

Начальник производ. технол. лабор. Н.В. Маслова,
(ОАО «Золотой колос», г. Воронеж), тел. (473) 237-62-96
профессор Я.И. Коренман
(Воронеж. гос. ун-т инж. технол.), кафедра физической и аналитической химии,
тел. (473) 255-07-62

Определение ванилинов в водных средах и пищевых продуктах – новое аналитическое решение

Для решения задач, связанных с анализом пищевых продуктов, с применением метода жидкостной экстракции, предлагается заменить вредодействующие и пожароопасные органические растворители (экстрагенты) экологически безопасными легкорастворимыми полиэтиленгликолями. Полимеры характеризуются повышенной комплексообразовательной способностью по отношению к органическим веществам, в частности, ванилинам и применены для экстракционного анализа по установлению порчи крема. На пятые сутки хранения идентифицируется ванилиновая кислота, продукт становится непригодным для употребления.

To solve the problems associated with analysis of food, using the method of solvent extraction, it is proposed to replace the bad acting and flammable organic solvents (extractants) environmentally sound readily soluble polyethylene glycols. Polymers are characterized by raised ability to formation of complexes with respect to organic substances, in particular, vanillin, and applied to the extraction analysis to establish damage to a cream. On the fifth day of storage of vanillic acid have been identified, the product is unfit for consumption.

Ключевые слова: ванилины, ванилиновая кислота, экстракция, полиэтиленгликоль, УФ-спектрофотометрия.

Жидкостная экстракция в течение многих десятилетий занимает лидирующее положение среди методов извлечения и концентрирования органических веществ при анализе разнохарактерных объектов, например, вод различного генезиса, пищевых продуктов, фармацевтических препаратов. Длительное время для жидкостной экстракции применялись только гидрофобные растворители, которые для решения многих практических задач оказывались малоэффективными.

С конца XX века все большее распространение получают органические растворители, частично или полностью смешивающиеся с водой. Такие растворители для экстракции из водных сред ранее не применялись именно вследствие заметной (полной) растворимости в воде. Потребовалась разработка идеологии экстракции гидрофильными растворителями из водных сред, которая, в частности, предусматривает введение в анализируемый водный объект до экстракции большого количества неорганической соли. Эффект высаливания изучен давно и достаточно

обстоятельно и широко применяется в качестве одного из способов интенсификации экстракционных процессов (повышение коэффициентов распределения D и концентрирования K , полноты извлечения R , фактора разделения β). Однако при экстракции гидрофильными растворителями функции высаливателя несколько иные. Механизм действия соли таков, что в системе распределяемое вещество – вода снижается растворимость экстрагента в воде, он выделяется в самостоятельную фазу и в результате образуется двухфазная система. Показано, что при этом концентрация высаливателя должна быть максимальной, то есть экстракцию следует проводить из практически насыщенных водно-солевых растворов.

Однако все органические растворители (как гидрофобные, так и гидрофильные), применяемые в качестве экстрагентов, имеют одно существенное ограничение, особенно если иметь в виду анализ пищевых продуктов. Это их токсичность, канцерогенность, взрывоопасность.

Предлагаемое нами решение (рисунок) состоит в определении микроколичеств ванилина и ванилиновой кислоты в водных вытяжках из кондитерского крема.



Рисунок. Алгоритм определения ванилина и ванилиновой кислоты

Навеску анализируемого крема растворяют в воде, жиры отделяют фильтрованием. К 100 см³ прозрачного водного раствора (pH 2–3) добавляют кристаллический сульфат аммония практически до насыщения раствора и 4 см³ раствора ПЭГ-2000 с концентрацией 10 мас. % экстрагируют 5 мин (20±1 °C), органическую фазу отделяют. Ванилин и ванилиновую кислоту в экстрактах определяют спектрофотометрически (SHIMADZU UV-1240, кварцевая кювета l = 1 см, λ_{max} = 260 и 200 нм).

Новое аналитическое решение состоит в замене традиционных органических экстрагентов растворами безопасных в экологическом отношении легкорастворимых в воде полиэтиленгликолей с различными молекулярными массами. Следует отметить, что водорастворимые полимеры находят все более широкое применение в анализе пищевых продуктов не только вследствие своей безвредности, но также повышенной комплексообразующей способности по отношению ко многим органическим соединениям, в том числе ванилинам [2, 3]. Для выполнения эксперимента нами применены полиэтиленгликоли с молекулярными массами 2000 и 5000. Молекулярная

масса полимеров зависит от условий полимеризации и при экстракции определяет скорость расслаивания системы ПЭГ-водно-солевой раствор. С увеличением молекулярной массы полимера уменьшается его содержание, необходимое для образования гетерогенной системы [1,2]. Нами установлено, что гетерогенные системы в широком интервале концентрации солей образуется при использовании в качестве высаливателя сульфатов натрия и аммония. С повышением концентрации высаливателя и ПЭГа гетерогенная область расширяется и не зависит от изменения pH в широком интервале [1, 4].

При экстракции ванилинов из водно-солевых растворов сульфата аммония степень извлечения ванилинов выше по сравнению с системами, содержащими сульфат натрия. Это объясняется тем, что вода в фазе, содержащей сульфат аммония, практически полностью переходит в сольватные сферы иона аммония, ионы натрия гидратируются в меньшей мере.

Различия в степени извлечения ванилинов нивелируются при возрастании содержания ПЭГ в водно-солевом растворе. Приводим степень однократного извлечения ванилинов в системах с ПЭГ-5000 и ПЭГ-2000, высаливатель – сульфат аммония:

Аналит	ПЭГ-2000		
	1,0	2,0	10,0
Ванилин	88,9	97,2	143,0
Орто-ванилин	85,0	97,0	166,0
Изо-ванилин	72,2	81,4	90,0
Этилванилин	134,0	149,0	191,0
Ванилиновая кислота	35,7	71,0	98,0
Аналит	ПЭГ-5000		
	1,0	2,0	10,0
Ванилин	35,6	41,0	68,8
Орто-ванилин	23,1	36,4	97,4
Изо-ванилин	15,7	34,3	82,5
Этилванилин	42,3	68,0	92,4
Ванилиновая кислота	25,4	29,7	50,0

С увеличением молекулярной массы ПЭГ степень извлечения ванилинов повышается. Эффективность экстракционных систем связана с образованием комплексов ПЭГ с ванилинами вследствие гидрофобных взаимодействий этиленовых групп ПЭГ с ароматической группой ванилинов, а также с образованием межмолекулярных водородных связей.

Экстракция растворами ПЭГ применена нами для определения ванилина и ванилиновой кислоты в кондитерском креме. Установление порчи пищевых продуктов известными способами – длительный и трудоемкий процесс [5,6]. Для определения общего содержания мезофильных, аэробных и факультативно-анаэробных микроорганизмов проводят посев определенного количества продукта в агаризованную среду, подсчитывают колонии, образованные бактериями, плесенью, дрожжами и по их количеству устанавливают порчу крема [7, 8]. Анализ включает сложную и длительную пробоподготовку.

Установлено, что в свежеприготовленном креме присутствует только ванилин. При хранении продукта более 5 сут идентифицируется ванилиновая кислота, появляется характерный привкус пыли вследствие взаимодействия ванилина с кислородом воздуха [7], продукт становится непригодным для употребления.

Анализ легковыполним, экспрессен, пределы обнаружения ванилина и ванилиновой кислоты $10^{-2} - 10^{-3}$ г/см³. Методика апробирована в ООО «Золотой колос» и получила положительное заключение.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мокшина, Н.Я. Экстракция аминокислот и витаминов [Текст] / Н.Я. Мокшина. – Воронеж, 2007.
2. Мокшина, Н.Я. Экстракция и определение ароматических α -аминокислот и водорастворимых витаминов – закономерности и новые аналитические решения [Текст]: дис. ... докт. хим. наук / Н.Я. Мокшина. – Краснодар: Кубан. гос. ун-т, 2007.
3. Шляхина, Ю.В. Применение водорастворимых полимеров для экстракционного извлечения ароматических аминов [Текст] / Ю.В. Шляхина, Н.Я. Мокшина, В.Ю. Хохлов, В.Ф. Селеменев, Г.В. Шаталов // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2006. – Т.46. -№ 6. – С. 20 – 22.
4. Шкинев, В.М. Экстракция роданитных и галогенидных комплексов металлов в двухфазных водных системах полиэтиленгликоль – соль - вода [Текст] / В. М. Шкинев, Т.И. Нифаньева // Журн. аналит. химии. – 1984. – Т.44. - № 8. – С.1368 – 1373.
5. Маслова, Н.В. Определение микроколичеств ванилина в пищевых продуктах и фармацевтических [Текст] / Н.В. Маслова, Я. И. Коренман, П.Т. Суханов // 73 Наукова конф. молодих вчених, аспірантів і студентів – Київ, 2007. – Ч.І. – С.107.
6. Маслова, Н.В. Экстракционное концентрирование ванилина при анализе пищевых продуктов [Текст] / Н.В. Маслова, Я. И. Коренман, П.Т. Суханов // VIII Всерос. конф. молодых ученых с междунар. участием. – Казань, 2007. – С.313.
7. Коренман, Я. И. Экстракционно-хроматографическое определение ванилина в водных средах [Текст] / Я. И. Коренман, П.Т. Суханов Н.В. Маслова, В.В. Хрипушин // Всерос. конф. «Новый этап развития пищевых производств: инновации, технологии, оборудование». – Екатеринбург, 2009. – С. 67 – 69.
8. Маслова, Н.В. Установление срока хранения кондитерских кремов методом жидкостной экстракции и хроматографии [Текст] / Н.В. Маслова, Я. И. Коренман, П.Т. Суханов // Информ. листок № 35-034-08 / Воронежский ЦНТИ. – 2008. – 3 с.