

## BEITRAG ZUR OSZILLOPOLAROGRAPHISCHEN ANALYTIK DER LEBENSMITTELFARBSTOFFE

F. NAGY, J. SOHÁR

Institut für Ernährungswissenschaft in Budapest

Oscilopolarografické metódy je využito na dôkaz smesí rôznych barviv používaných v potravinárstve.

Der Nachweis und die rasche Identifizierung der zum Färben von Lebensmitteln und Getränken angewandten Farbstoffe ist eine wichtige sanitäre Aufgabe. Im Lichte der neuen wissenschaftlichen Kenntnisse wird die Liste der bewilligten Farbstoffe wiederholt überprüft und die vom toxikologischen Standpunkte aus als nicht mehr einwandfrei betrachteten Farbstoffe werden verboten. In einem solchen Fall ist es ausserordentlich wichtig, die in den Handel gebrachten Farbstoffe und Farbstoffmischungen rasch und verlässlich zu identifizieren.

### Experimenteller Teil

#### *Polarographische Untersuchungen*

Zur Identifizierung der einzelnen Farbstoffe sind die in alkalischer Lösung erhaltenen Polarogramme am besten geeignet. Es gibt Farbstoffe, deren polarographische Stufe bei Erhöhung des pH-Wertes nach relativ negativeren Potentialbereichen verschoben wird (z. B. Tartrazin) und es gibt solche, bei denen die Lage der Stufe vom pH unabhängig ist (z. B. Patentblau). Hier sei es erwähnt, dass die im Handel gebrachten Farbstoffmischungen häufig Indigocarmin enthalten, also einen Farbstoff, der sich in alkalischem Medium zersetzt; er kann deswegen in einer KOH-Grundlösung nicht identifiziert werden.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die untersuchten Farbstoffe in Mischungen mittels klassischer Polarographie mit Sicherheit nicht bestimmt werden können.

#### *Oszilopolarographische Untersuchungen*

Bezüglich der Literatur über das oszilopolarographische Verhalten von Farbstoffen, besonders von Azo- und Diazo-Verbindungen sei auf die bei J. Heyrovský und R. Kalvoda [1] angeführten Mitteilungen hingewiesen.

Wir untersuchten das oszilopolarographische Verhalten von zehn in Ungarn bewilligten synthetischen Lebensmittelfarbstoffen in 1 M-KOH, 1 M-KCl und 1 M-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Grundlösungen mit dem Polaroskop P 576.

Die in KOH- bzw. KCl-Grundlösungen aufgenommenen Oszilopolarogramme sind am meisten charakteristisch. Die in säurem Medium erhaltenen Oszilopolarogramme können nur bei einigen Farbstoffen, wie z. B. Tartrazin, Indigocarmin, zur Identifizierung dienen. Wir möchten auch darauf hinweisen, dass die ersten kathodischen Einschnitte in 1 M-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aufgenommenen Oszilopolarogramme von NaCl herrühren, das in den Farbstoffen in verschiedenen Konzentrationen als Füllstoff vorhanden ist.

Nachfolgend demonstrieren wir unsere Untersuchungen mit Mischungen. Drei Farbstoffgemische aus dem Handel wurden eingehend studiert:

1. Zuckercouleursatz 2 PNG,
2. Kirschrot,
3. Rumbraun.

Abb. 1 zeigt die in vier Grundlösungen aufgenommenen Oszillogramme von Zuckercouleursatz 2 PNG. Diese Farbstoffmischung besteht aus Säuregelb, Neucoccin

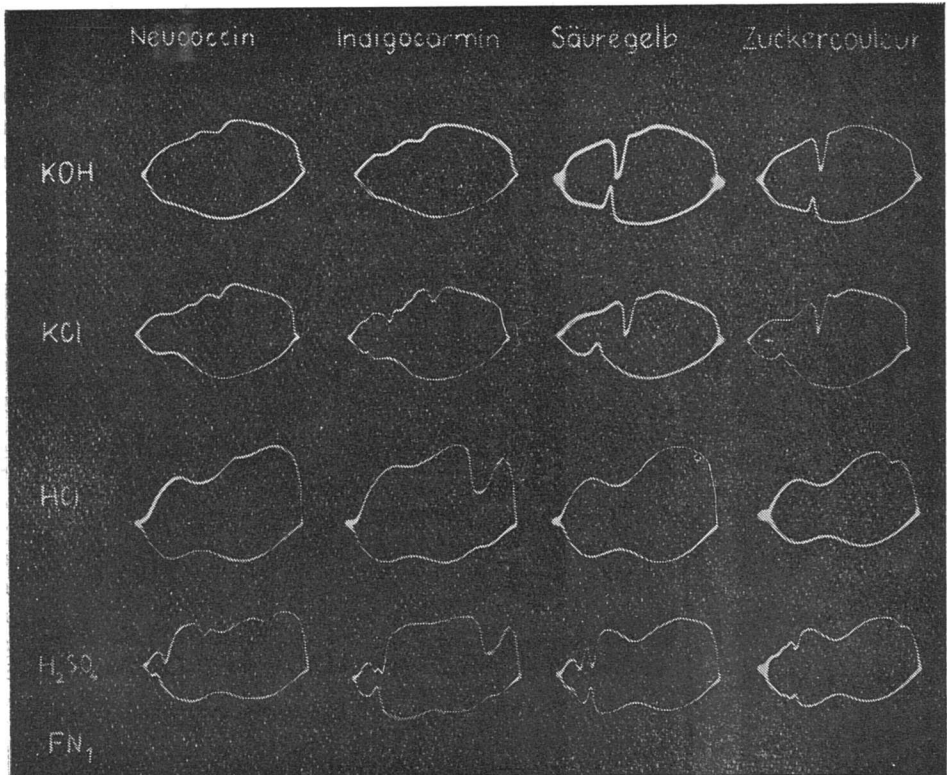


Abb. 1.  $dE/dt = f_1(E)$ -Kurven verschiedener Lebensmittelfarbstoffe.

und *Indigocarmin*, ihre Zusammensetzung ist etwa wie folgt: 60 % Säuregelb, 30 % Neucoccin und 10 % Indigocarmin.

Wie die erste Reihe in Abb. 1 zeigt, leistet in einer KOH-Grundlösung von den drei Komponenten nur das Säuregelb eine charakteristische Kurve ( $Q_K = 0,36$ ;  $Q_A = 0,32$ ). Das Säuregelb ist auch in der zweiten Reihe, also in neutralem Milieu am meisten charakteristisch ( $Q_K = 0,40$ ;  $Q_A = 0,22$ ), jedoch erscheinen hier schon die für Indigocarmin bezeichnenden Einschnitte ( $Q_K = 0,27$  und  $0,51$ ;  $Q_A = 0,11$ ). Auch das Neucoccin ist nicht ganz inaktiv ( $Q_K = 0,54$ ). Aus der Kurve kann auch in diesem Falle nur die Gegenwart von Säuregelb mit Bestimmtheit festgestellt werden, doch weist die Kurve auch auf das Vorhandensein von Indigocarmin hin. In HCl-Grundlösung (Abb. 2, dritte Reihe) ist Säuregelb und Neucoccin vollkommen inaktiv. Indigocarmin gibt jedoch einen

charakteristisch kathodischen Einschnitt ( $Q_K = 0,77$ ). Auf der Kurve der Mischung ist nur ein kathodischer Einschnitt zu sehen ( $Q_K = 0,84$ ). Dem ursprünglichen Einschnitt von Indigocarmin gegenüber ist dieser Einschnitt verschoben. In  $H_2SO_4$ -Grundlösung (vierte Reihe) erscheinen zwei reversiblen Einschnitte, die für das Säuregelb charakteristisch sind ( $Q_{K,A} = 0,22$ ) und der auf Indigocarmin hinweisende kathodische Einschnitt ( $Q_K = 0,88$ ). Die Gegenwart von Neucocain ist nur aus dem Ablauf des kathodischen Astes zu vermuten.

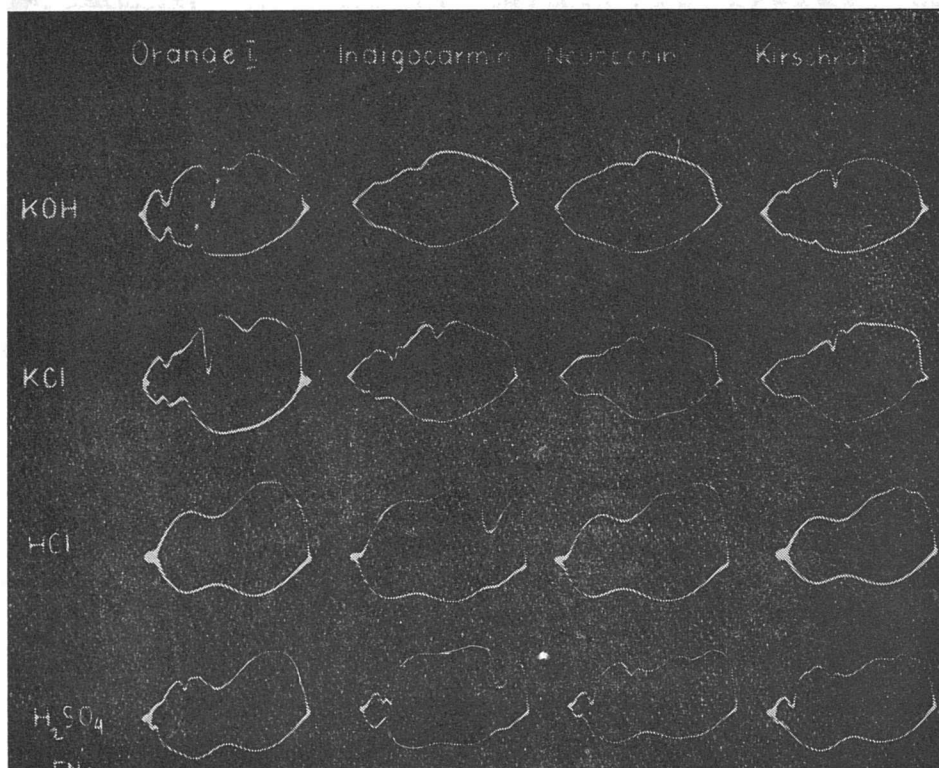


Abb. 2.  $dE/dt = f_1(E)$ -Kurven verschiedener Lebensmittelfarbstoffe.

In den in verschiedenen Grundlösungen durchgeführten Oszillogrammen des Zuckercouleurersatzes sind also nur Säuregelb und Indigocarmin eindeutig feststellbar. Neucocain lässt sich mit Sicherheit nicht identifizieren, da es in den untersuchten Grundlösungen keinen genügend charakteristischen Einschnitt aufweist und seine Menge in der Farbstoffmischung klein ist.

Abb. 2 zeigt die Oszillogramme der als Kirschrot genannten Farbstoffmischung, die etwa 70 % Neucocain, 30 % Orange I und weniger als 1 % Indigocarmin enthält. In der ersten Reihe dieser Abbildung zeigt die Kurve der Mischung die charakteristischen Einschnitte des Farbstoffes Orange I in 1 M-KOH.

Die zweite Reihe enthält die in HCl-Grundlösung aufgenommenen Oszillogramme. Am Oszillogramm der Mischung ist vor Allem die Anwesenheit der Orange

I zu erkennen (Orange I  $Q_K = 0,40$ ; Mischung  $Q_K = 0,45$ ). Es sind noch Neucoccin und Indigocarmin mit einem gemeinsamen kleinen Einschnitt vertreten ( $Q_K = 0,53$ ). Aus den Abbildungen der dritten Reihe geht hervor, dass in saurer Grundlösung die Anwesenheit des Indigocarmins und Neucoccons mit Sicherheit festzustellen ist. In der vierten Reihe entspricht der erste Einschnitt dem Füllstoff NaCl, der zweite ( $Q_K = 0,24$ ) weist auf die Anwesenheit von Orange I ( $Q_K = 0,25$ ) hin. Der dritte bzw. vierte Einschnitt ( $Q_K = 0,37$  und  $0,72$ ) bestätigt das Vorhandensein von Neucoccin ( $Q_K = 0,38$  und  $0,76$ ).

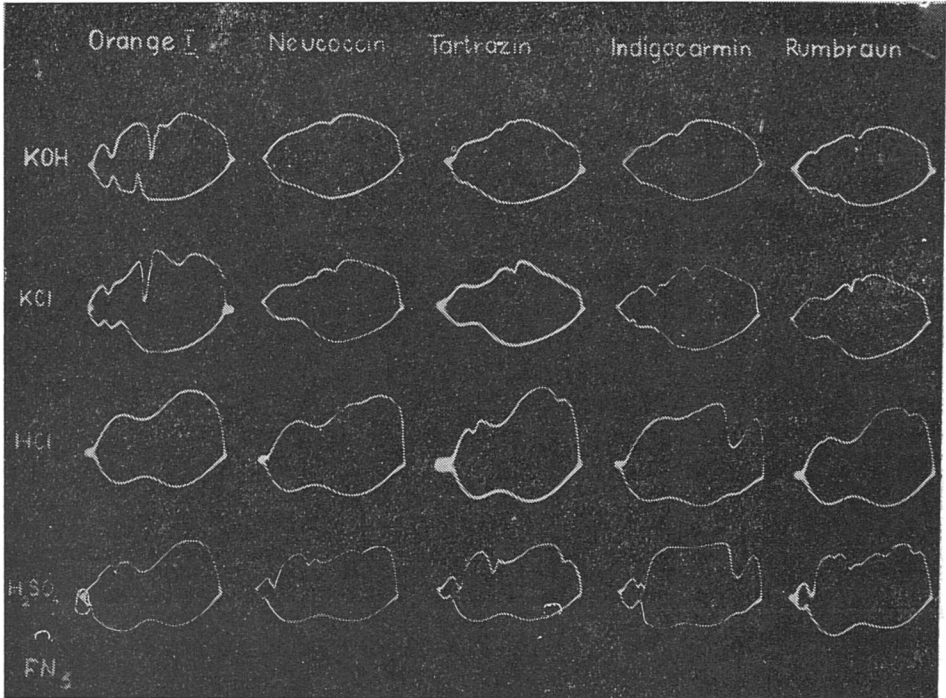


Abb. 3.  $dE/dt = f_1(E)$ -Kurven verschiedener Lebensmittelfarbstoffe.

Der fünfte ganz kleine Einschnitt ist dem Indigocarmin zuzuschreiben ( $Q_K = 0,84$ ). Das Indigocarmin kann auch papierchromatographisch schwer erfasst werden. Der Grund dafür ist darin zu erblicken, dass einerseits das Indigocarmin in Kirschrot nur in sehr geringen Mengen (etwa 1 %) vorhanden ist, andererseits dieser Farbstoff bei der Entwicklung in alkalischem Milieu, die eine entsprechende Trennung sichert, zersetzt wird.

Abb. 3 zeigt die Oszillogramme der Farbstoffmischung „Rumbraun“ die aus etwa 40 % Tartrazin, 35 % Neucoccin, 20 % Orange I und 5 % Indigocarmin zusammengesetzt ist.

In der ersten und zweiten Reihe kann die Anwesenheit von Orange I mit Sicherheit festgestellt werden. In der dritten Reihe kann nur Tartrazin mit Sicherheit bestimmt werden, obwohl die Tiefe des zweiten Einschnittes ( $Q_K = 0,80$ ) auch vom Indigocarmin beeinflusst wird. Die vierte Reihe enthält die in  $H_2SO_4$ -Grundlösung erhaltenen Oszillogramme. Der erste Einschnitt ( $Q_K = 0,29$ ) zeigt Orange I an, der zweite bzw.

dritte Einschnitt ( $Q_K = 0,41$  und  $0,67$ ) ist für Neucoccin charakterisiert. Der vierte Einschnitt wird von Indigocarmin und Tartrazin verursacht.

Mit dieser unvollständigen Auswahl von Untersuchungsergebnissen wollen wir lenken Aufmerksamkeit auf die Tatsache, dass die oszillopolarographische Methode auch auf dem Gebiete der Lebensmittelfarbstoffanalytik den anderen Methoden gleichwertig ist.

*A. Holló und P. Nagy sei für ihre technische Hilfe bedankt.*

Tabelle 1

Farbstoffe	KOH		KCl		HCl		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
	$Q_K$	$Q_A$	$Q_K$	$Q_A$	$Q_K$	$Q_A$	$Q_K$	$Q_A$
Säuregelb	0,36	0,32	0,40	0,22	—	—	0,12 0,20	(0,08) 0,20
Tartrazin	(0,38) (0,48)	(0,14) (0,22)	(0,49) 0,51	—	0,23 0,79	—	0,15 0,38 0,88	0,10
Orange I	0,17 0,43 (0,47) (0,55)	0,17 0,33	0,15 0,40 0,65	0,13 0,27	—	—	(0,10) 0,25	0,05
Neucoccin	(0,45)	—	(0,37) 0,54	—	(0,70)	—	0,12 0,38 (0,76)	0,06
Amaranth	—	—	(0,49)	—	—	—	0,13 0,31 (0,67)	0,08
Bordeaux B	0,44 0,64	—	0,45 0,63	—	—	—	0,14 0,35	0,07
Indigocarmin	(0,38)	—	0,27 (0,32) 0,51	0,11	0,77	—	0,12 0,18 0,82	0,14
Patentblau A	0,72	0,56	(0,40) (0,64) 0,74	—	deformiert		—	—
Indulin	0,16 (0,42)	0,14 0,32	—	—	—	—	0,14 0,35	(0,06) 0,35
Brillant- schwarz BN	0,36	0,36	0,17 0,45 0,74	0,26	(0,15)	—	0,14 0,31	0,08

### Zusammenfassung

Die Verfasser untersuchten das polarographische und oszillopolarographische Verhalten von den in Ungarn zum Färben von Lebensmitteln und Getränken als zulässig erklärten synthetischen Farbstoffen. Oszillopolarogra-

phisch aber nicht polarographisch sind die bewilligten Lebensmittelfarbstoffe von einander und von anderen jetzt nicht mehr zulässigen Farbstoffen unterscheidbar und können auch in Mischungen spezifiziert werden.

## К ОСЦИЛЛОПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЙ АНАЛИТИКЕ КРАСИТЕЛЕЙ ПИЩЕВЫХ ВЕЩЕСТВ

Ф. НАДЬ, Ю. ШОГАР

Научно-исследовательский институт питания в Будапеште

Осциллополярографический метод использован для доказательства разных красителей, применяемых в пищевой промышленности.

### LITERATUR

1. Heyrovský J., Kalvoda R., *Oszillographische Polarographie mit Wechselstrom*, Berlin 1960, 126.

*Dr. Ferenc Nagy, Dr. Judith Sohár, Budapest IX, Gyáli-u. 3/a.*

### Diskussionsbeiträge

R. Kalvoda macht auf die Notwendigkeit der Anwendung der gepufferten Lösungen beim Verfolgen der organischen Verbindungen aufmerksam. Es wird so eine unkontrollierte Änderung des pH-Wertes vermieden.