

Badanie składu preparatów przeznaczonych do barwienia jajek

Research of dyes-compositions assigned to coloring eggs

Krzysztof Krach

Agnieszka Pietrzak

Jolanta Jagiełło

Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników w Toruniu

Oddział Zamiejscowy Barwników i Produktów Organicznych w Zgierzu

ul. Chemików 2/4, 95-100 Zgierz

e-mail:laboratorium.zgierz@impib.pl

Streszczenie

Przebadano 9 zestawów barwników do barwienia jaj, oferowanych na rynku polskim. Stosując dostępne metody chromatografii cienkowarstwowej i bibułowej zidentyfikowano, jakie barwniki wchodzą w ich skład.

Abstract

This article presents researches of nine dye-compositions for coloring eggs, which can be purchased on Polish market. According to available methods of chromatography (thin-layer chromatography and paper chromatography) dyes are identified.

1. Wstęp

Od wieków jajku przypisywano moc magiczną. Należało je jednak ozdobić jakimiś znakami, symbolami: „esownicami”, „wiatraczkami”, rozwijającymi się gałązkami. Naturalne barwniki do jajek pozyskiwano z roślin: cebuli (brąz, czerwień), zbóż (zieleń), kory dębu (ciemna zieleń), kaczęćców i jemiioły (żółty), siana (zielony) [1].



Zwyczaj malowania w cebuli niektóre gospodynie praktykują do dzisiaj, jednak większość z nas do malowania jaj coraz częściej wykorzystuje dostępne na rynku barwniki.

Przed Wielkanocą na półkach sklepowych pojawiają się barwniki do jajek różnych firm, zarówno polskich jak i zagranicznych, które deklarują, że są to barwniki dopuszczone do barwienia artykułów spożywczych.

Zgodnie z § 24 Rozporządzenia Ministra Zdrowia z dnia 18 września 2008 r. w sprawie dozwolonych substancji dodatkowych, do ozdabiania (dekoracji) skorupki jaj (np. pisanki wielkanocne) oraz do stemplowania skorupki jaj stosuje się wyłącznie dozwolone barwniki określone w tabeli 1 załącznika nr 3 do rozporządzenia [2].

W 2009 r. w Laboratorium Badań Produktów, Procesów i Środowiska postanowiliśmy przebadać barwniki do barwienia jajek znajdujących się na sklepowych półkach pod kątem składu.

2. Badane produkty

Do badania składu mieszanek barwników wybraliśmy produkty dostępne na naszym

BARWNIKI. ŚRODKI POMOCNICZE

rynku. Przebadaliśmy dziewięć zestawów barwników do jajek, zarówno firm polskich jak i zagranicznych. Produkty miały różne postaci handlowe, od zwykłych proszków najczęściej dostępnych na rynku poprzez gotowe roztwory, tabletki, a nawet bibułki nasączone barwnikami.

Zdj.1 Przykładowe produkty poddane badaniu



3. Część doświadczalna

Badania składu barwników wykonano technikami analitycznymi stosowanymi od lat i idealnie nadającymi się do badania tożsamości substancji barwnych – chromatografią cienkowarstwową (TLC - Thin Layer Chromatography) oraz chromatografią bibułową.

W przypadku metody TLC fazą stacjonarną jest warstewka krzemionki naniesiona na płytkę szklaną, aluminiową lub z folii poliestrowej o grubości około 0,2 mm o właściwościach adsorpcyjnych. Substancje rozdzielane nanosi się punktowo przy dolnej krawędzi płytki, po czym płytkę umieszcza się w komorze chromatograficznej zawierającej fazę ruchomą – mieszaninę rozpuszczalników o odpowiednio dobranym składzie na kilka milimetrów tak, aby naniesione plamy analizowanych mieszanin nie zostały zanurzone. Eluent stopniowo wspina się po płytce dzięki zjawisku kapilarnemu. Powoduje to przemieszczanie się rozdzielanych substancji ku górze. Prędkość ruchu poszczególnych składników rozdzielanej mieszaniny jest zależna od oddziaływań międzycząsteczkowych między związkami chemicznymi obecnymi w analizowanej próbce, a fazą stacjonarną i eluentem. Gdy czoło eluenta dotrze do górnej krawędzi płytki, rozdział jest zakończony. Zależnie od swojej natury fizykochemicznej - składniki rozdzielanej mieszaniny docierają w tym czasie na różną wysokość płytki, a rozmieszczenia plam substancji można charakteryzować jakościowo za pomocą tzw. współczynnika migracji (R_f).

W przypadku metody bibułowej fazą stacjonarną stanowi specjalna bibuła o wysokiej czystości i określonym sposobie ukierunkowania włókien.

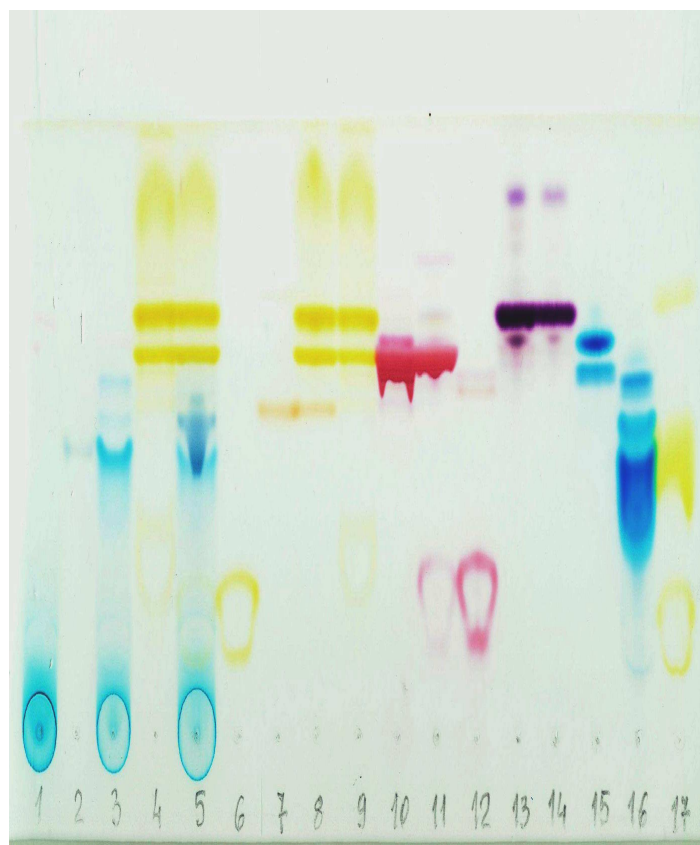
Jako pierwsze próby przebadaliśmy barwniki polskiego producenta. Badanie to zostało nam zlecone przez Wojewódzką Stację Sanitarno-Epidemiologiczną w Łodzi, która w ramach kontroli rynku zajęła się sprawdzaniem tego typu wyrobów.

Zestaw w opakowaniu składał się z pięciu barwników w kolorach: zielony, żółty, niebieski, czerwony i fioletowy. Zgodnie z deklaracją producenta preparaty miały zawierać jako składniki barwne - barwniki spożywcze: Żółcień chinolinową (E 104), Żółcień pomarańczową (E 110), Czerwień koszenilową (E 124) i Indygotynę (E 132).

Wykonano ok. 20 chromatografów z zastosowaniem różnych eluentów. Badania chromatograficzne bardzo utrudniała duża zawartość soli w badanych preparatach. Drobne różnice składu zastosowanych barwników wzorcowych (bezpośrednich i spożywczych) wynikają z niewielkich, dopuszczalnych różnic między partiami produkcyjnymi.

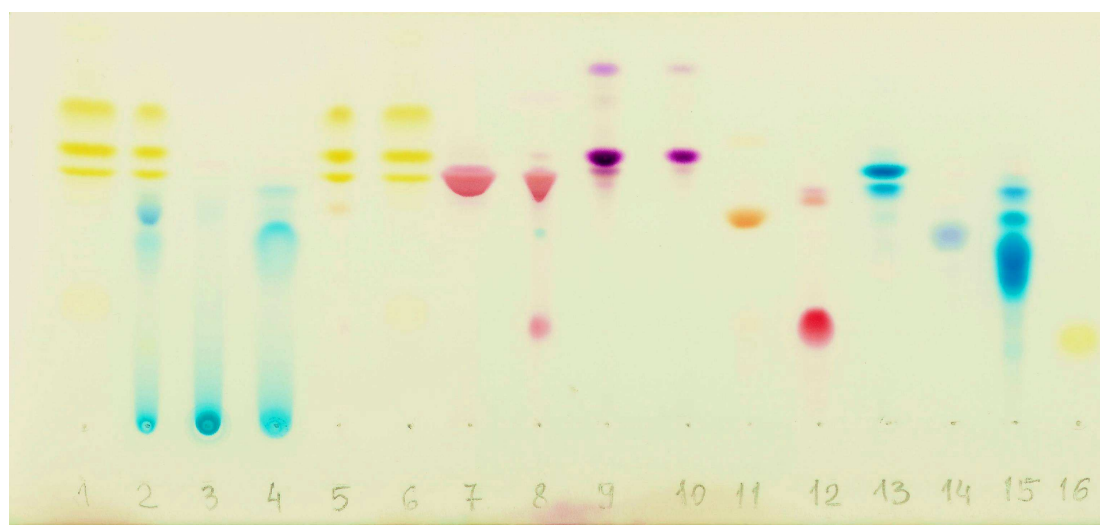
Poniżej zamieszczono chromatogramy cienkowarstwowe dokumentujące składy badanych mieszanin.

Zdj. 2 CHROMATOGRAM I



1 – C.I. Direct Blue 86, 2 – E 132, 3 próba – barwnik niebieski, 4 – C.I. Direct Yellow 44, 5 próba – barwnik zielony, 6 – E 102, 7 – E 110, 8 próba – barwnik żółty, 9 – C.I. Direct Yellow 44, 10 – C.I. Direct Red 81, 11 próba – barwnik czerwony, 12 – E 124, 13 – C.I. Direct Violet 51, 14 próba – barwnik fioletowy, 15 – E 131, 16 – E 133, 17 - E 104.

Zdj. 3 CHROMATOGRAM II



1 – C.I. Direct Yellow 44, 2 próba – barwnik zielony, 3 – C.I. Direct Blue 86, 4 próba – barwnik niebieski, 5 próba – barwnik żółty, 6 – C.I. Direct Yellow 44, 7 – C.I. Direct Red 81, 8 próba – barwnik czerwony, 9 – C.I. Direct Violet 51, 10 próba – barwnik fioletowy, 11 – E 110, 12 – E 124, 13 – E 131, 14 – E 132, 15 – E 133, 16 – E 102.

BARWNIKI. ŚRODKI POMOCNICZE

Wyniki uzyskanych badań były zaskakujące i niestety bardzo złe.

Żaden z deklarowanych przez producenta składników nie występował w badanych preparatach jako główny składnik barwny. Wszystkie barwniki, dopuszczone do stosowania w produktach spożywczych były tylko domieszkami, natomiast głównymi składnikami barwnymi okazały się barwniki włókiennicze!

Wszystkie pięć mieszanin (preparatów) zawierały jako główne składniki barwne, barwniki bezpośrednie, które są przeznaczone do barwienia włókien celulozowych (bawełna, wiskoza). Wszystkie te barwniki były do niedawna produkowane w Polsce i nadal są dostępne na naszym rynku pod polskimi nazwami handlowymi. C.I. Direct Yellow 44 to Żółcień helionowa G, C.I. Direct Red 81 to Czerwień helionowa 8B, C.I. Direct Violet 51 to Fiolet helionowy 2B i C.I. Direct Blue 86 to Błękit helionowy FGLL.

Oprócz głównych składników barwnych w czterech mieszaninach występowały niewielkie dodatki barwników spożywczych E 102 – Tartrazyna, E 110 – Żółcień pomarańczowa, E 124 - Czerwień koszenilowa, E 132 – Indygotyna (Indygo karmin) i E 133 – Błękit brylantowy FCF. Piąty barwnik - fioletowy jako jedyny zawierał wyłącznie barwnik bezpośredni, nie zawierał nawet domieszki barwnika (-ów) spożywczego

W barwniku czerwonym stwierdzono również niewielki dodatek fluoryzującego barwnika kationowego C.I. Basic Violet 10 o polskiej nazwie handlowej Rodamina B.

Tabela 1. Poniżej w tabeli podajemy zidentyfikowane składy preparatów:

Barwa	Zidentyfikowane główne składniki barwne Barwniki bezpośrednie do barwienia bawełny	Barwne domieszki
Zielona	C.I. Direct Blue 86, C.I. Direct Yellow 44	E 102, Tartrazyna, E 132, Indygotyna E 133, Błękit brylantowy FCF
Żółta	C.I. Direct Yellow 44	E 110, Żółcień pomarańczowa
Niebieska	C.I. Direct Blue 86	E 133, Błękit brylantowy FCF
Czerwona	C.I. Direct Red 81	C.I. Direct Violet 51, C.I. Basic Violet 10, E 124
Fioletowa	C.I. Direct Violet 51	brak

Badania innych preparatów do barwienia jajek.

Tak duże różnice składu między deklaracją producenta a składem faktycznym badanych na zlecenie WSSE preparatu zachęciły nas do zbadania innych dostępnych na polskim rynku barwników do farbowania jajek.

Kupiliśmy w handlu detalicznym osiem zestawów barwników do jajek różnych firm i zbadaliśmy ich skład.

W tabeli poniżej przedstawiono sposób oznakowania preparatów w laboratorium, zawarte w zestawie barwniki zgodnie z deklaracją producenta i wynik badania, czyli stwierdzony skład poszczególnych preparatów.

Tabela 2.

Oznakowanie laboratorium	Postać	Barwa składnika	Deklaracja producenta	Stwierdzone składniki	Ocena
1J	Zawiera 5 preparatów w postaci proszków w oddzielnych torebkach	Czerwień	E102, E110, E124, E133.	E124	Skład preparatów w pełni zgodny z deklaracją producenta dotyczącą zastosowanych w preparatach barwników
2J		Błękit		E133	
3J		Zieleń		E102 i E133	
4J		Żółcień		E102	
5J		Oranż		E110	
6J	Zawiera 5 preparatów w postaci proszków w oddzielnych torebkach	Żółcień	E102, E110, E124, E133.	E102	Skład preparatów w pełni zgodny z deklaracją producenta dotyczącą zastosowanych w preparatach barwników
7J		Czerwień		E124	
8J		Zieleń		E102, E133	
9J		Oranż		E110	
10J		Błękit		E133	
11J	Zawiera 5 intensywnie zabarwionych pasków bibuły	Oranż	E104, E122, E124, E131, E151.	E124 i E104	Skład preparatów w pełni zgodny z deklaracją producenta dotyczącą zastosowanych w preparatach barwników
12J		Zieleń		E104 i E131	
13J		Żółcień		E104 i E124	
14J		Czerwień		E122 i E124	
15J		Błękit		E131 i E151	
16J	Zawiera 5 barwnych pastylek	Fiolet	E104, E110, E122, E132, E151.	E122 i E132	Skład preparatów w pełni zgodny z deklaracją producenta dotyczącą zastosowanych w preparatach barwników
17J		Czerwień		E122	
18J		Błękit		E132 i E151	
19J		Zieleń		E104 i E132	
20J		Żółcień		E104 i E110	
21J	Zawiera 3 ampułki z barwnymi płynami	Czerwień	E104, E122, E131, E151.	E122	Skład preparatów w pełni zgodny z deklaracją producenta dotyczącą zastosowanych w preparatach barwników
22J		Zieleń		E104 i E131	
23J		Błękit		E131	

BARWNIKI. ŚRODKI POMOCNICZE

24J	Zawiera 5 preparatów w postaci proszków w oddzielnych torebkach	Czerwień	E102, E122, E124, E133	E122	Skład preparatów w pełni zgodny z deklaracją producenta dotyczącą zastosowanych w preparatach barwników
25J		Fiolet		E122 i E133	
26J		Błękit		E133	
27J		Zieleń		E102 i E133	
28J		Oranż		E102 i E124	
29J	Zawiera 5 preparatów w postaci proszków w oddzielnych torebkach	Brunat	E104, E122, E124, E132.	Fiolet kwasowy, C.I. Acid Orange 7, Granat kwasowy	Składniki preparatów barwiących niezgodne z deklaracją producenta dotyczącą zastosowanych w preparatach barwników
30J		Żółcień		C.I. Acid Yellow 11	
31J		Zieleń		C.I. Acid Yellow 11, Zieleń kwasowa	
32J		Oranż		C.I. Acid Orange 7	
33J		Czerwień		C.I. Acid Orange 7 i E128	
34J	Zawiera 5 preparatów w postaci proszków w oddzielnych torebkach	Żółcień	Producent nie podaje składu na etykiecie umieszcza napis: Barwniki wyprodukowane w IBPO Zgierz	C.I. Acid Orange 7	Składniki preparatów barwiących niezgodne z deklaracją producenta dotyczącą zastosowanych w preparatach barwników. Barwnik C.I. Acid Orange 7 nie jest dozwolonym barwnikiem spożywczym.
35J		Błękit		E133	
36J		Zieleń		E102 i E133	
37J		Brunat		E102, E124 i E133	
38J		Czerwień		E124	

4. Omówienie wyników

Poza badaniem zleconym przez WSSE w Łodzi, przebadano osiem zestawów barwników zakupionych w sklepach. Stwierdzono, że sześć spośród 8 zestawów jest zgodna z obowiązującymi przepisami, a deklaracja producenta jest zgodna ze stanem faktycznym. W jednym przypadku (próby od 29J do 33J) producent zastosował zupełnie inne barwniki niż zadeklarował na opakowaniu, w dodatku barwniki włókiennicze, które nie są dopuszczone do barwienia żywności, a jedyny zastosowany przez niego barwnik spożywczy E128 (Czerwień kwasowa trwała EG, Food Red 10) – to barwnik, którego stosowania zabroniono w Unii Europejskiej w ostatnim okresie [3].

W kolejnym przypadku (próby od 34J do 38J) producent nie podaje na opakowaniu składu preparatów (w zamian powołał się na opakowaniu, że zastosowane barwniki wyprodukował Instytut Barwników i Produktów Organicznych), po identyfikacji okazało się, że zastosował cztery barwniki spożywcze i jeden nie spożywczy C.I. Acid Orange 7.

5. Wnioski

Wnioski z badań przeprowadzonych w Laboratorium w Zgierzu nie są niestety zadowalające. Okazuje się, że nawet na polu barwników spożywczych do barwienia jajek nie można do końca ufać producentom. Na dziewięć przebadanych zestawów, sześć jest zgodnych z deklaracją producenta i zawiera wyłącznie barwniki wyselekcjonowane i dopuszczone do barwienia żywności. W przypadku trzech niezgodnych najbardziej zaskakujący jest fakt, że zamiast barwników spożywczych dopuszczonych do kontaktu z żywnością producent sprzedaje barwniki włókiennicze, które nie są do takich zastosowań dopuszczone. Wykryte barwniki włókiennicze to barwniki syntetyczne bezpośrednie przeznaczone do barwienia bawełny i kwasowe do barwienia wełny i poliamidu. Barwienie jaj wielkanocnych jest zwyczajem przekazywanym od pokoleń. Uważano, że pisanki przechowywane w domu przynoszą radość, chronią od nieszczęść i klęsk żywiołowych. Od lat upraszczamy sobie ten zwyczaj, stosując do barwienia gotowe barwniki dostępne na rynku. Tylko, że niektóre jajka wybarwione barwnikami włókienniczymi mogą zamiast radości i zdrowia przynieść nam kłopoty. Może więc wrócimy do cebuli, cynamonu i wosku?

6. Literatura

- [1] http://www.bialystok.edu.pl/cen/archiwum/mat_dyd/Naucz_po/rbakrw.htm
- [2] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 18 września 2008 r. w sprawie dozwolonych substancji dodatkowych (Dz. U. Nr 177, poz. 1094).
- [3] Rozporządzenie Komisji (WE) Nr 884/2007 z dnia 26 lipca 2007 r. w sprawie środków nadzwyczajnych zawieszających stosowanie E 128 czerwień 2G jako barwika żywności.

Inż. Krzysztof Krach ukończył studia w Katedrze Barwników PŁ. Obecnie jest kierownikiem Laboratorium Badań, Produktów, Procesów i Środowiska w Instytucie Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników w Toruniu / Oddział Zamiejscowy Barwników i Produktów Organicznych w Zgierzu. Zajmuje się głównie identyfikacją barwników w produktach. Ponadto pracuje jako wykładowca na kursach dla kandydatów na doradców do spraw bezpieczeństwa w zakresie transportu drogowego towarów niebezpiecznych.

Mgr inż. Agnieszka Pietrzak jest absolwentką Wydziału Chemii Spożywczej i Biotechnologii na PŁ. Od 1998 r. pracuje w Laboratorium Badań, Produktów, Procesów i Środowiska w Instytucie Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników w Toruniu / Oddział Zamiejscowy Barwników i Produktów Organicznych w Zgierzu, na stanowisku specjalisty ds. jakości. Zajmuje się m.in. sterowaniem jakością w Laboratorium Akredytowanym, w zakresie normy PN-EN ISO IEC 17025.

Inż. Jolanta Jagiełło jest absolwentką Wydziału Chemicznego PŁ. Od 1999 r. pracuje w Laboratorium Badań, Produktów, Procesów i Środowiska w Instytucie Inżynierii

BARWNIKI. ŚRODKI POMOCNICZE

Materiałów Polimerowych i Barwników w Toruniu / Oddział Zamiejscowy Barwników i Produktów Organicznych w Zgierzu. Wykonuje prace związane z identyfikacją barwników i obsługą HPLC/DAD.