

# Adatok az élelmiszerszínezékek oszcillopolarográfias vizsgálatához\*

NAGY FERENC és SOHÁR JUDIT

Országos Élelmezés és Táplálkozástudományi Intézet, Budapest

Érkezett: 1961. október 26.

Az élelmiszer színezékek kimutatása és gyors azonosítása fontos egészségügyi feladat. Az engedélyezett színezékek listája újra és újra felülvizsgálatra kerül és a toxikológiai szempontból meg nem felelőket eltiltják. Ilyen esetekben rendkívül fontos a kereskedelmi forgalomban levő színezékek és keverékek gyors és megbízható azonosítása.

## 1. Polarográfias vizsgálatok

Egy megfelelően gyors és biztonságos módszer kidolgozásának reményében kezdtük meg polarográfias vizsgálatainkat és nem volt célunk az egyes színezékek polarográfias viselkedésének mélyebb tanulmányozása. Tíz különböző, Magyarországon korábban engedélyezett élelmiszerszínezék polarográfias viselkedését vizsgáltuk meg 0,1 mólos KOH, KCl, és HCl alapoldatokban. A méréseket Heyrowsky-féle LP55A típusú készülékekkel, a gyakorlati mérésekénél használatos Novák edényben végeztük. A koncentráció  $10^{-4}$ g/ml volt.

A vizsgált élelmiszerszínezékeket az 1. táblázat tartalmazza. Az 1. ábra az élelmiszerszínezékek három alapoldatban készült polarogramjait mutatja. Az ábrából látható, hogy a savanyú pH tartományban a Patentkék és Indulin kivételével mindegyik vizsgált színezék jól mérhető polarográfias lépcsőt ad. Az is jól látható, hogy az egyes élelmiszerszínezékek leválása szűk potenciálértékek (0,0 – 0,2 V) között következik be, a lépcsők összefolynak, s így keverékek komponenseinek identifikálása savas közegben nem vihető keresztül. A 0,1 mKCl alapoldatban – tehát semleges közegben – a féllépcsőpotenciáloknak a negatívabb potenciálértékek felé történő eltolódása figyelhető meg.

1. táblázat

A VIZSGÁLT ÉLELMISZER SZÍNEZÉKEK

Szín	Színezék	Colour Index : (1956-58)	Schultz-szám (1931)
Sárga	Savsárga	13015	172
"	Tartrazin	19140	737
Narancs	Orange I.	14600	185
Vörös	Neukokcin	16255	213
"	Amaranth	16185	212
"	Bordeaux B	16180	123
Kék	Patentkék A	42052	827
"	Indigokarmin	73015	1309
"	Indulin	50400	984
Fekete	Brillantfekete BN	28440	-

\* Elhangzott a II. Oszcillopolarográfias kolloquiumon, Smolenice 1961. szeptember 18-21. (Szerk.).

	0,1 m KOH	0,1 m KCl	0,1 m HCl
<b>Savszárga</b> <chem>NaO3S-c1ccc(cc1)/N=N/c2ccc(N)cc2.[Na]</chem>			
<b>Tartrazin</b> <chem>NaO3S-c1ccc(cc1)/N=N/C(=O)N(C(=O)O)c2ccccc2</chem>			
<b>Orange I.</b> <chem>NaO3S-c1ccc2c(c1)/N=N/c3cc(O)ccc32</chem>			
<b>Neukokcin</b> <chem>NaO3S-c1ccc2c(c1)/N=N/c3cc(O)ccc32.[Na]</chem>			
<b>Amaranth</b> <chem>NaO3S-c1ccc2c(c1)/N=N/c3cc(O)ccc32.[Na]</chem>			
<b>Bordeaux B</b> <chem>NaO3S-c1ccc2c(c1)/N=N/c3cc(O)ccc32.[Na]</chem>			
<b>Indigocarmin</b> <chem>NaO3S-c1ccc(cc1)C(=O)NC(=O)c2ccc(S(=O)(=O)[Na])cc2</chem>			
<b>Patentkék</b> <chem>CCN(c1ccc(cc1)C(=O)N(C)C)c2ccc(O)c(S(=O)(=O)C)c2</chem>			
<b>Indulin</b> <chem>C1=NC2=CC=CC=C2N=C3C=CC=CC3N=C4C=CC=CC4N1</chem>			
<b>BrillantfeketeBN</b> <chem>NaO3S-c1ccc2c(c1)/N=N/c3ccc(NC(=O)O)cc3.[Na]</chem>			

1. ábra



Az egyes színezékek megkülönböztetésére az alkalikus oldatban felvett polarogramok használhatók fel a leginkább. Amint az ábrákból is látható, vannak színezékek, melyeknek féllépcsőpotenciálja relative a negatívabb potenciálterületekre (pl. Tartrazin) tolódik el, és vannak olyanok, melyeknek féllépcsőpotenciálja a pH-tól független pl. Patentkék.

Itt kell megjegyezni, hogy a forgalomban levő színezék keverékek többnyire kék színezéket is tartalmaznak, ez leggyakrabban *indigokarmin*, mely lúgos közegben gyorsan bomlik és így KOH-s alapoldatban nem vizsgálható.

A fentieket összefoglalva megállapítható, hogy a vizsgált élelmiszerszínezékek keverékeikben, a klasszikus polarográfia segítségével teljes biztonsággal nem határozhatók meg.

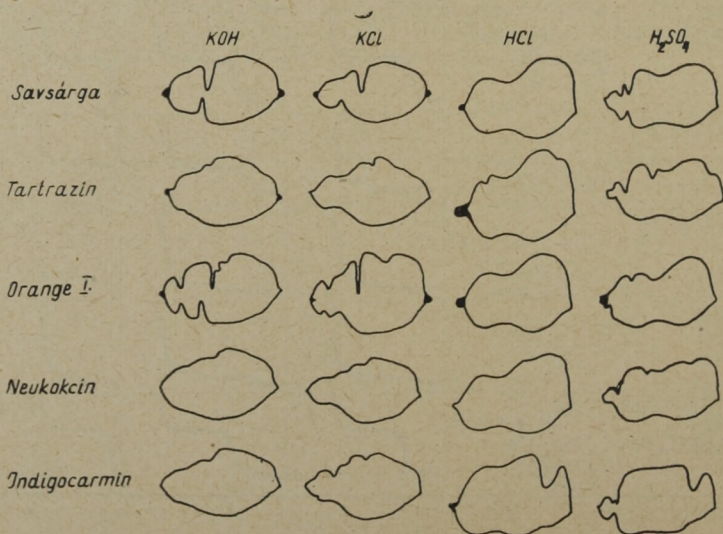
## 2. Az oszcillopolarográfias vizsgálatok leírása

Az oszcillopolarográfias vizsgálatok megkezdéséhez az indítékot az a tanfolyam adta, melyet *Heyrowsky* professzor irányításával csehszlovák polarografusok rendeztek Budapesten 1961. májusában. Már akkor megfigyeltük, hogy néhány élelmiszerszínezék jellegzetes oszcillopolarogramot ad.

A festékek és színezékek, különösen az azo- és diazo-vegyületek oszcillopolarográfias viselkedésével foglalkozó irodalommal kapcsolatban hivatkozunk *Heyrowský és Kalvoda (1)* által közreadott közleményekre

A tanfolyam befejezése után megvizsgáltuk a korábban említett Magyarországon engedélyezett tíz szintetikus élelmiszerszínezék oszcillopolarográfias viselkedését mólis KOH, m KCl, m HCl és m H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> alapoldatokban. Az általunk használt készülék „POLAROSZKOP 576” típusú oszcillopolarográf volt.

Az engedélyezett színezékek négy alapoldatban felvett oszcillogramjait a 2. és 3. ábrák mutatják. A 2. táblázat az egyes színezékekhez tartozó „Q” értékeket tartalmazza.



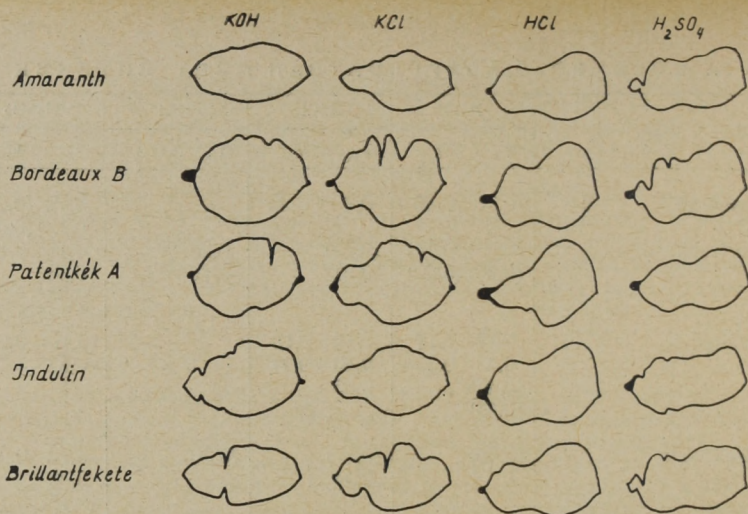
2. ábra

## A KÜLÖNBÖZŐ ALAPOLDATBAN MÉRT ÉRTÉKEK

Szín	KOH		KCl		HCl		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
	Q <sub>K</sub>	Q <sub>A</sub>	Q <sub>K</sub>	Q <sub>A</sub>	Q <sub>K</sub>	Q <sub>A</sub>	Q <sub>K</sub>	Q <sub>A</sub>
Savsárga .....	0,36	0,32	0,40	0,22	—	—	0,12	(0,08)
Tartrazin .....	(0,38)	(0,14)	(0,49)	—	0,23	—	0,12	(0,08)
	(0,48)	(0,22)	0,51	—	0,79	—	0,15	0,10
							0,38	
							0,88	
Orange I. ....	0,17	0,17	0,15	0,13	—	—	(0,10)	0,05
	0,43	0,33	0,40	0,27			0,25	
	(0,47)		0,65					
	(0,55)							
Neukokcín .....	(0,45)	—	(0,37)	—	(0,70)	—	0,12	0,06
			0,54				0,38	
							(0,76)	
Amaranth .....	—	—	(0,49)	—	—	—	0,13	0,08
							0,31	
							(0,67)	
Bordeaux B .....	0,44	—	0,45	—	—	—	0,14	0,07
	0,64		0,63				0,35	
Indigokarmin .....	(0,38)	—	0,27	0,11	0,77	—	0,12	0,14
			(0,32)				0,18	
			0,51				0,82	
Patentkék A .....	0,72	0,56	(0,40)	—	deformálódott		—	—
			(0,64)					
			0,74					
Indulin .....	0,16	0,14	—	—	—	—	0,14	(0,06)
	(0,42)	0,32					0,35	0,35
Brillantfekete BN ..	0,36	0,36	0,17	0,26	(0,15)	—	0,14	0,08
			0,45				0,31	
			0,74					

Általánosságban elmondhatjuk, hogy a KOH, ill. KCl alapoldatokban felvett oscillogramok a jellegzetesebbek. A savas közegben felvett oscillogramok csak néhány színezéknél, (pl. a Tartrazin, Indigokarmin) használhatók fel azonosításra. Fel kell hívni a figyelmet arra, hogy a kénsavas alapoldatban felvett oscillogramok legelső katódos bevágásait a NaCl jelenléte okozza, mely a színezékekben, mint töltőanyag különböző koncentrációkban van jelen. A bemutatott 2. és 3. ábrákból látható, hogy a legtöbb élelmiszerszínezék osz-





3. ábra

cillopolarogramján jellegzetes bevágások vannak. Ezek a bevágások egyes színezékeknél annyira jellegzeteseknek bizonyultak, hogy a hazai gyakorlatban leginkább használatos keverékekben történő kimutatásukra is reményt láttunk.

### 3. Színezékeverékek vizsgálata

Részletesen három keverék vizsgálatával foglalkoztunk.

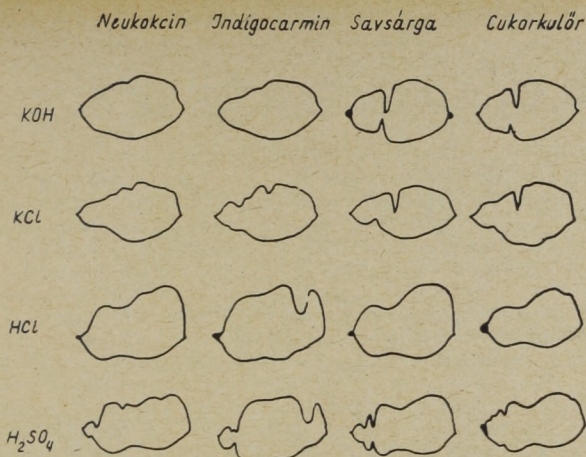
Ezek

1. Zuckercouleursatz 2PNG
2. Kirschrot
3. Rumbarna

fantázia neveken forgalomba kerülő keverékek voltak. Mindhárom minta a kereskedelmi forgalomból származott.

A 4. ábra a „Zuckercouleursatz 2PNG“ elnevezésű barnás-vörös színű keveréknek és komponenseinek a négy különböző alapoldatban felvett oscillogramjait mutatja be. A keverék SAVSÁRGÁ-ból, NEUKOKCIN-ből és INDIGOKARMIN-ből tevődik össze. A keverékben az egyes komponensek aránya kb. a következő: 60% SAVSÁRGA, 30% NEUKOKCIN és 10% INDIGOKARMIN.

Amint a 4. ábra első sora mutatja, KOH alapoldatban a három komponens közül csak a SAVSÁRGÁ-nak van jellegzetes oscillopolarogramja ( $Q_K = 0,36$ ,  $Q_A = 0,32$ ). A jelenlévő inaktív komponensek hatására a keverékben a  $Q$  értékek kissé eltolódtak a nagyobb értékek felé ( $Q_K = 0,38$ ,  $Q_A = 0,34$ ). A 4. ábra második sora ugyanezen keverékek másol KCl-ben felvett oscillogramjait mutatja. KCl-ban is a SAVSÁRGA a legjellegzetesebb ( $Q_K = 0,40$ ,  $Q_A = 0,22$ ), azonban itt már az INDIGOKARMIN-ra jellemző bevágások ( $Q_K = 0,27$  és  $0,51$ ;  $Q_A = 0,11$ ) is szerepelnek. A keverék görbéjéből teljes biztonsággal itt is csak a SAVSÁRGA jelenléte állapítható meg.



4. ábra

A HCl-s alapoldatban készült felvételek láthatók a 4. ábra harmadik sorában. A SAVSÁRGA és NEUKOKCIN teljesen inaktív, az INDIGOKARMIN azonban jellegzetes elhúzódo katódos bevágást ad ( $Q_K = 0,77$ ). A keverék oszcillopolarogramján csak egy, az indigokarminra jellemző katódos bevágás látható ( $Q_K = 0,84$ ). A bevágás eltolódott az INDIGOKARMIN eredeti bevágásához képest.

A H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oldatban (4-ik sor) a keverék oszcillopolarogramján megjelenik a SAVSÁRGA-ra jellemző teljesen reverzibilis két bevágás ( $Q_{K,A} = 0,22$ ) és az INDIGOKARMIN-ra mutató katódos bevágás ( $Q_K = 0,88$ ).

A Zuckercouleursatz különböző alapoldatokban felvett oszcillogramjából tehát a SAVSÁRGA (KOH, KCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) és INDIGOKARMIN határozottan kimutatható. A NEUKOKCIN a vizsgált keverékekben – tekintettel arra, hogy egyik alapoldatban sincs eléggé jellegzetes oszcillogramja – kis aránya következtében, nem határozható meg.

Az 5. ábrán a KIRSCHROT elnevezésű festékeverék és komponenseinek a négy alapoldatban felvett oszcillopolarogramjai láthatók. Ez a keverék kb. 70% NEUKOKCINT, 30% ORANGE I.-et és kb. 1%-nyi INDIGOKARMIN-t tartalmaz. Az első sorban a lúgos alapoldatban felvett oszcillopolarogramok szerepelnek. A keverék görbéje az ORANGE I. színezékre jellemző bevágásokat mutatja.

A második sor a KCl alapoldatban felvett oszcillopolarogramokat tartalmazza. A keverék oszcillopolarogramján elsősorban az ORANGE I. jelenléte ismerhető fel (Orange I  $Q_K = 0,40$ , keverék  $Q_K = 0,45$ ) kisebb bevágással észlelhető az INDIGOKARMIN és NEUKOKCIN, melyek együttes bevágást,  $Q_K = 0,53$ ) adnak.

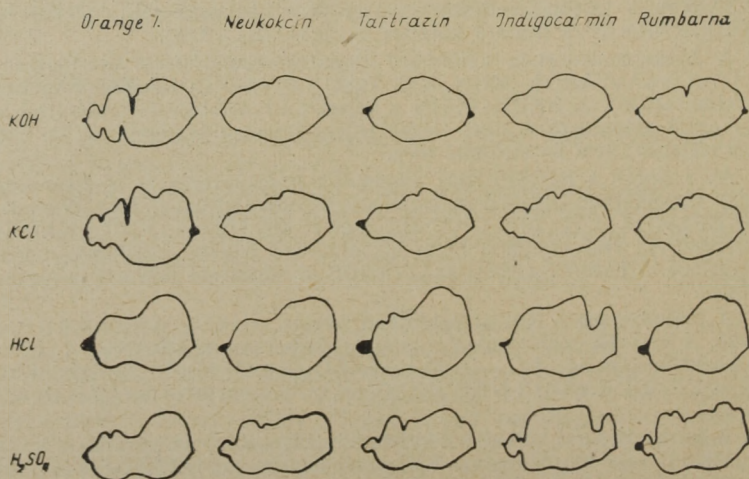
A harmadik sor a HCl alapoldatban felvett oszcillopolarogramokat mutatja. Jól látható, hogy míg a lúgos és KCl-s alapoldatban az ORANGE I-re jellemző bevágások domináltak, addig a sósavas alapoldatban – bár a Q értékek eltolódtak – megállapítható az INDIGOKARMIN és NEUKOKCIN jelenléte.





5. ábra

A negyedik sorban a kénsavas alapoldatban felvett oszcillogramok találhatóak. Az első katódos bevágás a NaCl töltőanyag hatására jött létre. A második ( $Q_K=0,24$ ) az ORANGE I. ( $Q_K=0,25$ ) jelenlétére utal, míg a harmadik és negyedik bevágás ( $Q_K=0,37$ ;  $0,72$ ) a NEUKOKCIN ( $Q_K=0,38$ ;  $0,76$ ) jelenlétét bizonyítják. Az ötödik bevágás ( $Q_K=0,84$ ) az INDIGOKARMIN jelenlétét mutatja. Érdekességként kell megemlíteni, hogy kis mennyiségű INDIGOKARMIN jelenlétének kimutatása papírkromatográfiásan nehézségekbe



6. ábra

űtközik, mivel a jó elvást biztosító lúgos futtatáskor (Na-citrat-ammonia-víz) az ammonia hatására bomlást szenved.

A következő ábra (6. ábra) a RUMBARNA nevű festékkeveréknek, valamint komponenseinek oscillogramjait mutatja be. Ez a festékkeverék kb. 40% TARTRAZINT, 35% NEUKOKCINT, 20% ORANGE I.-t és 5% INDIGOKARMIN-t tartalmaz.

A 6. első sora a lúgos alapoldatban felvett oscillopolarogramokat tartalmazza. Jól látható, hogy KOH-ban a keverék komponensei közül csak az ORANGE I.-nek van jellegzetes oscillopolarogramja. A másik három komponens jelenléte ebben az alapoldatban nem mutatható ki.

KCl alapoldatban, az első katódos bevágás ( $Q_K = 0,42$ ) az ORANGE I.-től, a második ( $Q_K = 0,51$ ) a TARTRAZIN-ból és INDIGOKARMIN-ból együttesen származik.

A 3. sor a HCl-ban felvett oscillopolarogramokat tartalmazza. A keverék görbéje a TARTRAZIN-éval egyezik meg, bár a második ( $Q_K = 0,80$ ) bevágás mélységét az INDIGOKARMIN is növeli. A NEUKOKCIN jelenlétére utal a keverék oscillogrammján a második bevágás előtt észlelhető belapulás.

A  $H_2SO_4$  az alapoldatban felvett oscillopolarogramok láthatók a 3. sorban. Az első bevágás ( $Q_K = 0,29$ ) az ORANGE I. jelenlétét jelzi, a második ( $Q_K = 0,41$ ) és harmadik ( $Q_K = 0,67$ ) a NEUKOKCIN-ra jellemzők. A negyedik bevágást ( $Q_K = 0,89$ ) az INDIGOKARMIN és TARTRAZIN együttesen okozzák.

A rumbarna keverék négy alapoldatban felvett oscillopolarogramjaiból tehát az ORANGE I. (KOH és KCl), TARTRAZIN (KCl és HCl), valamint a NEUKOKCIN ( $H_2SO_4$ ) meghatározható. Az INDIGOKARMIN jelenlétére csak következtetni lehet (HCl alapoldatban  $Q_K = 0,80$ ; KCl-ben,  $Q_K = 0,51$ ) a tartrazin bevágásainak mélyülésétől.

A színezék keverékek bemutatott oscillopolarográfiai viselkedése – megítélésünk szerint – alkalmas annak bizonyítására, hogy az oscillopolarográfiai módszer az élelmiszerszínezék analitika területén a többi módszerekkel egyenértékűen használható.

A technikai segítségért Holló Attilának és Nagy Péternek e helyen is köszönetet mondunk.

#### I R O D A L O M

- (1) Heyrowský J. és Kalvoda R.: Oscillographische Polarographie mit Wechselstrom. Akademie-Verlag. Berlin 1960. 126. oldal.

## ДАнные ОСЦИЛЛОПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ КРАСЯЩИХ ВЕЩЕСТВ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ

Ф. Надь и Ю. Щохар

Авторы определили возможность исследования искусственных красящих веществ разрешенных для окрашивания пищевых продуктов и напитков в Венгрии, методом полярографии и осциллополярографии.

Установили, что все важные красящие вещества являются активным при полярографии, но значения потенциалов полускачки так близки, что методом классической полярографии невозможно их определить ни индивидуально ни в смесях. Но методом осциллополярографии возможно определить в смесях не только разрешенные в настоящее время красящие вещества, а также раньше разрешенные, но в настоящее время запрещенные красящие вещества. Результаты исследований показывают на полярограммах и осциллограммах.



## BEITRÄGE ZUR OSCILLOPOLAROGRAPHISCHEN PRÜFUNG DER LEBENSMITTELFARBSTOFFE.

*F. Nagy und J. Sohár*

Die Verfasser untersuchten das polarographische und oscillopolarographische Verhalten der in Ungarn für die Färbung von Lebensmitteln und Getränken zugelassenen synthetischen Farbstoffe.

Sie stellten fest, dass alle in Frage kommenden Farbstoffe polarographisch aktiv sind, doch liegen die Werte der Halbstufenpotentiale so nahe beieinander, dass sie mit der klassischen Polarographie weder an und für sich, noch in Gemischen zuverlässig bestimmt werden können.

Auf Grund ihres oscillopolarographischen Verhalten können sowohl die zurzeit zugelassenen, wie auch die früher zugelassenen, gegenwärtig aber bereits untersagten Farbstoffe auch in Gemischen bestimmt werden.

Die Prüfungsergebnisse werden durch Polarogramme und Oscillogramme illustriert.

## CONTRIBUTIONS TO THE OSCILLOPOLAROGRAPHIC INVESTIGATION OF FOOD DYES

*F. Nagy and J. Sohár*

The polarographic and oscillopolarographic behaviour of synthetic dyes licensed in Hungary for colouration of foods and beverages was studied by the authors.

All possible dyes proved to be polarographically active. However, the values of half-wave potentials are so adjacent to each other that the determination of dyes alone or in mixtures cannot be carried out in a reliable way by conventional polarography.

On the basis of their oscillopolarographic behaviour it was possible to determine both the today licensed dyes and those previously licensed but now forbidden.

The results of investigations are presented in polarograms and oscillograms.

## DONNÉES CONCERNANT L'EXAMEN OSCILLOPOLAROGRAPHIQUE DES COLORANT DES DENRÉES ALIMENTAIRES

*F. Nagy et J. Sohár*

Les auteurs ont étudié le comportement polarographique et oscillopolarographique des colorants synthétiques autorisés en Hongrie pour colorer les denrées alimentaires et les boissons.

Ils ont établi que tous les colorants synthétiques qu'on peut prendre en considération sont polarographiquement actifs, mais les valeurs du potentiel de demi-échelle sont tellement rapprochés, qu'on ne peut pas les déterminer par la polarographie classique, ni isolément, ni en mélange.

Pendant leur comportement oscillopolarographique permet la détermination, non seulement des colorants autorisés actuellement, mis aussi de ceux autorisés autrefois et interdits actuellement et cela aussi dans les mélanges de ces colorants.

Ils illuminent les résultats de leurs recherches par des polarogrammes et des oscillopolarogrammes.