

# ZASTOSOWANIE SPEKTROSKOPII OSCYLACYJNEJ W DETEKCJI BARWNIKÓW AZOWYCH W OPAKOWANIACH DO ŻYWNOŚCI

## APPLICATION OF VIBRATIONAL SPECTROSCOPY IN THE DETECTION OF AZO DYES IN FOOD CONTACT PACKAGING MATERIALS

**Edyta Kucharska<sup>1,\*</sup>, Jacek Michalski<sup>1</sup>, Wojciech  
Sąsiadek<sup>1</sup>, Lucyna Dymińska<sup>1</sup>, Paulina Hołubniak<sup>1</sup>,  
Jerzy Hanuza<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> *Katedra Chemii Bioorganicznej, Wydział Inżynierii Produkcji, Uniwersytet  
Ekonomiczny we Wrocławiu, ul. Komandorska 118/120, 53-345 Wrocław*

<sup>2</sup> *Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych, Polska Akademia Nauk,  
ul. Okólna 2, 50-422 Wrocław*

*\*e-mail: edyta.kucharska@ue.wroc.pl*

---

Abstract

Wykaz stosowanych skrótów

Wprowadzenie

1. Struktura związków azowych
2. Charakterystyki oscylacyjne wiązań azowych w pochodnych pirydyny i fenylo-pirydyny
3. Identyfikacja materiału i barwnika kolorowych folii opakowaniowej do makaronu

Uwagi końcowe

Piśmiennictwo cytowane

---




**Dr inż. Edyta Kucharska** Uniwersytet Ekonomiczny we Wrocławiu, Katedra Chemii Bioorganicznej, Specjalność - technologia żywności i żywienia.

Uzyskała tytuł magistra inżyniera technologii chemicznej (1995, Politechnika Wroclawska), tytuł doktora chemii (2005, Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, Wrocław).

Zajmuje się syntezą azo- i hydrazo-pochodnych pirydyny oraz badaniami spektroskopowymi (IR, Raman, UV-Vis), a także wykonuje obliczenia kwantowo-chemiczne DFT.



 <https://orcid.org/0000-0003-0530-6079>




**Dr Jacek Michalski** Uniwersytet Ekonomiczny we Wrocławiu, Katedra Chemii Bioorganicznej, Specjalność - technologia żywności i żywienia.

Uzyskał tytuł magistra (1996, Wydział Chemii Uniwersytetu Wroclawskiego o specjalności chemia organiczna) oraz tytuł doktora nauk chemicznych (2005, Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, Wrocław).

Zajmuje się syntezą nowych pochodnych pirydyny oraz ich badaniem metodami spektroskopowymi (IR, Raman, UV-Vis), w powiązaniu z modelowaniem molekularnym.



 <https://orcid.org/0000-0001-5393-2109>




**Dr Wojciech Sasiadek** Uniwersytet Ekonomiczny we Wrocławiu, Katedra Chemii Bioorganicznej, Specjalność - technologia żywności i żywienia.

Uzyskał tytuł magistra (2001, specjalność chemia środowiska na Wydziale Chemii Uniwersytetu Wroclawskiego) oraz doktora nauk chemicznych (2007, Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, Wrocław).

Zajmuje się badaniami spektroskopowymi (IR, Raman, UV-Vis) m.in. różnych materiałów biologicznych oraz siarkowych pochodnych pirydyny, a także wykonuje obliczenia kwantowo-chemiczne DFT.



 <https://orcid.org/0000-0001-6927-6759>



**Dr hab. Lucyna Dymińska** Uniwersytet Ekonomiczny we Wrocławiu, Katedra Chemii Bioorganicznej, Specjalność - technologia żywności i żywienia.

Uzyskała tytuł magistra biotechnologii (1996, Wydział Nauk Przyrodniczych Uniwersytetu Wrocławskiego), doktora chemii (2008, Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, Wrocław) oraz doktora habilitowanego nauk rolniczych (2019, Instytut Agrofizyki, Lublin).

Zajmuje się badaniem składu chemicznego produktów spożywczych pochodzenia zwierzęcego i roślinnego metodami spektroskopowymi. W swoich badaniach wykorzystuje obliczenia chemii kwantowej oraz matematyczne dopasowywanie widm teoretycznych i eksperymentalnych, co ułatwia przypisanie najbardziej charakterystycznych pasm cząsteczkom aktywnym biologicznie.



<https://orcid.org/0000-0001-8044-6835>

**Inż. Paulina Hołubniak** uzyskała tytuł inżyniera na kierunku Zarządzanie i Inżynieria Produkcji o specjalności - inżynieria produktów chemicznych (2023, Uniwersytet Ekonomiczny we Wrocławiu). Zdobywała doświadczenie zawodowe w firmach Incora w roku 2021 oraz Parker Hannifin w 2022 na stanowiskach biurowo-księgowych. Obecnie pełni funkcję młodszego specjalisty ds. księgowości i finansów w przedsiębiorstwie będącym producentem stali.



**Prof. Jerzy Hanuza** Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, Uniwersytet Ekonomiczny we Wrocławiu, Katedra Chemii Bioorganicznej, dyscyplina: chemia fizyczna i teoretyczna; spektroskopia ciała stałego, fizykochemia związków organicznych, bioorganicznych i kompleksowych; nanotechnologia; fizykochemia i technologia żywności.

Uzyskał tytuł magistra chemii (1964, Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii, Uniwersytet Wrocławski), dr nauk chemicznych (1972, Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, Wrocław, chemia fizyczna i teoretyczna), dr hab. (1987, Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, Wrocław, chemia fizyczna i teoretyczna) oraz tytuł profesora (1993).



<https://orcid.org/0000-0002-9493-4140>

## ABSTRACT

This work is a continuation of our research on spectroscopic and structural properties and applications of a number of azo-dipyridine and phenyl-azopyridine derivatives. In the previous works, the results of DFT quantum calculations were used to discuss infrared and Raman spectra. The presented study generalizes these results using the literature data on the structure of aromatic azo compounds. Analysis of the spectra and detailed assignment of the observed bands to the specific oscillating modes enables their application to identification of azo dyes widely used in the food industry. The bioactivity of azo dyes means that the safety of their use requires the search for new methods of their detection in food. The paper shows that vibrational spectroscopy is an effective diagnostic method for identifying not only the material from which the plastic foil is made, but also the dye used for its dyeing. In this work, the method was applied to colour plastic foils used as pasta packaging. It has been shown that this foil is made of polypropylene, and azo dyes, such as orange yellow (orange dye), tartrazine (yellow dye), allura red (red dye), brilliant blue (blue dye) and a mixture of yellow and blue dyes (green dye) were used for its dyeing.

Keywords: azo-dipyridines and phenyl-azopyridines, crystal structures, IR and Raman spectra, vibrations of azo bridge, azo dyes in food packing

Słowa kluczowe: azo-dipirydyny i fenylo-azopirydyny, struktura krystaliczna, widma IR i Ramana, drgania normalne wiązań azowych, barwniki azowe w opakowaniach żywności

---

---

**WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW**

IR	– infrared (podczerwień)
b	– broad (szeroki)
m	– medium (średni)
s	– strong (silny)
sh	– shoulder (na zboczu)
v	– very (bardzo)
w	– weak (słaby)
v	– stretching (rozciągające)
$\delta$	– bending (zginające)
$\rho$	– rocking (wahadłowe)
$\tau$	– twisting (skręcające)
$\omega$	– wagging (wachlarzowe)

## WPROWADZENIE

Stosowanie barwników spożywczych od lat budzi wiele kontrowersji z powodu ich wpływu na jakość produktów żywnościowych oraz ich oddziaływania na zdrowie człowieka. Zainteresowanie tymi problemami zainicjowała publikacja przedstawiająca wyniki badań prowadzonych w 2007 r. w Wielkiej Brytanii. Wskazywały one, iż spożycie niektórych syntetycznych barwników może przyczyniać się do nadmiernej aktywności dzieci – barwniki te nazwano „szóstką z Southampton” [1]. Doniesienia te zapoczątkowały narastające niepokoje wśród konsumentów oraz stały się bodźcem do podjęcia szczegółowych badań oceny szkodliwości stosowania tych dodatków do żywności. Wyniki tych badań doprowadziły do szeregu zmian na rynku produktów spożywczych, ich producenci zaczęli modyfikować receptury wyrobów wprowadzając naturalne barwniki zamiast syntetycznych [2,3]. Wyraźnej zmianie uległy przekazy zawarte na etykietach informujących o składzie produktu, stały się bardziej komunikatywne, stosując w miejsce oznaczeń kodowych „E” prostsze nazwy składników. Reakcją producentów barwników na tę sytuację było wprowadzenie naturalnej „żywności barwiącej” zamiast barwników syntetycznych [4,5]. Zaniechanie stosowania barwników syntetycznych nie zostało jednakże w pełni zaakceptowane przez wszystkich producentów żywności [6].

Barwniki spożywcze stanowią jedną z 26 grup substancji dodatkowych do żywności. Definiuje się je jako substancje nadające lub przywracające żywności barwę, oraz jako preparaty uzyskane ze środków spożywczych i jadalnych surowców naturalnych poprzez procesy fizyczne i chemiczne [7]. Ich użycie jest uzasadnione, gdy jego celem jest przywrócenie pierwotnego wyglądu żywności, której barwa uległa zmianie wskutek przetwarzania, przechowywania, pakowania i dystrybucji, lub gdy powoduje poprawę wizualnych atrybutów żywności, lub gdy nadaje barwę żywności, która byłaby bezbarwna [7]. Naganny jest fakt, iż niektórzy producenci żywności posługują się barwnikami w celu zamaskowania niekorzystnych przebarwień, wad lub upodobnienia produktu sztucznego do naturalnego, zafałszowania składu lub poprawy efektu wizualnego [8]. Niedozwolone jest także użycie barwników dla ukrycia objawów zepsucia lub złej jakości produktu, gdyż jest to świadome wprowadzanie konsumenta w błąd. Barwienie żywności nie może szkodzić odbiorcy i musi odbywać się zgodnie z zasadą Dobrej Praktyki Produkcyjnej, czyli w najmniejszej dawce i równocześnie koniecznej dla osiągnięcia zamierzonego efektu technologicznego [9].

Barwniki klasyfikuje się według różnych kryteriów. Dzieli się je na nieorganiczne i organiczne, te drugie na pochodzenia naturalnego i syntetycznego, sztuczne i identyczne z naturalnymi. Barwniki syntetyczne stanowią najliczniejszą grupę dozwolonych barwników do żywności [10]. Syntetyczne barwniki organiczne mają zróżnicowaną strukturę chemiczną nie występującą w produktach naturalnych. W ich skład wchodzi barwniki azowe, triakrylometanowe, ksantenowe, indygooidowe i chinolonowe [11,12].

Mają one wszelkie zalety, których brak barwnikom pochodzenia naturalnego – prezentują szeroką gamę barw wysokiej czystości i intensywności koloru, łatwo się je dozuje, są tanie i wydajne, większość z nich jest łatwo rozpuszczalna w wodzie a nierozpuszczalna w alkoholu i są stabilne fizycznie i chemicznie [11-13].

Barwniki azowe (azoareny) są najliczniejszą klasą barwników spośród obecnie stosowanych. Mają zastosowanie zarówno w przemyśle tekstylnym, farmaceutycznym spożywczym oraz analizie chemicznej. Charakteryzują się obecnością jednej, lub więcej grup azowych, które są chromoforem łączącym dwa układy węglowodorowe tworząc mostek między nimi:  $A - N = N - E$ , gdzie A jest grupą elektro-akceptorową, a E – elektro-donorową. Zależnie od liczby grup azowych w cząsteczce, rozróżnia się barwniki mono- i poli-azowe. Znaczenie handlowe mają barwniki mono- i di-azowe [12,14,15].

Stosowanie barwników azowych umożliwia uzyskanie całej palety barw. Jest ona zależna od rodzaju, liczby i położenia grup funkcyjnych w pierścieniach aromatycznych. Chromofory aminowe i hydroksylowe odgrywają szczególną rolę, gdyż ułatwiają one procesy sprzęgania oraz pogłębiają barwę. Natomiast reszta sulfonowa zwiększa rozpuszczalność barwnika w wodzie i powinowactwo do określonego podłoża [16]. Na kolor wpływa również struktura barwnika, czy mostki azowe występujące jako sprzężone  $Ar-N=N-Ar'-N=N-Ar''$  lub izolowane  $Ar-N=N-Ar'-X-Ar''-N=N-Ar$ , gdzie X oznacza grupę izolującą, np. metylową, etylenową, iminową, acyloaminową, karbamidową lub atomy tlenu i siarki [14,15]. Układ sprzężony powoduje, iż barwa związku jest głębsza niż dla struktury mono-azowej lub mieszaniny barwników [14,15,17]. Natomiast barwniki z izolowanymi mostkami azowymi wykazują w przybliżeniu barwę odpowiadającą mieszaninie barwników powstających poprzez rozerwanie wiązania wewnątrz grupy izolującej.

Bioaktywność związków azowych jest nadal przedmiotem badań naukowych na temat ich wpływu na organizm człowieka. Wynika to przede wszystkim ze specyficznej drogi ich metabolizmu w układzie pokarmowym. Ponieważ najmniej trwałym składnikiem barwnika jest wiązanie azowe, *in vivo* ulega ono enzymatycznej redukcji pod wpływem enzymu azoreduktazy, który występuje u ssaków w różnych organach wewnętrznych: wątrobie, nerkach, płucach, sercu, mózgu, śledzionie i mięśniach. Największą aktywność wykazuje enzym wątroby i nerek, a także w organizmach różnych szczepów bakterii zasiedlających przewód pokarmowy i zdrową ludzką skórę, np. *Staphylococcus aureus* [18,19]. Redukcja zachodzi również pod wpływem drożdży piekarskich i piwowarskich [1,12]. W wyniku redukcji wiązania azowego powstają aminy, aminy aromatyczne lub kwasy aminosulfonowe. Te ostatnie nie stwarzają zagrożenia, gdyż jako rozpuszczalne w wodzie, są wydalane z organizmu. Największym zagrożeniem są aminy aromatyczne wykazujące działanie rakotwórcze [20]. Mutagenna aktywność barwników zawierających benzydynę, 2-naftyloaminę i 4-aminobifenyl spowodowała wycofanie ich z użycia [18,19]. Metabolizowanie czerwieni 2G (E128) do aniliny również skutkowało zaniechaniem jego stosowania w przemyśle spożywczym w 2007 roku [21]. Zagrożenia ze strony barwników azowych wynikają także z ich oddzia-

ływań z ludzkimi erytrocytami, co może prowadzić do niedokrwistości [1,12]. Niektóre barwniki, np. tartrazyna, mogą powodować reakcje alergiczne [1]. Szczególne zagrożenie barwniki azowe stwarzają osobom wrażliwym na salicylany, gdyż mogą być przyczyną ich szkodliwych nietolerancji [11]. Ponadto niektóre barwniki mogą uwalniać histaminę będącą przekaźnikiem reakcji zapalnej – związek ten gromadzi się w ziarnistościach komórek tłuszczowych, co powoduje skurcz mięśni oskrzelowych, rozszerzenie naczyń krwionośnych lub zwiększenie wydzielania śluzu w drogach oddechowych oraz astmę [22].

Opisana wyżej bioaktywność barwników azowych powoduje, iż bezpieczeństwo ich stosowania wymaga dalszych poszukiwań nowych metod ich detekcji w żywności. Taką możliwość stwarza spektroskopia oscylacyjna, która jest w sposób jednoznaczny wykryć konkretny barwnik w produkcie spożywczym. Niniejsza praca wykorzystuje tę metodę pomiarową wspartą obliczeniami kwantowymi w celu wykrywania ich obecności w sposób jakościowy i ilościowy.

## 1. STRUKTURA ZWIĄZKÓW AZOWYCH

Struktura geometryczna i elektryczna związku azowego decyduje o jego właściwościach fizykochemicznych. Dwa atomy azotu o hybrydyzacji  $sp^2$ , z których każdy posiada wolną parę elektronową są połączone wiązaniem podwójnym. Układ ten tworzy dwuwartościową grupę azową. Związki zawierające tę grupę funkcyjną mogą występować w dwu formach, izomerów *trans* (*E*) i *cis* (*Z*). Odwracalny proces izomeryzacji wykorzystuje się do budowy elementów pamięci optycznej, przełączników molekularnych lub konstrukcji sensorów.

Badania strukturalne związków azowych od wielu lat były przedmiotem zainteresowań naukowców. Było to wynikiem stosowania tych połączeń jako barwników tekstyliów, żywności, opakowań oraz środków farmaceutycznych. Najliczniejszą grupę spośród nich stanowią azobenzeny. Ich szkielet jest zbudowany z dwu pierścieni fenyłowych połączonych wiązaniem podwójnym  $N = N$ , tzw. grupą azową. Azobenzen występuje w postaci pomarańczowych kryształów lub ciemnobrązowego bezpostaciowego ciała stałego. Nie rozpuszcza się w wodzie, natomiast dobrze rozpuszcza się w podstawowych rozpuszczalnikach organicznych (etanol, metanol, benzen). Dzięki obecności wiązania  $N = N$  posiada zdolność do fotoizomeryzacji geometrycznej występując w dwóch odmianach *cis* i *trans*. Spektroskopowo, cząsteczki te charakteryzują się niskoenergetycznym pasmem  $n - \pi^*$  w obszarze widzialnym i wysokoenergetycznym pasmem  $\pi - \pi^*$  w obszarze UV. Izomer *trans* jest bardziej stabilny termodynamicznie niż izomer *cis*, gdyż jest cząsteczką płaską. Struktura pochodnych azobenzenu została opisana w wielu pracach naukowych – wyniki ich badań rentgenowskich przedstawiono w tabeli 1.



Tabela 1. Parametry geometryczne pochodnych azobenzenu

Table 1. Structural parameters of azobenzene derivatives

Pochodna azobenzenu Struktura	d(C <sub>1</sub> -N) Å	d(N=N) Å	d(C <sub>2</sub> -N) Å	∠(C <sub>1</sub> NN) °	∠(NNC <sub>2</sub> ) °	Lit.
<i>trans</i> -azobenzene C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> C <sub>2h</sub> <sup>5</sup> (P2 <sub>1</sub> /a) Z=4 (No. 14)	1,40-1,43	1,23	1,40-1,43	120-123	120-123	[23]
<i>trans</i> -azobenzene C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> C <sub>2h</sub> <sup>5</sup> (P2 <sub>1</sub> /a) Z=2 (No. 14)	1,434	1,247	1,434	111,1-113,6	111,1-113,6	[24]
<i>trans</i> -azobenzene C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> C <sub>2h</sub> <sup>5</sup> (P2 <sub>1</sub> /c) Z=2 (No. 14)	1,428(2)	1,247(2)	1,428(2)	114,1(1)	114,1(2)	[25]
<i>trans</i> -azobenzene/ <i>trans</i> -stilbene (C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> ) <sub>x</sub> (C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>1-x</sub> C <sub>2h</sub> <sup>5</sup> (P2 <sub>1</sub> /c) Z=2 (No. 14)	1,429	1,250	1,429	113,8	113,8	[26]
( <i>E</i> ) azobenzene C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> C <sub>2h</sub> <sup>5</sup> (P2 <sub>1</sub> /c) Z=4 (No. 14)	1,431	1,249	1,431	114,1	114,1	[27]
( <i>E</i> )-2,2'- dimethylazobenzene C <sub>2h</sub> <sup>3</sup> (C2/c) Z=4 (No. 13)	1,473	1,240	1,473	113,8	113,8	[27]
( <i>E</i> )-3,3'- dimethylazobenzene D <sub>2h</sub> <sup>15</sup> (Pbca) Z=4 (No. 61)	1,436	1,246	1,436	113,8	113,8	[27]
( <i>E</i> )-4,4'- dimethylazobenzene C <sub>2h</sub> <sup>5</sup> (P2 <sub>1</sub> /a) Z=2 (No. 14)	1,426	1,252	1,434	113,8	113,8	[27]
<i>cis</i> -azobenzene C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> D <sub>2h</sub> <sup>14</sup> (Pbcn) Z=4 (No. 60)	1,46	1,23	1,46	121	121	[28]
<i>cis</i> -azobenzene C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> D <sub>2h</sub> <sup>14</sup> (Pbcn) Z=4 (No. 60)	1,449	1,253	1,449	121,9	121,9	[29]

Długość wiązania N=N w *trans*- i *cis*-azobenzenach i ich pochodnych mieści się w granicach 1,23 – 1,253 Å. Kąt bryłowy formy *trans* jest bliski 15 – 16°, natomiast forma *cis* charakteryzuje się bardziej skrzyśniętą geometrią wynoszącą około 8° (172°).

Odrębną grupę tworzą pochodne (fenyloazo)pirydyny. Opracowanie struktury tej grupy związków w znacznym stopniu jest osiągnięciem autorów niniejszej pracy [30,31]. Parametry geometryczne wiązań azowych w tych połączeniach zestawiono w tabeli 2.

Obliczenia optymalizacji zostały wykonane z zastosowaniem pakietu programu Gaussian 03W metodą DFT (teoria funkcyjonału gęstości, ang. density functional theory), używając funkcyjonału B3LYP, na poziomie 6-311++G(d,p). Jako bazę optymalizacji przyjęto dane rentgenograficzne, a w przypadku ich braku standardowe odległości i kąty wykorzystywane przy budowaniu struktur cząsteczkowych dostępne w programie GaussView 4.1.

Pochodne azodipirydyny są najmniej zbadaną grupą azopochodnych. Ich parametry strukturalne przedstawia tabela 3.

Tabela 2. Parametry strukturalne wiązania azowego w pochodnych (fenyloazo)pirydyny

Table 2. Structural parameters of azo bond in derivatives of phenylazo-pyridine

Pochodna (fenyloazo)pirydyny Struktura	d(C <sub>1</sub> -N) Å	d(N=N) Å	d(C <sub>2</sub> -N) Å	∠(C <sub>1</sub> NN) °	∠(NNC <sub>2</sub> ) °	Lit.
2-fenyloazo-5-nitro-6-methyl- pyridine C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> C <sub>1</sub> <sup>1</sup> (P-1) Z=2 (No. 2)	1,430	1,240	1,421	114,5	116,1	[30]
6-methyl-3,5-dinitro-2-[(E)- phenyldiazenyl]pyridine C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> N <sub>5</sub> O <sub>4</sub> C <sub>3</sub> <sup>3</sup> (Cc) Z=4 (No. 9)	1,426	1,237	1,430	113,2	114,5	[31]
2-fenyloazopyridine (C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> N <sub>3</sub> O <sub>0.25</sub> )(BF <sub>4</sub> ) C <sub>2h</sub> <sup>6</sup> (C2/c) Z=8 (No.15)	1,412	1,248	1,411	114,8	113,5	[32]
2-(fenyloazo)pyridine(ClO <sub>4</sub> <sup>-1</sup> ) C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> N <sub>3</sub> (ClO <sub>4</sub> ) C <sub>2h</sub> <sup>6</sup> (C2/c) Z=8 (No.15)	1,421	1,258	1,417	---	---	[33]
3-(phenyldiazenyl)pyridine C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> C <sub>2v</sub> <sup>2</sup> (Pca2 <sub>1</sub> ) Z=4 (No. 26)	1,43	1,26	1,43	113,1	113,6	[34]

Tabela 3. Parametry strukturalne wiązania azowego w pochodnych dipirydyn  
 Table 3. Structural parameters of azo bond in derivatives of dipirydines

Pochodna bipirydyn Struktura	d(C <sub>1</sub> -N) Å	d(N=N) Å	d(C <sub>2</sub> -N) Å	∠(C <sub>1</sub> NN) °	∠(NNC <sub>2</sub> ) °	Lit.
4,4'-dimethyl-3,3'-dinitro- 2,2'-azobipirydine C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub> C <sub>2h</sub> <sup>5</sup> (P2 <sub>1</sub> /c) Z=4 (No. 14)	1,434	1,233	1,435	113,55	114,27	[35,36]
<i>trans</i> -2,2'-azopyridine C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> N <sub>4</sub> C <sub>2h</sub> <sup>5</sup> (P2 <sub>1</sub> /c) Z=4 (No. 14)	1,431	1,246	1,431	114,0	114,0	[37]
<i>trans</i> -4,4'-azopyridine C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> N <sub>4</sub> C <sub>2h</sub> <sup>2</sup> (P2 <sub>1</sub> /n) Z=2 (No. 11)	---	---	---	---	---	[38]
<i>cis</i> -2,2'-azopyridine C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> N <sub>4</sub> C <sub>2h</sub> <sup>6</sup> (C2/c) Z=12 (No. 15)	1,4434 (A) 1,4417 (B)	1,2479 (A) 1,2524 (B)	1,4421 (A) 1,4417 (B)	---	---	[39]

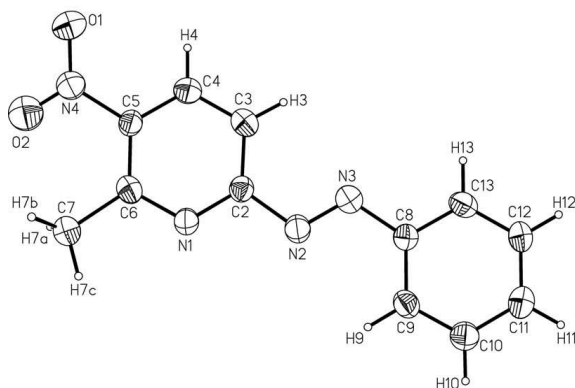
Wyniki badań strukturalnych dibenzenowych, fenylo-pirydynowych i dipirydynowych azo związków świadczą, iż średnie długości wiązań C<sub>1</sub>-N i C<sub>2</sub>-N wynoszą dla nich odpowiednio: 1,4405 i 1,4505, 1,421 i 1,4205 oraz 1,4375 i 1,4365 Å. Różnice te dla dibenzenów i dipirydyn są niewielkie, ale różnią się od nich długością wiązań fenylo-pirydyn. Bardziej wyraźnie są różnice między kątami C<sub>1</sub>-N-N oraz N-N-C<sub>2</sub>, które wynoszą: 113,95 i 114,8° dla dibenzenów, 113,775 i 114,135° dla fenylo-pirydyn oraz 117,05 i 117,05° dla pochodnych dipirydynowych. Dla wszystkich tych związków wartości kątów bryłowych C<sub>1</sub>NNC<sub>2</sub> świadczą, iż ugrupowania te nie leżą na jednej płaszczyźnie, a zatem symetrii wiązań azowych nie można opisywać grupą punktową C<sub>2h</sub> dla konfiguracji *trans* oraz grupą C<sub>2v</sub> dla *cis*-azo związków. Potwierdzają to wyniki pomiarów widm IR i Ramana tych połączeń, które świadczą, iż nawet niewielkie zaburzenia tych struktur powodują, iż do analizy widm oscylacyjnych należy stosować symetrię C<sub>1</sub>. Jest to tym bardziej uzasadnione, gdy podstawniki obu pierścieni są różne.

## 2. CHARAKTERYSTYKI OSCYLACYJNE WIĄZAŃ AZOWYCH W POCHODNYCH PIRYDINY I FENYLO-PIRYDINY

Spektroskopia oscylacyjna może być efektywną metodą jakościowej i ilościowej identyfikacji barwników azowych stosowanych w technologii żywności i produkcji opakowań spożywczych. Widma z zakresu podczerwieni są szczególnie przydatne do tych celów ze względu na częste wykorzystywanie ich w analizie chemicznej. Spektro-

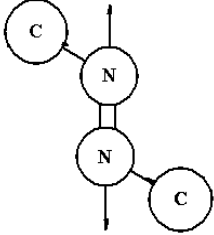
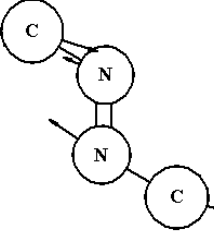
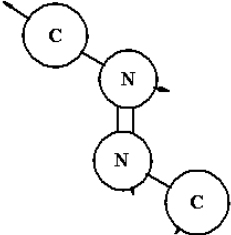
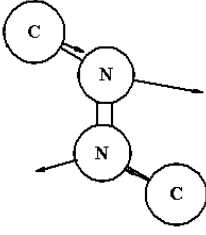
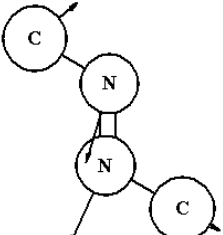
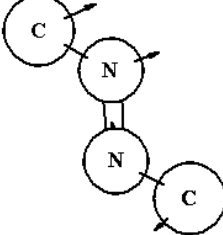
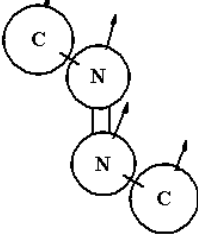
metry na podczerwień są znacznie tańsze niż do pomiarów widm Ramana. Przez długi czas zastosowanie tych metod było ograniczone, gdyż brak polarności grupy azowej powodował, iż identyfikacja tych związków była utrudniona z uwagi na małą intensywność pasm w widmach w podczerwieni. W dodatku, zakresy pasm drgań azowych pokrywały się z drganiami pierścieni aromatycznych. Pasma tych drgań dla połączeń o konformacji *cis* mają większą intensywność niż związków *trans*. Pasma w widmach Ramana również wykazywały większą intensywność. Stosując metodę porównawczą lokalizowano drgania wiązań azowych o konfiguracji *trans* w zakresie 1380-1465  $\text{cm}^{-1}$ , a dla form *cis* 1500-1520  $\text{cm}^{-1}$  [40]. Położenie pasm drgań rozciągających  $\nu(\text{C-N})$  i zginających  $\delta(\text{C-N=N})$  proponowano w widmach Ramana około 590  $\text{cm}^{-1}$ . Opracowanie szczegółowych charakterystyk oscylacyjnych wiązań azowych w związkach aromatycznych stało się możliwe w wyniku obliczeń kwantowych przeprowadzonych dla szeregu modelowych połączeń: 2-fenylazo-5-nitro-6-metylo-pirydyny [30], 6-metylo-3,5-dinitro-2-[(E)fenylazo]pirydyny [31], 2,2'-azo-bipirydyny i 4,4'-dimetylo-3,3'-dinitro-2,2'-azobipirydyny [35] oraz 3,3'-dinitro-2,2'-azobipirydyny i 4,4' (lub 5,5' lub 6,6')-dimetylo-pochodnych [36].

Właściwości oscylacyjne czteroatomowego mostka azowego  $\text{C}_1\text{-N=N-C}_2$  opisywane są przez sześć charakterystycznych drgań normalnych. Są to drgania rozciągające  $\nu(\text{C}_1\text{-N})$ ,  $\nu(\text{N=N})$ ,  $\nu(\text{C}_2\text{-N})$ , zginające  $\delta(\text{C}_1\text{-N=N})$  i  $\delta(\text{C}_2\text{-N=N})$  oraz torsyjne  $\tau(\text{C}_1\text{NNC}_2)$ . Nowe nazewnictwo drgań normalnych tego układu zostało zaproponowane w pracach wykorzystujących kwantowe obliczenia DFT [30,31]. Rysunek 1 przedstawia modelową strukturę 2-fenylazo-5-nitro-6-metylo-pirydyny, dla której opracowano charakterystyki drgań normalnych wiązania azowego, drgania te przedstawiono w tabeli 4.

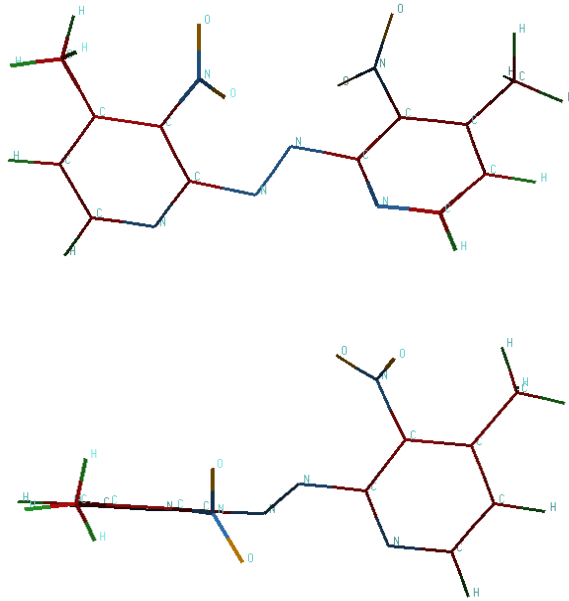


Rysunek 1. Struktura cząsteczki: 2-fenylazo-5-nitro-6-metylo-pirydyny [30]  
Figure 1. The structure of 2-phenylazo-5-nitro-6-methyl-pyridine [30]

Tabela 4. Drgania normalne wiązania azowego w pochodnej fenyloazo-pirydyny  
 Table 4. Normal vibrations of azo bond in phenylazo-pyridine derivative

	
$\nu(\text{N}=\text{N})$ 1469-1487 $\text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{N}=\text{N}-\text{C})$ 1305 $\text{cm}^{-1}$
	
$\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{N}=\text{N}-\text{C})$ 1266 $\text{cm}^{-1}$	$\delta_{\text{as}}(\text{C}=\text{N}=\text{N}-\text{C})$ 932-951 $\text{cm}^{-1}$
	
$\delta_{\text{s}}(\text{C}=\text{N}=\text{N}-\text{C})$ 496-498 $\text{cm}^{-1}$	$\gamma(\text{C}=\text{N}=\text{N}-\text{C})$ 174-189 $\text{cm}^{-1}$
	
$\tau(\text{C}=\text{N}=\text{N}-\text{C})$ 66, 132-137 $\text{cm}^{-1}$	

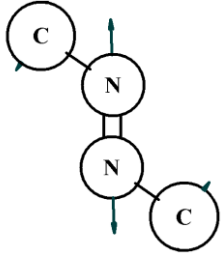
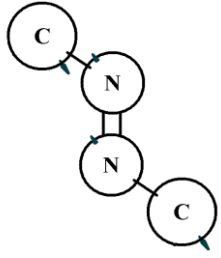
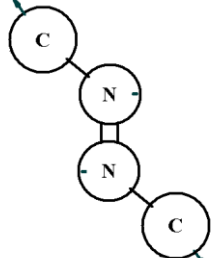
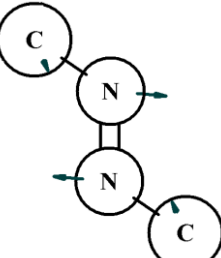
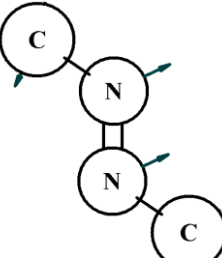
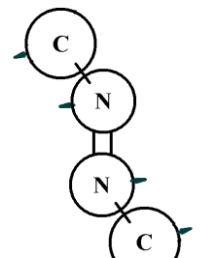
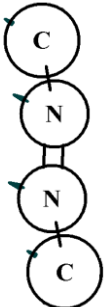
Obliczenia kwantowe wykonano również dla 4,4'-dimetylo-3,3'-dinitro-2,2'-azobipirydyny [35] będącej modelowym układem pochodnej azobipirydyny – jego strukturę ilustruje rysunek 2. Charakterystykę drgań oscylacyjnych tego związku przedstawia tabela 5.



Rysunek 2. Struktura 4,4'-dimetylo-3,3'-dinitro-2,2'-azobipirydyny  
Figure 2. The structure of 4,4'-dimethyl-3,3'-dinitro-2,2'-azobipiridine

Wyniki pomiarów widm w podczerwieni i Ramana analizowanych przy pomocy obliczeń kwantowych wykazały, iż charakterystyczne dla wiązań azowych oscylacje obserwuje się dla pochodnych fenylo-azopirydyny w następujących zakresach liczb falowych:  $\nu(\text{NN})$  1469-1490  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{as}}(\text{C}_1\text{NNC}_2)$  1300-1310  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{s}}(\text{C}_1\text{NNC}_2)$  1260-1270  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\delta_{\text{as}}(\text{C}_1\text{NNC}_2)$  930-960  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\delta_{\text{s}}(\text{C}_1\text{NNC}_2)$  490-500  $\text{cm}^{-1}$  oraz  $\tau(\text{C}_1\text{NNC}_2)$  60-140  $\text{cm}^{-1}$ . Dla pochodnych azobipirydyny liczby falowe tych oscylacji przesuwają się w kierunku mniejszych wartości, zwłaszcza gdy obydwa pierścienie pirydynowe tych związków zawierają masywne podstawniki. Wówczas drgania wiązań azowych występują w zakresach:  $\nu(\text{NN})$  1420-1455  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{as}}(\text{C}_1\text{NNC}_2)$  1210-1220  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{s}}(\text{C}_1\text{NNC}_2)$  1180-1190  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\delta_{\text{as}}(\text{C}_1\text{NNC}_2)$  920-930  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\delta_{\text{s}}(\text{C}_1\text{NNC}_2)$  630-640  $\text{cm}^{-1}$  oraz  $\tau(\text{C}_1\text{NNC}_2)$  85-100  $\text{cm}^{-1}$ . Dane te można wykorzystać do identyfikacji materiałów stosowanych do produkcji opakowań spożywczych.

Tabela 5. Drgania normalne wiązania azowego w pochodnej azobipirydyny  
 Table 5. Normal vibrations of azobond in azobipyridine derivative

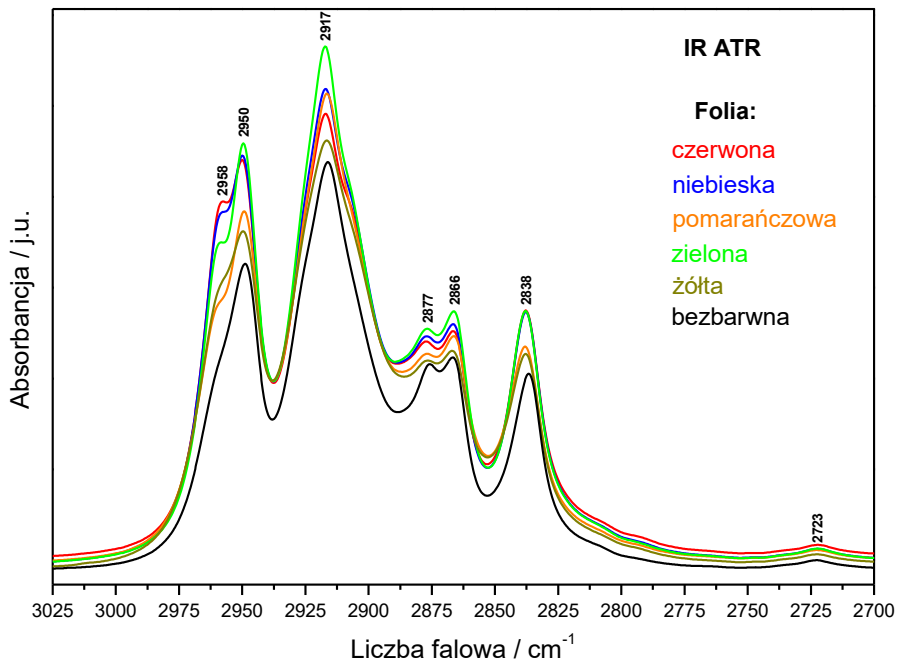
	
$\nu(\text{N}=\text{N})$ 1420-1452 $\text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{N}-\text{N}-\text{C})$ 1212 $\text{cm}^{-1}$
	
$\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{N}-\text{N}-\text{C})$ 1186-1190 $\text{cm}^{-1}$	$\delta_{\text{as}}(\text{C}=\text{N}-\text{N}-\text{C})$ 926 $\text{cm}^{-1}$
	
$\delta_{\text{s}}(\text{C}=\text{N}-\text{N}-\text{C})$ 638 $\text{cm}^{-1}$	$\gamma(\text{C}=\text{N}-\text{N}-\text{C})$ 119 $\text{cm}^{-1}$
	
$\tau(\text{C}=\text{N}-\text{N}-\text{C})$ 85-93 $\text{cm}^{-1}$	

### 3. IDENTYFIKACJA MATERIAŁU I BARWNIKA KOLOROWYCH FOLII OPAKOWANIOWYCH DO MAKARONU

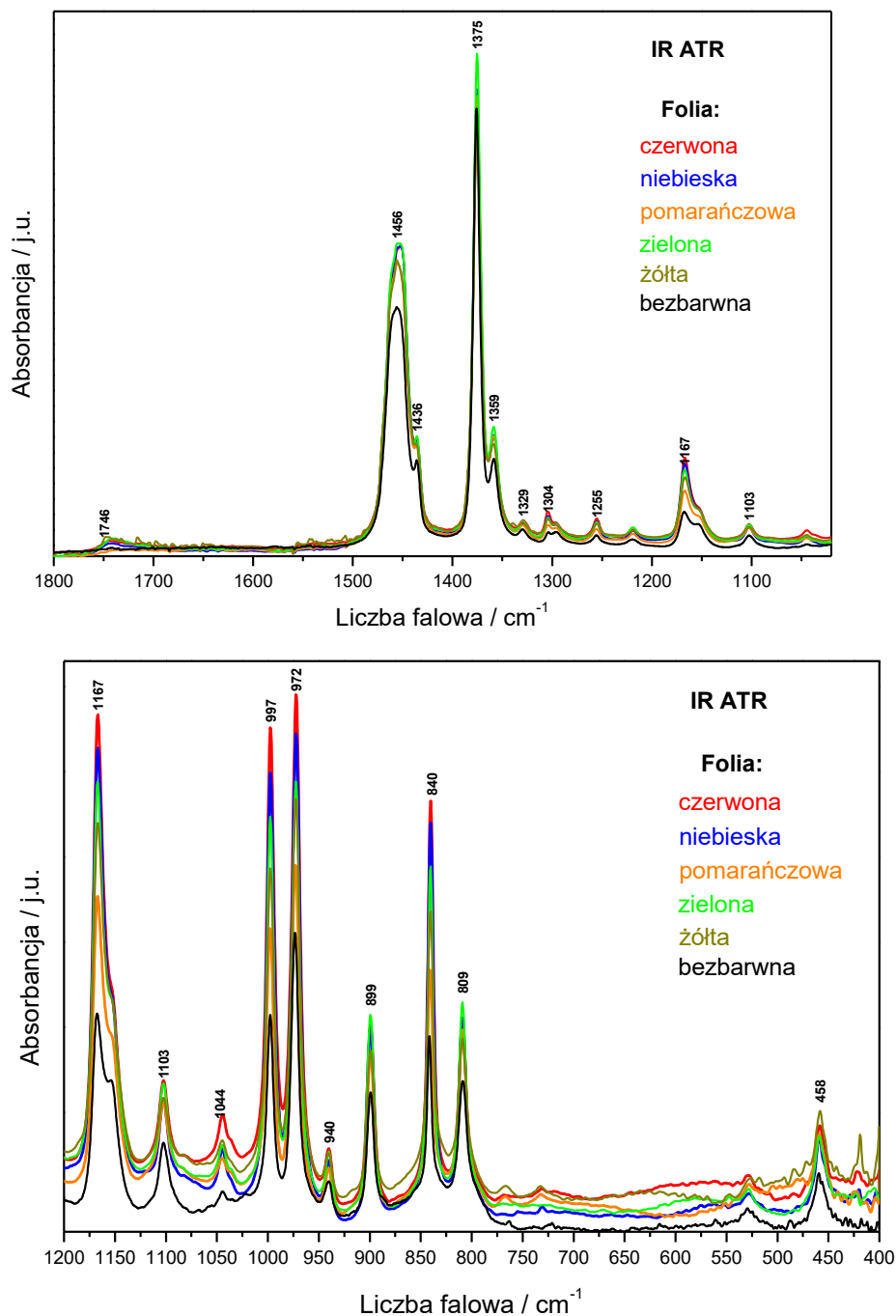
W analizie widm barwników azowych wykorzystuje się charakterystyki oscylacyjne wyprowadzone z obliczeń kwantowych. Podejście to zilustrowano na podstawie pomiarów widm IR i Ramana folii stosowanych jako opakowania makaronu. Badano folie koloru pomarańczowego, żółtego, czerwonego, niebieskiego, zielonego oraz bezbarwną (bez dodatku barwników).

Widma FT IR w zakresie  $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$  rejestrowano w temperaturze pokojowej przy użyciu spektrometru Thermo Scientific Nicolet 6700 FT-IR o rozdzielczości  $2\text{ cm}^{-1}$ . Widma przedstawione na rysunku 3 zostały wykonane przy pomocy diamentowej przystawki ATR dla 132 skanów. Natomiast widma przedstawione na rysunkach 5, 7, 9, 11 i 13 zostały wykonane w technice transmisyjnej dla 132 skanów.

Widma FT Ramana były mierzone z użyciem spektrometru Bruker 110/S stosując wzbudzenie linią  $1064\text{ nm}$  lasera YAG:Nd $^{3+}$  o mocy  $200\text{ mW}$  z rozdzielczością spektralną  $2\text{ cm}^{-1}$  dla 256 skanów. Stosowane wzbudzenie okazało się odpowiednie dla folii żółtej, pomarańczowej, czerwonej i zielonej – zmierzone widma są intensywne i dobrej jakości. Widmo Ramana folii niebieskiej zdecydowanie różni się od pozostałych widm z powodu silnego nagrzewania się folii o ciemnym, błękitnym zabarwieniu.

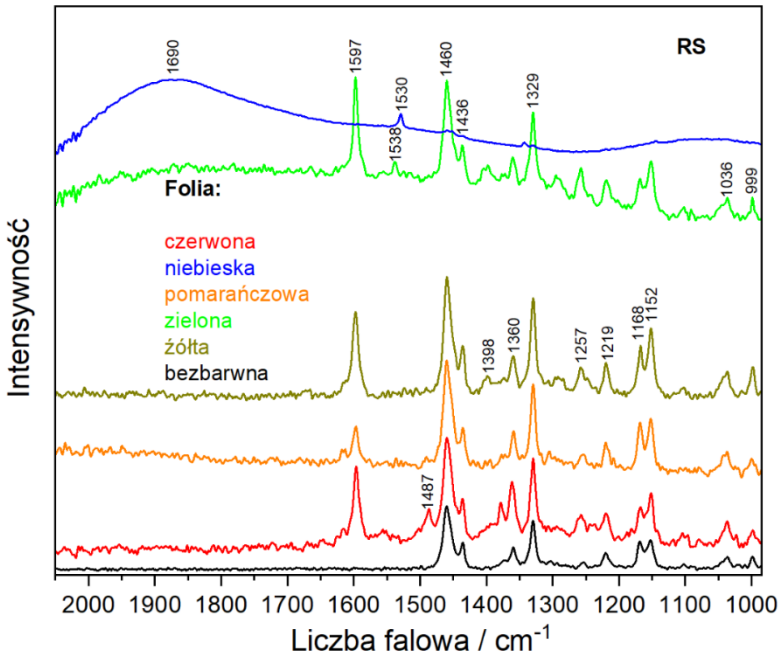
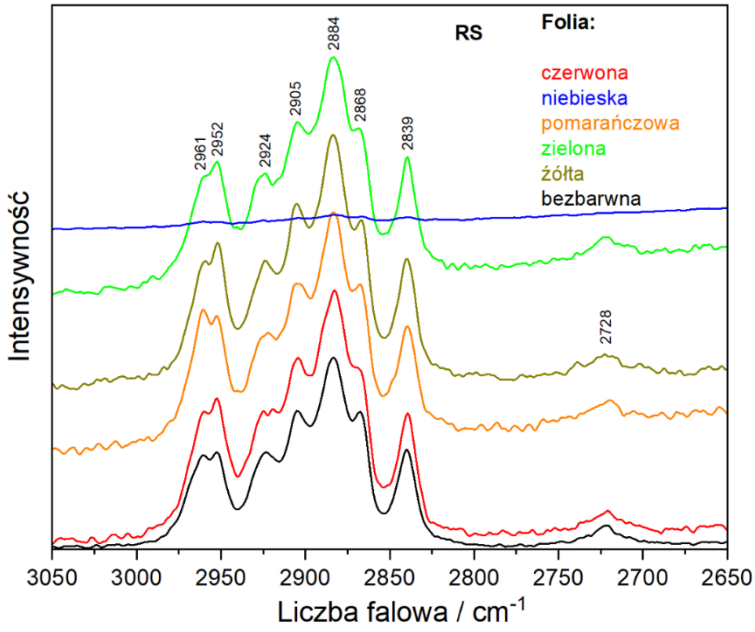


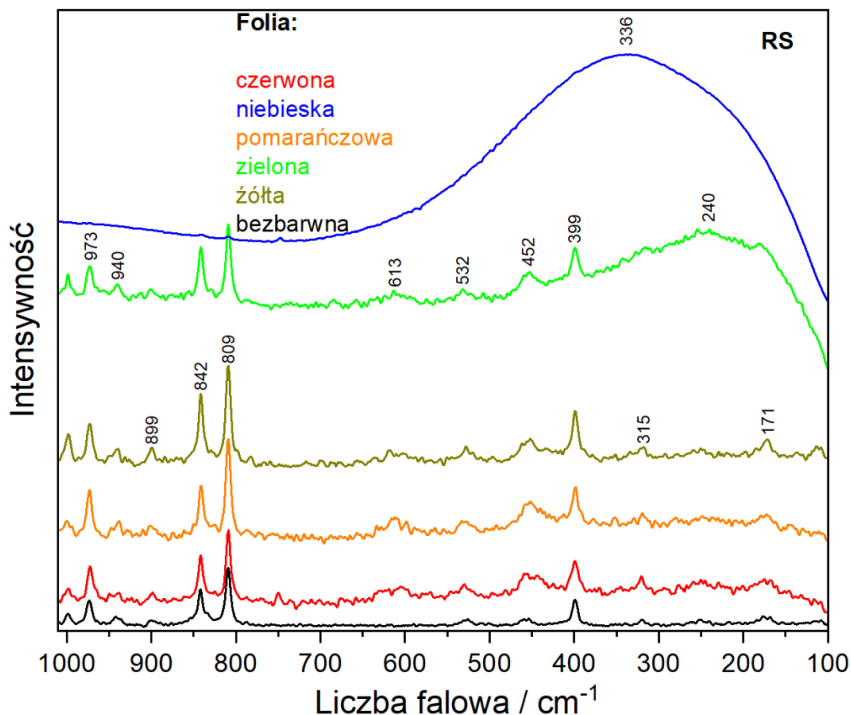




Rysunek 3. Widma ATR IR kolorowych folii opakowania makaronu

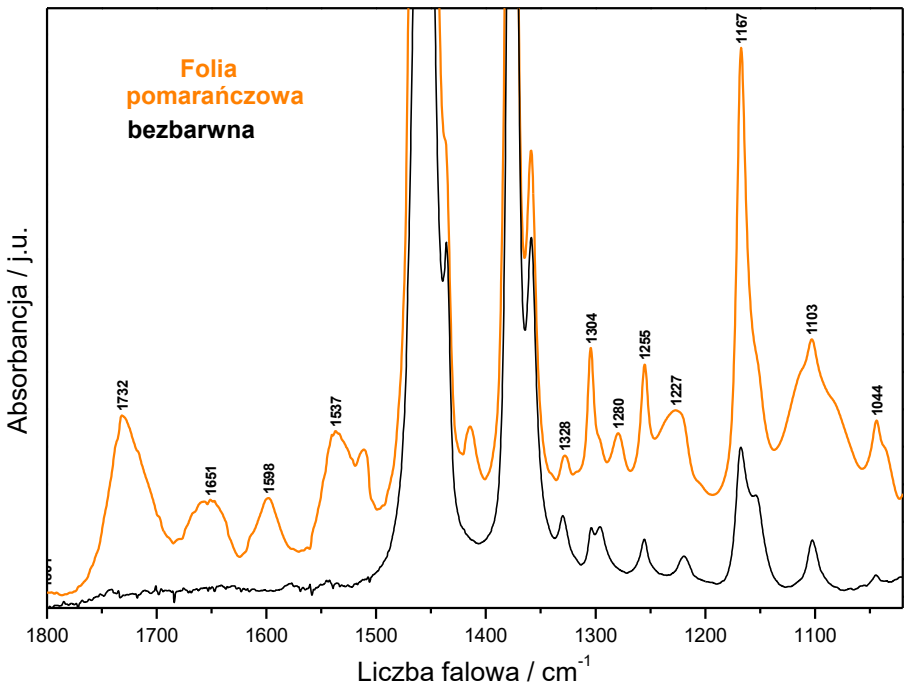
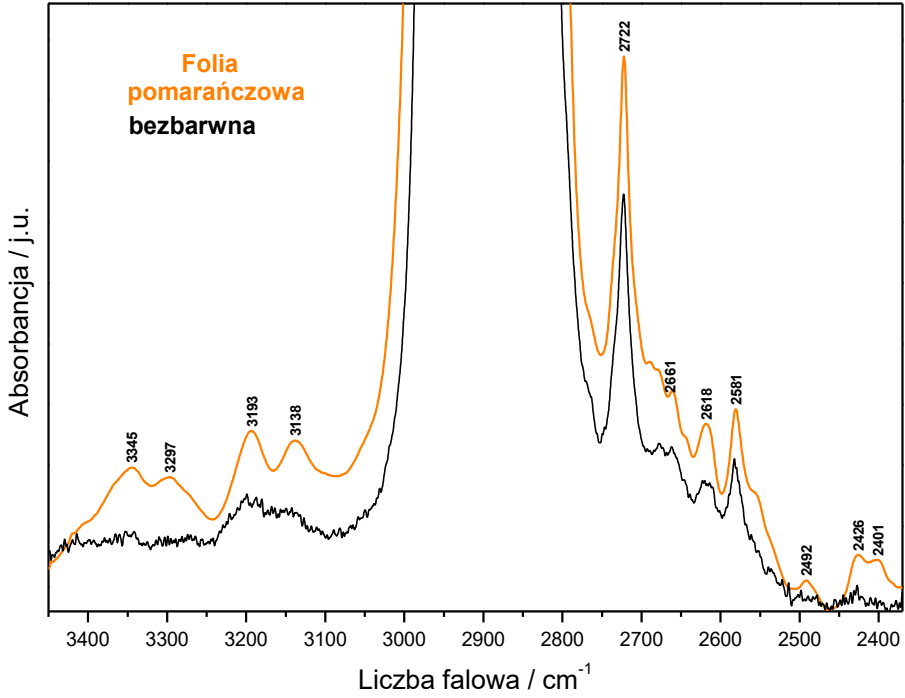
Figure 3. ATR IR spectra of colour plastic foils used as macaroni packaging

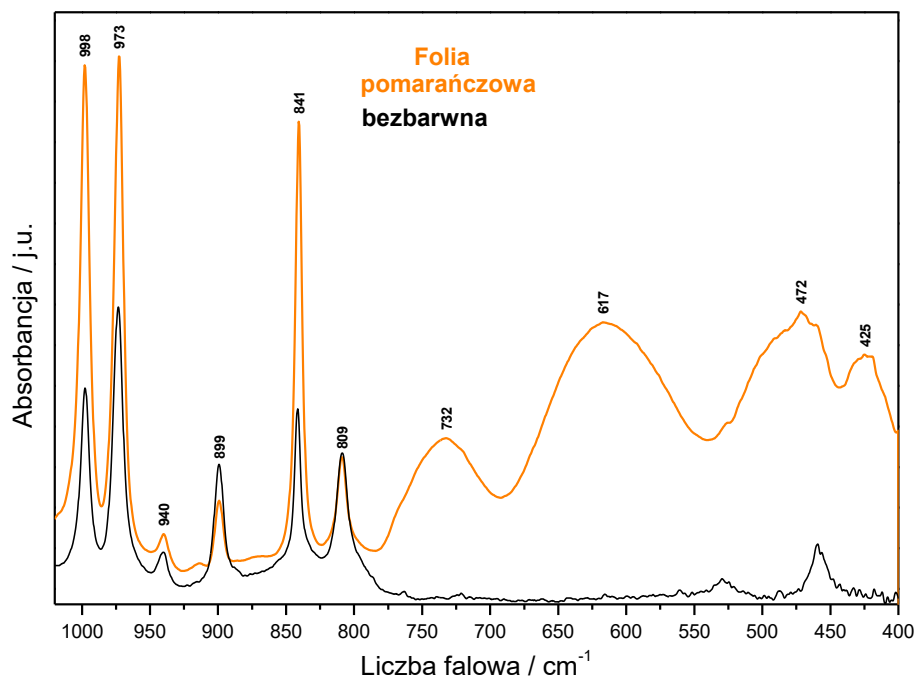




Rysunek 4. Widma Ramana kolorowych folii opakowania makaronu  
 Figure 4. Raman spectra of colour plastic foils used as macaroni packaging

W zmierzonych widmach oscylacyjnych obserwuje się charakterystyczne pasma odpowiadające następującym drganiom: asymetryczne rozciągające:  $\nu_{as}(\text{CH}_3)$  2958 vs, 2950 vs; asymetryczne rozciągające  $\nu_{as}(\text{CH}_2)$  2917 vs; symetryczne rozciągające  $\nu_s(\text{CH}_3)$  2877 s, 2866 s; symetryczne rozciągające  $\nu_s(\text{CH}_2)$  2838 s, 2723 w; asymetryczne deformacyjne  $\delta_{as}(\text{CH}_3)$  1465 vs, sh; asymetryczne deformacyjne  $\delta_{as}(\text{CH}_2)$  1456 s, 1436 sh; symetryczne deformacyjne  $\delta_s(\text{CH}_3)$  1375 s, 1359 m; symetryczne deformacyjne  $\delta_s(\text{CH}_2)$  1329 w, 1304 w; skręcające  $\rho(\text{CH}_3)$  1255 w, 1219 vw; rozciągające  $\nu(\text{C-C})$   $\nu_{as}(\text{CCCC})$  1167 m, 1103 w; rozciągające  $\nu(\text{C-C})$ :  $\nu_s(\text{CCCC})$  1047 vw, 997 w, 972 m; skręcające  $\rho(\text{CH}_3) + \nu(\text{C-C})$  940 vw, 899 w, 840 m, 809 w; skręcające  $\rho(\text{CH}_2) + \nu(\text{C-C})$  732 m,b, 617 m,b oraz skręcające  $\tau(\text{CH}_3) + \tau(\text{CH}_2)$  425 m, 319 w. Zmierzone widma folii opakowaniowej makaronu w sposób jednoznaczny wskazują, iż wszystkie kolorowe folie wykonane są z polipropylenu [40]. Ponieważ widma propylenu dominują swoją intensywnością uniemożliwia to identyfikację barwników użytych do barwienia folii, sprawia to, iż konieczne jest wykonanie widm IR z większą rozdzielczością i intensywnością. Zostały one przedstawione na rysunkach 5, 7, 9, 11 i 13.





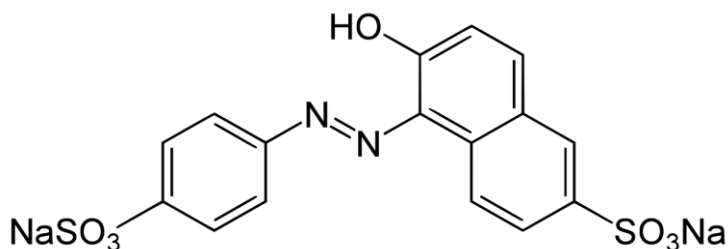
Rysunek 5. Widma IR folii pomarańczowej

Figure 5. IR spectra of orange yellow foil

Widma folii pomarańczowej składają się z dwu sekwencji pasm. Jedną tworzą silne pasma pochodzące od folii polipropylenowej oraz seria słabszych pasm zakresu  $2200\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$  – odpowiadają one przejściom kombinacyjnym drgań folii z zakresu  $500\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ . Druga sekwencja pasm pochodzi od drgań oscylacyjnych barwnika pomarańczowego. Tworzą ją pasma charakterystyczne dla drgań grup funkcyjnych molekuly barwnika. Należy je przyporządkować następującym modom normalnym: rozciągające i zginające grupy hydroksylowej:  $\nu(\text{OH}) - 3345\text{ w}, 3297\text{ w}$ ;  $\delta(\text{OH}) - 1415\text{ w}$ ,  $\gamma(\text{OH}) - 732\text{ m,b}$ ; drgania grupy azowej:  $\nu(\text{N}=\text{N}) - 1460\text{ w}$  (Raman),  $\nu_{\text{as}}(\text{CNNC}) - 1227\text{ w}$ ,  $\nu_{\text{s}}(\text{CNNC}) - 1090\text{ w}$ ,  $\delta_{\text{as}}(\text{CNNC}) 940\text{ w}$ ,  $\delta_{\text{s}}(\text{CNNC}) - 617\text{ m,b}$ ; drgania grupy  $\text{SO}_3$ :  $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3) - 1328$ ;  $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_3) - 1090$ ;  $\delta_{\text{as}}(\text{SO}_3) - 472\text{ m,b}$  oraz drgania pierścieni aromatycznych (benzenowy, naftalenowy):  $\nu(\text{CH}) - 3193\text{ w}, 3138\text{ w}$ ;  $\nu(\phi) - 1651, 1598$ ;  $\delta(\phi) - 610\text{ sh}$ ;  $\gamma(\phi) - 425\text{ m}$ .

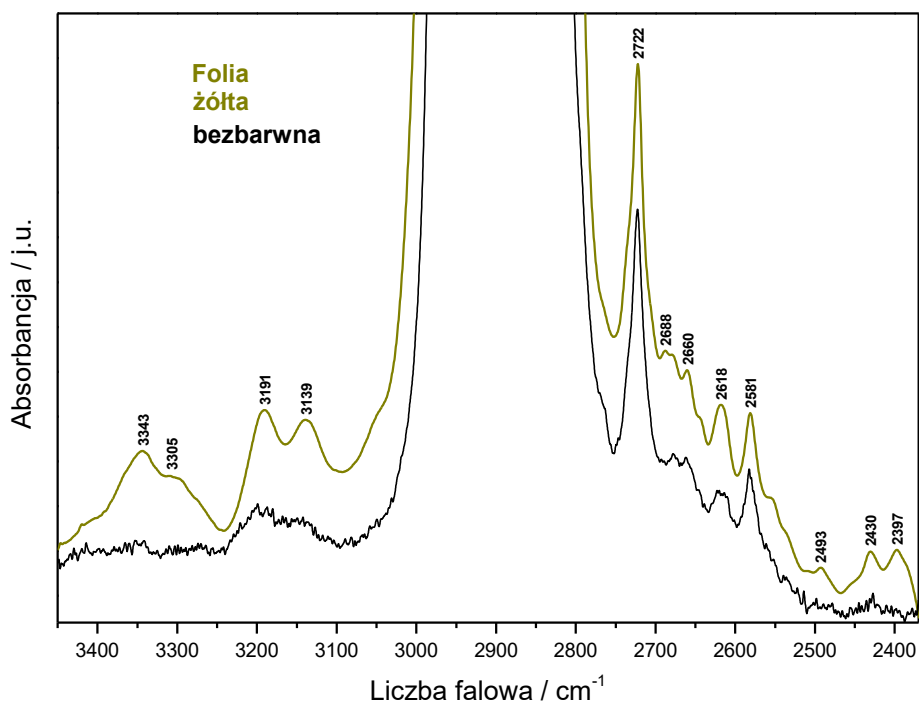
Wymienione pasma pochodzące od drgań grupy hydroksylowej, azowej i sulfonowej, a także pierścieni aromatycznych pozwalają w sposób jednoznaczny zidentyfikować barwnik jako żółcień pomarańczową. Jego wzór strukturalny przedstawia rysunek 6. Jest barwnikiem mono-azowym o barwie żółtej z odcieniem pomarańczowym,

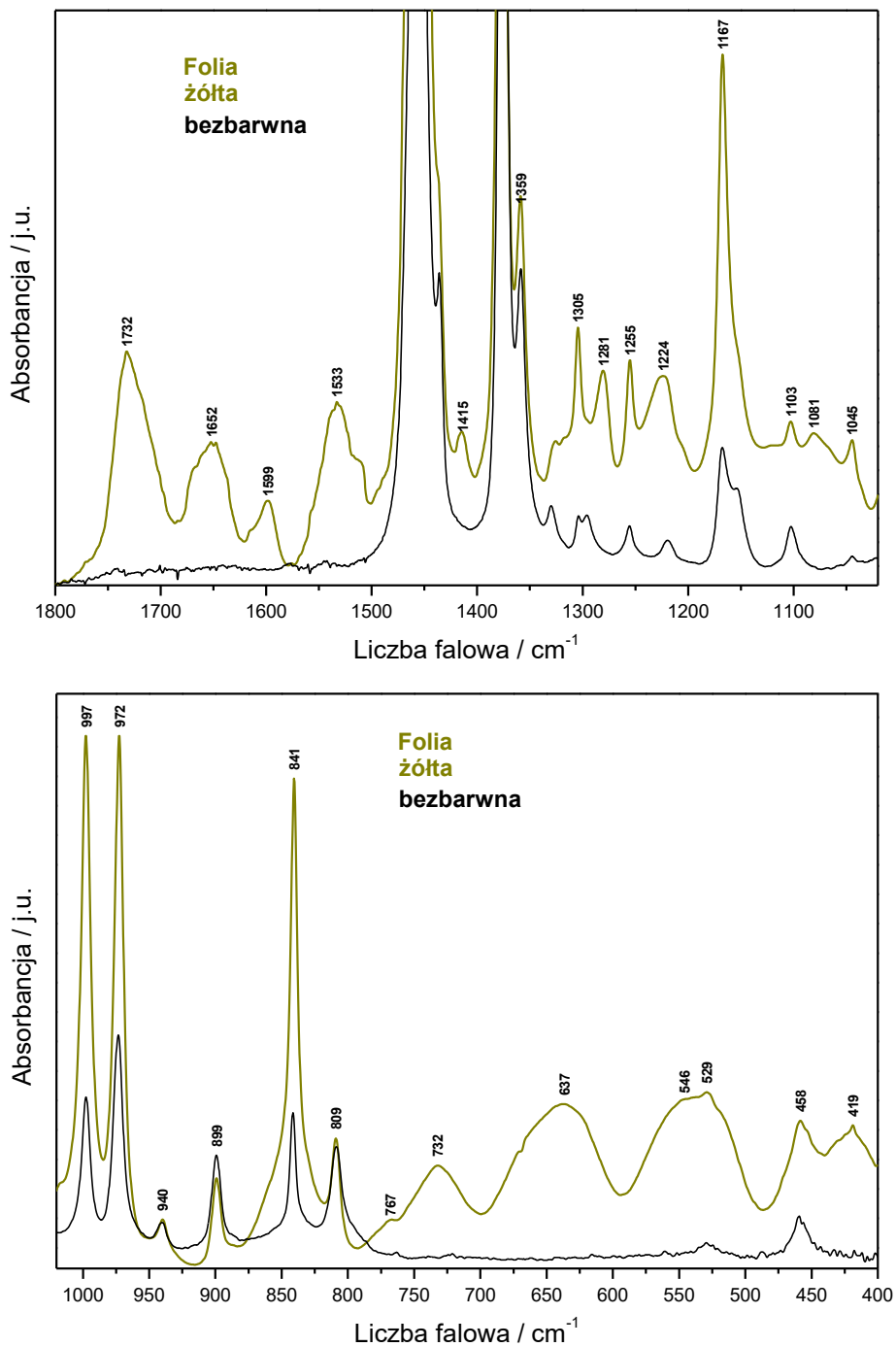
dobrze rozpuszczalnym w wodzie. Posiada wysoką odporność na światło, temperaturę i kwasy, a znacznie mniejszą na zasady i  $\text{SO}_2$ . W obecności jonów wapnia barwnik może się wytrącać.



Rysunek 6. Żółcień pomarańczowa FCF  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_7\text{S}_2$

Figure 6. Sunset yellow FCF,  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_7\text{S}_2$

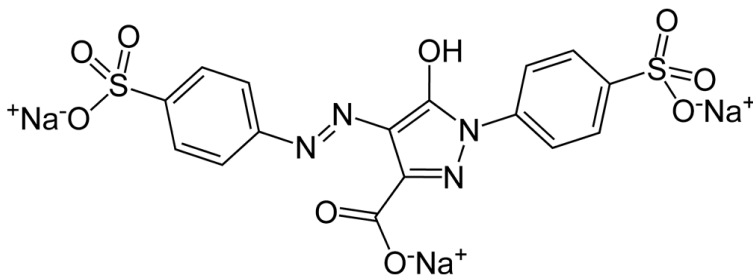




Rysunek 7. Widma IR folii żółtej  
Figure 7. IR spectra of yellow foil

Widma folii żółtej, podobnie jak folii pomarańczowej, składają się z dwu sekwencji pasm. Jedną tworzą silne pasma pochodzące od folii polipropylenowej oraz seria słabszych pasm kombinacyjnych zakresu 2200-2700  $\text{cm}^{-1}$ . Druga sekwencja pasm pochodzi od drgań oscylacyjnych barwnika żółtego. Podobieństwo widm folii żółtej i pomarańczowej sugeruje, iż w molekułe barwnika występują podobne składniki, gdyż tworzą ją pasma charakterystyczne dla takich samych grup funkcyjnych. Należy je przyporządkować następującym modom normalnym: rozciągające i zginające grupy hydroksylowej:  $\nu(\text{OH}) - 3345 \text{ w}, 3305 \text{ w}; \delta(\text{OH}) - 1415 \text{ w}, \gamma(\text{OH}) - 732 \text{ m,b}$ ; drgania grupy azowej:  $\nu(\text{N}=\text{N}) - 1460 \text{ m}$  (Raman),  $\nu_{\text{as}}(\text{CNNC}) - 1224, \nu_{\text{s}}(\text{CNNC}) - 1103, 1081, \delta_{\text{as}}(\text{CNNC}) 943 \text{ w}, \delta_{\text{s}}(\text{CNNC}) - 637 \text{ m,b}$ ; drgania grupy  $\text{SO}_3$ :  $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3) - 1325; \nu_{\text{s}}(\text{SO}_3) - 1081; \delta_{\text{as}}(\text{SO}_3) - 419 \text{ m,b}$ ; drgania pierścieni aromatycznych (benzenowy):  $\nu(\text{CH}) - 3191 \text{ w}, 3139 \text{ w}; \nu(\phi) - 1652, 1599; \delta(\phi) - 500 \text{ sh}; \gamma(\phi) - 450 \text{ m}$ ; drgania grupy karboksylowej  $\text{COO}$ :  $\nu(\text{C}=\text{O}) - 1732; \nu_{\text{s}}(\text{COO}) - 1305, \delta(\text{COO}) - 767; \omega(\text{COO}) - 546; \rho(\text{COO}) - 458$ ; drgania pierścienia pirazolowego:  $\nu(\text{NH}) - 3305; \nu(\varphi) - 1550 \text{ sh}; \delta(\text{CH}) - 1060 \text{ sh}; \delta(\varphi) - 825 \text{ sh}$ . Wymienione pasma pochodzące od drgań grupy hydroksylowej, azowej, karboksylowej i sulfonowej, a także pierścieni aromatycznych i pirazolowego świadczą, iż barwnikiem żółtej folii jest tartrazyna. Wzór strukturalny tego barwnika przedstawia rysunek 8.

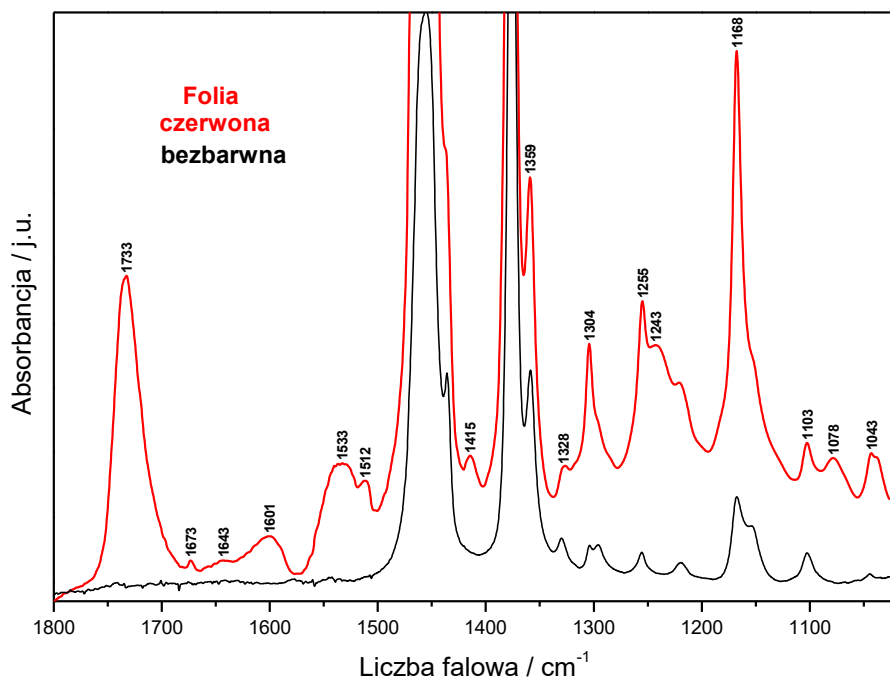
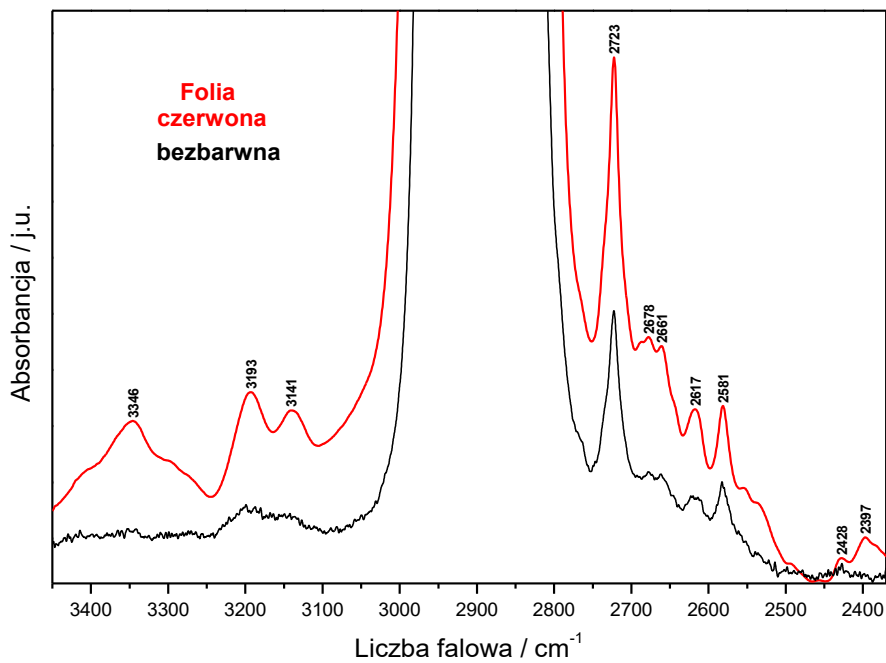
Tartrazyna (żółcień spożywcza 5, E102) – organiczny związek chemiczny, cytrynowożółty barwnik azowy produkowany głównie do celów spożywczych. Należy do syntetycznych barwników kwasowych z grupy barwników pirazolowych (pirazolonowych).

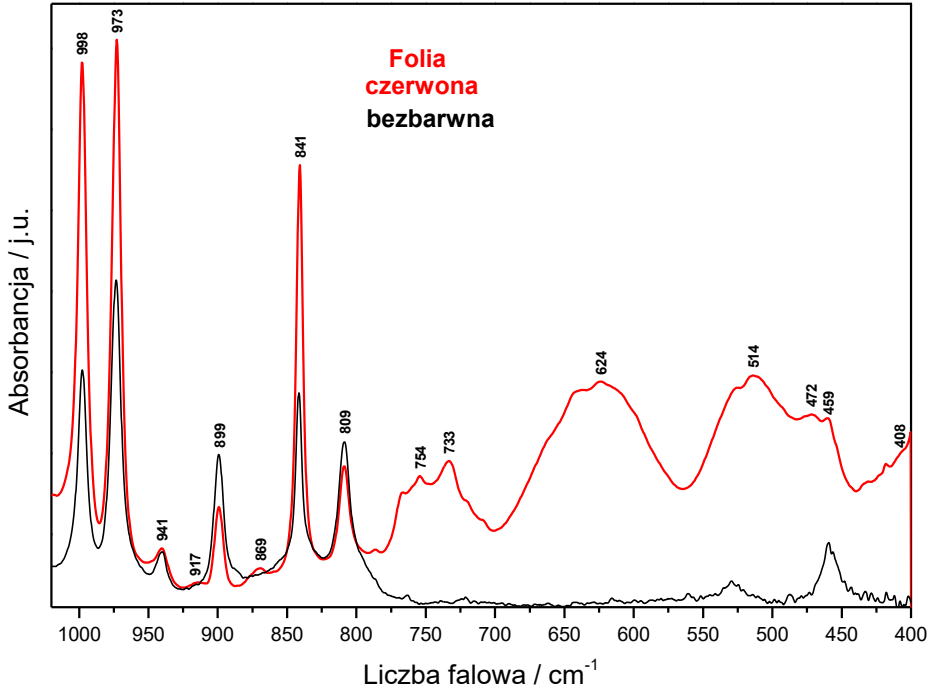


Rysunek 8. Żółty barwnik – tartrazyna

Figure 8. Yellow dye – tartrazine

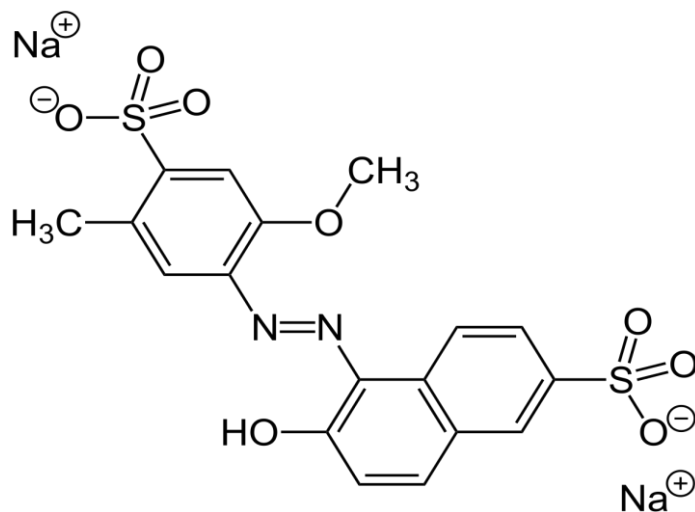






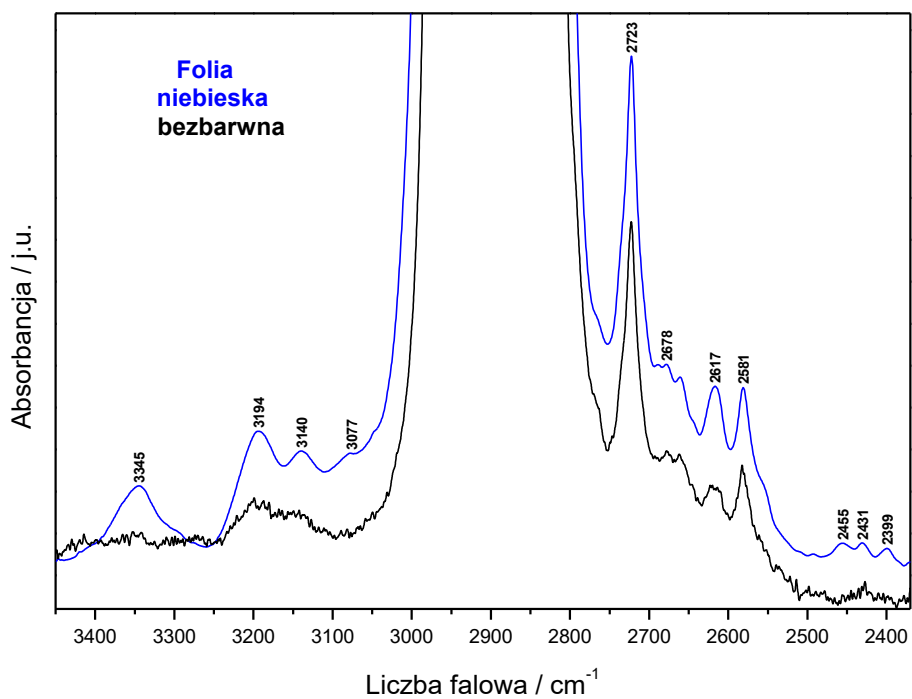
Rysunek 9. Widma IR folii czerwonej  
Figure 9. IR spectra of red foil

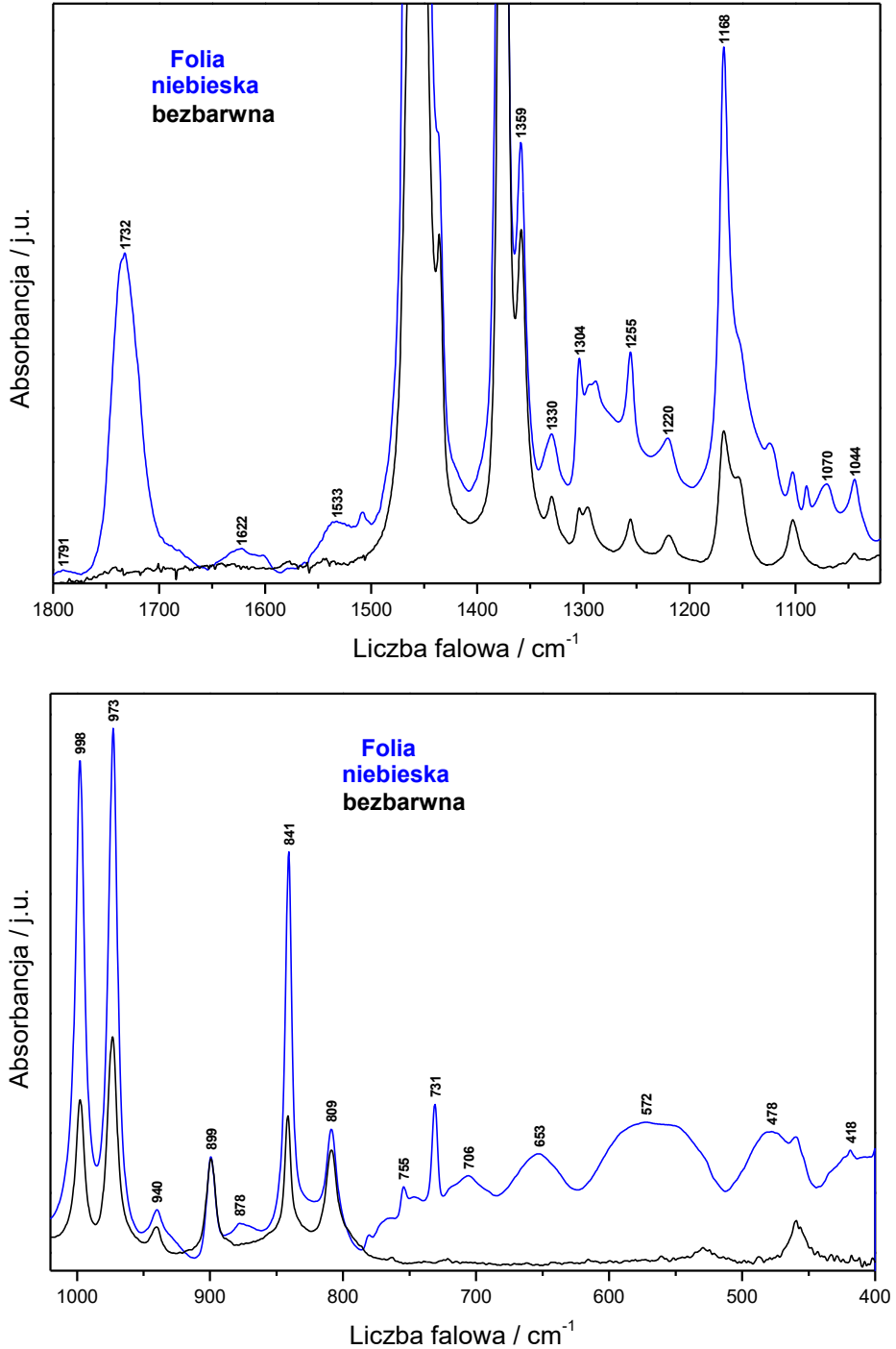
Widmo folii czerwonej jest w pewnych zakresach liczb falowych podobne do widm poprzednich folii (rysunek 9). Zawiera pasma pochodzące od wiązania azowego, grup sulfonowych oraz aromatycznych pierścieni benzenowego i naftalenowego. Równocześnie nie występują w pasma grup: karboksylowej, karbonylowej i pirazolu. Widmo folii czerwonej jest wynikiem obecności w niej barwnika azowego czerwieni allura. Wzór tego związku przedstawia rysunek 10.



Rysunek 10. Wzór strukturalny czerwieni allura

Figure 10. Structural scheme of allura red

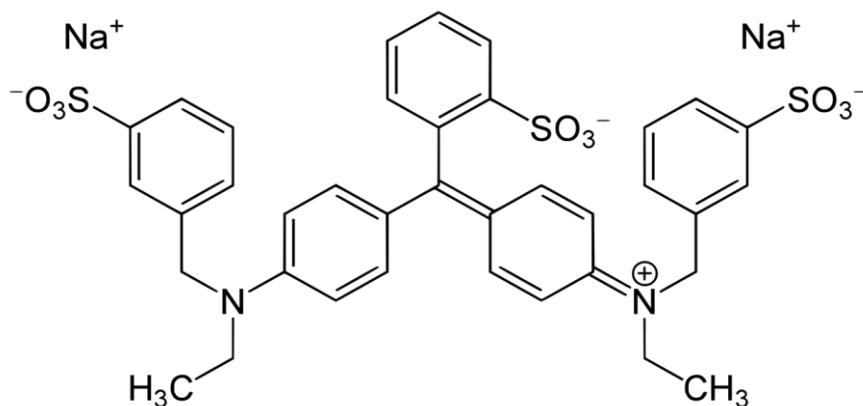




Rysunek 11. Widma IR folii niebieskiej

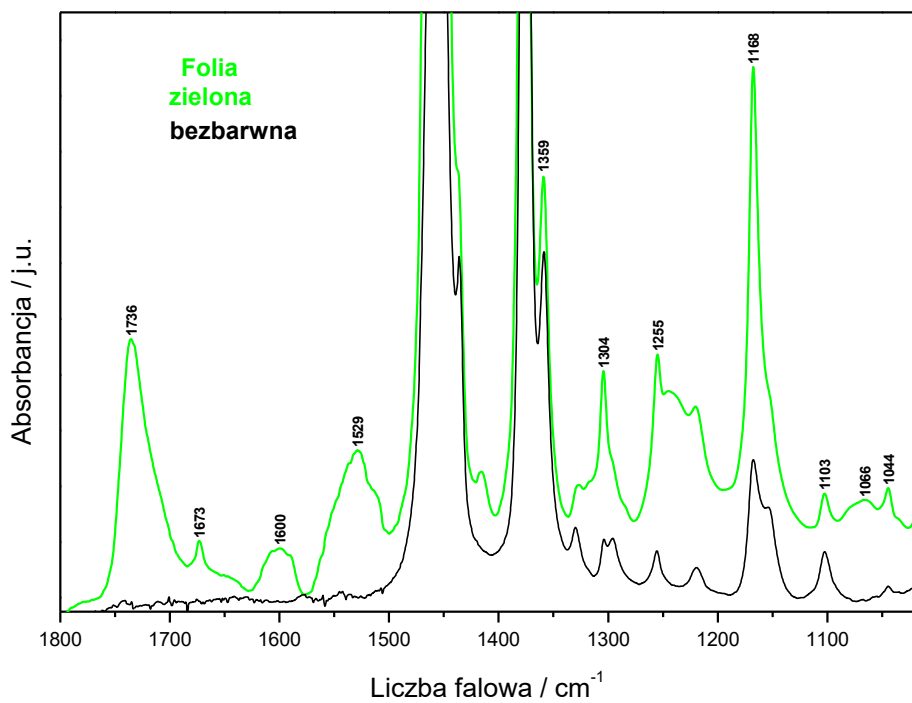
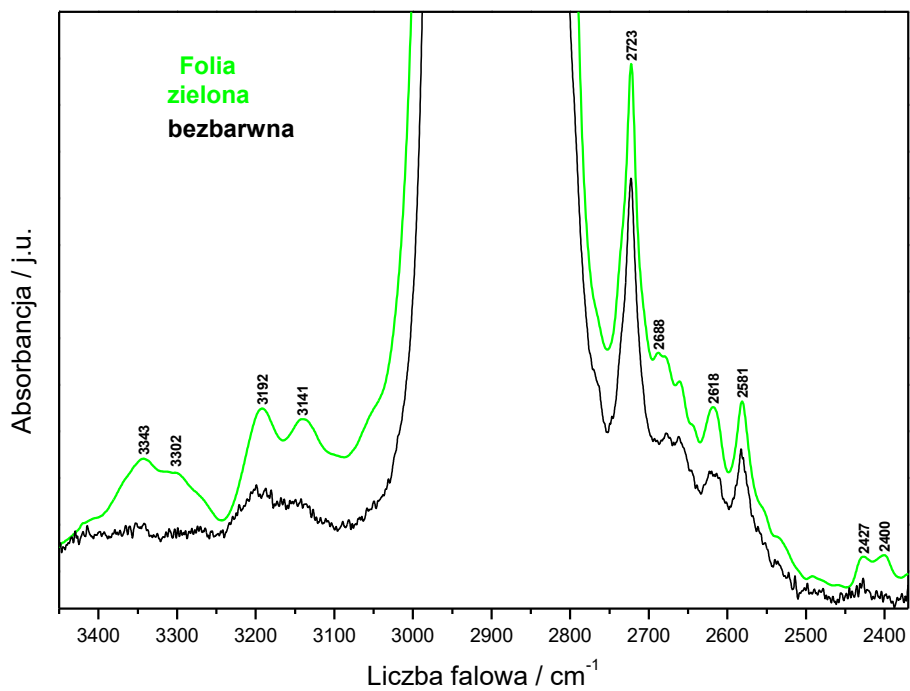
Figure 11. IR spectra of blue foil

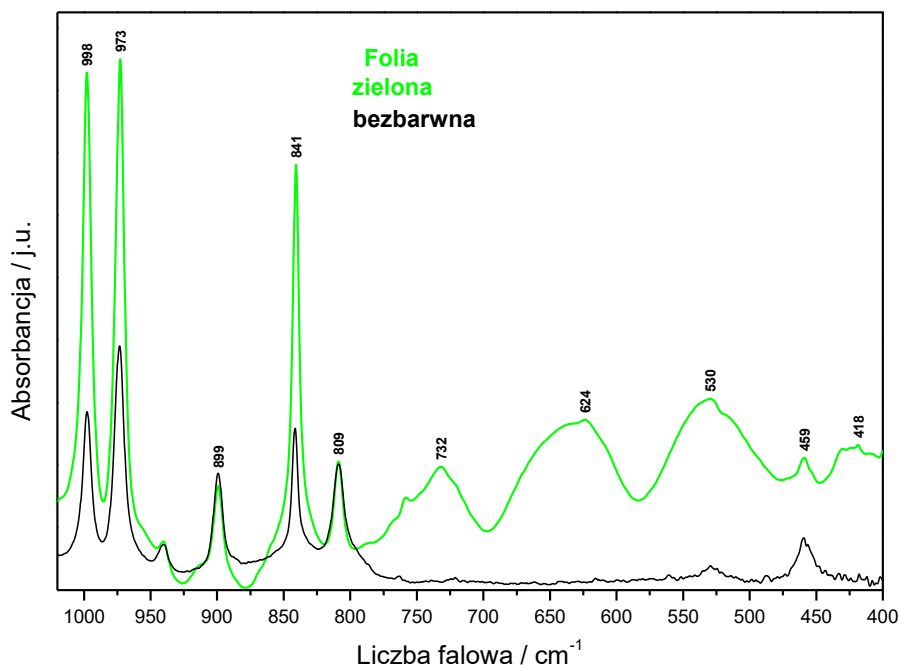
Widmo folii niebieskiej różni się od widm folii analizowanych poprzednio. Zawiera pasma pochodzące od grup sulfonowych i metylowych oraz bogate widma składowych aromatycznych pierścieni benzenowych. Równocześnie nie występują w nim pasma grup: azowej, karboksylowej, karbonylowej i pirazolu. Ponadto obserwuje się w nim pasma pochodzące od drgań wiązań imidynowych  $C=N-CC$  w zakresach charakterystycznych dla tego mostka. Występują one przy  $1622$  i  $1605\text{ cm}^{-1}$  oraz  $1224$  i  $1070\text{ cm}^{-1}$ . Na tej podstawie można wnosić, iż niebieskim barwnikiem zastosowanym w folii jest błękit brylantowy. Jego wzór strukturalny przedstawiono na rysunku 12.



Rysunek 12. Wzór strukturalny barwnika niebieskiego – błękit brylantowy  
Figure 12. Structural scheme of blue dye – brilliant blue

Widmo folii zielonej różni się od analizowanych poprzednio. Obok wymienionych wyżej sekwencji pasm obserwuje się w nim wiele dodatkowych składowych w formie przecięć występujących na zboczach silniejszych pasm. Taki charakter widma tej folii świadczy, iż barwa ta jest wynikiem mieszania dwu lub trzech innych barwników. Barwę tę można otrzymać poprzez zmieszanie indygotyny z tatrtrazyną lub żółcenią chinolinową, a także z błękitu patentowego i tartrazyny lub żółcieni chinolinowej. Kolor zielony zwykle otrzymuje się wskutek połączenia żółtego i niebieskiego barwnika. Najprawdopodobniej do tej folii został zastosowany błękit patentowy, który jest wyjątkowo trwały i stabilny w tworzywach używanych w przemyśle spożywczym oraz innych technologiach.





Rysunek 13. Widma IR folii zielonej  
Figure 13. IR spectra of green foil

## UWAGI KOŃCOWE

Spektroskopia oscylacyjna w podczerwieni jest efektywną metodą diagnostyczną identyfikacji materiału, z którego wykonana jest folia z tworzywa sztucznego, a także barwnika zastosowanego do jej barwienia. W niniejszej pracy metodę tę zastosowano do barwnych folii stosowanych jako opakowanie makaronu. Wykazano, iż folia ta jest wykonana z polipropylenu, a do jej barwienia zastosowano żółcień pomarańczową (barwnik pomarańczowy), tartrazynę (barwnik żółty), czerwień allura (barwnik czerwony), błękit brylantowy (barwnik niebieski) oraz mieszaninę barwników żółtego i niebieskiego (barwnik zielony). Podkreślić należy, iż barwniki: pomarańczowy, żółty, czerwony i zielony wykorzystują organiczne związki azowe.

## PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] E. Sicińska, A. Brzozowska, *Przem. Chem.*, 2010, **89(9)**, 1148.
- [2] GNT, *Przem. Spoż.*, 2011, **65(7-8)**, 41.
- [3] W. Bogusz-Kalis, *Mistrz Branży*, 2012, **4**, 58.
- [4] J. Mieszka, *Przemysł Fermentacyjny i Owocowo-Warzywny*, 2013, **3**, 6.
- [5] A. Turlej, *Przegląd Piekarski i Cukierniczy*, 2013, **8**, 28.
- [6] *Forum czystej etykiety*, *Mistrz Branży*, 2012, **5**, 66.

- [7] Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady Europy nr 1333/2008 z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie dodatków do żywności (Dz. Urz. UE z 31.12.2008. L. 354/16).
- [8] A. Florowska, E. Dłużewska, K. Marciniak-Lukasiak, *Przem. Spoż.*, 2013, **67(5)**, 8.
- [9] E. Dłużewska, A. Gasik, *Przem. Spoż.*, 2009, **5**, 10.
- [10] J. Czapski, Rozdział w wydawnictwie pod redakcją J. Gawęcki, N. Baryłko-Pikielna, *Zmysły a jakość żywności i żywienia*, Wydawnictwo Akademii Rolniczej w Poznaniu, Poznań, 2007.
- [11] A. Gasik, M. Mitek, *Przem. Spoż.*, 2007, **8**, 48.
- [12] J. Janiak, *Przem. Spoż.*, 2006, **5**, 22.
- [13] T. Talik, Z. Talik, *Podstawy Chemii Żywności*, cz. 2. wyd. III. Akademia Ekonomiczna we Wrocławiu, Wrocław, 1993.
- [14] E. Kociołek-Balawejder (red.), *Technologia Chemiczna Organiczna – Wybrane Zagadnienia*, Uniwersytet Ekonomiczny we Wrocławiu, Wrocław, 2013.
- [15] H. Kwiecień, *Chemia i Preparatyka Barwników Organicznych*, Wydawnictwo Uczelniane Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego, Szczecin, 2014.
- [16] A. Kołodziejczyk, K. Dzierzbicka, *Podstawy Chemii Organicznej*, tom II, Gdańsk, 2014.
- [17] B. I. Stiepanow, *Podstawy Chemii i Technologii Barwników Organicznych*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1980.
- [18] E. Węglarz-Tomczak, L. Górecki, *Chemicz.*, 2012, **66(12)**, 1298.
- [19] W. Czajkowski, *Informator chemika kolorysty*, 2007, **10**, 12.
- [20] A. Nowak, Z. Libudzisz, *Żywn. Nauka Technol. Jakość*, 2008, **6(61)**, 25.
- [21] Rozporządzenie Komisji (WE) Nr 884/2007 a dnia 26 lipca 2007 r. w sprawie środków nadzwyczajnych zawieszających stosowanie E128 czerwień 2G jako barwnika żywności.
- [22] A. Jędrysik-Golińska, *Alergie i nietolerancje pokarmowe*. Artykuł opublikowany w J. Gawęcki, Z. Krejpcio, *Bezpieczeństwo Żywności i Żywienia*. Wydawnictwo Uniwersytetu Przyrodniczego w Poznaniu, Poznań 2014 r.
- [23] J. J. De Lange, J. M. Robertson, I. Woodward, W. H. Bragg, *Proc. R. Soc. Lond.*, 1939, **A171**, 398.
- [24] C. J. Brown, *Acta Cryst.* 1966, **21**, 146.
- [25] J. A. Bouwstra, A. Schouten, J. Kroon, *Acta Cryst.* 1983, **C39**, 1121.
- [26] J. A. Bouwstra, A. Schouten, J. Kroon, R. B. Helmholtz, *Acta Cryst.*, 1985, **C41**, 420.
- [27] J. Harada, K. Ogawa, S. Tomoda, *Acta Cryst.*, 1997, **B53**, 662.
- [28] G. C. Hampson, J. M. Robertson, *J. Chem. Soc.*, 1941, 409.
- [29] A. Mostad, C. Rømming, *Acta Chem. Scand.*, 1971, **25**, 3561.
- [30] J. Michalski, E. Kucharska, M. Wandas, J. Hanuza, A. Waškowska, M. Mączka, Z. Talik, S. Olejniczak, M. J. Potrzebowski, *J. Mol. Struct.*, 2005, **744-747**, 377.
- [31] J. Michalski, I. Bryndal, J. Lorenc, K. Hermanowicz, J. Janczak, J. Hanuza, *Spectrochim. Acta A*, 2018, **191**, 521.
- [32] K. Panneerselvam, K. Hansongnorn, N. Rattanawit, F.-L. Liao, T.-H. Lu, *Anal. Sci.*, 2000, **16**, 1107.
- [33] A. Saha, C. Das, S. Goswami, S.-M. Peng, *Indian J. Chem.*, 2001, **40A**, 198.
- [34] K. M. Hutchins, S. P. Yelgaonkar, B. L. Harris-Conway, E. W. Reinheimer, L. R. MacGillivray, R. H. Groeneman, *Supramol. Chem.*, 2018, **30**, 533.
- [35] E. Kucharska, J. Hanuza, A. Waškowska, Z. Talik, *Chem. Phys.*, 2004, **306**, 71.
- [36] E. Kucharska, J. Hanuza, J. Lorenc, *Spectrochim. Acta A*, 2014, **127**, 370.
- [37] H. Bock, R. Dienelt, H. Schödel, T. T. H. Van., *Struct. Chem.*, 1998, **9**, 279.
- [38] L. Gao, Y. Hao, X. Zhang, X. Huang, T. Wang, H. Hao, *CrystEngComm*, 2020, **20**, 3279.
- [39] I. J. L. Mendez, J. S. Pleizier, H.-B. Wang, J. A. Wisner, *J. Chem. Cryst.*, 2019, **49**, 113.
- [40] G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*, John Wiley and Sons, LTD, England, 2004.