

4858810

На правах рукописи

**МАСЛОВА Наталья Владимировна**

**ЭКСТРАКЦИОННЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ  
ГИДРОФИЛЬНЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ И ПОЛИМЕРОВ  
ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВАНИЛИНОВ В ВОДНЫХ СРЕДАХ  
И ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ**

**02.00.02 – Аналитическая химия**

**АВТОРЕФЕРАТ**

**диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук**

**- 3 НОЯ 2011**

**Воронеж 2011**

Работа выполнена на кафедре физической и аналитической химии ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет инженерных технологий»

**Научный руководитель:** Заслуженный деятель науки и техники РФ, доктор химических наук, профессор  
Коренман Яков Израильевич  
(ФГБОУ ВПО Воронежский государственный университет инженерных технологий)

**Официальные оппоненты:** доктор химических наук, профессор  
Нифталиев Сабухи Илич оглы  
(ФГБОУ ВПО Воронежский государственный университет инженерных технологий)

кандидат химических наук,  
ведущий научный сотрудник  
Шкинев Валерий Михайлович  
(Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва)

**Ведущая организация:** ФГБОУ ВПО «Самарский государственный технический университет»

Защита диссертации состоится «17» ноября 2011 г. в «14» час 00 мин на заседании диссертационного совета Д 212.035.05 при ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет инженерных технологий» по адресу: 394036 Воронеж, пр. Революции, 19, конференц-зал

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ФГБОУ ВПО «ВГУИТ».

Автореферат размещен в сети Интернет Минобрнауки РФ [referat\\_vak@mon.gov.ru](mailto:referat_vak@mon.gov.ru) и ФГБОУ ВПО «ВГУИТ» <http://www.vgta.vrn.ru>

Автореферат разослан «16» октября 2011 г.

Ученый секретарь  
совета по защите докторских  
и кандидатских диссертаций  
Д.212.035.05, канд. техн. наук, доц.



Седых В.А.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### **Актуальность работы**

В последние десятилетия многие достижения в аналитической химии связаны с созданием новых методов концентрирования и определения близких по свойствам органических веществ, в том числе изомеров и гомологов соединений фенольного характера.

Гидроксibenзальдегиды применяются в качестве ароматизирующих добавок в кондитерской, фармацевтической и парфюмерной промышленности. На воздухе под действием УФ-лучей и повышенной температуры ванилин легко трансформируется в ванилиновую кислоту.

Жидкостная экстракция находит широкое применение как экспрессный метод извлечения, разделения и концентрирования органических веществ в разнохарактерных объектах, например, в водах различного генезиса, пищевых продуктах. Экстракция некоторых гидрокси-бензальдегидов (в основном салицилового альдегида, в меньшей мере – ванилина) гидрофобными растворителями изучена достаточно обстоятельно. Существующие аналитические методы сложны и недостаточно экспрессны. Применение частично или неограниченно растворимых в воде экстрагентов (в присутствии высаливателей) значительно повышает эффективность экстракции, в том числе гидроксibenзальдегидов. Экстракция ванилинов гидрофильными растворителями, их смесями и полимерами ранее не изучалась.

Работа выполнена в соответствии с научным направлением кафедры физической и аналитической химии ВГТА «Экстракция органических соединений» (рег. № 0105, 10.02.2008).

**Цель исследования** – разработка новых экстракционных систем с применением гидрофильных растворителей и полимеров для извлечения и определения ванилинов в водных и пищевых объектах.

### **Задачи:**

- установление закономерностей экстракции ванилинов в системах с гидрофильными растворителями;
- применение бинарных смесей гидрофильных растворителей для экстракции ванилинов;
- изучение экстракционных систем на основе водорастворимых полимеров («зеленая» экстракция);
- разработка комплекса экстракционных систем и способов определения ванилинов в водных средах и пищевых продуктах.

### **Научная новизна**

Установлены некоторые закономерности экстракции ванилина, этилванилина, *орто*-ванилина, *изо*-ванилина и ванилиновой кислоты в системах с 25 гидрофильными растворителями и их смесями в присутствии высаливателей. Обосновано применение водорастворимых полимеров различного строения для извлечения ванилинов из водных сред.

Разработаны основы методологии выбора систем для концентрирования и выделения ванилинов из водно-солевых растворов и определения в водных средах и пищевых продуктах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), тонкослойной хроматографии (ТСХ), фото- и спектрофотометрии (СФ).

### **Практическая значимость**

Разработан комплекс способов определения ванилинов в водных средах и пищевых продуктах (кондитерском креме, шоколаде, конфетах, карамели, печенье, кисломолочных продуктах, мороженом), включающих экстракционное концентрирование, фото- и спектрофотометрический, хроматографический (ВЭЖХ, ТСХ) и цветометрический анализ концентратов. Предложены системы для практически полного извлечения ванилинов из водно-солевых растворов. Оптимизирован состав элюента для определения ванилинов методом тонкослойной хроматографии.

Новизна и практическая значимость разработок подтверждена материалами Роспатента, актами апробации и внедрения в производственных лабораториях ОАО «Золотой колос», ООО «Сенсорные технологии», ООО «Малыш» (Воронеж).

### **Основные положения, представляемые к защите:**

- экстракционные системы для концентрирования и извлечения ванилинов из водно-солевых растворов;
- закономерности экстракции ванилинов гидрофильными растворителями и их бинарными смесями;
- экстракционные системы с водорастворимыми полимерами («зеленая» экстракция);
- цветометрическое определение ванилинов в экстрактах, применение диазотированного пенополиуретана как хромогенного реагента;
- комплекс фото- и спектрофотометрических, хроматографических и цветометрических способов определения ванилинов в водных средах и пищевых продуктах.

**Апробация работы** Основные положения работы доложены на VIII – XI Всероссийских конференциях молодых ученых «Пищевые технологии» (Казань, 2007 – 2010), 73 – 77 конференциях «Наукові здобутки молоді – вирішенню проблем харчування людства у XXI столітті» (Киев, 2007 – 2011), Международной конференции «Химическая технология» (Москва, 2007), II Международном форуме «Аналитика и аналитики» (Воронеж, 2008), Всероссийской конференции «Химический анализ» (Москва, 2008), XVIII – XXI Российских молодежных конференциях «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2008 – 2011), VIII Украинской конференции с международным участием по аналитической химии (Одесса, 2008), Всероссийской конференции «Новый этап развития пищевых производств: инновации, технологии, оборудование» (Екатеринбург, 2009), IV Всероссийской конференции «Новые достижения в химии и технологии растительного сырья» (Барнаул, 2009), I и II Международных конференциях «Актуальные проблемы химической науки, практики и образования» (Курск, 2009, 2011), Всероссийских конференциях «Теория и практика хроматографии. Хроматография и нанотехнологии» (Самара, 2009) и «Инновационные технологии в пищевой промышленности» (Самара, 2009), Всероссийской конференции с международным участием «Аналитика России» (Краснодар, 2009), VI Международной конференции «Наука, образование, производство в решении экологических проблем» (Уфа, 2009), I и II Международных симпозиумах по сорбции и экстракции (Владивосток, 2009, 2010), Съезде аналитиков России (Москва, 2010), Республиканской конференции с международным участием «Аналитика РБ-2010» (Минск, 2010), IV Международной конференции "Экстракция органических соединений" (Воронеж, 2010), XI Всероссийской конференции студентов и аспирантов «Химия и технология в XXI веке» (Томск, 2010), I Международной конференции «Современные методы контроля качества и безопасности продовольственного сырья и продуктов питания» (Москва, 2010), XIX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Волгоград, 2011), отчетных научных конференциях и семинарах ВГТА (2007 – 2010).

#### **Публикации**

Основные положения диссертации изложены в 8 статьях, 3 патентах, в т.ч. 4 статьи в журналах, рекомендуемых ВАКом, материалах докладов Международных и Всероссийских конференциях.

## **Объем и структура работы**

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, выводов, списка цитируемой литературы (172 источника, из них 24 на иностранных языках) и приложения (материалы Роспатента, акты апробации практических разработок и другие материалы). Работа изложена на 162 страницах, содержит 29 рисунков и 35 таблиц.

## **Содержание работы**

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы и перспективность методов определения ванилинов в водных средах и пищевых продуктах.

**ГЛАВА I. Обзор литературы.** Приведен обзор способов извлечения и концентрирования гидроксibenзальдегидов. Обобщены известные способы определения ванилинов в водных средах и пищевых продуктах. Сделан вывод об отсутствии исследований экстракции ванилинов гидрофильными растворителями и полимерами.

**ГЛАВА II. Методика эксперимента.** Обоснован выбор объектов исследования. Изложена методика выполнения эксперимента. Экстрагенты – спирты (пропиловые, бутиловые, диацетоновый), кетон (ацетон), эфиры (этилацетат, 1,4-диоксан) и их смеси, а также полимеры (поли-N-винилпирролидон, поли-N-винилкапролактан, полиэтиленгликоли); хромогенный реагент – диазотированный пенополиуретан. Высаливатели – сульфат аммония и хлорид натрия.

Экстракты анализировали методами фото- и спектрофотометрии (ФЭК - 2, Shimadzy YF Mini -1200), ВЭЖХ (хроматографе Милихром-4), ТСХ (с применением пластин «Silufol») и цветометрии (с применением ПК).

Обработку и оценку достоверности результатов анализа проводили методами математической статистики.

**ГЛАВА III. Закономерности экстракции ванилинов гидрофильными растворителями и полимерами.**

Экстракционное концентрирование исключает разрушение целевых компонентов, позволяет совмещать пробоотбор с пробоподготовкой, улучшает метрологические характеристики способов определения. Необходимым условием анализа концентрата является практически полное извлечение аналита в экстракт.

Содержание полярных заместителей (гидрокси-, метокси-, этокси- группы) в структуре ванилинов обуславливают гидрофильность этих соединений и позволяют прогнозировать высокую экстрагирующую способность по отношению к ним полярных растворителей (спирты, кетоны, эфиры). При экстракции гидрофильными растворителями образующаяся органическая фаза представляет собой смесь полярного растворителя, воды и соли, содержание которой снижается с увеличением общей концентрации растворителя в системе.

Механизм межфазного распределения ванилинов во многом определяется природой экстрагента. Экстракция объясняется образованием Н-связей между ОН-группами ванилинов и свободными электронными парами атомов кислорода (кетоны, эфиры) или водорода ОН-групп (спирты).

Эффективность распределения ванилинов в системах гидрофильный растворитель – насыщенный водно-солевой раствор определяется способностью экстрагентов образовывать с извлекаемым веществом устойчивые сольваты и гидрато-сольваты. Образующиеся при этом двухфазные системы характеризуются различным составом фаз и соотношением объемов фаз. Это определяет наряду с природой органического растворителя эффективность экстракции.

Изучено влияние строения ванилинов и растворителей на экстракционные характеристики в системе гидрофильный экстрагент – насыщенный водно-солевой раствор (соотношение объемов водной и органической фаз,  $r$ ),  $n$  - количество параллельных экспериментов,  $P$  - вероятность. Установлено, что ацетон – наиболее эффективный экстрагент ванилинов (табл. 1).

Таблица 1. Коэффициенты распределения ( $D$ ) и степень извлечения ( $R, \%$ ) ванилинов при экстракции ацетоном, высаливатель – сульфат аммония,  $r = 5:2$ ;  $n = 4$ ,  $P = 0,95$

Аналит	$D$	$R, \%$	Аналит	$D$	$R, \%$
ванилин	$124 \pm 10$	93,1	этилванилин	$150 \pm 15$	93,8
<i>орто</i> -ванилин	$136 \pm 12$	94,7	ванилиновая кислота	$55,4 \pm 3,5$	84,6
<i>изо</i> -ванилин	$63,5 \pm 4,5$	86,3			

Экстракционные характеристики повышаются в ряду ванилиновая кислота < *изо*-ванилин < ванилин < *орто*-ванилин < этилванилин. Наименее полярный этилванилин характеризуется более высоким сродством к растворителям и максимальными коэффициентами распределения.

Изучена экстракция ванилинов сложным (этилацетат) и простым (1,4-диоксан) эфирами (табл. 2). Экстрагирующая способность этилацетата объясняется отсутствием самоассоциации, экранированием атома кислорода. Сольватирующая способность 1,4-диоксана обусловлена взаимным влиянием атомов кислорода на  $\text{OCH}_3$ -группу ванилинов, сольватация осуществляется одним атомом кислорода.

Коэффициенты распределения ванилинов при экстракции 1,4-диоксаном ниже, чем этилацетатом. Сольватация, соответственно и экстракция, эфирами характеризуется образованием Н-связи между ОН-группой ванилинов и атомом кислорода эфира. При экстракции ванилина 1,4-диоксаном  $R = 79,4\%$ , этилацетатом –  $86,1\%$ ; для этилванилина эти показатели выше –  $88,6$  и  $91,3\%$  соответственно.

Таблица 2. Коэффициенты распределения и степень извлечения ванилинов эфирами, высаливатель – сульфат аммония;  $r = 5:2$ ;  $n = 4$ ,  $P = 0,95$

Аналит	1,4-Диоксан		Этилацетат	
	<i>D</i>	<i>R</i> , %	<i>D</i>	<i>R</i> , %
ванилин	$38,5 \pm 0,5$	79,4	$62,2 \pm 2,4$	86,1
<i>орто</i> -ванилин	$65,9 \pm 4,3$	86,8	$92,7 \pm 4,4$	90,3
<i>изо</i> -ванилин	$23,9 \pm 4,6$	70,5	$59,6 \pm 3,3$	85,6
этилванилин	$77,7 \pm 3,2$	88,6	$105 \pm 3,0$	91,3
ванилиновая кислота	$17,0 \pm 2,5$	63,0	$44,0 \pm 4,5$	81,5

Спирты относятся к ассоциированным растворителям, однако в системах спирт – вода происходит ослабление энергии Н-связей между молекулами спирта. Из числа изученных нами в качестве экстрагентов спиртов наиболее эффективен диацетоновый спирт (табл. 3).

Таблица 3. Коэффициенты распределения и степень извлечения ванилинов в системах со спиртами; высаливатель – сульфат аммония,  $r = 5:2$ ;  $n = 4$ ,  $P = 0,95$

Аналит	Диацетоновый спирт		<i>n</i> . Бутиловый спирт		Изобутиловый спирт	
	<i>D</i>	<i>R</i> , %	<i>D</i>	<i>R</i> , %	<i>D</i>	<i>R</i> , %
ванилин	$327 \pm 12$	97,0	$68,0 \pm 4,5$	85,7	$47,3 \pm 2,3$	82,5
<i>орто</i> -ванилин	$370 \pm 12$	97,4	$100 \pm 10$	90,9	$79,9 \pm 2,7$	88,9
<i>изо</i> -ванилин	$216 \pm 14$	95,6	$57,1 \pm 1,3$	85,1	$46,2 \pm 2,2$	82,2
этилванилин	$405 \pm 16$	97,6	$140 \pm 12$	93,3	$80,8 \pm 2,2$	89,0
ванилиновая кислота	$110 \pm 11$	91,7	$27,4 \pm 1,4$	73,3	$18,3 \pm 0,7$	64,7



В системах с наиболее полярным диацетоновым спиртом достигаются высокие коэффициенты распределения ванилинов. Экстрагирующая способность изобутилового спирта обусловлена положительным индукционным эффектом алкильных групп, повышающим электронную плотность на атоме кислорода, что способствует образованию Н-связей с ванилинами.

Для решения аналитических задач применены экстракционные системы на основе бинарных смесей растворителей. Компоненты смеси, взаимодействуя друг с другом, образуют молекулярные комплексы с повышенной растворимостью в экстрагенте.

В системах со смесями гидрофильных растворителей содержится максимальное количество воды в экстрактах, достигается практически полное извлечение ванилинов из водно-солевых растворов, значительно снижается погрешность детектирования концентратов.

Анализ зависимости коэффициентов  $D$  ванилинов от состава смесей растворителей показывает, что при относительно невысоком содержании воды в экстракте синергизм отсутствует. Увеличение количества более гидрофильного растворителя, например, ацетона в смеси повышает содержание воды, в результате синергетический эффект возрастает. Характер полученных зависимостей позволяет сделать вывод о влиянии содержания воды в экстрактах на полноту извлечения ванилинов (рис. 1).

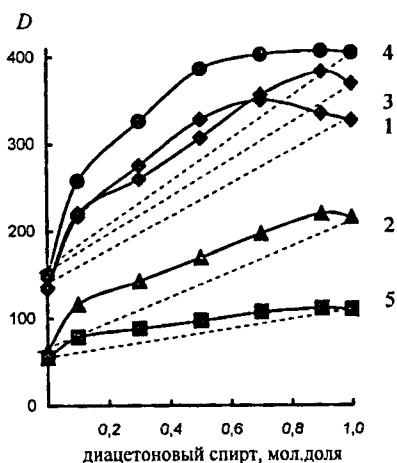


Рис. 1. Зависимость коэффициентов распределения ванилина (1), изо-ванилина (2), орто-ванилина (3), этилванилина (4) и ванилиновой кислоты (5) от содержания ацетона в смеси с диацетоновым спиртом; пунктиром указаны линии аддитивности

В интервале 0,3 – 0,9 мол. доли ацетона (диацетонового спирта) экстракция описывается синергетическими кривыми. Коэффициенты  $D$  возрастают с увеличением содержания более эффективного компонента смеси.

Влияние воды на синергизм изучено на примере экстракции ванилинов смесями, содержащими ацетон. Зависимость коэффициентов  $D$  от содержания более активного компонента смеси проходит через максимум, соответствующий 0,9 мол. доли ацетона в смеси растворителей. Система ацетон – диацетоновый спирт содержит наибольшее количество воды, поэтому независимо от природы распределяемого вещества в этой системе достигаются максимальные коэффициенты  $D$ , происходит практически полное извлечение ванилинов,  $R = 96 - 97\%$ . При содержании в смесях 0,5 – 0,7 мол. доли ацетона коэффициенты синергетности ( $K_c$ ) находятся в интервале 0,08 – 0,16. Увеличение содержания ацетона в смесях свыше 0,7 мол. доли нивелирует изменения коэффициентов  $K_c$ , которые находятся в пределах 0,40 – 0,56. При экстракции смесями ацетон (0,1 – 0,5 мол. доли) – изобутиловый спирт синергизм отсутствует.

При экстракции смесями, содержащими до 0,5 мол. доли диацетонового спирта, коэффициенты  $D$  аддитивны. В интервале 0,5 – 1,0 мол. доли диацетонового спирта экстракция описывается синергетическими кривыми. Наиболее эффективна для экстракции ванилинов смесь диацетоновый спирт – ацетон.

Гидроксигруппы понижают коэффициенты  $D$  органических веществ, это относится и к ванилинам и обусловлено электродонорными свойствами заместителей, влияющими на прочность связи ванилин – экстрагент. Гидрофильная ОН-группа образует более прочные Н-связи с водой, чем с экстрагентом. ОН- группа в *орто*-положении дезактивирует образование межмолекулярных Н-связей

Изучена экстракция ванилинов полиэтиленгликолями ПЭГ-2000 (табл. 4) и ПЭГ-5000. Для образования двухфазной системы применяли высаливатели – соли аммония и натрия. Вода в фазе, содержащей сульфат аммония, практически полностью переходит в сольватные сферы иона  $\text{NH}_4^+$ , ионы  $\text{Na}^+$  гидратируются в меньшей мере. Различия в степени извлечения ванилинов нивелируются при возрастании содержания полимера в водно-солевом растворе.

Изучена экстракция ванилинов растворами ПЭГ в диапазоне концентраций полимеров 1 – 20 мас.%. Максимальные коэффициенты  $D$  достигаются при содержании полимера в растворах с концентрацией

15 мас. %. С уменьшением молекулярной массы ПЭГ степень извлечения ванилинов повышается. Комплексообразование обусловлено гидрофобными взаимодействиями этиленовых групп ПЭГ с ароматической группой ванилинов, а также с образованием Н-связей между ОН-группами полимера и ванилинов.

**Таблица 4.** Коэффициенты распределения ванилинов при экстракции растворами ПЭГ-2000, высаливатель – сульфат аммония;  $r = 5:2$ ;  $n = 4$ ,  $P = 0,95$

Аналит	ПЭГ-2000, мас. %				
	1,0	2,0	5,0	10,0	15,0
ванилин	88,9 ± 2,3	97,2 ± 3,0	112 ± 13	143 ± 16	177 ± 21
<i>орто</i> -ванилин	85,0 ± 3,5	97,0 ± 3,3	153 ± 16	166 ± 17	169 ± 19
<i>изо</i> -ванилин	72,2 ± 1,6	81,4 ± 2,2	87,8 ± 2,5	90,0 ± 4,3	96,0 ± 4,0
этилванилин	134 ± 15	149 ± 17	185 ± 14	191 ± 18	224 ± 21
ванилиновая кислота	35,7 ± 1,7	71,0 ± 1,0	86,2 ± 1,3	98,0 ± 4,5	100 ± 5,0

Изучена экстракция ванилинов растворами поли-N-винилпирролидона (ПВП) и поли-N-винилкапролактама (ПВК) (табл. 5). Вследствие высокой взаимной растворимости ванилинов и полимеров отношение объемов равновесных фаз значительно отличается от исходного.

**Таблица 5.** Коэффициенты распределения и степень извлечения ванилинов из водно-солевых растворов ПВК и ПВП ( $c = 5$  мас. %), высаливатель – сульфат аммония, хлорид натрия;  $r = 5:2$ ;  $n = 4$ ,  $P = 0,95$ .

Аналит	NaCl		(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
	<i>D</i>	<i>R</i> , %	<i>D</i>	<i>R</i> , %
	ПВК			
ванилин	23,3 ± 0,9	70,0	50,7 ± 2,2	83,5
<i>орто</i> -ванилин	33,5 ± 1,5	77,0	61,4 ± 2,6	86,0
<i>изо</i> -ванилин	17,8 ± 0,5	63,0	35,5 ± 3,5	78,0
этилванилин	40,7 ± 2,3	80,3	78,3 ± 4,3	88,7
ванилиновая кислота	9,6 ± 0,4	48,0	22,8 ± 1,5	69,5
ПВП				
ванилин	28,8 ± 1,4	74,2	83,7 ± 4,5	89,3
<i>орто</i> -ванилин	37,9 ± 1,7	79,1	64,0 ± 3,8	86,5
<i>изо</i> -ванилин	25,7 ± 1,5	72,0	36,5 ± 2,5	78,5
этилванилин	43,3 ± 2,0	81,2	90,0 ± 4,8	90,0
ванилиновая кислота	24,2 ± 1,0	70,8	32,4 ± 2,4	76,4

При экстракции в присутствии NaCl коэффициенты  $D$  и  $R$  ниже, чем в системах с сульфатом аммония, например для ванилина  $D = 23,3$ ,  $R = 70\%$  и  $D = 50,7$ ,  $R = 83,5\%$  соответственно (табл.5).

#### **ГЛАВА IV. Определение ванилинов в водных средах и пищевых продуктах.**

На основании данных об экстракции ванилинов индивидуальными растворителями и их смесями, а также полимерами разработаны способы определения ванилинов в водных средах и пищевых продуктах (рис. 3).

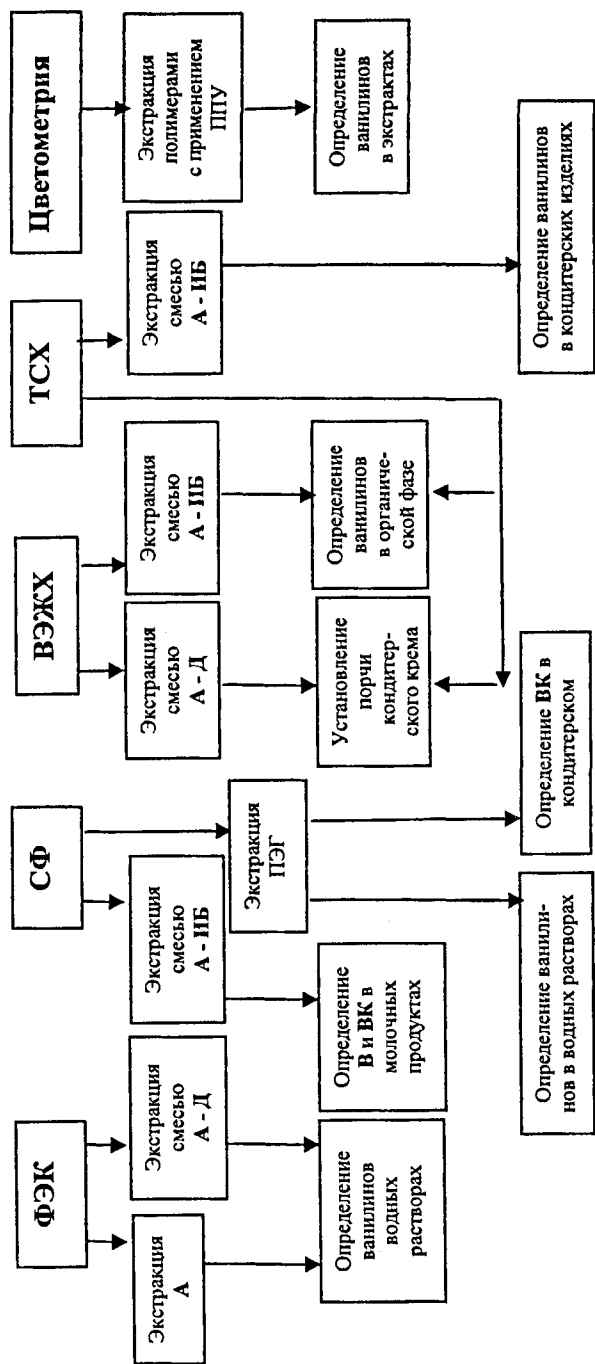
В системах со смесями гидрофильных растворителей снижается погрешность определения ванилинов из-за максимального количества воды в концентратах. Разработан способ определения ванилина и ванилиновой кислоты в водных вытяжках из кондитерского крема, включающая экстракцию целевых компонентов раствором ПЭГ-2000 в присутствии высаливателя и СФ-анализ экстракта. Установлено, что в свежеприготовленном креме присутствует только ванилин, при хранении крема более 5 суток идентифицируется ванилиновая кислота, которая свидетельствует о начале микробиологической порчи с характерным привкусом пыли вследствие взаимодействия ванилина с жирами и кислородом воздуха (табл 6).

Определение ванилина и ванилиновой кислоты в водных вытяжках из молочных продуктов включает экстракцию целевых компонентов смесью растворителей в присутствии высаливателя и СФ-детектирование концентрата при  $\lambda_{max}$ . Установлено, что при хранении йогуртов в течение 6 суток идентифицируется только ванилин, на седьмые сутки – ванилиновая кислота. Сроки хранения творожной массы более длительны. В мороженом при хранении в течение 6 суток идентифицирован только ванилин.

Разработаны способы определения ванилина в кондитерских изделиях, включающие извлечение ванилина из водной вытяжки, полученной из ванилинсодержащего продукта, смесью растворителей и последующее ВЭЖХ - определение ванилина (табл.7).

При определении ванилина в кондитерских изделиях установлено, что его содержание максимально (0,47 мг/г) в печенье «Ванильное» и карамели «Клубничка», что соответствует ГОСТ.

Ванилин и ванилиновую кислоту в водных вытяжках из кондитерского крема определяли методами ТСХ и ВЭЖХ. После экстракции смесью ацетон (0,7 мол.доли) – диацетоновый спирт каплю концентрата наносили на пластину «Silufol», обрабатывали раствором 4-амино-



А – ацетон, Д – диэтоновый спирт, ППУ – пенополиуретан, В – ванилин, ВК – ванилиновая кислота, ИБ – изобутиловый спирт.

Рис. 3. Комплексная схема определения ванилинов.

антипирина и сканировали (сканер MP Scanjet 3570c) или концентрат вводили в жидкостной хроматограф (табл. 8).

**Таблица 6.** СФ-определение ванилина и ванилиновой кислоты в водных вытяжках из молочных продуктов;  $n = 4$ ,  $P = 0,95$ .

Продукт	Рекомендуемое содержание ванилина в 100 г продукта, мг	Срок хранения, сутки	Идентифицировано	Найдено, мг
йогурт клубничный	0,200	0	ванилин	$0,160 \pm 0,030$
		7	ванилин ванилиновая кислота	$0,120 \pm 0,026$ $0,032 \pm 0,007$
йогурт «Растишка»,	0,220	2	ванилин	$0,205 \pm 0,022$
		7	ванилин ванилиновая кислота	$0,170 \pm 0,020$ $0,026 \pm 0,005$
творожная масса «Даниссимо»	0,200	3	ванилин	$0,182 \pm 0,027$
творожная масса «Простоквашино»	0,210	5	ванилин	$0,185 \pm 0,015$
мороженое «Пломбир классический» белый	0,100	2	ванилин	$0,070 \pm 0,008$
мороженое «Ванильное»	0,080	6	ванилин	$0,073 \pm 0,005$

**Таблица 7.** ВЭЖХ-определение ванилина в водной вытяжке из кондитерских продуктов;  $n = 4$ ,  $P = 0,95$

Продукт	Рекомендуемое содержание ванилина в продуктах ГОСТ 16599-71, мг/100г	Найдено, мг/100г
печенье «Земляничное»	0,20 – 0,50	$0,41 \pm 0,07$
печенье «Ванильное»	0,20 – 0,50	$0,47 \pm 0,02$
конфеты «Морские»	0,10 – 0,30	$0,15 \pm 0,01$
конфеты «Полет»	0,10 – 0,30	$0,10 \pm 0,04$
карамель «Гусиные лапки»	0,30 – 0,50	$0,34 \pm 0,05$
карамель «Клубничка»	0,30 – 0,50	$0,47 \pm 0,02$
шоколад молочный «Аленка»	0,10 – 0,30	$0,16 \pm 0,01$
шоколад классический «Аленка»	0,10 – 0,30	$0,13 \pm 0,05$

Таблица 8. Определение ванилина и ванилиновой кислоты в водных вытяжках из кондитерского крема;  $n = 4$ ,  $P = 0,95$

Номер пробы	Метод ТСХ		Метод ВЭЖХ	
	найдено, мг/ см <sup>3</sup>		найдено, мг/ см <sup>3</sup>	
	ванилин	ванилиновая кислота	ванилин	ванилиновая кислота
свежеприготовленный крем				
I	7,8 ± 0,5	-	8,8 ± 0,4	-
II	7,7 ± 0,6	-	8,5 ± 0,2	-
III	8,2 ± 0,5	-	8,7 ± 0,5	-
крем, после 5 суток хранения				
I	5,4 ± 0,6	3,3 ± 0,6	6,5 ± 0,3	4,0 ± 0,3
II	5,6 ± 0,7	3,0 ± 0,6	6,7 ± 0,2	4,4 ± 0,1
III	5,4 ± 0,8	3,4 ± 0,5	6,4 ± 0,5	4,1 ± 0,3

С применением программного обеспечения в полуавтоматическом режиме рассчитывали коэффициенты подвижности и площадь пятна, сравнивали их с хроматограммой водных концентратов ванилина и ванилиновой кислоты.

Применение программного обеспечения при хроматографическом анализе позволяет сократить время определения, автоматизировать и повысить точность расчета аналитических величин.

Известно, что полимеры поли-N-виниламидного ряда характеризуются наличием гидратной оболочки, состоящей из 3 – 5 слоев воды. ПВК способен образовывать более плотную оболочку из диполей воды (до 12 гидратных слоев). Молекулы воды образуют Н-связи с С=О-группами полимеров. Карбонильная группа ПВК взаимодействует с двумя молекулами воды, которые, в свою очередь, образуют Н-связь со следующими молекулами полимера [Кириш Ю.Э. Поливинилпирролидон и другие поли-N-виниламиды // Москва: Наука. 1998. 252 с.].

Для цветометрического определения ванилинов впервые применен хромогенный реагент – пенополиуретан (ППУ) на основе сложных эфиров, модифицированный диазогруппами при взаимодействии с  $\text{NaNO}_2$  в присутствии  $\text{HCl}$ . Характерные свойства ППУ – химическая и механическая прочность, устойчивость к органическим растворителям. Способ включает экстракцию, выделение аналита из анализируемой пробы на поверхность таблетки и определение.

При этом реагент, образующий с определяемым соединением окрашенный продукт, находится в «связанном» состоянии.

В зависимости от природы аналита таблетки ППУ окрашиваются по-разному. Окончательная окраска таблетки ППУ обусловлена структурой определяемого вещества и служит аналитическим сигналом при цветометрическом детектировании. Цветность пятен оценивали по цветовой модели RGB. В ее основе находится теория, согласно которой смешением трех основных цветов (красного – R, 700 нм, зеленого – G, 546 нм и синего – B, 436 нм) в определенных соотношениях получают остальные цвета спектра, а также белый цвет. Значение каждого цветового компонента в системе RGB изменяется от 0 до 255 условных единиц.

Полученное цветное изображение дифференцировали на три черно-белые составляющие, которые соответствовали цветовым компонентам RGB. Наибольший аналитический сигнал характеризуется компонентом R, поэтому для цветометрического определения ванилинов применяли эту область видимого цвета. Интенсивность окраски каждого пятна описывали графически, концентрацию аналитов откладывали по оси абсцисс, интенсивность цвета в пикселях – по оси ординат. Для цветометрического определения ванилинов выделяли изображение с максимальным отличием окраски пятен относительно фона (по аналогии с выбором светофильтра в оптических методах анализа).

Приводим данные цветометрического определения ванилинов в водном растворе (табл. 9).

Таблица 9. Экстракционно-цветометрическое определение ванилинов, введено 9,0 мг;  $n = 4$ ,  $P = 0,95$ .

Аналит	Найдено, мг	$S_r$	Аналит	Найдено, мг	$S_r$
ванилин	$8,8 \pm 0,4$	0,04	этилванилин	$9,0 \pm 0,4$	0,04
<i>орто</i> -ванилин	$8,7 \pm 0,8$	0,09	ванилиновая кислота	$7,8 \pm 0,5$	0,06
<i>изо</i> -ванилин	$8,0 \pm 0,4$	0,05			

\*  $S_r$  - относительные стандартные отклонение.

Установлено, что в анализируемом водном растворе содержится 8,8 мг ванилина.



## Основные выводы и результаты

1. Установлены закономерности экстракции ванилина, его изомеров (*орто*-ванилин, *изо*-ванилин), гомолога (этилванилин), а также ванилиновой кислоты из водно-солевых растворов гидрофильными растворителями (алифатические спирты, эфиры, кетоны) и полимерами (поли-N-виниламиды, полиэтиленгликоли).

2. Разработаны экстракционные системы для практически полного извлечения ванилинов из водных сред, включающие ацетон или диацетоновый спирт как основной компонент и высаливатель (сульфат аммония). Коэффициенты распределения повышаются в ряду: ванилиновая кислота < *изо*-ванилин < ванилин < *орто*-ванилин < этилванилин.

3. Для оценки синергетического эффекта при экстракции ванилинов смесями растворителей рассчитаны коэффициенты синергетности, сольватные числа и константы образования сольватов. Установлено, что при извлечении ванилинов смесью ацетон – диацетоновый спирт степень извлечения достигает 96 – 98 %.

4. Разработан способ извлечения ванилинов из водных растворов, включающий экстракцию смесью ацетон – диацетоновый спирт в присутствии сульфата аммония. Анализ легковыполним, экспрессен и позволяет определять ванилины на уровне микроколичеств.

5. Установление микробиологической порчи кондитерского крема включает экстракцию ванилинов растворами ПЭГ-2000 и анализ равновесной органической фазы методом ТСХ. В свежеприготовленном креме идентифицируется только ванилин, на 5 сутки определяется ванилиновая кислота. Предложенный способ по сравнению с традиционно применяемым микробиологическим определением отличается экспрессностью, надежностью получаемых результатов и экологичностью.

6. В анализе ванилинсодержащих пищевых продуктов (шоколаде, карамели, молочнокислых продуктах, мороженом, кондитерском креме, печенье, конфетах) применены экстракционно-спектрофотометрический, экстракционно-хроматографические (ТСХ, ВЭЖХ) и экстракционно-цветометрический (хромогенный реагент - пенополиуретан) методы, которые включают подготовку образца, экстракционное извлечение и анализ концентрата. Разработки внедрены в производственных лабораториях ОАО «Золотой колос», ООО «Сенсорные технологии» и «Мальш» (Воронеж).

## Основные публикации по теме диссертации

### Публикации в изданиях , рекомендованных ВАК РФ:

1. Н.В. Маслова. Экстракционно-цветометрическое определение ванилинов в водных средах / Н.В. Маслова, Я.И. Коренман, П.Т. Суханов, В.В. Хрипушин // Аналитика и контроль. 2011. Т.15, № 2. С. 233 – 237 (0,30 п.л., авт. – 0,08 п.л.).
2. Я.И. Коренман. Экстракционно-хроматографическое определение ванилина и ванилиновой кислоты в водных средах / Я.И. Коренман, Н.В. Маслова, П.Т. Суханов, В.В. Хрипушин, Н.Я. Мокшина // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2010. Т.76, № 5. С. 15 – 18 (0,25 п.л. авт. – 0,05 п.л.).
3. Я.И. Коренман. Особенности экстракции ванилина бинарными смесями гидрофобных растворителей / Я.И. Коренман, Н.В. Маслова, П.Т. Суханов. // Химия растительного сырья. 2007. № 2. С. 33 – 36 (0,25 п.л., авт. – 0,08 п.л.).
4. Н.В. Маслова. Межфазное распределение гидроксibenзальдегидов / Н.В. Маслова, Я.И. Коренман, П.Т. Суханов // В мире научных открытий. 2009. № 1. С. 84 – 88 (0,30 п.л., авт. – 0,10 п.л.).

### Публикации в специальных журнал, сборниках научных трудов и научно-практических конференциях

5. Н.В. Маслова. Экстракция ванилинов из водных растворов гидрофильными поли-N-виниламидами / Н.В. Маслова, Н.Я. Мокшина, Я.И. Коренман, П.Т. Суханов // Сб. «Актуальные проблемы химической науки, практики и образования». Курск, 2011. Вып. 2. С. 330 – 333.
6. Я.И. Коренман. Экологически безопасные водорастворимые полимеры как экстрагенты ванилинов / Я.И. Коренман, П.Т. Суханов, Н.В. Маслова. // Сб. «Новые достижения в химии и технологии растительного сырья». Барнаул, 2009. Кн. 2. С. 156 – 158.
7. Н.В. Маслова. Молекулярные комплексы при экстракции ванилина и его производных гидрофильными растворителями и полимерами / Н.В. Маслова, Я.И. Коренман, П.Т. Суханов // Сб. «Актуальные проблемы химической науки, практики и образования». Курск, 2009. Ч. 1. С. 138 – 141.
8. Я.И. Коренман. Экстракционно-сорбционно-цветометрическое определение микроколичеств ванилина в водных средах / Я.И. Коренман, Н.В. Маслова, П.Т. Суханов, В.В. Хрипушин // Сб. «Наука, Образование, производство в решении экологических проблем», Уфа. 2009. Т. 1. С. 360 – 363.
9. Н.В. Маслова. «Зеленая» экстракция в контроле качества ванилинсодержащих пищевых продуктов / Н.В. Маслова, Я.И. Коренман, П.Т. Суханов, Н.Я. Мокшина. // Сб. «Современные методы аналитического контроля качества и безопасности продовольственного сырья и продуктов питания», Москва. 2010. С. 145 – 149.
10. Н.В. Маслова. Молекулярные комплексы ванилина при экстракции бинарными смесями растворителей / Н.В. Маслова, Я.И. Коренман, П.Т. Суханов. // Междунар. конф. «Химическая технология». Москва. 2007. Т.4. С. 70.

11. Я.И. Коренман. Экстракционно-фотометрическое определение ванилина в водных растворах / Я.И. Коренман, П.Т. Суханов, Н.В. Маслова. // II Всерос. конф. по аналит. химии с междунар. участием. Краснодар. 2007. С. 436.
12. Н.В. Маслова. Определение *орто*-ванилина и *изо*-ванилина в водно-солевых растворах с применением полимеров / Н.В. Маслова, Е.В. Чурилина, Я.И. Коренман, П.Т. Суханов. // 74-я наукова конф. молодих учених, аспірантів і студентів. Київ. 2008., С. 123.
13. Я.И. Коренман. Экстракционно-спектрофотометрическое определение ванилина и ванилиновой кислоты в гидрофильных экстрактах / Я.И. Коренман, П.Т. Суханов, Н.В. Маслова, Е.В. Чурилина // Всерос. конф. «Химический анализ». Москва. 2008. С. 133 – 134.
14. Н.В. Маслова. Применение синергетических смесей гидрофильных растворителей для концентрирования ванилина и этилванилина из водных растворов / Н.В. Маслова, П.Т. Суханов, Я.И. Коренман, А.А. Горохов. // II Междунар. форум «Аналитика и аналитики». Воронеж. 2008. Т. 2. С. 580.
15. Н.В. Маслова. Экстракционное концентрирование и определение ванилина в кондитерских кремах / Н.В. Маслова, П.Т. Суханов, В.В. Хрипушин, Я.И. Коренман // 75-я наук. конф. молодих учених, аспірантів і студентів. Київ. 2009. С. 134.
16. Я.И. Коренман. Экстракционное концентрирование и определение ванилина и ванилиновой кислоты методом ВЭЖХ / Я.И. Коренман, Н.В. Маслова, П.Т. Суханов. // Всерос. конф. с междунар. участием «Аналитика России». Краснодар. 2009. С.402.
17. Я.И. Коренман. Экстракционно-спектрофотометрическое определение ванилина и ванилиновой кислоты в молочных продуктах / Я.И. Коренман, Н.В. Маслова, П.Т. Суханов // Междунар. конф. «Аналитика РБ - 2010». Минск. 2010. С. 71.
18. Н.В. Маслова. Коэффициенты распределения ванилинов в системах с гидрофобными и гидрофильными органическими растворителями / Н.В. Маслова, Н.Г. Сотникова, Я.И. Коренман // IV Междунар. конф. «Экстракция органических соединений». Воронеж. 2010. С. 73.
19. Н.В. Маслова. Некоторые закономерности экстракции ванилина водорастворимыми полимерами / Н.В. Маслова, Я.И. Коренман, П.Т. Суханов, Н.Я. Мокшина // 77-а наук. конф. молодих учених, аспірантів і студентів. Київ. 2011. С. 297.
20. N.V. Maslova. «Green» extraction vanillin and its derivatives / N.V. Maslova, Ya.I. Korenman, P.T. Suhanov, N. Ya. Mokshina. // Наукова конф. «Львівські хімічні читання – 2011». Львів. С. А 23.
21. Н.В. Маслова. Экстракционно-цветометрическое определение ванилина с применением нового хромогенного реагента / Н.В. Маслова, Я.И. Коренман, П.Т. Суханов, В.В. Хрипушин // XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Волгоград. 2011. Т.4.С. 484.

## Патенты

1. Патент 2352553 РФ, МПК С 07 С 47/58, 47/575, 45/78. Способ извлечения ванилина, этилванилина, *изо*-ванилина и *орто*-ванилина из водных растворов / Я.И. Коренман, П.Т. Суханов, Н.В. Маслова. - 20007147093/04; Заявлено 17.12.2007; Опубл. 20.04.2009, Бюл. № 11 // Изобретения. 2009. № 11 (ч. III). С. 651.
2. Патент 2388358 РФ, МПК С1 А23L 3/00 (2006/01), G01N 30/00 (2006/01). Способ установления микробиологической порчи кондитерского крема с ванилином / Я.И. Коренман, П.Т. Суханов, Н.В. Маслова. - 2008148465/13; Заявлено 08.12.2008; Опубл. 10.05.2010, Бюл. № 13 // Изобретения. 2010. № 13 (ч. III). С. 728.
3. Патент 2422430 РФ, МПК С2 С 47/58, 47/575, 45/81. Способ извлечения *орто*-ванилина и *изо*-ванилина из водных растворов / Я.И. Коренман, П.Т. Суханов, Н.В. Маслова. - 2009103356/04; Заявлено 02.02.2009; Опубл. 27.08.2010, Бюл. №18 // Изобретения 2011. № 12 (ч. III). С. 734.

---

*Соискатель благодарит д. х. н. Суханова П.Т. за научные консультации*

---

Подписано в печать «14» октября, 2011 г.

Усл. печ. л. 1,0. Тираж 100 экз.

Заказ № 2513

ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет инженерных технологий»

Отдел полиграфии ФГБОУ ВПО «ВГУИТ»

Адрес академии и отдела полиграфии:

394086 Воронеж, пр. Революции, 19.