



УДК 543.544.5.068.7 / 667

**A.P.PASOVSKY (RUSSIA), A.A.BEGUNOV (RUSSIA), B.M.AXMEDOV****ANALYSIS OF SYNTHETIC DYES IN THE KETCHUP AND TOMATO PASTE**

*Озиқ-овқат маҳсулотлари ишлаб чиқариши жараёнида қўллашга рухсат этилган азо-, трифенилметанол ва индигоид қаторига кирадиган нотабий рангловчиларнинг консерваланган мевасабзавот маҳсулотларида матриксларнинг таъсири, уларнинг ажралиб чиқиши ҳодисалари ҳамда кейинги хроматографик ажралиши жараёни ўрганилган. Тадқиқотлар Shimadzu LC-20 Prominence хроматография ёрдамида ўтказилган. Ўтказилган тадқиқотлар озиқ-овқат маҳсулотларини меъёрий-техник назоратини олиб боришни таъминлаш ва уни яхшилаш имкониятларини оширишга йўналтирилган.*

**Таянч сузлар:** озиқ-овқат синтетик ранг берувчилар, кетчуплар, помидор қайласи, озиқ-овқат маҳсулотларини қалбакилаштириши.

*Изучено влияние матриксов плодовоовощных консервных продуктов на выделение и последующее хроматографическое разделение синтетических красителей азо-, трифенилметанового и индигоидного ряда, разрешенных в настоящее время к применению в пищевой промышленности. Исследования проводились с помощью жидкостного хроматографа Shimadzu LC-20 Prominence. Проведенные исследования призваны способствовать развитию нормативно-технического контроля синтетических красителей в продуктах питания.*

**Ключевые слова:** пищевые синтетические красители, кетчупы, томатная паста, фальсификация пищевых продуктов.

*Influence of matrixes of fruit and vegetable canning products on separation and the subsequent chromatographic fractionation of synthetic dyes азо-, a trifenilmetan and indigoid row, allowed now for use in the food industry is studied. Researches were conducted by means of the liquid Shimadzu LC-20 Prominence chromatograph. The conducted researches are intended to contribute to the development of normative and technical monitoring of synthetic dyes in food.*

**Keywords:** food synthetic colorings, ketchups, tomato paste, falsification of foodstuff.

**Введение и теоретическая часть**

Кетчупы, согласно [1]; – соусы на основе томатных продуктов с добавлением (в зависимости от категории); соли, сахара, пряностей, приправ, загустителей, сахарозаменителей, красителей, ароматизаторов и консервантов, используемые в качестве приправ (подливок) к различным блюдам.

Как можно заметить, перечень вкусовых и ароматических добавок, служащих для придания продуктам привлекательных сточки зрения потребителей свойств, довольно велик. И действительно, в отличие от томатных паст, где кроме собственно томатпродуктов и соли ничего быть не должно, в составах кетчупа абсолютно легально могут быть представлены все перечисленные выше ингредиенты.

Кетчупы производства России имеют четыре категорий качества. При этом экстра категория означает, что в составе может быть лишь томатная паста, специи и уксус. В кетчупе экстра-класса содержится не менее 40 % томатной пасты. Также бывают кетчупы высшей категории (от 30 % томат-пасты), первой и вторая категории (не ниже 15 %). То есть по ГОСТ кетчупом может называться любой соус, который содержит в себе хотя бы 15 % томатной пасты.

В большинстве европейских стран присутствие в кетчупе искусственных красителей, ароматизаторов и консервантов не допускается. В настоящее время на российском рынке широко известны кетчупы производства США, Китая, Болгарии, Венгрии, Голландии, стран Балтии. В России же такая строгость используется лишь для соусов категории экстра. Остальные три категории могут включать в себя подобные добавки. Томатопродукты успешно заменяются плодовыми полуфабрикатами из яблок, моркови, перца, с добавлением загустителей (модифицированный крахмал), синтетических красителей (обычно “Кармуазин” E122 и “Понсо 4R” E124), служащих для придания продукту товарного вида. Понятно, что пищевая ценность изделий с таким набором ингредиентов заметно понижена.

Указанное послабление к качеству изделий влечет за собой необходимость государственной санитарно-эпидемиологической службы Российской Федерации и различных общественных организаций, таких как “Санкт-Петербургской общественной организации потребителей “Общественный контроль””, осуществлять повышенный надзор и контроль качества и безопасности данного вида пищевой продукции, опираясь на значительное число действующих нормативных документов.

Согласно [1] обязательному контролю подлежат: органолептические показатели, масса нетто или объем массовой доли составных частей (сухие растворимые вещества не менее 14 %; титруемые кислоты: лимонная – (0,7 - 1,2) %, уксусная – (0,5 - 1,8) %; хлориды не более 2,5 %; сорбиновая кислота не более 0,05 %; бензойная кислота не более 0,1 %; минеральные примеси не более 0,05 %), токсичные элементы, микотоксин патулина, нитраты, пестициды, радионуклиды, промышленная стерильность консервов, микробиологические показатели нестерилизованных кетчупов.

Каждый из этих показателей предполагает наличие соответствующих методик измерений [2-4]. Перечень довольно внушительный, но, вот, достаточен ли он? Как, при помощи каких методик измерений, например, контролируется состав и содержание синтетических красителей, наличие которых не запрещает основной документ по контролю качества кетчупов ГОСТ Р 52141-2003? Понятно, что хороший кетчуп, в составе которого в идеале, присутствует только томатная паста, соль, и натуральные специи, а цвет определяет красящий пигмент помидоров ликопин, никто специально подкрашивать не будет. Но как быть, если состав примерно такой: паста томатная – не менее 15 %; загуститель - крахмал модифицированный Emflo 991; пюре яблочное; консерванты – сорбат калия и бензоат натрия; усилитель вкуса - моносодиевая соль глутаминовой кислоты; ароматизаторы идентичные натуральным – перец NN, чеснок NN New; сахарозаменители – цикломат натрия, сукралоза, стевииозид; сахар; стабилизатор – ксантановая камедь E415; регулятор кислотности – кислота лимонная; кислота уксусная; соль; клетчатка; вода. Очевидно, что для такого состава интенсивные и насыщенные по цветовой гамме красные синтетические красители просто необходимы – без них продукция имела бы нездоровый серовато-малиновый оттенок. Но как они контролируются? Во всяком случае, в упомянутом ГОСТ об этом ничего не сказано. Быть может, есть другие нормативные документы, регламентирующие определение состава и содержания синтетических красителей в плодоовощной продукции?

За последние пятнадцать лет состояние отечественной нормативной базы, регламентирующей физико-химические методы идентификации и измерения содержания синтетических красителей в пищевых продуктах, претерпело серьезные изменения. Значительно возросли возможности федеральных служб, осуществляющих надзор за поступлением в торговые точки некачественной, не соответствующей этикетке, намеренно сфальсифицированной продукции, благодаря развитию аналитического приборостроения и расширению возможностей нормативно-технического контроля пищевых ингредиентов. В течение более десятка лет, друг за другом, по планам Минсельхоза, была выпущена целая серия государственных стандартов,

устанавливающих методы контроля синтетических красителей в напитках, карамели, мармеладе, пряностях, фруктовых консервах и замороженных десертах. В их основе лежат, опробованные и хорошо зарекомендовавшие себя на различных пищевых продуктах хроматографические и электрофоретические методы качественного и количественного анализа, учитывающие на стадии подготовки пробы особенности многокомпонентного состава этих продуктов [5, 6].

Что касается ГОСТ Р 54497-2011 “Консервы фруктовые. Метод определения массовой доли пищевых синтетических красителей” [7], то в нем ясно сказано, что данный нормативный документ распространяется только на фруктовые консервы, а именно: компоты из фруктов и ягод.

Фруктовые и плодоовощные консервы, к последним относятся, в том числе, и кетчупы, имеют ряд существенных отличий. В частности, в кетчупах, особенно в недорогих и особо нуждающихся в контроле, в качестве загустителя используется крахмал, который в значительной степени препятствует проведению подготовки пробы исследуемого продукта.

Сказанное актуально еще и потому, что различными общественными и государственными организациями по плану, требованиям или на инициативных началах, разного рода тестирования и проверки качества плодоовощной консервной продукции постоянно проводятся. Но как именно ведется анализ синтетических красителей, и, главное, на каком основании – большой вопрос?! Примером таких публикаций может служить, например, проведенное недавно Российской системой качества исследование [8] популярных у россиян марок томатного кетчупа на содержание консервантов, красителей и загустителей. Авторы публикации делают вывод, что большинство российских кетчупов все же изготавливается без применения синтетических красителей. Они были обнаружены только в четырех товарах – “ARO”, “Fine Life”, “МАКА”, “Наш продукт”. При этом производители двух из них оказались честными – они указали наличие красителя в составе на этикетке. В двух последних использование добавки было скрыто, что являлось нарушением. При этом авторы данной и всех аналогичных публикаций нигде не указывают, на основании каких документов они сделали вывод о наличии в продуктах синтетических красителей. По всей вероятности, в отсутствие нормативных документов уровня государственных стандартов, авторы этих публикаций опирались на собственные разработанные методики измерения, рассчитанные на внутреннее пользование.

Целью настоящей работы было исследование кетчупов и томатной пасты на наличие синтетических красителей. При этом за основу были взяты положения ГОСТ Р 54497-2011 [7] с учетом особенностей состава томатосодержащих концентратов. Здесь стоит упомянуть, что несмотря на возможное присутствие крахмала известно, что кетчупы относятся к низкокалорийным продуктам, поскольку в них практически отсутствуют жиры и белки [8], что должно было значительно облегчить анализ.

#### **Экспериментальная часть**

Для проведения исследования взяты несколько образцов томатосодержащих изделий: кетчупы “Моя семья”, “Махеев”, “То, что надо”, “Царский”, “ARO”, “Fine Life”, “Обжорка”, “Наш продукт”, “Красная цена”, “МАКО”, “Heinz”, “CALVE” и томатная паста “Кухмастер”.

Для приготовления экстрагента в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> вносили 0,1 см<sup>3</sup> раствора аммиака и 50 см<sup>3</sup> этилового спирта. Объем раствора доводили до метки дистиллированной водой.

Для приготовления экстракта консервов взвешивали около 5 г продукта, добавляли экстрагент из расчета не менее 8 см<sup>3</sup> на 1 г продукта. Содержимое стакана перемешивали на магнитной мешалке в течение 10 мин.

Полученную суспензию фильтровали на бумажном фильтре и промывали 20 см<sup>3</sup> экстрагента.

Через патрон для твердофазной экстракции (ТФЭ), заполненный оксидом алюминия, пропускали около 10 см<sup>3</sup> 10 % раствора уксусной кислоты. Затем соединили шприц с патроном для ТФЭ.

Для сорбции красителей из экстракта медицинским шприцем набирали по 20 см<sup>3</sup> экстракта и соединяли шприц с патроном. Пропускали анализируемый экстракт через патрон, промывали его 10 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и десорбировали красители из патронов (10 – 20) см<sup>3</sup> аммиака.

Элюат (раствор водного аммиака с красителем, извлеченным из патрона) собирали в выпарной чашке и выпаривали досуха на водяной бане при температуре (80 – 90) °С.

Чашку с сухим остатком (красителем) охлаждали. Краситель растворяли в чашке, добавляя 1,0 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Полученный раствор подвергали хроматографическому анализу.

Для проведения хроматографического анализа использовался жидкостной хроматограф Shimadzu LC-20 Prominence с автосамплером (Рис. 1), состоящий из системного контроллера SVM-20A – 2; поточного дегазатора DGU-20A5R – 4; автосамплера SIL-20A – 5; модуля подачи растворителя LC-20AD – 3; отсека для сосудов Reservoir tray – 1; колоночного термостата CTO-20AC – 7; спектрометрического детектора SPD-20A – 6. Обработка полученных результатов проводилась посредством пакета прикладных программ к хроматографическому оборудованию Shimadzu LCsolution.

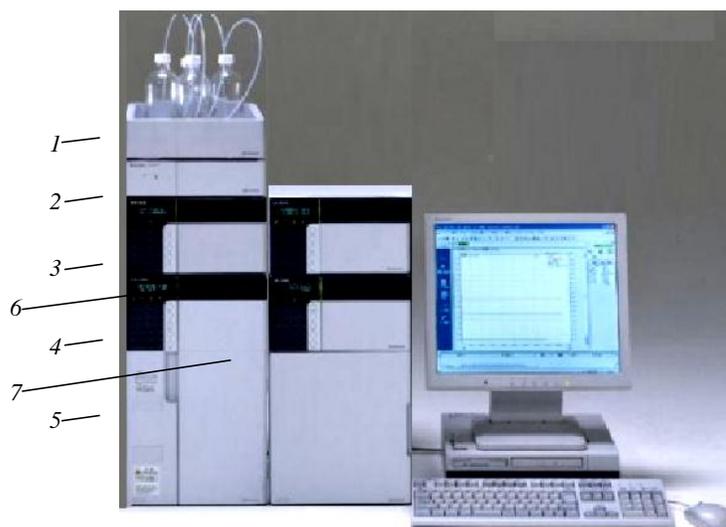


Рис. 1. Хроматограф LC-20 prominence с автосамплером.

Хроматографические условия:

Колонка	250×4,6 мм, октадецилсиликагель, 5 мкм, Luna C18 (2) 150A, Phenomenex с предколонкой KJO-4282
ПФ	0,02 М раствор натрия ацетата – ацетонитрил с программно изменяемым градиентом состава подвижной фазы: от 95:5 до соотношения компонентов 60:40 в течение первых 3 мин и далее 12 мин при соотношении 60:40
Скорость потока	1,0 мл/мин
Температура колонки	25°С
Детектор	280 нм и 370 нм
Объем пробы	20 мкл
Время хроматографирования	15 мин

Результаты анализа считались достоверными, если выполнялись требования теста «Проверка пригодности хроматографической системы». Для проверки пригодности уравнивали хроматографическую систему до стабилизации базовой линии. Хроматографическая система считалась пригодной, если отношение сигнал–шум для пиков красителей было не менее 10.

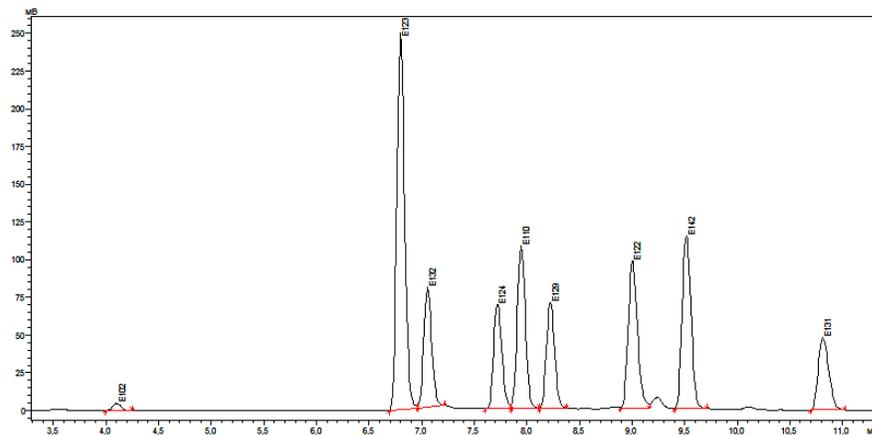
Последовательно хроматографировали раствор для проверки пригодности хроматографической системы не менее пяти раз. Хроматографическая система считалась пригодной, если выполнялись следующие условия:

- эффективность хроматографической колонки, рассчитанной по пикам красителей, не менее 5000 теоретических тарелок;
- фактор асимметрии пиков красителей не более 2,0;
- относительное стандартное отклонение площадей и времени удерживания пиков красителей не более 5,0 %.

#### Полученные результаты и выводы

В образцах кетчупов “Моя семья”, “Царский”, “ARO”, и “Fine Life” обнаружено присутствие задекларированных в них пищевых синтетических красителей E122 и E124. В кетчупах “Наш продукт” и “МАКО” обнаружены те же ингредиенты, но без соответствующего указания на этикетке. В остальных, взятых на исследование образцах, присутствие синтетических красителей не установлено.

а)



б)

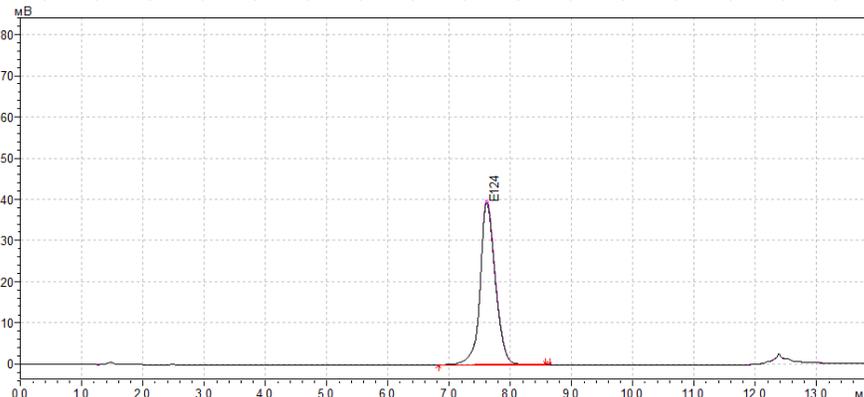


Рис. 2. Хроматограммы окрашенных растворов:

а) хроматограмма раствора сравнения, содержащего комплекс пищевых синтетических красителей в деионизированной воде; б) хроматограмма красителя, выделенного из матрикса исследуемого продукта.

Типовые хроматограммы раствора сравнения, содержащего комплекс синтетических красителей в деионизированной воде, и хроматограмма красителя, выделенного из матрикса исследуемого продукта (кетчупа “Царский”) показаны на рис. 2.

В соответствии с требованиями Технического регламента Таможенного союза “Пищевая продукция в части ее маркировки” (ТР ТС 022/2011), вступившего в силу с 1 июля 2013 г. [9], в случае, если изготовитель использует синтетические красители при производстве продукта, он обязан нанести на упаковку не только его полное наименование, но и предупреждение “Содержит краситель, который может оказывать отрицательное влияние на активность и внимание детей”.

Проведенные исследования позволяют сделать вывод о необходимости расширения нормативно-технической базы контроля синтетических красителей в пищевых продуктах еще на два вида для исключения споров между недобросовестными производителями и контролирующими органами, поскольку очевидно, что подобные нарушения в настоящее время еще имеют место.

#### References:

1. GOST R 52141-2003 Ketchupy'. Obsch'ie tehniccheskie usloviya <<http://www.google.ru/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&cad=rja&uact=8&ved=0ahUKEwidpoTfhuTPAhWIC5oKHcBNCqIQFggcMAA&url=http%3A%2F%2Fvse.gost.com%2FCatalog%2F60%2F6005.shtml&usg=AFQjCNFm9YwaQT2U99y9XMHntPmcjge3Q&bvm=bv.135974163,d.bGs>>. Vved. 01.11.2004. - M.: FGUP “Standartinform”, 2008. - 15 s.
2. Gammidulaev S.N., Ivanova E.V., Nikolaeva S.P., Simonova V.N. Tovarovedenie i e'kspertiza plodoovosch'ny'h tovarov. / Uchebnoe posobie. -SPb.: Al'fa, 2000. - 432 s.
3. Dubcov G.G. /Tovarovedenie pisch'evy'h produktov: Uchebnik dlya studentov uchrejdeniy srednego special'nogo profobrazovaniya. -M.: Masterstvo: Vy'sshaya shkola, 2001. - 264 s.
4. Pisch'evaya himiya: Uchebnik dlya studentov vuzov, obuchayusch'ih'sya po napravleniyam: 552400 "Tehnologiya produktov pitaniya"/ A.P. Nechaev, S.E. Traubenberg, A.A. Kochetkova. - SPb: GIORД, 2003. - 276 s.
5. Begunov A.A. E'ffektivnost' metodov opredeleniya sodержaniya sinteticheskikh krasiteley v produktah pitaniya / A.A.Begunov, A.P.Pacovskiy // Pisch'a. E'kologiya. Kachestvo: Sb. materialov XIII mejdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferencii, M., 18-19 marta 2016. - M.: 2016. - S.24-29.
6. Pacovskiy A.P. Krasiteli pisch'evy'e. Metody' ih analiza v prodovol'stvenny'h tovarah. A.P.Pacovskiy. - LAP LAMBERT Academic Publishing, 2016. - 319 s.
7. GOST R 54497-2011 Konservy' fruktovy'e. Metod opredeleniya massovoy doli pisch'evy'h sinteticheskikh krasiteley. - M.: Standartinform, 2012. - 12 s.
8. V Roskachestve nazvali marki ketchupa bez konservantov [E'lektronny'y resurs]. - Rejim dostupa: <http://doctorpiter.ru/articles/15369/>, svobodny'y (data obrasch'eniya: 19.10.2016).
9. Tehnicheskij reglament Tamozhennogo soyuza “Pisch'evaya produkciya v chasti ee markirovki” (TR TS 022/2011). - 29 s.

*Пасовский Александр Петрович – кандидат технических наук, Фармацевтическая фабрика Галенофарм, 191144, Санкт-Петербург, ул. Моисеенко 24-а, Тел.: 89119095807, E-mail: [patsovskiy\\_ar@mail.ru](mailto:patsovskiy_ar@mail.ru);*

*Бегунов Александр Андреевич – доктор технических наук, профессор, академик международной метрологической академии, Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, 197101, Санкт-Петербург, Кронверкский проспект, д.49, Тел.: 89112706671, E-mail: [begunov38@mail.ru](mailto:begunov38@mail.ru);*

*Ахмедов Барат Махмудович – доктор технических наук, доцент, академик международной метрологической академии, Ташкентский Государственный Технический университет имени Ислама Каримова, Тел.: +998 901681590, E-mail: [BM\\_Ahmedov@umail.uz](mailto:BM_Ahmedov@umail.uz).*