

12. Мчедлов-Петросян, Н. О. Дифференцирование силы органических кислот в истинных и организованных растворах [Текст] : монография / Н. О. Мчедлов-Петросян – Х. : ХНУ им. В. Н. Каразина, 2004. – С. 144–148, 209–212, 223.

13. Русанов, А. И. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ [Текст] / А. И. Русанов. – СПб. : Химия, 1992. – С. 252–254.

14. Trehalose and Tween 80 improve the stability of marine lysozyme during freeze-drying [Text] / C. Ji [et al.] // FOOD BIOTECHNOLOGY. BIOTECHNOL & BIOTECHNOL. EQ. – 23. – 2009. – № 3. – P. 1351–1354.

15. Effect of Tween 80 and ergosterol supplementation on fermentation performance of the immobilized yeast in high gravity brewing [Text] / Q. H. Tran [et al.] // International Food Research Journal. – 2010. – № 17. – P. 309–318.

16. Савгіра, Ю. О. Солубілізація соняшникової олії у розчинах желатини та агару [Текст] / Ю. О. Савгіра, І. С. Пілюгіна // Прогресивні техніка та технології харчових виробництв, ресторанного господарства та торгівлі : зб. наук. пр. / ХДУХТ. – Х., 2007. – Вип. 2 (6). – С. 215–220.

17. Мурликіна, Н. В. Визначення гідрофільно-ліпофільного балансу ТВІН-80 за геометричними параметрами його молекул [Текст] / Н. В. Мурликіна, О. В. Добровольська // Новітні технології оздоровчих продуктів харчування ХХІ століття : Міжнар. наук.-практ. конф., 21 жовтня 2010 р. : [тези] / редкол. : О. І. Черевко [та ін.]. – Х. : ХДУХТ, 2010. – С. 359–361.

18. Вережников, В. Н. Практикум по коллоидной химии поверхностно-активных веществ [Текст] : учебное пособие / В. Н. Вережников. – Воронеж : ВГУ, 1984. – С. 204–214.

Отримано 30.03.2011. ХДУХТ, Харків.

© Н.В. Мурликіна, О.В. Добровольська, 2011.

УДК 543.382:663.6

В.Г. Михайленко, канд. техн. наук (ХДУХТ, Харків)

О.І. Князева (ІПМаш НАН України, Харків)

З.П. Гиль (ІПМаш НАН України, Харків)

П.В. Волошин, канд. техн. наук (ХДУХТ, Харків)

ВИЗНАЧЕННЯ МАЛИХ КОНЦЕНТРАЦІЙ ОРГАНІЧНИХ ДОМШОК В ОЧИЩЕНІЙ ВОДІ

Розроблено методику визначення повного хімічного споживання кисню в очищеній воді для харчових виробництв. Зазначена методика має чутливість від 4 мг/дм³, а з концентруванням – від 0,4 мг/дм³.

Разработана методика определения полного химического потребления кислорода в очищенной воде для пищевых производств.

Указанная методика имеет чувствительность от 4 мг/дм³, а с концентрированием – от 0,4 мг/дм³.

The Designed methods of the determination of the full chemical consumption of the oxygen in cleaned water for food production. The Specified methods has sensitivity from 4 mg/dm³, but with increase the concentrations - from 0,4 mg/dm³.

Постановка проблеми у загальному вигляді. Існують об'єктивні показники якості води для харчових виробництв, що мають витримуватися безпосередньо під час її використання. Одним з таких показників є хімічне споживання кисню (ХСК).

ХСК характеризує загальний вміст у воді органічних та неорганічних відновників, які здатні реагувати з сильними окисниками.

На сьогоднішній день у країнах Європи, Японії та США вміст у воді органічних речовин визначають шляхом вимірювання концентрації загального органічного вуглецю. Цей метод дозволяє з великою точністю визначити навіть незначний вміст у воді органічних речовин. На жаль, обладнання для проведення таких аналізів коштує дуже дорого. Дрібні підприємства харчової промисловості не можуть дозволити собі контролювати цим методом вміст органічних речовин у технологічній воді. Тому актуально використовувати доступніші, й у той же час точні методи контролю.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. На сьогоднішній день на підприємствах харчової промисловості використовується метод оцінки концентрації органічних речовин у воді за допомогою визначення хімічного споживання кисню (ХСК) перманганатним методом. Цей показник іноді називають перманганатним індексом води. Зазначена методика не вимагає застосування дорогого обладнання чи використання дорогих реактивів. Вона полягає в окисненні органічних речовин розчином перманганату калію у присутності середніх концентрацій сірчаної кислоти [1]. Проте, як зазначається в [1; 2], перманганат калію – недостатньо сильний окисник та не в змозі більш-менш повно окислити присутні у воді органічні речовини. Тому перманганатний метод визначення ХСК не придатний для аналізу питної води у харчовій промисловості.

Найповніше окиснення органічних речовин досягається кип'ятінням з розчином біхромату калію за наявності у розчині концентрованої сірчаної кислоти та каталізатора окиснення – сульфату срібла [1]. Проте, метод класичної біхроматометрії (так званий арбітражний метод визначення ХСК), коли залишок біхромат-іонів

відтитрується сіллю Мора, не може використовуватися для визначення малих концентрацій органічних речовин, оскільки доводиться відтитрувати назад майже весь введений біхромат. Під час визначення малих концентрацій органічних речовин, коли результат отримується шляхом віднімання двох близьких величин, він не може бути достовірним.

Фахівцями Українського науково-дослідного інституту екологічних проблем (м. Харків) було зроблено спробу розробити методику фотометричного визначення сполук тривалентного хрому, що утворюються в разі відновлення біхромату органічними речовинами [3].

Зазначений спосіб полягає у визначенні оптичної густини розчину, що утворюється під час окиснення біхроматом калію органічних речовин у присутності концентрованої сульфатної кислоти. Вимірювання здійснюються за допомогою фотоелектроколориметра або спектрофотометра за довжини кювети 50 мм та довжини хвилі 600 нм. Така довжина хвилі відповідає максимуму світлопоглинання для сполук тривалентного хрому, забарвлених у синьо-зелений колір. Проте, наявність у розчині великої кількості біхромат-іонів (а це – необхідна умова достатньо повного проведення процесу окиснення органічних речовин), що також забарвлені (у червоно-помаранчевий колір), істотно знижує чутливість визначення ХСК. Автори методики рекомендують використовувати її для вимірювання ХСК від 10 мг/дм³ та більше. Отже, і ця методика не є придатною для аналітичного визначення вмісту органічних речовин у воді для приготування напоїв.

Мета та завдання статті. Таким чином, задачею дослідження стала розробка методики визначення ХСК очищеної води та її відпрацювання на модельних розчинах, водах з різними ХСК та воді, що очищена різними технологіями.

Виклад основного матеріалу дослідження. Схема методики, що розроблялася, полягала в окисненні органічних речовин біхроматом калію за наявності у розчині концентрованої сульфатної кислоти та каталізатора окиснення – сульфату срібла, як і в арбітражному методі. Отриманий розчин потім нейтралізували, осаджували осад гідроокису тривалентного хрому, розчиняли його у сульфатній кислоті та визначали концентрацію тривалентного хрому фотометричним шляхом у присутності комплексоутворювача – динатрієвої солі етилендіамінтетраацетатної кислоти (трилона Б), яка дає з тривалентним хромом комплексну сполуку, забарвлену у бузково-фіолетовий колір.

У ході попередніх досліджень зазначену схему відпрацьовували під час визначення ХСК водопровідної води.

Для досліджень відібрали 3 дм³ водопровідної води у скляну банку з щільною кришкою. З метою попередження зміни хімічного споживання кисню в результаті перебігу мікробіологічних процесів окиснення, пробу законсервували додаванням 1 см³ концентрованої сульфатної кислоти. Потім від цієї проби відбирали по 25 см³ води та аналізували згідно із зазначеною схемою визначення ХСК. Результати 7 паралельних аналізів (табл. 1). свідчать, що розбіжність між значеннями становить 60%. Водночас встановлено, що осад гідроокису хрому кожного разу утворюється з різною структурою, у більшості випадків є кристалічним та погано розчиняється у 2 н сульфатній кислоті. Збільшення дози сульфатної кислоти до 6...7 см³ не завжди призводило до розчинення осаду. Тому для розчинення гідроокису хрому (III) довелось використовувати 1 см³ концентрованої сульфатної кислоти.

Таблиця 1 – Результати визначення ХСК водопровідної води відомим біхроматометричним методом, мг/дм³

Номер проби	1	2	3	4	5	6	7
Значення ХСК	20	33,6	8	14	26	48	64

Крім того, значна кількість тривалентного хрому утворювалася у холостій пробі, що готувалася на двічі перегнаній дистильованій воді. Величина хімічного споживання кисню у холостій пробі вимірювалася у порівнянні з розчином, що містив усі реактиви, як і робоча проба, але в його складі не було сполук тривалентного хрому. Цей розчин кип'ятили 5 хвилин, а потім використовували як контрольний для визначення концентрації тривалентного хрому в холостій пробі. Результати визначення ХСК холостої проби по відношенню до контрольного розчину наведено у табл. 2. Зазначені дані свідчать, що в разі маніпуляцій з холостою пробом відбувається утворення сполук тривалентного хрому в кількості, що в декілька разів перевищує різницю між холостою пробом та водопровідною водою. А призначення методики, що розроблялася, – аналізувати очищені води, біхроматне ХСК яких не перевищує 5 мг/дм³. Отже, виникла необхідність з'ясувати причину появи сполук тривалентного хрому в холостій пробі, а потім – усунути її.

Таблиця 2 – Результати визначення ХСК холостій проби відносно контрольного розчину відомим біхроматометричним способом

Номер проби	1	2	3	4	5
Значення ХСК	40	108	56	70	63

У принципі всі причини появи сполук тривалентного хрому в холостій пробі, що містить лише дистилат подвійної перегонки та реактиви, можна об'єднати у три групи, а саме:

- наявність у біхроматі калію сполук тривалентного хрому;
- наявність речовин-відновників, у тому числі, й органічних речовин, в інших реагентах, що застосовуються у процесі окиснення проби: у сірчаній кислоті або у сульфатах ртуті чи срібла;
- розклад хромового ангідриду, який утворюється у хромовій суміші, під час нагрівання із сульфатом срібла. Такий процес відомий у хімічній промисловості. Частковий розклад хромової кислоти відбувається, наприклад, під час виробництва хромового ангідриду на стадії плаву продукту [4].

Отже, необхідно було ретельно перевірити можливість реалізації кожного з описаних явищ, усунути їх у випадку наявності та врахувати це у відкоригованій методиці.

Першим таким уточненням стало зменшення інтервалу рН після нейтралізації реакційної суміші лугом з 5...7 до 5...6 одиниць, що стало можливим під час використання для контролю цього показника рН-метра.

Після цього була проведена нейтралізація розчину біхромату калію лугом до рН 5...6. Жодного осаду після кип'ятіння отриманої таким чином суміші не виявлено. Враховуючи нерозчинність гідроксиду тривалентного хрому за рН 5...6, зроблено висновок про відсутність у робочому розчині біхромату калію сполук тривалентного хрому.

Після цього були проведені дослідження із визначення концентрації утворених сполук тривалентного хрому в холостій пробі без додавання сульфату ртуті, а також під час використання іншої сульфатної кислоти. Результати цих визначень (табл. 3) показують, що порядок концентрації сполук тривалентного хрому той самий, що і в табл. 2. Отже, зазначені реагенти не є причиною утворення сполук тривалентного хрому в реакційній суміші.

Таблиця 3 – Утворення сполук тривалентного хрому під час визначення ХСК холостої проби без введення сульфату ртуті та за умов використання сульфатної кислоти з іншої партії

Серія дослідів	Номер паралельних дослідів				
	1	2	3	4	5
1. Без введення сульфату ртуті	96	32	77	45	84
2. З іншою сульфатною кислотою	36	102	85	51	49

Нами було проведено також серію експериментів щодо визначення ХСК холостої проби (тобто фактично двічі перегнаної дистильованої води) без використання каталізатора процесу окиснення – сульфату срібла (табл. 4). Досліди показали, що саме сульфат срібла і є головною причиною, що прискорює довільний розклад хромової кислоти під час кип'ятіння протягом 2 годин.

Таблиця 4 – Утворення сполук тривалентного хрому під час визначення ХСК холостої проби без використання сульфату срібла

Серія паралельних експериментів	Номер паралельних дослідів				
	1	2	3	4	5
Без введення сульфату срібла	12	15	10	11	10

Відмова від використання сульфату срібла як каталізатора окиснення дещо звужує можливості методики, що розробляється, оскільки хромова суміш сама по собі не в змозі окислити не лише піридин та інші гетероциклічні сполуки, що не окислюються навіть у присутності срібного каталізатора, але й деякі аліфатичні вуглеводні, що, зазвичай, містяться у нафтопродуктах. Отже, методика стає непридатною для використання в разі аналізу очищених промислових стічних вод, що містять рештки нафтопродуктів. Проте, вона є повністю придатною для аналізу води у харчових виробництвах, яка пройшла крізь попередню водопідготовку, оскільки хромова суміш добре окислює як гумінові кислоти, так і мономери, що вимиваються з іонообмінних смол.

Для остаточного встановлення причини появи сполук тривалентного хрому під час обробки хромовою сумішшю двічі перегнаної дистильованої води були проведені експерименти, що полягали в обробці двох холостих проб паралельно, при чому одну кип'ятили 2 години, а іншу – 4 години. Проведені експерименти показали, що збільшення часу кип'ятіння не призводить до зростання концентрації сполук тривалентного хрому. Отже, саморозклад біхромату калію відсутній, а причиною появи сполук тривалентного

хрому у холостій пробі є наявність у реакційному посуді домішок, що окислюються. Останні потрапляють у пробу з бідистиллятом, реагентами та посудом. Таким чином, оскільки мова йде про визначення дуже малих кількостей органічних речовин, для проведення аналізу слід ретельно готувати посуд та дотримуватися вимог з чистоти, що висуваються у харчовій промисловості та санітарії до мікробіологічного обладнання та приміщень.

Нами проведені ще дві серії визначень ХСК за розробленою методикою. Для першої серії аналізів було відібрано 3 дм³ водопровідної води у скляну банку з щільною кришкою. Для запобігання змінам ХСК внаслідок перебігу мікробіологічних процесів окиснення органічних речовин, проба була законсервована додаванням 1 см³ концентрованої сульфатної кислоти. Потім від цієї проби відбирали по 25 см³ води та аналізували її згідно з описаною вище методикою визначення ХСК без додавання сульфату срібла.

Для другої серії аналізів приготували модельний контрольний розчин калію гідрофталату №2 із значенням ХСК 20 мг/дм³. Крім того, пробу після окиснення органічних речовин розводили до 100 см³ та нейтралізували без поділу на дві частини. Знайдене за калібрувальним графіком після визначення оптичної густини розчину значення ХСК множили не на 8, а на 4. Результати вимірювання ХСК, наведені у табл. 5, вказують на те, що розробленою нами методикою можна користуватися для визначення ХСК очищеної води. Діапазон застосування методики починається від 4 мг/дм³.

Для визначення ХСК очищеної води від 0,2...0,4 мг/дм³ необхідне її концентрування випаровуванням у 10 разів. Такі експерименти були проведені на контрольному розчині гідрофталату калію (ХСК = 0,2 мг/дм³).

Таблиця 5 – Результати вимірювання ХСК у пробі водопровідної води та модельного розчину калію гідрофталату (ХСК=20мг/дм³)

Серія експериментів	Номер паралельних дослідів				
	1	2	3	4	5
1. Водопровідна вода (відбір 10.10.10)	24	22	23	24	23
2. Контрольний розчин №2 (ХСК = 20 мг/дм ³)	20	21	19	20	20

Висновки:

1. Розроблена методика визначення вмісту органічних речовин в очищеній воді шляхом вимірювання повного хімічного споживання

кисню біхроматним методом. За цією методикою можна аналізувати воду з величиною хімічного споживання кисню від 4 мг/дм³ та більше. Таке значення ХСК відповідає (у випадку природних органічних сполук не антропогенного характеру) 1...2 мг/дм³ загального органічного вуглецю.

2. Методикою допускається концентрування проби до 10 разів, що дозволяє збільшити її чутливість до 0,4 мг/дм³.

Список літератури

1. Фомин, Г. С. Вода. Контроль токсической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам [Текст] : энциклопедический справочник / Г. С. Фомин. – 3-е изд., перераб. и доп. – М. : Протектор, 2000. – 848 с.

2. Лурье, Ю. Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод [Текст] / Ю. Ю. Лурье. – М. : Химия. – 1984. – 448 с.

3. Води зворотні, поверхневі, підземні [Текст] : методика виконання вимірювань хімічного споживання кисню (ХСК) спектрофотометричним методом МВВ № 081/12-0647-09. Під ред. О. О. Калініченко. – Київ, Міністерство охорони навколишнього природного середовища України. – 2009. – 23 с.

4. Химическая энциклопедия [Текст]. В 5 т. Т. 5. / под ред. Н. С. Зефирова. – М. : Большая Российская энциклопедия, 1999. – 783 с.

Отримано 30.03.2011. ХДУХТ, Харків.

© В.Г. Михайленко, О.І. Князева, З.П. Гиль, П.В. Волошин, 2011.

УДК 637.521.47:601.15'4

Т.Л. Колесник, канд. техн. наук, доц.

А.О. Колесник, канд. техн. наук, ст. викл.

ВПЛИВ АКТИВНОСТІ ВОДИ НА МІКРОБІОЛОГІЧНІ ПОКАЗНИКИ М'ЯСНИХ СІЧЕНИХ ВИРОБІВ, ЗБАГАЧЕНИХ КАЛЬЦІЄМ

Досліджено показник активності води у м'ясних фаршах, що містять добавки із харчової кістки у вигляді НКХ. Доведено, що значення активності води суттєво впливає на безпечність виробів за мікробіологічними показниками.

Исследован показатель активности воды в мясных фаршах, которые содержат добавки из пищевой кости в виде ПКП. Доказано, что значение активности воды существенно влияет на безопасность изделий по микробиологическим показателям.