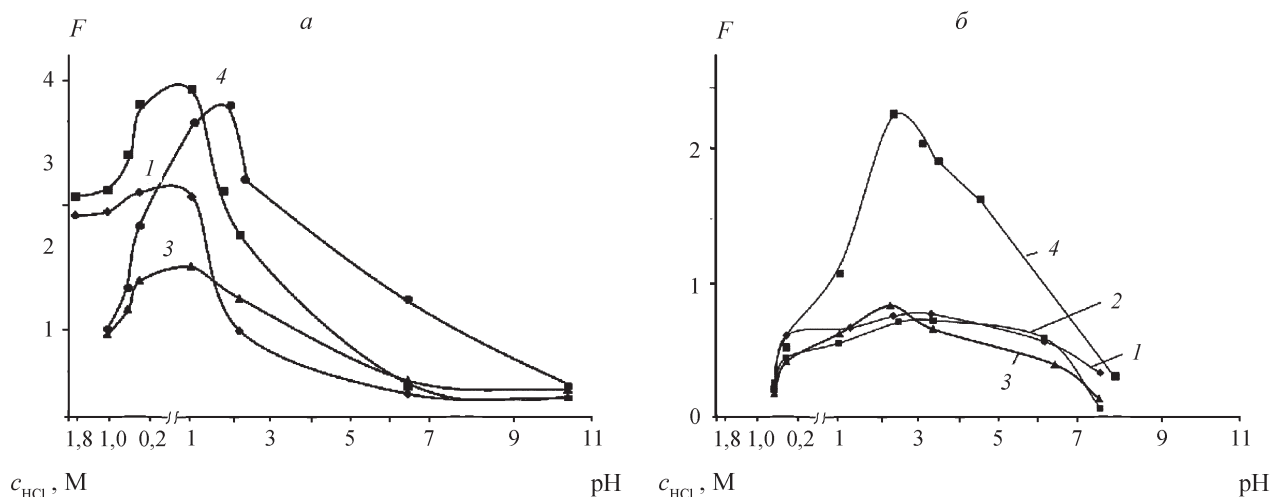


Рис. 3. Зависимость функции Кубелки–Мунка от pH: 1 – Понсо 4 R ($\lambda = 510$ нм), 2 – Желтый ($\lambda = 480$ нм), 3 – Тартразина ($\lambda = 430$ нм), 4 – Зеленый прочный FCF ($\lambda = 620$ нм); а – ППУ ($m_c = 0,02$ г), б – α -Al₂O₃ ($m_c = 0,10$ г)

диффузного отражения образцов ППУ и оксида алюминия, обработанных раствором ЗП в интервале 0,5 М HCl–pH 10,5, имеет полосу поглощения при 620–630 нм, хотя в водном растворе, как видно из рис. 1, этот реагент в видимой области спектра имеет две полосы поглощения (430–450 и 624 нм), интенсивность которых зависит от pH раствора. Форма красителя, имеющая максимальное значение $\lambda_{\text{макс}}$ при 624 нм в водном растворе, доминирует в нейтральной и щелочной средах. Следовательно, несмотря на разные формы существования ЗП в водном растворе в изученном диапазоне кислотности, сорбируется только одна.

На основании спектров диффузного отражения, полученных для образцов сорбентов обработкой растворами красителей при разных значениях pH водных растворов, были построены зависимости функции Кубелки–Мунка (F) от pH (рис. 3) Функцию F рассчитывали по формуле $F = (1 - R)^2/2R$, где R – измеренный коэффициент диффузного отражения при длине волны минимального отражения (максимального поглощения). При сравнении зависимостей степени извлечения всех красителей и функции F от pH можно говорить об идентичности их формы.

Значения F на ППУ выше, чем на Al₂O₃, несмотря на меньшую степень извлечения, что связано с меньшим коэффициентом рассеяния ППУ по сравнению с оксидом алюминия. Среди всех изученных красителей на обоих сорбентах наименьшая степень извлечения наблюдается для ЗП, при этом значения F в области максимальной сорбции этого соединения выше, чем для других красителей. Особенно ярко это выражено при сорбции на оксиде алюминия (рис. 3, б). Значение функции F для ЗП в 4–5 раз выше, чем для других красителей. Следует отметить, что и в водных растворах коэффициент молярного поглощения этого соединения превышает остальные практически в 4 раза.

На основании проведенного исследования можно сделать вывод, что предложенные сорбенты извлекают красители из водных растворов в диапазоне 0,2 М HCl–pH 2 на ППУ и pH 2–4 на оксиде алюминия. При этом спектральные характеристики красителей на поверхности сорбентов существенно не изменяются, что может служить основанием для разработки последующего метода определения этих соединений с использованием спектроскопии диффузного отражения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Донченко Л.В., Надыкта В.Д. Безопасность пищевой продукции. М., 2001.
2. Kucharska M., Grabka J. // Talanta. 2010. **80**. P. 1045.
3. Doss N., Tonido R., Pizzariello A., Susmel. S. // J. Electroanal. Chem. 2007. **601**. P.1.
4. Ryvolova M., Taborsky P., Vrabel P., Krasensky P., Preisler J. // J. Chrom. A. 2007. **1141**. P. 206.
5. Greenway G. M., Kometa N., Macrae R. // Food. Chem. 1992. **43**. N 2. P.137.

6. Vidotti Eliane C., Cancino Juliana C., Oliveira Claudio C., Rollemberg Maria do Carmo E. // Anal. Sciences. 2005. **21**. P. 149.
7. Coelho T.M., Vidotti E.C., Rollemberg M.C., Medina A.N., Baesso M.L., Cella N., Bento A.C. // Talanta. 2010. **81**. P. 202.
8. Тихомирова Т.И., Кубышев С.С., Иванов А.В., Нестеренко П.Н. // ЖФХ. 2009. **83**. С. 1360.
9. Кубышев С.С., Головизнин В.А. / Тез. докл. Междунар. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2009». М., 13–18 апреля 2009 г. Электронный ресурс. ISBN 978-5-317-02774-2.
10. Дмитриенко С.Г., Аняри В.В. Пенополиуретаны: сорбционное концентрирование и применение в химическом анализе. М., 2009.
11. Химия привитых поверхностных соединений / Под ред. Г.В. Лисичкина. М., 2003.

Поступила в редакцию 04.03.13

SORPTION OF FOOD DYES ON POLYURETHANE FOAM AND ALUMINUM OXIDE

G.R. Ramazanova, T.I. Tikhomirova, V.V. Apyari

(Division of Analytical Chemistry)

Sorption of food dyes Sunset Yellow (E-110), Tartrazine (E 102), Ponceau 4R (E-124), Fast green FCF (E 143) on poly ethers based polyurethane foam and α -Al₂O₃ from water solutions was studied. It was found that the maximum sorption was attained in the range of 0.2 M HCl-pH 2 on polyurethane foam and at pH 2-4 on aluminum oxide. In the optimal conditions, the recoveries on polyurethane foam and α -Al₂O₃ were 20-30% and 70-80%, respectively. Using diffuse reflectance spectroscopy it was shown that when extracting all dyes, with the exception of Fast green FCF, on the sorbents in the range of 0.5 M HCl - pH 8.0 only one form of the dye extracted is which dominates under these conditions in the aqueous solution. Possible models of interaction of the dyes with surface of the sorbents were proposed.

Key words: food dyes, Sunset Yellow, Sunset Yellow, Ponceau 4R, Fast green FCF, polyurethane foam, aluminum oxide, diffuse reflectance spectroscopy, sorption.

Сведения об авторах: Рамазанова Гюлселем Рамисовна – аспирант химического факультета МГУ (gulya4ka@mail.ru); Тихомирова Татьяна Ивановна – вед. науч сотр. химического факультета МГУ, докт. хим. наук, профессор (tikhomirova-tatyana@yandex.ru); Аняри Владимир Владимирович – науч сотр. химического факультета МГУ, канд. хим. наук (apyari@mail.ru).