

Міністерство освіти України
ОДЕСЬКА ДЕРЖАВНА АКАДЕМІЯ ХАРЧОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ

На правах рукопису

КУШНІР Ірина Георгіївна

РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЇ ДЕМЕТАЛІЗАЦІЇ
ТА СПОСОБУ ВИЗНАЧЕННЯ МЕТАЛІВ-ТОКСИКАНТІВ
У СОКАХ ЗА ДОПОМОГОЮ ФІТОМЕЛАНІНІВ

Спеціальність 05.18.13 - технологія консервованих
харчових продуктів

А в т о р е ф е р а т
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Одеса 1994



Дисертація є рукопис.

Робота виконана в Одеській державній академії харчових технологій.

Науковий керівник: академік Української Технологічної Академії, доктор хімічних наук, професор Жеребін Ю.Л.

Офіційні опоненти: 1. Академік Української Технологічної Академії, доктор технічних наук, професор Загібалов О.Ф.
2. Кандидат хімічних наук, доцент Захарія О.М.

Провідна організація: Одеський консервний завод ім. В.І.Леніна.

Захист відбудеться "29" зрудня 1994 р. о 13 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д.068.35.01 при Одеській державній академії харчових технологій за адресою: 270039, м.Одеса, вул.Свердлова, 112.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Одеської державної академії харчових технологій.

Автореферат розісланий "22" листопада 1994 р.

Вчений секретар
Спеціалізованої вченої ради,
доктор технічних наук,
професор

Б.В.Сторов

Актуальність роботи. Екологічна чистота продуктів харчування - один з основних факторів, які визначають здоров'я людини в любому регіоні. Основним джерелом надходження в організм особливо токсичних металів є харчові продукти - до 80% від всієї їх поглинаємої кількості. В харчі вони переходять з ґрунту, рослин, рибних та тваринних продуктів, питних та стічних вод, технологічного обладнання харчових підприємств, обладнання громадського та домашнього харчування, харчової тари. Збільшення виробництва і споживання в різних країнах плодово-ягідних та овочевих соків, різноманітних плодоовочевих консервів, в тому числі продуктів для дитячого і дієтичного харчування, призвело до того, що вони стали помітним джерелом важких металів.

Тому надзвичайно важливого значення набуває розв'язання взаємозалежних проблем аналізу і деметалізації вихідної сировини і консервованих продуктів від токсикантів і радіонуклідів, а також інших важких металів, висока концентрація яких не тільки шкідливо впливає на організм людини, але й різко погіршує якість продуктів.

В зв'язку з цим значний теоретичний і практичний інтерес представляє незапитаний запас значної кількості ендогенних аналітичних та деметалізуючих реагентів, що містяться в рослинній сировині та вторинних продуктах її переробки. Одними з таких реагентів є фітомеланіни /ФМ/, сатьківщиною промислового виробництва яких з виноградних вичавок є Україна. В останні роки фітомеланіни були з успіхом застосовані для прояснення різноманітних типів вин, яблучного та виноградного соків. Очевидно, що прикладні дослідження повинні вже в недалекому майбутньому привести до впровадження в практику цих унікальних препаратів, які дозволять реалізувати нові комплексні технології /утилізація вторинної ро-

слинної сировини - прояснення - деметалізація - техно-хімічний контроль/ у харчовій промисловості, зокрема у консервному виробництві.

Мета і задачі досліджень. Розробка технології деметалізації та способу визначення металів-токсикантів у соках за допомогою ФМ, вилучених із відходів консервного виробництва.

Цим обумовлені такі задачі дослідження:

- розробити технологію очистки /від ендогенних домішок металів/ ФМ з виноградних вичавок та відходів переробки буряку /вторинна сировина, яка є в Україні в значній кількості/, забезпечуючу придатність використання пігментів в якості деметалізуючих та аналітичних реагентів соків;

- встановити механізм процесу взаємодії ФМ з металами-токсикантами, вміст яких у соках регламентовані ФАО і ВОЗ;

- розробити для техно-хімічного контролю рідкої консервованої продукції гібридний флотажно-атомно-емісійний метод визначення металів з твердофазним закінченням, комплексно використовуючи ФМ в якості колектора та носія;

- розробити технологію деметалізації соків фітомеланінами, легко сполучаєму з технологією прояснення та забезпечуючу високий ступінь очистки від металів-токсикантів при зберіганні біологічної цінності продуктів.

Наукова новизна. Розвинуто новий підхід до створення теоретичних основ та експериментальних методів деметалізації рідкої консервованої продукції. Вперше розроблені на основі ФМ основні принципи комплексної технології, яка включає утилізацію вторинної рослинної сировини, техно-хімічний контроль, деметалізацію соків.

Запропонована узагальнена структурна модель фітомеланінів, яка відображує здатність їх макромолекул до зміни форми у розчи-

нах та утворення різних надмолекулярних структур.

Висунута та експериментально підтверджена концепція конформаційних змін форми макромолекул ФМ /розгорнутий клубок - згорнутий клубок/ при варіюванні рН середовища або введенні в розчин індиферентного електроліту. Встановлено, що за час переходу до конформації "згорнутого клубка" при контакті із соком ФМ здатні ефективно зв'язувати метали.

Вивчено та встановлено механізм деметалізації соків фітоменланінами. Дказано, що взаємодія металів з ФМ реалізується у двох класах місць зв'язування /карбоксилат- та о-діоксибензолні фрагменти/, для яких вперше визначені константи асоціації.

Виявлено невідомий раніше ефект неспецифічної іоноелектростатичної взаємодії аніонних поверхнево-активних речовин з нерозчиненими у соках комплексами "ФМ - метал", який було використано при розробці флотажного метода концентрування токсичних металів.

Показано, що гібридизація методів флотажного та іонообмінного концентрування на ФМ дозволяє об'єднати стадії розділення та концентрування в одну операцію і детектувати безпосередньо соковий екстракт.

Практична цінність. Розроблена технологія отримання з вторинної сировини /виноградні вичавки, відходи переробки буряку/, вільних від домішок ендогенних металів, що забезпечує їх придатність для технології деметалізації та техно-хімічного контролю соків на токсичні метали та радіонукліди. Отримані результати доказують доцільність використання відносно дешевої вторинної сировини консервного виробництва для заміни і підвищення ефективності дії дефіцитних іонообмінних та комплексоутворюючих смол.

Виявлена можливість видалення із соків за допомогою ФМ різноманітних ізотопів, зокрема ^{185}Sr і ^{137}Cs , які є потенці-

альними радіонуклідами під час роботи атомних електростанцій.

На основі ФМ для соків розроблена методика флотаційного концентрування Cu, Fe, Cr, Pb, Cd, Sn, Al з їх наступним безпосереднім атомно-емісійним твердофазним визначенням, яка в порівнянні з відомими методами дозволяє значно спростити та прискорити процес аналізу, підвищити ступінь його екологічності, зберігаючи при цьому достатньо високу чутливість та відтворюваність визначення. Методика рекомендована Одеським центром метрології та стандартизації для технохімічного контролю.

Створена науково обгрунтована технологія деметалізації соків і іншої рідкої консервованої продукції за допомогою ФМ. Визначені основні технологічні параметри, які забезпечують зниження вмісту металів-токсикантів до рівня ПДК при збереженні біологічної цінності продуктів. Запропонована технологія може давати значний економічний та екологічний ефекти, оскільки ФМ, крім функції деметалізуючих агентів, одночасно виявляються і прояснювачами. Після деметалізації ФМ повністю видаляються із соків, а після регенерації їх можна знов використовувати у процесі, створюючи замкнений технологічний цикл. Сполучена технологія деметалізації та прояснення яблучного та виноградного соків фітомеланінами опробувана в умовах Бендерської агрофірми "Варниця".

Апробація роботи. Матеріали досліджень було викладено на 53-й та 54-й наукових конференціях ОДАХТ /Одеса, 1993, 1994/. По результатах досліджень опубліковано 10 наукових праць, в тому числі 1 депонований рукопис, 4 праці опубліковані в матеріалах наукових конференцій та 5 - в виданнях української інформаційної корпорації "УкрНТІ".

Об'єм і структура роботи. Дисертаційну роботу викладено на

140 сторінках машинописного тексту, вона складається з вступу, 3 глав, висновків, списку літератури, що включає 175 найменувань. Робота ілюстрована 26 малюнками та 21 таблицями.

На захист виносяться такі наукові положення:

- механізм деметалізації соків за допомогою ФМ, виділених з виноградних вичавок та відходів переробки буряку /дисертант виконав експериментальні дослідження та приймав участь у науковому обґрунтуванні результатів/;

- технологія деметалізації соків від металів-токсикантів фітомеланінами /дисертант виконав експериментальні дослідження та приймав участь у науковому обґрунтуванні результатів/;

- параметри розробленого для техно-хімічного контролю рідкої консервованої продукції гібридного флотажно-атомно-абсорбційного методу визначення металів з твердофазним закінченням /дисертант виконав експериментальні дослідження/;

- принципова технологічна схема вилучення та фізико-хімічна характеристика деметалізуючого реагента соків /дисертант виконав експериментальні дослідження та приймав участь у науковому обґрунтуванні результатів/.

ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтована актуальність роботи і сформульована ціль дослідження.

Перший розділ присвячений перспективам створення екологічно чистих харчових продуктів. Приведено аналітичний огляд літератури по проблемам екологічного моніторингу харчових продуктів, стану і тенденціям розвитку методів аналізу важких металів, шляхів їх міграції та впливу на якість продуктів харчування, технології очи-

стки від металів-токсикантів за допомогою природних поліелектролітів. Особливу увагу приділено нетоксичним природним іонообмінникам типу ШМ. Завершує літературний огляд висновок про необхідність розробки комплексної технології екологічно чистих соків, що одночасно забезпечує утилізацію вторинної харчової сировини, техно-хімічний контроль і власне технологію деметалізації.

В другому розділі "Об'єкти та методи дослідження" наведено методики вивчення структури і реакційної здатності ШМ як реагентів для аналізу і деметалізації консервованих продуктів /рентгеноструктурний аналіз, ^{13}C -ЯМР, ІЧ, ВИД і УФ-спектроскопія, потенціо- і кондуктометрія/, методику розробленого флотажного атомно-емісійного твердофазного визначення металів, а також відомі методи оцінки хімічного складу і харчової цінності соків.

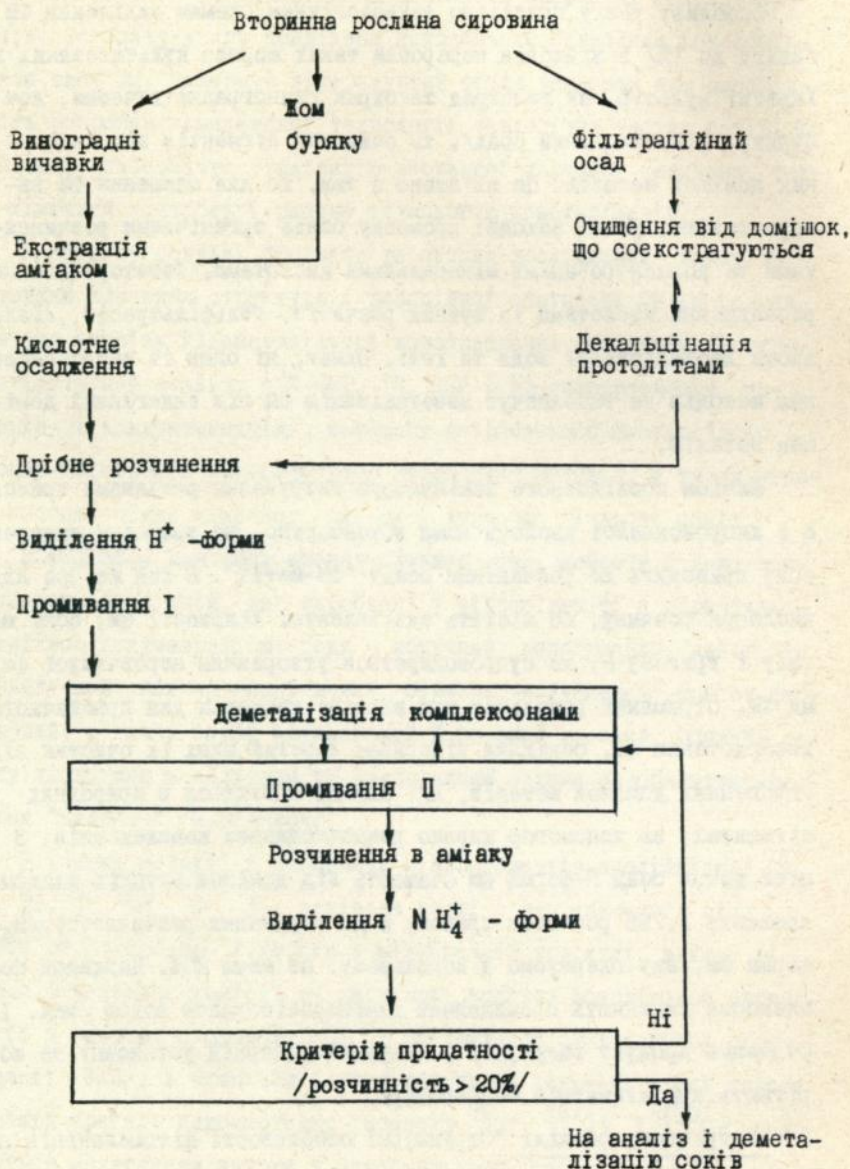
Матеріалом для дослідження служили соки, компоти і інша консервована продукція, які вироблені у відповідності з нормативно-технічною документацією: соки - яблучний, виноградний, виноградно-яблучний, яблучно-полуничний, березово-полуничний; компот персиковий, а також буряк маринований й горошок зелений. Основну роботу проводили з яблучним та виноградним соками виробництва агрофірми "Варниця" /м.Бендери/.

З важких металів і токсичних мікроелементів досліджували Сu, Fe, Pb, Cd, Sn, Cr, Al, оскільки перші п'ять елементів підлягають обов'язковому контролю в міжнародній торгівлі, згідно рішення Об'єднаної комісії по харчовому кодексу Всесвітньої організації з охорони здоров'я /ВООЗ/ і Всесвітньої продовольчої організації /ФАО/, а алюміній і хром додатково включені в цей список в нашій країні. Використання ізотопів ^{85}Sr , ^{137}Cs і ^{139}Ce пояснюється намаганням автора в максимальному ступені врахувати складність екологічної обстановки в Україні.

Особливу увагу приділено технологічним схемам виділення ФМ /вихід до 1%/ з відходів переробки таких широко культивованих в Україні культур, як виноград та буряк /виноградні вичавки, жом буряку, фільтраційний осад/, та очищенню пігментів від ендогенних домішок металів. Це зв'язано з тим, що для очищення ФМ використовують різні заходи: промивку осада органічними розчинниками та концентрованими мінеральними кислотами, багаторазове переосадження кислотами із лужних розчинів, гельфільтрацію, діаліз проти дистильованої води та інші. Однак, ні один із запропонованих методів не забезпечує деметалізацію ФМ від ендогенних домішок металів.

Шляхом послідовного заміщувачого титрування розчинами трилону Б і хлороводневої кислоти нами встановлено, що введення комплексу до розчинення осаду "ФМ-метал". В той же час підкислення розчину, що містить еквівалентні кількості ФМ, солі металу і трилону Б, не супроводжується утворенням нерозчинної форми ФМ. Отриманий результат має важливе значення для практичного використання ФМ, оскільки відкриває простий шлях їх очистки від ендогенних домішок металів, які завжди містяться в природних пігментах, за допомогою широко розповсюджених комплексонів. З цієї метою осад Н-форми ФМ очищають від домішок металів шляхом промивки 1,75% розчином трилону Б до отримання розчинності H_4 -форми ФМ, яку одержуємо в подальшому, не менш 20%. Надлишок комплексу видаляють промиванням демінералізованою водою /мал. I/. Очищений продукт висушують у вакуумно-випарній установці та зберігають при кімнатній температурі.

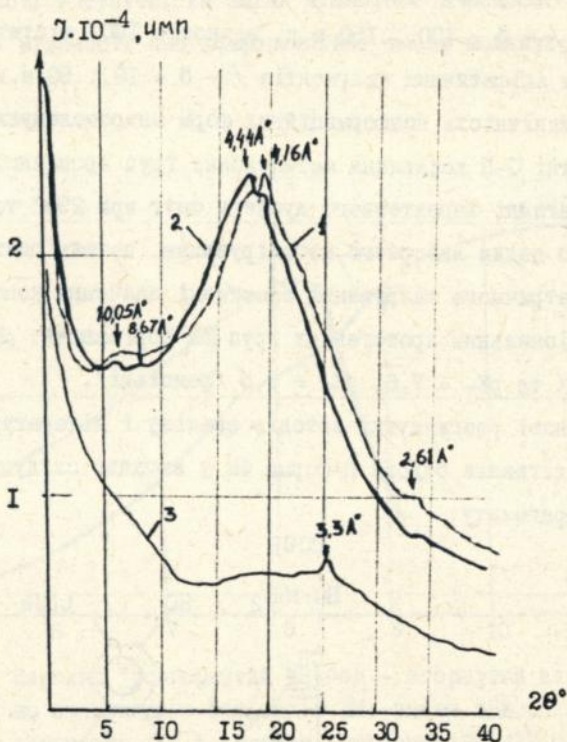
У третьому розділі "Структурні особливості фітомеланінів як реагентів для аналізу та деметалізації соків" зроблена спроба сформулювати загальні принципи надмолекулярної організації ФМ на рентгенівському рівні та запропонована концепція конформаційних



Мал. 1. Технологічна схема отримання
ЖМ для аналізу і деметалізації соків

змін макроіонів ФМ при варіюванні рН середовища або введені в розчин індиферентного електроліту.

З цією метою були отримані дифракційні криві розсіяння різноманітних зразків ФМ: вихідних, термічно дегідратованих, зв'язаних із свинцем /мал. 2/. Таке методичне рішення було прийнято через те, що найбільш детальні відомості про надмолекулярну організацію можна отримати при дослідженні процесів її зміни.



Мал. 2. Вплив різних факторів на дифракційні криві ФМ:

- 1 - вихідний; 2 - термооброблений при 225°C ;
- 3 - комплекс із Рв

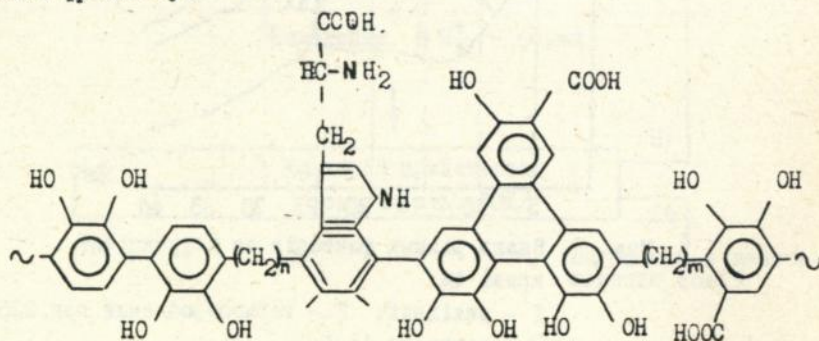
Встановлено, що зміни, які спостерігаються на кривих розсіяння, можна пояснити, якщо прийняти за основу надмолекулярної організації ФМ не одну яку-небудь модель /наприклад, мікрофібрил, що характерна для жорстколанцюгових полімерів/, а співіснування декількох різних - паракристалічну, фібрилярну, глобулярну. Це припускає, що макромолекулам ФМ властиві як деформація, так і асоціація, що викликають зміни форми часток від витягнутої до округлої.

Стримані дані по спектроскопії ^{13}C -ЯМР дозволили зробити висновок, що структура хромогенної частини ФМ нарівні з ароматичною складовою / - δ = 100...150 м.д. відносно ТМС/ містить значне число гнучких аліфатичних фрагментів / - δ = 10...50 м.д./, що зумовлює різноманітність конформаційних форм макромолекули пігментів.

Валентні С-Н коливання метиленових груп проявляються в ІЧ-спектрах у вигляді характерного дублета смуг при 2930 та 2860 cm^{-1} .

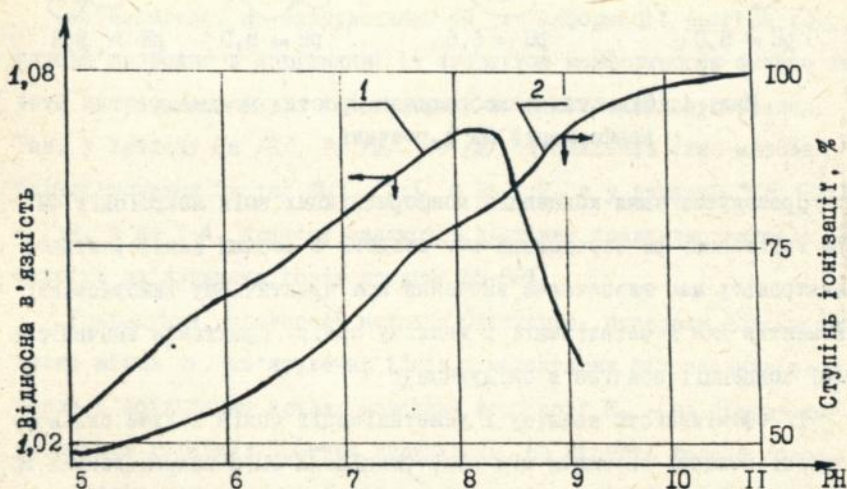
Згідно даним виборчого метилування, потенціометричного та кондуктометричного титрування ефективні значення констант іонізації функціональних протогенних груп ФМ дорівнюють: $\text{pK} = 4,5$ /карбоксильні/ та $\text{pK}_1 = 7,6$, $\text{pK}_2 = 9,5$ /фенольні/.

На основі розглянутих методів аналізу і літературних даних можна представити будову Н-форми ФМ у вигляді слідуєчого гіпотетичного фрагменту:



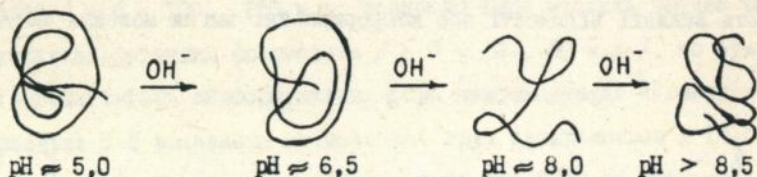
До достоїнств даної моделі можна віднести те, що вона не тільки загально відображає зроблені вище висновки, але і вказує на вирішальну роль /внаслідок більш високого вмісту/ слабкокислотних функціональних груп /-COOH, -OH фенол./ в хемосорбції катіонів.

Відмітною особливістю ФМ як поліелектролітів є те, що здатні до іонізації функціональні групи розташовані нерівномірно і електростатична вільна енергія скоріше зростає з ростом заряду в лужній області, ніж в кислотній. Тому іонізація функціональних груп в лужній області і супутні їй зміни відносної в'язкості розчинів дають важливі відомості про конформаційні зміни молекул ФМ /мал. 3/.



Мал. 3. Перехід "розгорнутий клубок - згорнутий клубок", що супроводжує іонізацію ФМ; зміна відносної в'язкості /1/ і ступеня іонізації ФМ /2/ від залежності від рН.

Молекула ФМ веде себе тут як кислота, вона набуває від'ємний заряд і при електрофорезі переміщається до аноду. Однак при надлишку NaOH , завдяки наявності великого числа іонів Na^+ заряд буде зменшуватись і макромолекула знову скрутиться в більш густий клубок. Це обумовлено наявністю всередині клубків протиіонів, в результаті з'являється тенденція до утворення просторової сітки, що зближує участь полімерних ланцюгів один до одного. Для ФМ це відбувається при $\text{pH} 8,5 \dots 9,0$. Схематично конформаційні зміни ФМ можуть бути представлені мал. 4:



Мал. 4. Схематичне зображення простих можливих конформацій ФМ в розчині.

Пропонуєма нами концепція конформаційних змін макроіонів ФМ при варіюванні pH середовища або введені в розчин індиферентного електроліту має визначаюче значення при практичному використанні пігментів для деметалізації і аналізу соків. Практична значимість цієї концепції полягає в наступному:

1/ ефективність аналізу і деметалізації соків в дуже сильному ступені повинні залежати від конформаційних змін макромолекули ФМ; ця відміна полягає в тому, що протоногенні групи ФМ при даній конформації можуть бути схованими всередині клубка і бути недоступними для реакції з іонами, а при іншій конформації - розгорнутого клубка - бути легко доступними і енергійно реагувати з іонами /ефект, адекватний збільшенню концентрації/;

2/ для забезпечення повноти взаємодії іонів металів з ФМ піг-

менти необхідно використовувати в конформації, адекватній тій, яку вони мають при рН 8,0;

3/ полімерна природа ФМ і зв'язана з цим релаксаційність їх властивостей обумовлює кінцевий час релаксації, необхідний для переходу "розгорнутий клубок - згорнутий клубок" при контакті ФМ з соком /рН 3/. Цей час завжди більший того, що потрібний для іоноелектростатичної взаємодії ФМ з іонами металів.

Результати експериментальних досліджень, викладені в наступних главах, підтверджують зроблені практичні рекомендації.

Четвертий розділ присвячено встановленню механізму взаємодії фітомеланінів з іонами металів на прикладі Рв /П/, Си /П/, Fe /Ш/, Сг /Ш/.

Встановлено, що використання ФМ в конформації розгорнутого клубка дозволяє в порівнянні із згорнутою конформацією значно знизити витрату пігментів і прискорити процес комплексоутворення. Так, у випадку Си /П/, Рв /П/, Fe /Ш/ оптимальній стає масове співвідношення "метал:ФМ" = 2:1, а не 1:2, а у випадку "Сг /Ш/:ФМ" = 1:2, а не 1:4, причому взаємодія протікає практично миттєво, а ступінь зв'язування іонів досягає 85-99%.

Розрахунки, проведені методом Скетчерда, показали збільшення числа місць "И" зв'язування іонів з молекулами фітомеланінів, а поява і збільшення других констант асоціації K_2 - на більшу доступність хелатоутворюючих угруповань, що містять феноли /табл. I/.

Аналіз показує, що практично для всіх катіонів існує більш одного класу зв'язування. Одне з таких місць зв'язування обов'язково містить карбоксильні групи, причому стеричні перешкоди і фізико-хімічні умови взаємодії роблять їх по різному доступними для різних іонів. Ще один тип зв'язування обумовлений присутністю О-діоксидбензольних фрагментів в молекулах ФМ. Доступність вказаних центрів зв'язування в дуже значному ступені залежить від конфор-

Таблиця I

Вплив конформації ФМ на параметри
зв'язування іонів металів

а/ ФМ у конформації "згорнутого клубка"

Метал	n_1	$K_1 \cdot 10^2$	n_2	K_2
Си /П/	1,75	3,26	-	-
Рв /П/	1,88	4,04	-	-
Fe /Ш/	0,2	4,75	3,25	$6,15 \cdot 10^{-5}$
Cr /Ш/	0,15	3,30	5,50	$8,18 \cdot 10^{-5}$

б/ ФМ у конформації "розгорнутого клубка"

Метал	n_1	$K_1 \cdot 10^2$	n_2	K_2
Си /П/	3,10	4,18	12,3	$2,52 \cdot 10^{-4}$
Fe /Ш/	4,45	2,90	5,50	$2,0 \cdot 10^{-2}$
Cr /Ш/	0,75	2,33	7,5	$6,34 \cdot 10^{-4}$

Аналіз показує, що практично для всіх катіонів існує більш одного класу зв'язування. Одне з таких місць зв'язування обов'язково містить карбоксильні групи, причому стеричні перешкоди і фізико-хімічні умови взаємодії роблять їх по різному доступними для різних іонів. Ще один тип зв'язування обумовлений присутністю О-діоксибензолних фрагментів в молекулах ФМ. Доступність вказаних центрів зв'язування в дуже значному ступіні залежить від конформаційних змін макромолекул ФМ.

Практично важливий результат, що дозволяє ефективно концентрувати осаді комплексів "ФМ-метал" в соках методом флотації, отримано нами при вивченні механізму зв'язування аніонної поверхнево-активної речовини - додецилсульфата натрію /ДДС/- осадом "ФМ-метал".

Для ДДС значення n_1, n_2 відповідно становлять 8,0 і 9,3; а значення K_1 і K_2 $4,06 \cdot 10^{-4}$ і $2,15 \cdot 10^{-6}$. Більш низькі, ніж для катіонів металів, константи асоціації K_1 і K_2 негативно зарядженого ДДС свідочують про іншу природу місць його зв'язування. Можна припустити, що він зв'язується за рахунок некомпенсованих валентностей іонів багатозарядних металів, які зв'язані в комплекс з ФМ. Викладені результати зробили можливою розробку аналізу важких металів і деметалізації соків за допомогою ФМ.

П'ятий розділ присвячено розробці методики флотажного концентрування важких металів з їх наступним твердофазним визначенням.

Встановлено, що осаді комплексів ФМ з металами - токсикантами не мають власної гідрофобності. Тому для їх флотажного видалення використовували поверхнево-активні речовини /ПАР/. Використання аніонної ПАР - додецилсульфату натрію /ДДС/ - дозволяє практично повністю видалити осад з розчину при витраті ДДС 0,2 мг/л.

Вивчення швидкості флотації осадів показало, що для формування пінки, перенос на її поверхню часток осаду і закріплення їх на поверхні стінок ячеїки потрібно не більше 30 сек. Витрата повітря, що барботується через розчин, складає 50-300 мл/хв. Ступінь флотажного видалення осадів практично досягає 98-99% при Q /ДДС/ = 0,2 мг/л для всіх металів.

Градуировочний графік лінійний в діапазоні концентрацій 5-200 мкг для Fe і Cr, 5-300 мкг для Si і Pb.

Мале число факторів, що впливають на процес флотації, а також широкий інтервал параметрів, в границях яких комплексоутворення кількісне, а сполука стійка, роблять розроблені системи зручними для проведення концентрування в масових аналізах, оскільки немає необхідності в строгому контролі концентрацій реагуючих компонентів. Границя визначення металу складала 10^{-6} - 10^{-2} г/л.

Нами досліджена можливість використання як носія при атомно-

емісійному визначенні металів фітомеланінів. Дослідження умов горіння осаду "метал-ФМ" в плазмі електричної дуги показало, що він згорає рівномірно і повністю. Це дозволяє опустити стадію попереднього озодення концентрату, розчинення золи і висушування отриманого розчину в присутності вугільного порошку.

За даною методикою було проведено аналіз модельних розчинів та соків /табл. 2/.

Таблиця 2

Метрологічні характеристики розробленого флотажно-атомно-емісійного методу аналізу мікроелементів а/ модельні розчини

Мікроелемент	! Введено, мг !	Знайдено, мг !	S_r
Сu /П/	100	98 \pm 3	0,12
Pb /П/	100	97 \pm 3	0,10
Fe /Ш/	200	201 \pm 5	0,21
Cr/Ш/	200	185 \pm 12	0,23

б/ соки /Введено - 0,5 мг/л, n = 8, p = 0,95/

Найменування продукту	Середній вміст міді у соках, мг/л	Фотометричний метод		Флотажно-атомно-емісійний метод	
		Знайдено, мг/л	S_r	Знайдено, мг/л	S_r
Сік виноградний	1,32	1,80 \pm 0,08	0,06	1,78 \pm 0,09	0,06
Сік яблучний	1,59	2,10 \pm 0,1	0,09	2,0 \pm 0,1	0,10
Сік виноградно-яблучний	1,35	1,82 \pm 0,09	0,08	1,84 \pm 0,07	0,07
Сік яблучно-полуничний	1,40	1,92 \pm 0,1	0,07	1,87 \pm 0,09	0,07

Переваги розробленого методу перед існуючими: методика флотажно-атомно-емісійного визначення мікроелементів в водних розчинах з використанням ФМ як колектора і носія, дозволяє значно спро-

стити і скоротити процес аналізу /в 5...10 разів/, підвищити ступінь його екологічності, зберігаючи достатньо високу чутливість і відтворюваність визначення.

Розробці технології отримання екологічно чистих консервованих продуктів присвячено шостий розділ.

Дані табл. 3 засвідчують, що середній вміст міді, свинцю, кадмію, заліза, алюмінію, хрому і олова в досліджуванних соках і іншій консервованій продукції не перевищували ПДК.

Таблиця 3

Вміст важких металів і мікроелементів в готовій продукції в порівнянні з ПДК /мг/кг с.м., 1991/1993 р.р.; n = 3, p = 0,95/

Найменування продукту	Середній вміст металу, мг/л, с.м.						
	Cu	Pb	Cd	Fe	Al	Cr	Sn
Сік виноградний	1,32	0,03	0,001	10,80	1,98	0,047	0,013
Сік яблучний	1,59	0,10	0,019	13,32	9,48	0,035	0,0016
Сік виноградно-яблучний	1,35	0,03	0,007	10,50	2,54	0,033	0,014
Сік яблучно-полуничний	1,40	0,017	0,003	11,20	4,39	0,027	0,015
Сік березово-полуничний	1,38	0,012	0,004	8,70	4,60	0,018	0,03
Компот персиковий	5,01	0,005	0,014	11,13	5,91	0,037	0,33
Буряк маринований	4,70	0,02	0,004	13,63	9,70	0,041	0,02
П Д К	5	0,4	0,03	15	10	0,1	100

Для оцінки ефективності дії ФМ по видаленню з консервованих продуктів окремих іонів важких металів використовували методичний прийом "введено-знайдено". З цією метою в паралельні партії однотипових продуктів вводили індивідуальні солі важких металів в концентраціях, які перевищують їх ПДК: Си - 17 мг/л, Рв - 3,0 мг/л, Cd - 0,2 мг/л, Fe - 50 мг/л, Sn - 300 мг/л, Cr - 0,5 мг/л, Al -

- 30 мг/л. Після 10-ти добової витримки проводили деметалізацію продукції за допомогою ФМ в оптимальній конформаційній формі. Отримані результати засвідчують високу ефективність деметалізуючої дії ФМ, оскільки вміст кожного з металів знижується до рівня їх ПДК в соках: яблучному, виноградному, виноградно-яблучному, яблучно-полуничному, березово-полуничному, компоті персиковому, буряку маринованому. Біологічна цінність продукції при цьому не погіршується, як про це можна судити по вмісту вітамінів /табл. 4/.

Таблиця 4

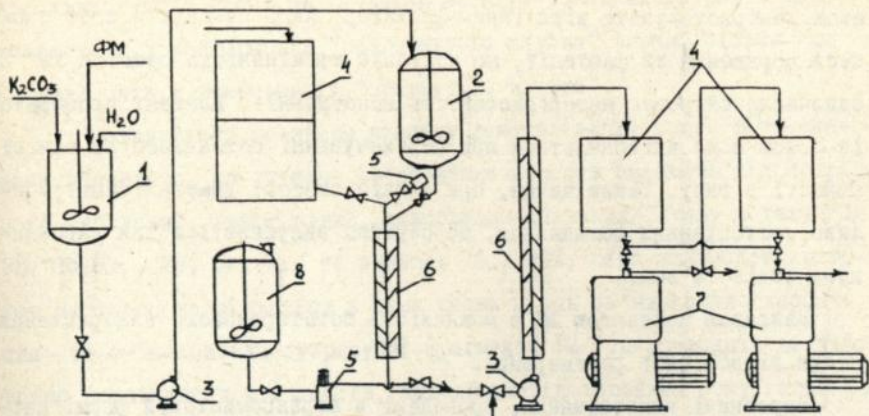
Хімічний склад виноградного та яблучного соків до і після деметалізації ФМ

С і к	Зола %	Бі-лок %	Пе-ктин %	Вітаміни, мг/100 г			
				С	В ₆	Пантоте-нова к-та	Тіа-мін
Виноградний /до/	1,10	0,68	0,27	2,1	0,10	0,05	0,03
Виноградний /після/	0,31	0,31	0,18	2,1	0,09	0,05	0,03
Яблучний /до/	0,97	0,40	0,04	2,1	0,05	0,05	0,02
Яблучний /після/	0,25	0,21	0,03	2,0	0,05	0,06	0,02

Особливий інтерес представляє можливість використання ФМ для видалення таких токсичних елементів, як радіонукліди. Складність проблеми полягає в тому, що під час аварій АЕС відбувається безконтрольний викид в атмосферу складної суміші продуктів розпаду, які тям чи іншим шляхом попадають в продукти харчування, консерви.

Отримані нами результати засвідчують про здатність ФМ видаляти токсичні радіонукліди: ^{85}Sr - 24,8%; ^{137}Cs - 41,1%; ^{139}Ce - 63,8%.

Обробку соків ФМ на виробництві можна проводити, об'єднуючи процес деметалізації з процесом прояснення /мал. 5/. У реакторі І готують на демінералізованій воді з використанням карбонатів лужних металів розчин /рН 8/ NH_4 - ФМ /концентрація ФМ 50...200 мг/л/.



Мал. 5. Апаратурно-технологічна схема деметалізації соків за допомогою фітомеланінів

1 - реактор для приготування розчину ФМ; 2 - проміжний реактор; 3 - відцентрові насоси; 4 - збірники соку; 5 - насоси дозатора; 6 - сумішні колони; 7 - осадні сепаратори; 8 - реактор для приготування желатину.

З реактора I розчин ФМ перекачується у проміжний реактор 2, звідки за допомогою насоса-дозатора 5 він подається у потік непроясного соку, потребуючого деметалізації, який надходить із збірника 4. В першій сумішній колоні проходить змішування соку з ФМ, звідки насосом-дозатором 5 з реактору 8 у потік подають розчин желатину /для яблучного соку/. Із другої сумішної колони після змішування суміш надходить у збірники 4. Звідки вона поступає на центрифугування у осадні сепаратори 7, де відбувається відділення осаду від проясненого і деметалізованого соку. Усі три вузли установки - підготовка деметалізуючого реагента, власно деметалізація та відділення осаду - працюють в безперервним режимі.

Деметалізацію за допомогою ФМ можна проводити і періодичним способом. В цьому разі розчин ФМ вводять у ємкість для зберігання при постійному перемішуванні до повного розподілу ФМ по всьому об'єму ємкості. Після перемішування соки відстоюють, далі частину соку знімають декантацією, а решту фільтрують чи центрифугують. Можна

також використовувати відстійник-флотатор, який поєднує в собі процеси осадження та флотації, що поліпшує ефективність очистки та одночасно скорочує матеріалоемкість конструкції. Контакт препарату із соком може здійснюватися при перекачуванні останнього із однієї ємкості в іншу. Таким чином, при всякій способі деметалізації можливо застосування обладнання, що серійно випускається для виробництва соків та вин.

Важливою перевагою ФМ є можливість багаторазового використання після відповідної регенерації.

Виробничі випробування, проведені в агропромисловій фірмі "Варниця" /м.Бендери/ по технологічній схемі, що забезпечує процес прояснення і деметалізації, показали, що біологічна цінність яблучного соку, якщо про це судити по вмісту вітамінів / V_1 , V_2 , С, РР/, не знижується, в той час як вміст металів-токсикантів, що присутні в соці в дозах вище ПДК, знижується до регламентованого рівня /Рв/. Вміст інших металів, які знаходяться в дозах нижчих за ПДК /Fe, Al, Cu, Sn / не змінюється.

Підсумовуючи, необхідно відмітити, що використання ФМ дозволено в харчовій промисловості, а розроблений атомно-емісійний метод рекомендовано Одеським центром метрології і стандартизації для техно-хімічного контролю.

ВИСНОВКИ

1. Розроблена технологія виділення ФМ із вторинної харчової сировини /виноградні вичавки, жом та фільтраційний осад від переробки буряку/, яка забезпечує їх придатність /розчинність 20%/ дублет діфракційних максимумів в області кутів $2\theta = 14...30^\circ$ / для технохімічного контролю та деметалізації соків.

2. Висунута та експериментально підтверджена концепція змін форми макромолекул ФМ /розгорнутий клубок - згорнутий клубок/ при варіюванні рН середовища або введенні у розчин індеферентного еле-

ктроліту. Число місць зв'язування металів-токсикантів соків фітомеланінами у конформації "розгорнутого клубка" значно більше /до 20 раз/, ніж у конформації "згорнутого клубка".

3. Встановлено механізм процесу деметалізації соків фітомеланінами. Доказано, що ступінь зв'язування металів залежить від природи соку /яблучний, виноградний, виноградно-яблучний/, типу металу /Сu, Pb, Cd, Zn, Fe, Cr, Al/ та складає 76...95%, сама взаємодія протікає миттєво, реалізується у двох типах місць зв'язування /карбоксил- та о-діоксибензолутримуючі фрагменти ФМ/ та приводить до утворення нерозчинних комплексів, які після відстоювання соку легко видаляються фільтрацією або центрофугуванням. Аніонні поверхневоактивні речовини /ДПС/ реагують з виділеними осадами "ФМ-метал" без їх розчинення, а введення комплексонів /трилон Б/ приводить до їх розчинення, що забезпечує додаткову можливість флотажного концентрування металів, а також очищення ФМ від ендогенних домішок металів.

4. Розроблені основні принципи технології деметалізації соків фітомеланінами /від значень 2...5 ПДК Сu, Fe, Cr, Pb, Cd, Sn, Al до рівня ПДК/, що забезпечують збереження харчової цінності продуктів і обумовлюють: попереднє очищення ФМ від ендогенних домішок металів розчинами динатрієвої солі етилендіамінтетраоцтової кислоти $\lambda = 1,75\%$, введення в сік ФМ в конформації "розгорнутого клубка" і концентрації $\rho = 50...200$ мг/л, можливість суміщення апаратурнотехнологічної схеми прояснення і деметалізації соків.

5. Показана можливість видалення з соків при їх однократній обробці фітомеланінами різноманітних ізотопів, зокрема, ^{137}Cs на $41,1\%$ ^{85}Sr на $24,8\%$, які є потенціальними радіонуклідами під час роботи атомних електростанцій.

6. Розроблено гібридний флотажно-атомно-емісійний метод визначення металів з твердофазним закінченням, який використовує ФМ одночасно в якості колектору і носія /ступінь видалення осадів "ФМ-метал" $98...99\%$, діапазон визначення вмісту металів $10^{-6}...10^{-2}$ г/л/.

Запропонований метод в порівнянні з відомими фотометричними методами дозволяє в 5...10 разів скоротити час аналізу, підвищити ступінь його екологічності, зберігаючи при цьому високу чутливість та відтворваність результатів $/S_r = 0,06...0,10/$.

По темі дисертації опубліковано 10 робіт, з них головні:

1. Жеребин Ю.Л., Кушнір І.Г. Детоксикація соков с помощью фитомеланинов //Инф.листок № 120-94, ОЦНТИЭИ. - Одесса, 1994.
2. Жеребин Ю.Л., Капустина В.В., Веселова Л.В., Кушнір І.Г. Беталаиновые пигменты столовой свеклы. Выделение. Свойства. Применение. Рук. деп. АгронИИТЭИпищепром II.08.89, № 2090.
3. Жеребин Ю.Л., Железко А.М., Кушнір І.Г. Перспективы использования фитомеланинов как аналитических реагентов //Инф.листок № 074-94, Одесский ЦНТИЭИ. - Одесса, 1994.
4. Жеребин Ю.Л., Железко А.М., Кушнір І.Г. Метод флотационного концентрирования микроэлементов с помощью фитомеланинов //Инф.листок № 069-94, ОЦНТИЭИ. - Одесса, 1994.
5. Жеребин Ю.Л., Железко А.М., Кушнір І.Г. Фитомеланины как матрица при атомно-эмиссионном определении микроэлементов //Инф.листок № 073-94, ОЦНТИЭИ. - Одесса, 1994.
6. Жеребин Ю.Л., Железко А.М., Кушнір І.Г. Вещественный анализ смесей ионов с помощью фитомеланинов //Инф. листок № 068-94, ОЦНТИЭИ - Одесса, 1994.
7. Жеребин Ю.Л., Исаченко В.Е., Кушнір І.Г. Меланиновые антиоксиданты из отходов сахарной и столовой свеклы //Тез.докл. Всес.конф. Химия пищевых добавок. - Черновцы, 25-27 апреля 1989 г. -Киев,1989.
8. Пилипенко Т.Д., Корнилов М.Ю., Кушнір І.Г. Возможности метода ПМР для установления структуры меланиновых соединений //Тез.докл.юбилейной 50-й конф. ОТИП, 15-19 мая 1990 г. - Одесса, 1990.
9. Кушнір І.Г., Козак Г.А. Атомно-эмиссионное определение микроэлементов, сорбированных фитомеланином //Тез.докл. 54-й науч.конф. ОТИП, 19-22 апреля 1994 г., ч. 3. - Одесса, 1994.

АННОТАЦІЯ

Кущнір І. Г. Розробка технології деметалізації і способу определения металлов-токсикантов в соках с помощью фитомеланинов.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.18.13 - технология консервированных пищевых продуктов, Одесская государственная академия пищевых технологий, Одесса, 1994.

Защищается 10 научных работ, которые содержат теоретические исследования механизма взаимодействия металлов-токсикантов с фитомеланинами (ФМ) в зависимости от конформаций макромолекул пигментов, а также результаты экспериментальных исследований по соединению на основе ФМ комплексной технологии: утилизация вторичного сырья - технохимический контроль - деметалізація соков. Установлены основные принципы технологии деметалізації, включающие: предварительную очистку ФМ от эндогенных примесей металлов растворами комплексонатов, введение в сок ФМ в конформации "развернутого клубка", совмещение аппаратно-технологической схемы осветления и деметалізації соков. Разработан флотационно-атомно-эмиссионный метод определения металлов с твердофазным окончанием, использующий ФМ в качестве коллектора и носителя. Технология апробирована в производственных условиях, а метод анализа рекомендован для техно-химического контроля.

ABSTRACT

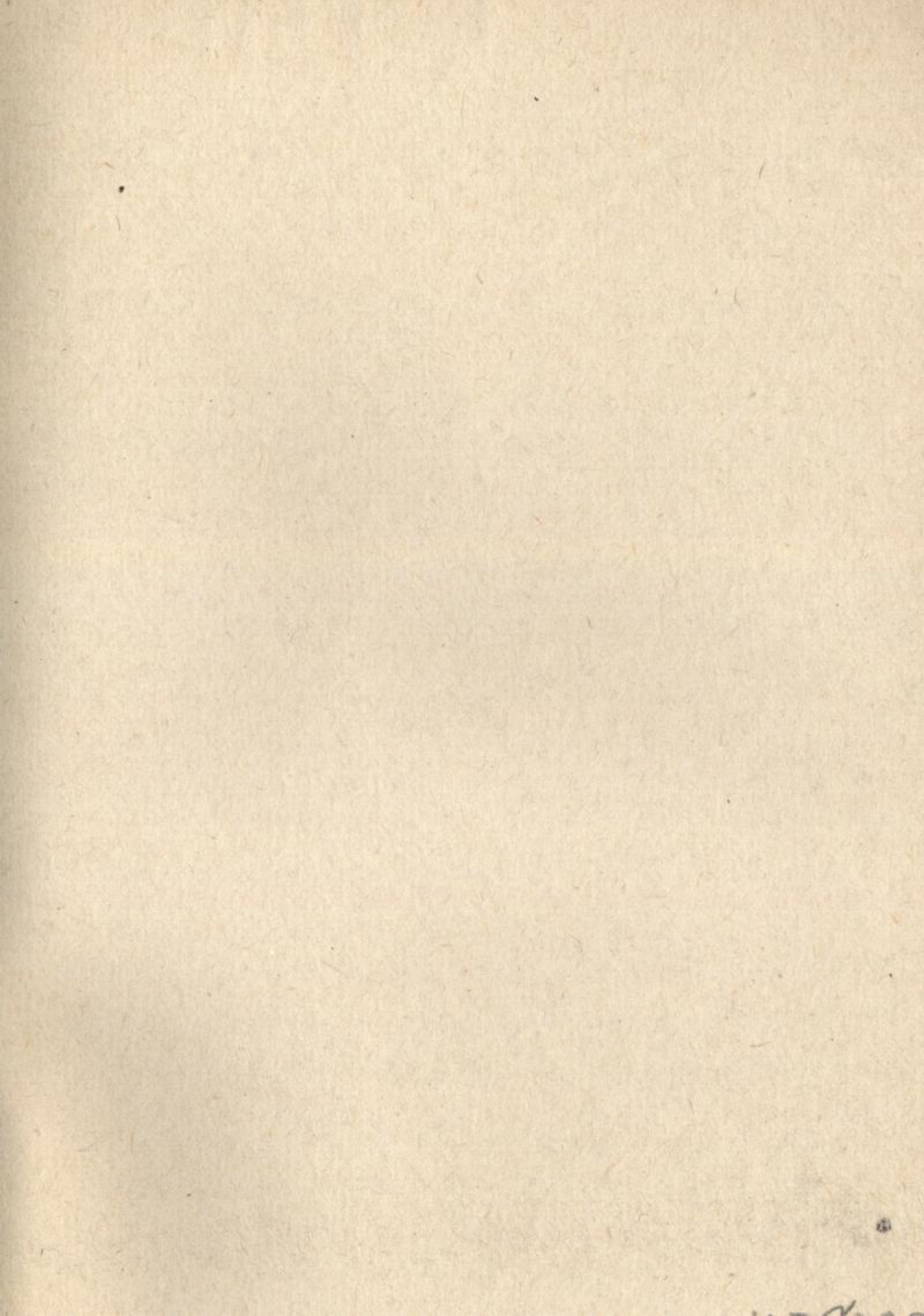
Kushnir I.G. Development of the demetallize action technology and method of the toxic metals determination in juices with phytomelanins usage.

Thesis for candidate of technical science degree, speciality 05.18.13 - technology of canned foods, Odessa State Academy of Food Technologies, Odessa, 1994.

The 10 scientific works are defended, they contain: theoretical investigations mechanism of toxic metal interactions with phytomelanins (PM) depending on the conformations of pigments macromolecules and also the experimental results of the complex technology based on the PM usage: the utilization of secondary plant raw materials - the technochemical control - the juices demetallization. The base principles of the developed demetallization technology include: preliminary PM purification from endogeneous metals with complexing agents solutions, the PM introduction in juices in the "unroll ball" conformation, combination of the apparatus-technological scheme for juices lightening and demetallization. The flotation-atomic-emission method for metal determination with solid phase termination using PM as collector and carrying matrix is developed. The technology was approbated in the industrial conditions and the analysing method was recommended for technochemical control.

Ключові слова: деметалізація соків, аналіз, фитомеланини.

Подписано к печати 25.11.94 г. формат I/16
Объем 1,0 п.л. Зак. № 122 Тир. 100 экз.
ИПО Квалитет



AB 31.577