

УДК: 543.552:543–1:544.65

К. В. Плюта, Д. В. СнігурОдеський національний університет імені І. І. Мечникова,
вул. Дворянська, 2, Одеса, Україна, 65082; e-mail: 270892denis@gmail.com**ДО ПИТАННЯ ПРО МЕХАНІЗМ ОКИСНЕННЯ
АЗОБАВРНИКІВ НА МОДИФІКОВАНИХ
ВУГІЛЬНО-ПАСТОВИХ ЕЛЕКТРОДАХ**

У даній праці, використовуючи вугільно-пастовий електрод модифікований β -циклодекстрином, досліджені особливості окиснення таких харчових барвників як Жовтий «захід сонця» (ЖЗС), Тартразин (ТАР), Спеціальний червоний АС (СЦАС), Кармоазин (КАН), Понсо 4R (П4R). Використовуючи техніку циклічної вольтамперометрії було встановлено, що такі барвники як ЖЗС та Понсо 4R окиснюються квазіоборотно, а такі як ТАР, КАН та СЦАС повністю необоротно. Було відмічено, що для всіх барвників, окрім ТАР, після окиснення на циклічній вольтампрограмі утворюється нова редокс пара, яка окиснюється оборотно, що може свідчити про утворення під час окиснення азобарвників нових електроактивних фрагментів. Виходячи із проведених досліджень впливу рН та швидкості розгортки на потенціали окиснення барвників, було встановлено, що у процесі окиснення барвників беруть участь 2 електрони та 1 протон, окрім КАН, для котрого окиснення відбувається за участю 1 протона та 1 електрона. Виходячи з отриманої інформації, а також використовуючи інформацію з попередніх досліджень про редокс-поведінку азобарвників на вугільно-пастовому електроді модифікованим силікагелем з імпрегнованим цетилпірідиній хлоридом була запропонована схема окиснення азобарвників. Відповідно до схеми, процес окиснення перебігає незворотно, що призводить до подальшого перегрупування зв'язків з розривом азогрупи барвників, а відтак утворення нових електроактивних фрагментів.

Ключові слова: вугільно-пастовий електрод, азобарвники, циклічна вольтамперометрія, β -циклодекстрин, адсорбція, модифікація.

Азобарвники, завдяки своїй низькій вартості, стабільності та стійкості кольору, знайшли широке застосування в різних галузях промисловості, зокрема у харчовій й фармацевтичній [1].

Відповідно до звіту щодо токсичності харчових азобарвників, котрі були наведені Європейським органом безпеки харчових продуктів, такі барвники (рис. 1) як Жовтий «захід сонця» (ЖЗС), Тартразин (ТАР), Спеціальний червоний АС (СЦАС), Кармоазин (КАН), Понсо 4R (П4R) не проявляють мутагенної та канцерогенної активності [2]. Проте, низка досліджень, які були проведені протягом останніх 20 років, свідчать про негативний вплив харчових азобарвників на здоров'я тварин та людини [3–6]. Наприклад, лабораторні дослідження на мишах показали, що вживання барвників тривалий період призводило до змін клітин печінки та нирок, підвищувало окиснювальний стрес ліпідів, а також призводило до гіперактивності та зниженню розумової діяльності.

Механізм відновлення азобарвників достатньо добре вивчений [7]. Так, було показано, що відновлення азобарвників відбувається двоетапно (рис. 2).

Спочатку азогрупа барвника відновлюється до гідразогрупи, а відтак до аміногрупи з розриванням зв'язку. У кислому середовищі (рН ≤ 3) реакції обидвох

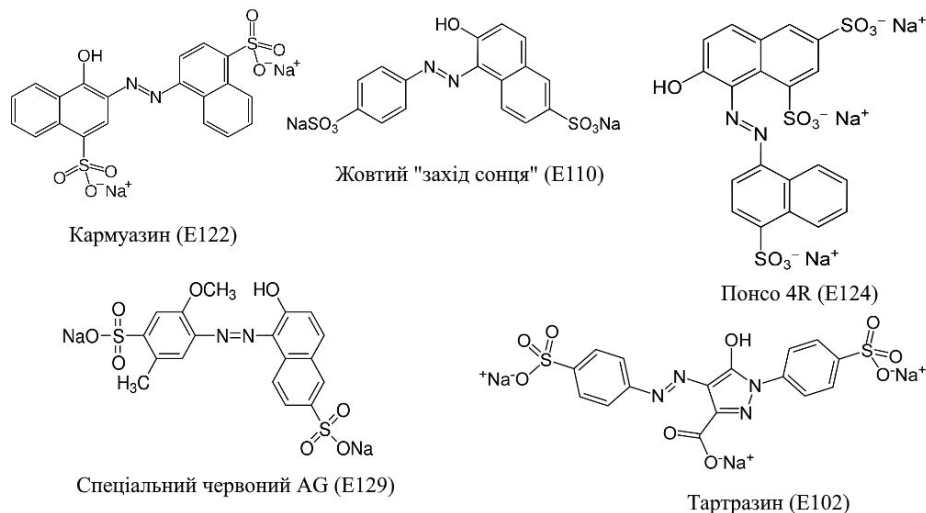


Рис. 1. Структури досліджуваних харчових азобарвників.

Fig. 1. The structures of the studied food azo dyes.

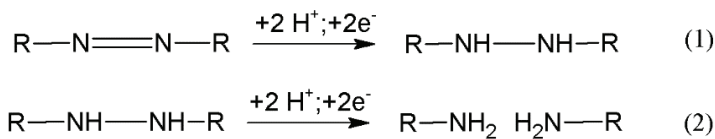


Рис. 2. Схема відновлення азогрупи.

Fig. 2. Scheme of azo group reduction.

процесів перебігають одночасно, а у нейтральному та лужному відновлення відбувається лише за першим етапом [7].

Слід зауважити, що остаточний механізм окиснення азобарвників до кінця ще не встановлений, а їх вольтамперометричне визначення засноване саме на процесах окиснення. На сьогоднішній день для електрохімічного визначення харчових азобарвників запропонована низка сенсорів, котрі містять як модифікатори вуглецеві наноматеріали, йонні рідини, наночастинки металів та їх оксидів тощо [8, 9]. У більшості праць автори проводили дослідження щодо можливого механізму окиснення азобарвників, але описані результати суперечливі. Так, при дослідженні окиснення барвників, переважна кількість авторів стверджує, що процес перебігає за участю одного електрона та одного протона [10–12]. У свою чергу, в низці інших робіт [13–16] стверджується, що у процесі окиснення бере участь один протон і два електрони, а запропоновані схеми окиснення в деяких випадках викликають низку запитань. Одним з недоліків відомих праць є відсутність комплексної інформації щодо редокс-поведінки основних харчових азобарвників.

У попередніх роботах нами було виготовлено вугільно-пастовий електрод модифікований силікагелем з імпрегнованим цетилпіридиній хлоридом (**ВПЕ/SiO₂-ЦП-СІ**) для визначення низки азобарвників [17–19].

Метою даної роботи є дослідження особливостей окиснення харчових азобарвників на вугільно-пастовому електроді, модифікованому β-циклодекстрином (**ВПЕ/β-ЦД**), з подальшим порівняльним аналізом з іншими модифікованими електродами для встановлення ймовірного механізму окиснення.

МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Реагенти

Усі барвники (Кармоазин, Тартразин, Жовтий «захід сонця», Спеціальний червоний АС, Понсо 4R), β-циклодекстрин та силіконова олія мали кваліфікацію не меншу за ч. д. а. Для приготування вугільно-пастового електрода використовували колоїдний графіт марки С1 із розміром частинок ≤15 μm. Всі використовувані в роботі розчини готували з використанням двічі дистильованої води.

Апаратура

Для ресстрації циклічних вольтамперограм використовували потенціостат Ecotest VA (ТОВ «Еконікс Експерт», Росія) у парі з допоміжним платиновим електродом, хлоридосрібним електродом порівняння та робочим вугільно-пастовим електродом. Для вимірювання рН розчинів використовували Йонімір І-500 (ТОВ «Аквілон», Росія) у комплекті зі скляним електродом ЕСК-10601/7.

Для виготовлення модифікованого вугільно-пастового електрода графітовий порошок та β-циклодекстрин змішували у співвідношенні 9:1 в агатовій ступці та добре гомогенізували. До отриманої суміші додавали силіконову олію в співвідношенні 2.3:1 (за масою) та добре перемішували у ступці до отримання гомогенної пасти. Трубку з політетрафторетилену з внутрішнім діаметром 3 мм використовували як тіло електрода. Мідний дріт використовували для контакту вугільної пасти з виходом потенціостата. Для оновлення поверхні електрода, невелику порцію пасти витискали, відрізали ножом та полірували використовуючи кальку.

При проведенні редокс-досліджень як фоновий електроліт та для встановлення необхідного значення рН використовували буферний розчин Бритона-Робінса з концентрацією 0.04 М та 0.5 М розчин натрій гідроксиду. Вольтамперометрію з циклічною розгорткою потенціалу використовували для дослідження природи струму, встановлення кількості електронів та протонів, які беруть участь у редокс-перетвореннях барвників. Потенціал на робочому електроді змінювали за такою схемою: 0 мВ – 1100 мВ – (–200) мВ – 0 мВ, варіюючи швидкість розгортки потенціалу та кількість циклів. Розгортку потенціалу починали одразу після занурення електродів у досліджуваний розчин.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

На рис. 3 наведені циклічні вольтамперограми досліджуваних барвників на модифікованому ВПЕ/β-ЦД.

Як видно з рис. 3, при першому скануванні на вольтамперограмі для всіх барвників є основний пік окиснення (I_{ox}). При зміні напрямку розгортки потенціалу

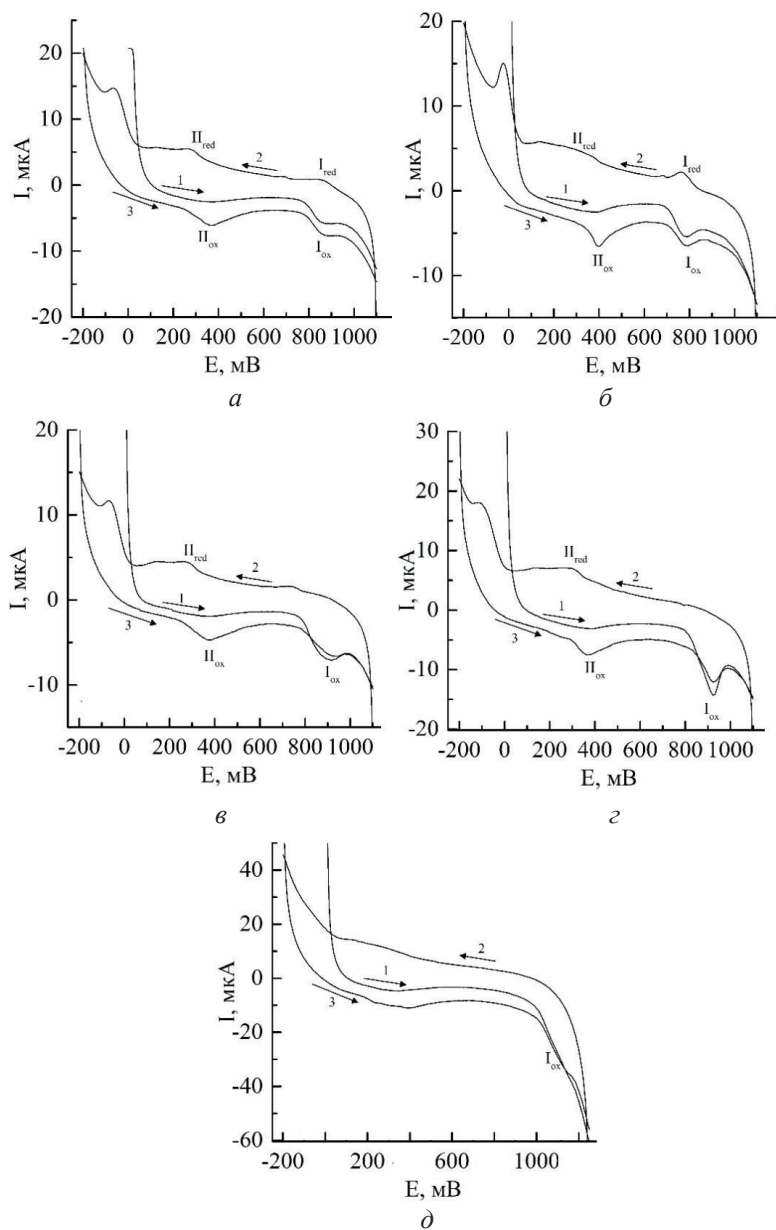


Рис. 3. Циклічні вольтамперограми розчинів Жовтий «захід сонця» (а), Понсо 4R (б), Спеціальний червоний АС (в), Кармоазин (г), Тартразин (д) на ВПЕ/β-ЦД. (pH = 2; v=50 мВ·с⁻¹).

Fig. 3. Cyclic voltammograms of solution Sunset Yellow FCF (a), Ponceau 4R (б), Allura Red AC (в), Carmoisine (г), Tartrazine (д) on VPE/β-CD. (pH = 2; v = 50 mV·s⁻¹).

можна зауважити, що лише для ЖЗС та П4R спостерігається відповідний пік відновлення (I_{red}). При цьому сила струму окиснення для цих барвників набагато більша за силу відповідного струму відновлення ($i(I_{ox}) \gg i(I_{red})$), що свідчить про квазізворотність системи [20]. З іншого боку, для таких барвників як ТАР, СЧАС та КАН на циклічній вольтампрограмі спостерігається лише один пік (I_{ox}), що свідчить про повну незворотність процесу окиснення цих барвників [20]. Аналогічні результати одержані нами при вивченні редокс-поведінки ЖЗС, СЧАС, ТАР та КАН на вугільно-пастовому електроді модифікованому силікагелем з імпрегнованим цетилпіридиній хлоридом [17–19]. При наступному циклі розгортки потенціалу для таких барвників, як П4R, СЧАС, КАН та ЖЗС, можна зауважити утворення нових редокс-пар ($\Pi_{ox}-\Pi_{red}$), які мають значно менші значення величин потенціалів окиснення/відновлення порівняно з піками I_{ox}/I_{red} . Потенціали окиснення і відновлення утворених нових редокс-пар різними барвниками близькі між собою, що може вказувати на схожість продуктів їх окиснення. До того ж, це може свідчити й про подібність перебігу електрохімічної реакції та вказує на незначний вплив замісників біля азогрупи. Зазначимо, що у випадку ТАР, який за своєю будовою відрізняється від інших досліджуваних сполук, утворення нових редокс-пар у зворотних циклах розгортки потенціалу не спостерігається. Узагальненні значення величин редокс-потенціалів досліджуваних азобарвників наведені в табл. 1.

Таблиця 1

Потенціали окиснення/відновлення азобарвників на ВПЕ/ β -ЦД
(pH=3; v=50 мВ/с)

Table 1

Redox potentials of azo dyes on CPE/ β -CD (pH=3; v=50 mV/s)

Пік \ Барвник	ЖЗС	ТАР	КАН	П4R	СЧАС
I_{ox} , мВ	840	1114	885	764	895
I_{red} , мВ	824	Пік відсутній	Пік відсутній	751	Пік відсутній
Π_{ox} , мВ	274	Пік відсутній	281	321	272
Π_{red} , мВ	208	Пік відсутній	236	246	208

Отже, можна дійти висновку, що відсутність зворотного піку відновлення для I_{ox} (окрім П4R та ЖЗС) може свідчити про окиснювальну деструкцію молекули барвника в умовах процесу реєстрації сигналу. В даному випадку під умовами процесу реєстрації сигналу слід розуміти порівняно малу швидкість проведення циклів розгортки потенціалу порівняно з можливою послідовною хімічною реакцією. Велика ймовірність перебігу процесу окиснення за EC_{ir} механізмом, при якому наступна хімічна реакція може призводити до перегрупування зв'язків у молекулі і, як наслідок, розриву азогрупи. Підтвердженням цьому може бути утворення нових редокс-пар, які відповідають фрагментам молекули барвника, що утворились після його окиснювальної деструкції.

Оскільки рН фонового електроліту може дуже сильно впливати на швидкість електрохімічного перетворення досліджених вплив кислотності середовища на

значення величин сили струму та потенціалу окиснення/відновлення, що дає інформацію про участь протонів у редокс-процесах. Співвідношення між протонами (m) та електронами (n), котрі беруть участь у електрохімічному перетворенні, розраховували відповідно до рівняння (1) при опрацюванні відповідних залежностей $E_p - f(pH)$ [20] (табл. 2):

$$E = \frac{2.3 \cdot R \cdot T \cdot m}{n \cdot F} pH + const \quad (1)$$

Таблиця 2

Значення величини кута нахилу залежності $E_p - f(pH)$ та співвідношення протонів до електронів для азобарвників на ВПЕ/ β -ЦД та ВПЕ/ SiO_2 -ЦП-СІ

Table 2

The slope of the $E_p - f(pH)$ dependence and the ratio of protons to electrons for azo dyes on CPE/ β -CD and CPE/ SiO_2 -CP-CI

Барвник (I_{ox}/I_{red})	tga, мВ/pH		H^+/e^-	
	ВПЕ/ β -ЦД	ВПЕ/ SiO_2 -ЦП- СІ	ВПЕ/ β -ЦД	ВПЕ/ SiO_2 - ЦП- СІ
ЖЗС (I_{ox})	-34.3	-44.7	0.58	0.76
ЖЗС (I_{red})	-32.9	-35.3	0.56	0.60
П4R (I_{ox})	-31.5	Немає даних	0.53	Немає даних
П4R (I_{red})	-33.7	Немає даних	0.57	Немає даних
ТАР (I_{ox})	-37.3	-33.8	0.63	0.57
СЧАС (I_{ox})	-33.3	-27.2	0.56	0.46
КАН (I_{ox})	-59.9	-55.3	1.01	0.94
ЖЗС (II_{ox})	-57.1	Немає даних	0.97	Немає даних
ЖЗС (II_{red})	-67.3	Немає даних	1.1	Немає даних
СЧАС (II_{ox})	-59.69	Немає даних	1.01	Немає даних
СЧАС (II_{red})	-66.07	Немає даних	1.12	Немає даних
КАН (II_{ox})	-59.11	Немає даних	1.0	Немає даних
КАН (II_{red})	-59.97	Немає даних	1.02	Немає даних
П4R (II_{ox})	-72.7	Немає даних	1.23	Немає даних
П4R (II_{ox})	-63.29	Немає даних	1.07	Немає даних

Отже, виходячи із отриманих даних можна дійти висновку, що для таких барвників як ЖЗС, ТАР, П4R та СЧАС при окисненні (I_{ox}), як на ВПЕ/ β -ЦД, так і на ВПЕ/ SiO_2 -ЦП- СІ співвідношення протонів до електронів становить 1:2, а для КАН 1:1. Подібні результати одержані на електродах, які модифіковано багаточастотними

вуглецевими нанотрубками [16, 21], йонними рідинами [22], наночастинками металів та їх оксидів [23–26].

Також нами були опрацьовані аналогічні залежності для піків окиснення/відновлення нової редокс-пари (Π_{ox} - Π_{red}) для різних барвників (табл. 2). Значення величин кутів нахилу отриманих залежностей свідчать, що у редокс-реакції бере участь еквівалентна кількість протонів та електронів.

Регстрація та аналіз циклічних вольтамперограм при різній швидкості розгортки потенціалу дає змогу встановити природу сили струму окиснення/відновлення та дає інформацію для розрахунку кількості електронів, коефіцієнта перенесення заряду та гетерогенної константи швидкості перенесення електрону [20]. Для встановлення природи струму нами були побудовані залежності натурального логарифму сили струму окиснення барвника від натурального логарифму швидкості розгортки потенціалу $\ln(i) = f(\ln(v))$, рівняння яких наведені в табл. 3.

Таблиця 3

Рівняння залежності $\ln(i) = f(\ln(v))$ для азобарвників при їх окисненні на ВПЕ/ β -ЦД та ВПЕ/SiO₂-ЦП-СІ

Table 3

The equation of dependence $\ln(i) = f(\ln(v))$ for azo dyes during their oxidation on CPE/ β -CD and CPE/SiO₂-CP-CI

Барвник	ВПЕ/ β -ЦД	ВПЕ/SiO ₂ -ЦП-СІ
ЖЗС	$\ln(i) = 0.83 \ln(v) - 1.5$ ($R^2 = 0.994$)	$\ln(i) = 0.88 \ln(v) - 2.4$ ($R^2 = 0.994$)
П4R	$\ln(i) = 0.80 \ln(v) - 1.8$ ($R^2 = 0.981$)	Немає даних
ТАР	$\ln(i) = 0.79 \ln(v) + 0.15$ ($R^2 = 0.987$)	$\ln(i) = 1.01 \ln(v) - 1.22$ ($R^2 = 0.994$)
СЧАС	$\ln(i) = 0.86 \ln(v) - 1.6$ ($R^2 = 0.996$)	$\ln(i) = 1.02 \ln(v) - 2.62$ ($R^2 = 0.989$)
КАН	$\ln(i) = 0.81 \ln(v) - 0.16$ ($R^2 = 0.987$)	$\ln(i) = 0.91 \ln(v) - 2.44$ ($R^2 = 0.994$)

Як видно з табл. 3, для всіх барвників, як на ВПЕ/ β -ЦД, так і на ВПЕ/SiO₂-ЦП-СІ кут нахилу залежності близький до 1, що свідчить про адсорбційну природу струму окиснення [20]. Виходячи із адсорбційної природи струму, нами була використана модель Лавірона для розрахунку кількості електронів та коефіцієнта перенесення заряду [27, 28]. Відповідно були побудовані та опрацьовані залежності потенціалу окиснення/відновлення від натурального логарифму швидкості розгортки потенціалу ($E_p = f(\ln(v))$). Використовуючи рівняння (2) та приймаючи, що для повністю незворотних систем коефіцієнт перенесення заряду близький до 0.5 розрахована кількість електронів, котрі беруть участь в процесі окиснення барвників (табл. 4):

$$E_{pc} = -\frac{2.3RT}{\alpha nF} \log(v) + const \tag{2}$$

$$E_{pa} = \frac{2.3RT}{(1-\alpha)nF} \log(v) + const$$

Таблиця 4

Кількість електронів, котрі беруть участь при окисненні азобарвників на ВПЕ/ β -ЦД та ВПЕ/ SiO_2 -ЦП-СІ

Table 4

The number of electrons that participate in the oxidation of azo dyes on CPE/ β -CD and CPE/ SiO_2 -CP-CI

Барвник	Кількість електронів	
	ВПЕ/ β -ЦД	ВПЕ/ SiO_2 -ЦП-СІ
ЖЗС	2.16 ($\alpha=0.62$)	1.52 ($\alpha=0.49$)
П4R	2.05 ($\alpha=0.56$)	Немає даних
ТАР	1.97	1.63
СЧАС	1.78	1.71
КАН	0.81	1.3

Як видно з табл. 4, для всіх барвників (окрім КАН) кількість електронів, котрі беруть участь у процесі окиснення близьке до 2 для обох електродів.

Як було зазначено вище, при окисненні азобарвників може перебігати паралельно необоротна хімічна реакція. Для підтвердження цього для барвників П4R та ЖЗС побудовані залежності типу $i(I_{\text{red}})/i(I_{\text{ox}}) = f(v)$, які наведені на рис. 4.

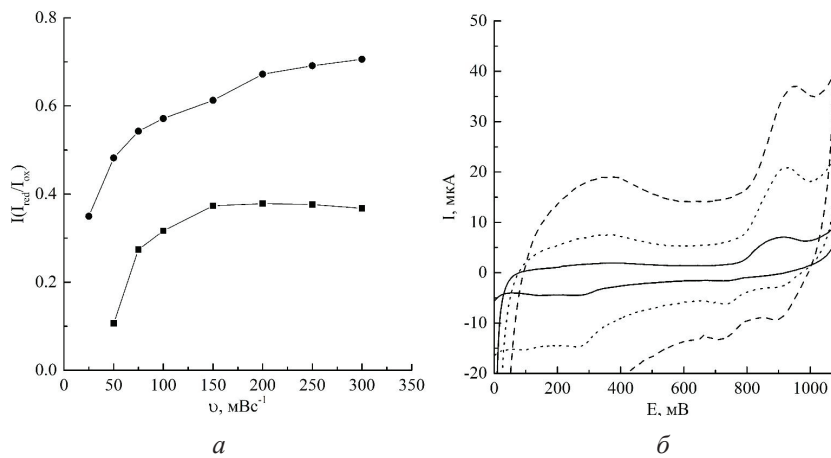


Рис. 4. Залежності відношення сили струму відновлення до сили струму окиснення для Понсео 4R (кружки) та Жовтий «захід сонця» (квадрати) від швидкості розгортки потенціалу (а). Циклічні вольтамперограми розчину Спеціального червоного АС на ВПЕ/ β -ЦД при швидкості 50 mVs^{-1} (суцільна лінія), 150 mVs^{-1} (точкова лінія) та 300 mVs^{-1} (пунктирна лінія) (б).

Fig. 4. Dependences of the ratio of the reduction current to the oxidation current for Ponceau 4R (circles) and Sunset Yellow FCF (squares) on scan rate (a). Cyclic voltammograms of the Allura Res AC solution on CPE/ β -CD at scan rate 50 mVs^{-1} (solid line), 150 mVs^{-1} (dotted line) and 300 mVs^{-1} (dashed line) (b).

Як видно (рис. 4а), співвідношення струмів при збільшенні швидкості розгортки потенціалу також збільшується. Таким чином, можна стверджувати, що швидкість перетворення окисненої форми у відновлену зростає і починає конкурувати зі швидкістю незворотної хімічної реакції. Також слід зауважити, що таке співвідношення більше для П4R, ніж для ЖЗС, а при найнижчій швидкості розгортки потенціалу у П4R зберігається зворотній пік відновлення на відміну від ЖЗС, який майже повністю зникає. Така особливість поведінки при окисненні П4R може свідчити про більшу стабільність його проміжного продукту окиснення. Також при швидкостях розгортки потенціалу більше за 150 мВ/с можна побачити відповідний зворотній пік відновлення СЧАС, що також свідчить про наявність незворотної хімічної реакції за участю продуктів окиснення азобарвників (рис. 4б).

Отже, виходячи з отриманих даних на двох модифікованих ВПЕ, можна дійти висновку, що такі барвники, як ЖЗС, П4R, СЧАС та ТАР окиснюються при участі 1 протону та 2 електронів, натомість окиснення КАН відбувається за участю 1 електрона та 1 протона. Наявність відповідних піків відновлення для ЖЗС та П4R вказує на квазізворотний механізм окиснення, а збільшення співвідношення $i(I_{\text{red}})/i(I_{\text{ox}})$ при збільшенні швидкості розгортки потенціалу може свідчити про наявність незворотної хімічної реакції, тобто окиснення барвників відбувається за EC_{ir} механізмом. Натомість окиснення таких барвників як СЧАС, КАН та ТАР відбувається повністю незворотно. У випадку СЧАС при швидкостях розгортки > 150 мВ спостерігається невеликий пік відновлення, що також підтверджує наявність необоротної хімічної реакції за участю продуктів окиснення барвника.

Для таких барвників як ЖЗС, КАН, СЧАС та П4R після процесу окиснення на послідовних циклічних вольтамперограмах спостерігається утворення нової зворотної редокс-пари, потенціали якої близькі для різних барвників, що може вказувати на структурну подібність цих електроактивних фрагментів. Натомість у випадку ТАР утворення нових редокс-пар не спостерігається, оскільки фрагменти які утворюються після його окиснення, не є електроактивні. Враховуючи викладене вище, можна запропонувати таку схему окиснення азобарвників (рис. 5).

При відновленні ймовірних продуктів окисної деструкції азобарвників утворюються ароматичні аміни (II). Для підтвердження цього, нами була записана низка циклічних вольтамперограм для ЖЗС, КАН, П4R та СЧАС у зворотному напрямку, тобто при їх відновленні (рис. 6).

На прикладі ЖЗС можна побачити, що після відновлення азобарвника також утворюється нова редокс-пара, потенціали якої збігаються з редокс-парою, яка утворюється після окиснення барвника (рис. 6). Таким чином, можна стверджувати, що при окисненні та при відновленні продукти деструкції азобарвників утворюють однакові редокс-пари, що додатково підтверджує ймовірність перебігу окиснення відповідно до запропонованої схеми (рис. 5).

Таким чином, в представленій роботі проаналізовано редокс-поведінку харчових азобарвників (ЖЗС, КАН, ТАР, П4R та СЧАС) на ВПЕ електродах, модифікованих силікагелем з імпрегнованим катіонним ПАР та β -циклодекстрином. На підставі отриманих даних було зроблене припущення, що процес окиснення азобарвників перебігає з деструкцією молекули по азогрупі, а окиснення відбувається за EC_{ir} механізмом, а відтак запропоновано відповідну схему їх окиснення.

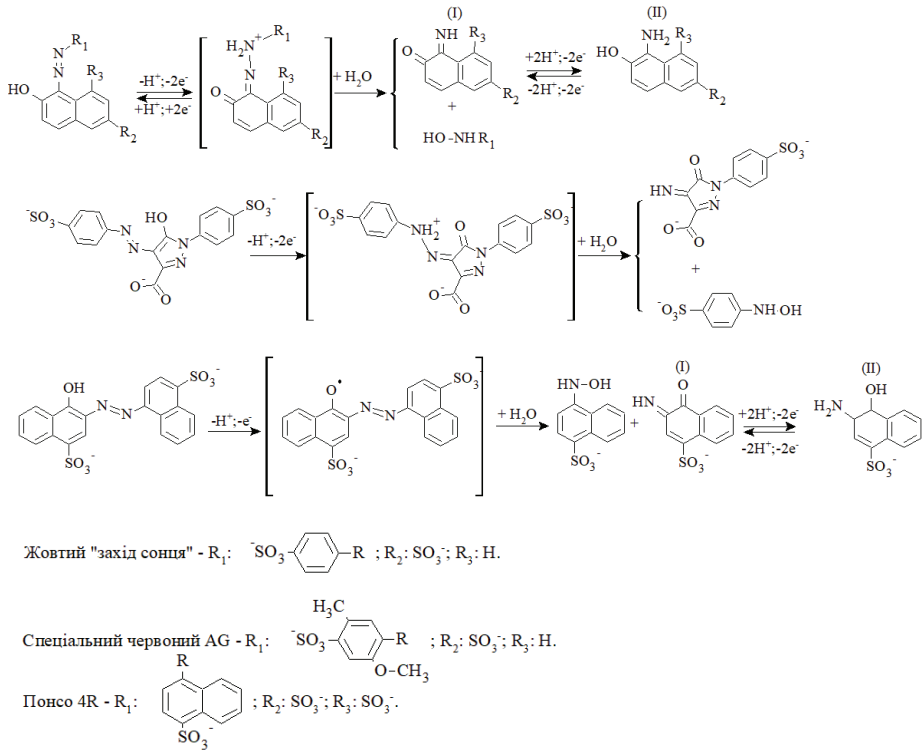


Рис. 5. Ймовірна схема окиснення азобарвників на вугільно-пастовому електроді.

Fig. 5. The proposed scheme of oxidation azo dyes on a carbon-paste electrode.

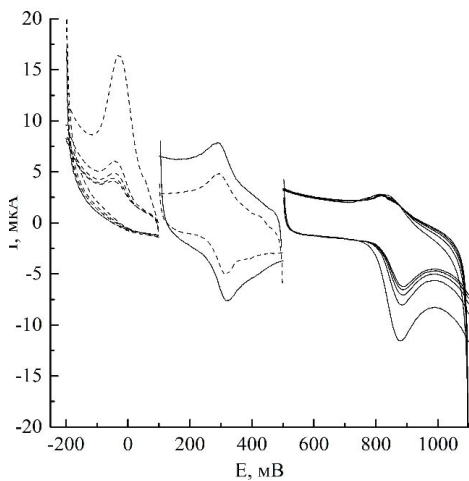


Рис. 6. Циклічні вольтамперограми розчину Жовтий «захід сонця» після його багатократного (n=5) окиснення (суцільна лінія) та відновлення (пунктирна лінія) на ВПЕ/β-ЦД.

Fig. 6. Cyclic voltammograms of the Sunset Yellow FCF solution after its multiple (n=5) oxidation (solid line) and reduction (dashed line) on CPE/β-CD.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Villaño D., García-Viguera C., Mena P.* Colors: health effects. Encyclopedia of Food and Health. Cambridge, 2015. – P. 265–272 <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-12-384947-2.00190-2>
2. *European Food Safety Authority.* Refined exposure assessment for azorubine/carmoisine (e 122) // EFSA J.– 2015. – Vol. 13, N3. – P. 1–35. <http://dx.doi.org/10.2903/j.efsa.2015.4072>.
3. *Bhatt D., Vyas K., Singh S., John P.J., Soni I.* Tartrazine induced neurobiochemical alterations in rat brain sub-regions // Food Chem. Toxicol.– 2018. – Vol. 113. – P. 322–327. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fct.2018.02.011>
4. *Imane H., Bellahcen S., Souna F.* A 90 day oral toxicity study of tartrazine, a synthetic food dye, in wistar rats // Int. J. Pharm. Pharm. Sci.– 2011. – Vol. 3, N3. – P. 159–169.
5. *Gao Y., Li C., Shen J., Yin H., An X., Jin H.* Effect of food azo dye tartrazine on learning and memory functions in mice and rats, and the possible mechanisms involved // J. Food Sci.– 2011. – Vol. 76, N6. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1750-3841.2011.02267.x>
6. *Elbanna K., Sarhan O. M., Khider M., Elmogy M., Abulreesh H. H., Shaaban M. R.* Microbiological, histological, and biochemical evidence for the adverse effects of food azo dyes on rats // J. Food Drug Anal.– 2017. – Vol. 25, N3. – P. 667–680. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfda.2017.01.005>
7. *Gooding J.J., Compton R. G., Brennan C. M., Atherton J. H.* The mechanism of the electro-reduction of some azo dyes // Electroanalysis.– 1996. – Vol. 8, N6. – P. 519–523. <http://dx.doi.org/10.1002/elan.1140080604>
8. *Bessegato G. G., Brugnera M. F., Zanoni M. V. B.* Electroanalytical sensing of dyes and colorants // Curr. Opin. Electrochem.– 2019. – Vol. 16. – P. 134–142. <http://dx.doi.org/10.1016/j.coelec.2019.05.008>
9. *Mahale R. S., Shashanka R., Vasanth S., Vinaykumar R.* Voltammetric Determination of Various Food Azo Dyes Using Different Modified Carbon Paste Electrodes // Bio. Res. Appl. Chem.– 2022. – Vol. 12, N4. – P. 4557–4566. <http://dx.doi.org/10.33263/BRIAC124.45574566>
10. *Jampasa S., Siangproh W., Duangmal K., Chailapakul O.* Electrochemically reduced graphene oxide-modified screen-printed carbon electrodes for a simple and highly sensitive electrochemical detection of synthetic colorants in beverages // Talanta.– 2016. – Vol. 160. – P. 113–124. <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2016.07.011>
11. *Zhang Y., Hu L., Liu X., Liu B., Wu K.* Highly-sensitive and rapid detection of ponceau 4R and tartrazine in drinks using alumina microfibers-based electrochemical sensor // Food Chem.– 2015. – Vol. 166. – P. 352–357. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.06.048>
12. *Nagles E., García-Beltrán O.* Determination of allura red in the presence of cetylpyridinium bromide by square-wave adsorptive stripping voltammetry on a glassy carbon electrode // Anal. Sci.– 2018. – Vol. 34, N10. – P. 1171–1175. <http://dx.doi.org/10.2116/analsci.17P555>
13. *Zhang J., Zhu H., Wang M., Wang W., Chen Z.* Electrochemical determination of sunset yellow based on an expanded graphite paste electrode // J. Electrochem. Soc.– 2013. – Vol. 160, N8. – P. H459–H462. <http://dx.doi.org/10.1149/2.065308jes>
14. *Akkapinyo C., Subannajui K., Poo-Arporn Y., Poo-Arporn R. P.* Disposable electrochemical sensor for food colorants detection by reduced graphene oxide and methionine film modified screen printed carbon electrode // Molecules.– 2021. – Vol. 26, N8. <http://dx.doi.org/10.3390/molecules26082312>
15. *Yang X., Qin H., Gao M., Zhang H.* Simultaneous detection of Ponceau 4R and Tartrazine in food using adsorptive stripping voltammetry on an acetylene black nanoparticle-modified electrode // J. Sci. Food Agric.– 2011. – Vol. 91, N15. – P. 2821–2825. <http://dx.doi.org/10.1002/jsfa.4527>
16. *Sierra-Rosales P., Toledo-Neira C., Ortúzar-Salazar P., Squella J. A.* MWCNT-modified electrode for voltammetric determination of Allura Red and Brilliant Blue FCF in isotonic sport drinks // Electroanal.– 2019. – Vol. 31, N5. – P. 883–890. <http://dx.doi.org/10.1002/elan.201800786>
17. *Chebotarev A., Koicheva A., Bevziuk K., Pliuta K., Snigur D.* Simultaneous determination of sunset yellow and tartrazine in soft drinks on carbon-paste electrode modified by silica impregnated with cetylpyridinium chloride // J. Food Meas. Charact.– 2019. – Vol. 13, N3. – P. 1964–1972. <http://dx.doi.org/10.1007/s11694-019-00115-6>
18. *Pliuta K., Chebotarev A., Pliuta A., Snigur D.* Voltammetric determination of allura red ac onto carbone-paste electrode modified by silica with embedded cetylpyridinium chloride // Electroanal.– 2021. – Vol. 33, N4. – P. 987–992. <http://dx.doi.org/10.1002/elan.202060367>
19. *Chebotarev A. N., Pliuta K. V., Snigur D. V.* Determination of carmoisine onto carbon-paste electrode modified by silica impregnated with cetylpyridinium chloride // Chem. Sel.– 2020. – Vol. 5, N12. – P. 3688–3693. <http://dx.doi.org/10.1002/slct.202000518>

20. Gosser D. K. Cyclic voltammetry: simulation and analysis of reaction mechanisms –New York, 1994.– P. 197 <http://dx.doi.org/10.1002/elan.1140070324>
21. Sierra-Rosales P., Toledo-Neira C., Squella J. A. Electrochemical determination of food colorants in soft drinks using mwcnt-modified gces // Sens. Actuators, B – 2017.– Vol. 240.– P. 1257–1264. <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2016.08.135>
22. Li Y., Li Y., Jia L., Li Y., Wang Y., Zhang P., Liu X. A simple sensor based on 1-butylpyridinium hexafluorophosphate@glassy carbon microspheres composites for the quantitative analysis of azo dyes // J. Iran. Chem. Soc.– 2021.– N0123456789. <http://dx.doi.org/10.1007/s13738-021-02375-w>
23. Nagles E., Ceroni M., Hurtado J. Simultaneous detection of tartrazine-sunset yellow in food samples using bioxide/carbon paste microcomposite with lanthanum and titanium // J. Electrochem. Sci. Technol.– 2020.– Vol. 11, N4.– P. 421–429. <http://dx.doi.org/10.33961/jecst.2020.01067>
24. Penagos-Llanos J., García-Beltrán O., Nagles E., Hurtado J. J. A new electrochemical method to detect sunset yellow, tartrazine and thiomersal in a pharmaceutical dose using a carbon paste electrode decorated with molybdenum oxide // Electroanal.– 2020.– Vol. 32, N10.– P. 2174–2182. <http://dx.doi.org/10.1002/elan.202060008>
25. Cui M., Wang M., Xu B., Shi X., Han D., Guo J. Determination of allura red using composites of water-dispersible reduced graphene oxide-loaded au nanoparticles based on ionic liquid // Int. J. Environ. Anal. Chem.– 2016.– Vol. 96, N12.– P. 1117–1127. <http://dx.doi.org/10.1080/03067319.2016.1243240>
26. Bijad M., Karimi-Maleh H., Farsi M., Shahidi S. A. An electrochemical-amplified-platform based on the nanostructure voltammetric sensor for the determination of carmoisine in the presence of tartrazine in dried fruit and soft drink samples // J. Food Meas. Charact.– 2018.– Vol. 12, N1.– P. 634–640. <http://dx.doi.org/10.1007/s11694-017-9676-1>
27. Laviron E. General expression of the linear potential sweep voltammogram in the case of diffusionless electrochemical systems // J. Electroanal. Chem.– 1979.– Vol. 101, N1.– P. 19–28. [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0728\(79\)80075-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0728(79)80075-3)
28. Laviron E. Adsorption, autoinhibition and autocatalysis in polarography and in linear potential sweep voltammetry // J. Electroanal. Chem.– 1974.– Vol. 52, N3.– P. 355–393. [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0728\(74\)80448-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0728(74)80448-1)

Стаття надійшла до редакції 02.08.2022

K. V. Pliuta, D. V. Snigur

Odessa I. I. Mechnikov National University,
Dvoryanska street, 2, Odessa, Ukraine, 65082; e-mail: 270892denis@gmail.com

TO THE PROBLEM ON THE OXIDATION MECHANISM OF AZO DYES ON MODIFIED CARBON-PASTE ELECTRODES

In the current study, using a carbon-paste electrode modified with β -cyclodextrin oligosaccharide, the oxidation mechanism of some useful food azo dyes as Sunset Yellow FCF, Tartrazine, Allura Red AC, Carmoisine, Ponceau 4R was established. Cyclic voltammetry was used to investigation redox behaviour of studied food azo dyes (Sunset Yellow FCF, Tartrazine, Allura Red AC, Carmoisine, Ponceau 4R). It was established that such dyes as Sunset Yellow FCF and Ponceau 4R are oxidized quasi-reversibly, and such as Tartrazine, Carmoisine and Allura Red AC are completely irreversibly oxidized. It was noted that for all dyes, except Tartrazine, after oxidation on a cyclic voltammogram, a new reversibly redox pair is formed. This may indicate the formation of new electroactive fragments during the oxidation of azo dyes (Sunset Yellow FCF, Allura Red AC, Carmoisine, Ponceau 4R). Based on the conducted studies of the effect of pH and scanning rate on the oxidation potential of studied azo dyes, it was established that 2 electrons and 1 proton participate in the oxidation process for all dyes, except for Carmoisine, for which oxidation takes place with the participation of 1 proton

and 1 electron. Based on the obtained information, as well as using information from our previous studies on the redox behavior of azo dyes (Sunset Yellow FCF, Tartrazine, Allura Red AC, Carmoisine, Ponceau 4R) on carbon-paste electrode modified by silica impregnated with cetylpyridinium chloride cationic surfactant, a scheme for the oxidation of azo dyes was proposed. According to the scheme, oxidation takes place with the participation of an irreversible chemical reaction, which leads to the further rearrangement of bonds with the breaking of the azo group of dyes and the formation of new electroactive fragments.

Key words: carbon-paste electrode, azo dyes, cyclic voltammetry, β -cyclodextrin, adsorption, modification.

REFERENCES

- Villaño D., García-Viguera C., Mena P. *Colors: Health Effects*. Encyclopedia of Food and Health. Cambridge, 2015, 265–272 p. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-384947-2.00190->
- Food E., Authority S., *Refined exposure assessment for Azorubine/Carmoisine (E122)*. EFSA J., 2015, vol. 13, no 3, pp. 1–35. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2015.4072>
- Bhatt D., Vyas K., Singh S., John P.J., Soni I. *Tartrazine induced neurobiochemical alterations in rat brain sub-regions*. Food Chem. Toxicol., 2018, vol. 113, pp. 322–327. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2018.02.011>
- Imane H., Bellahcen S., Souna F. *A 90 Day Oral Toxicity Study of Tartrazine, a Synthetic Food Dye, in wistar rats*. Int. J. Pharm. Pharm. Sci., 2011, vol. 3, no 3, pp. 159–169.
- Gao Y., Li C., Shen J., Yin H., An X., Jin H. *Effect of Food Azo Dye Tartrazine on Learning and Memory Functions in Mice and Rats, and the Possible Mechanisms Involved*. J. Food Sci., 2011, vol. 76, no 6. <https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2011.02267.x>
- Elbanna K., Sarhan O.M., Khider M., Elmogy M., Abulreesh H.H., Shaaban M.R., *Microbiological, histological, and biochemical evidence for the adverse effects of food azo dyes on rats*. J. Food Drug Anal., 2017, vol. 25, no 3, pp. 667–680. <https://doi.org/10.1016/j.jfda.2017.01.005>
- Gooding J.J., Compton R.G., Brennan C.M., Atherton J.H. *The Mechanism of the Electro-Reduction of some Azo Dyes*. Electroanalysis, 1996, vol. 8, no 6, pp. 519–523. <https://doi.org/10.1002/elan.1140080604>
- Bessegato G.G., Brugnera M.F., Zanoni M.V.B. *Electroanalytical sensing of dyes and colorants*. Curr. Opin. Electrochem., 2019, vol. 16, pp. 134–142. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2019.05.008>
- Mahale R.S., Shashanka R., Vasanth S., Vinaykumar R. *Voltammetric Determination of Various Food Azo Dyes Using Different Modified Carbon Paste Electrodes*. Bio. Res. Appl. Chem., 2022, vol. 12, no 4, pp. 4557–4566. <http://dx.doi.org/10.33263/BRIAC124.45574566>
- Jampasa S., Siangproh W., Duangmal K., Chailapakul O. *Electrochemically reduced graphene oxide-modified screen-printed carbon electrodes for a simple and highly sensitive electrochemical detection of synthetic colorants in beverages*. Talanta, 2016, vol. 160, pp. 113–124. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.07.011>
- Zhang Y., Hu L., Liu X., Liu B., Wu K. *Highly-sensitive and rapid detection of ponceau 4R and tartrazine in drinks using alumina microfibers-based electrochemical sensor*. Food Chem., 2015, vol. 166, pp. 352–357. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.06.048>
- Nagles E., García-Beltrán O. *Determination of Allura Red in the presence of cetylpyridinium bromide by square-wave adsorptive stripping voltammetry on a glassy carbon electrode*. Anal. Sci., 2018, vol. 34, no 10, pp. 1171–1175. <https://doi.org/10.2116/analsci.17P555>
- Zhang J., Zhu H., Wang M., Wang W., Chen Z. *Electrochemical Determination of Sunset Yellow Based on an Expanded Graphite Paste Electrode*. J. Electrochem. Soc., 2013, vol. 160, no 8, pp. H459–H462. <https://doi.org/10.1149/2.065308jes>
- Akkapinyo C., Subannajui K., Poo-Arporn Y., Poo-Arporn R.P. *Disposable electrochemical sensor for food colorants detection by reduced graphene oxide and methionine film modified screen printed carbon electrode*. Molecules, 2021, vol. 26, no 8. <https://doi.org/10.3390/molecules26082312>
- Yang X., Qin H., Gao M., Zhang H. *Simultaneous detection of Ponceau 4R and tartrazine in food using adsorptive stripping voltammetry on an acetylene black nanoparticle-modified electrode*. J. Sci. Food Agric., 2011, vol. 91, no. 15, pp. 2821–2825. <https://doi.org/10.1002/jsfa.4527>

16. Sierra-Rosales P., Toledo-Neira C., Ortúzar-Salazar P., Squella J.A. *MWCNT-modified Electrode for Voltammetric Determination of Allura Red and Brilliant Blue FCF in Isotonic Sport Drinks*. *Electroanal.*, 2019, vol. 31, no 5, pp. 883–890. <https://doi.org/10.1002/elan.201800786>
17. Chebotarev A., Koicheva A., Bevziuk K., Pliuta K., Snigur D. *Simultaneous determination of Sunset Yellow and Tartrazine in soft drinks on carbon-paste electrode modified by silica impregnated with cetylpyridinium chloride*. *J. Food Meas. Charact.*, 2019, vol. 13, no 3, pp. 1964–1972. <https://doi.org/10.1007/S11694-019-00115-6>
18. Pliuta K., Chebotarev A., Pliuta A., Snigur D. *Voltammetric Determination of Allura Red AC onto Carbon-paste Electrode Modified by Silica with Embedded Cetylpyridinium Chloride*. *Electroanal.*, 2021, vol. 33, no 4, pp. 987–992. <https://doi.org/10.1002/ELAN.202060367>
19. Chebotarev A.N., Pliuta K.V., Snigur D.V. *Determination of Carmoisine onto Carbon-Paste Electrode Modified by Silica Impregnated with Cetylpyridinium Chloride*. *Chem. Sel.*, 2020, vol. 5, no 12, pp. 3688–3693. <https://doi.org/10.1002/SLCT.202000518>
20. Gosser D.K. *Cyclic Voltammetry: Simulation and Analysis of Reaction Mechanisms*. New York, 1994, 197 p. <https://doi.org/10.1080/00945719408001398>
21. Sierra-Rosales P., Toledo-Neira C., Squella J.A. *Electrochemical determination of food colorants in soft drinks using MWCNT-modified GCEs*. *Sens. Actuators, B*, 2017, vol. 240, pp. 1257–1264. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.08.135>
22. Li Y., Li Y., Jia L., Li Y., Wang Y., Zhang P., Liu X. *A simple sensor based on 1-butylpyridinium hexafluorophosphate@glassy carbon microspheres composites for the quantitative analysis of azo dyes*. *J. Iran. Chem. Soc.*, 2021, no 0123456789. <https://doi.org/10.1007/s13738-021-02375-w>
23. Nagles E., Ceroni M., Hurtado J. *Simultaneous detection of tartrazine-sunset yellow in food samples using bioxide/carbon paste microcomposite with lanthanum and titanium*. *J. Electrochem. Sci. Technol.*, 2020, vol. 11, no 4, pp. 421–429. <https://doi.org/10.33961/jecst.2020.01067>
24. Penagos-Llanos J., García-Beltrán O., Nagles E., Hurtado J.J. *A New Electrochemical Method to Detect Sunset Yellow, Tartrazine and Thiomersal in a Pharmaceutical Dose Using a Carbon Paste Electrode Decorated with Molybdenum Oxide*. *Electroanal.*, 2020, vol. 32, no 10, pp. 2174–2182. <https://doi.org/10.1002/elan.202060008>
25. Cui M., Wang M., Xu B., Shi X., Han D., Guo J. *Determination of allura red using composites of water-dispersible reduced graphene oxide-loaded Au nanoparticles based on ionic liquid*. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 2016, vol. 96, no 12, pp. 1117–1127. <https://doi.org/10.1080/03067319.2016.1243240>
26. Bijad M., Karimi-Maleh H., Farsi M., Shahidi S.A. *An electrochemical-amplified-platform based on the nanostructure voltammetric sensor for the determination of carmoisine in the presence of tartrazine in dried fruit and soft drink samples*. *J. Food Meas. Charact.*, 2018, vol. 12, no 1, pp. 634–640. <https://doi.org/10.1007/s11694-017-9676-1>
27. Laviron E. *General expression of the linear potential sweep voltammogram in the case of diffusionless electrochemical systems*. *J. Electroanal. Chem.*, 1979, vol. 101, no 1, pp. 19–28. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(79\)80075-3](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(79)80075-3)
28. Laviron E. *Adsorption, autoinhibition and autocatalysis in polarography and in linear potential sweep voltammetry*. *J. Electroanal. Chem.*, 1974, vol. 52, no 3, pp. 355–393. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(74\)80448-1](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(74)80448-1)