

при температуре $25 \pm 0,5$ °C в течение 5 суток [6]. Для каждой экспозиции подсчитывали количество капилляров, содержащих и не содержащих жизнеспособные споры.

Экспериментальные значения констант термоустойчивости D и z спор плесневых грибов вида *Byssoschlamys nivea* в яблочном соке с pH-3,5 приведены в таблице.

Полученные константы термоустойчивости D и z спор плесневых грибов вида *Byssoschlamys nivea* позволили рассчитать требуемую летальность, то есть нормативный стерилизующий эффект режима пастеризации яблочного сока в стеклянной таре вместимостью 0,25 л. Значение требуемой летальности для $D_{90}^{\circ C} = 0,38$ мин и исходной обсемененности сырья 10^2 клеток в 1см^3 составило 60 условных минут.

Режимы пастеризации, разработанные на основе

полученных данных, гарантируют выпуск доброкачественных фруктовых и ягодных консервов, стойких при продолжительном хранении.

Выводы.

1. Выявлено, что наибольшей термоустойчивостью во фруктово-ягодных соках обладают плесневые грибы вида *Byssoschlamys nivea*.

2. Экспериментально полученные значения констант термоустойчивости спор плесневых грибов вида *Byssoschlamys nivea* в яблочном соке составляют $D_{80}^{\circ C} = 7,36$ мин $D_{85}^{\circ C} = 1,14$, мин $D_{90}^{\circ C} = 0,38$ мин, $z = 7,78$ °C.

3. Расчетное значение требуемой летальности режима пастеризации яблочного сока (для $D_{90}^{\circ C} = 0,38$ мин и исходной обсемененности сырья 10^2 клеток в 1см^3) составило 60 условных минут.

Поступила 08.2012

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Овруцкая, И.Я. Микроорганизмы, вызывающие порчу компотов из вишен, слив и яблок и их термоустойчивость [Текст] / И.Я. Овруцкая, А.Я. Погодаева – Консервная и овощесушильная промышленность, 1969, № 3. – С. 32-33.
2. David, M.H. Preparation of free heat-resistant ascospores from *Byssoschlamys asci*-Appl [Text] / M.H. David, K.A. Douglas // Microbiology, 1974, 27,7. – P. 671-673.
3. Schumann, U. Thermoresistenz von *Byssoschlamys fulva* und *Byssoschlamys nivea* [Text] / U. Schumann, J. Werner // Flusing obst. 1973, 40, 4. – P. 125-129.
4. Hebert, K.J. Asu production by *Byssoschlamys fulva* on a Synthetic medium [Text] / K.J. Hebert, A.D. Larson – J. food Sci. 1972, 37, 6. – P. 883-885.
5. Методичні вказівки з розробки режимів стерилізації та пастеризації консервів і консервованих напівфабрикатів, які виробляються підприємствами України [Текст]: Затвердж. 10.09.1998 р. Агрпромиловим комплексом України.
6. ГОСТ 10444.1-84 Консервы. Приготовление растворов реактивов, красок, индикаторов и питательных сред, применяемых в микробиологическом анализе [Текст]. – Взамен ГОСТ 10444.1-84; Введ. 01.07.85. – М.: Изд-во стандартов, 1984. – 25 с.

УДК 543.4

БЕЛЬТЮКОВА С.В., д-р хим. наук, проф., ЛИВЕНЦОВА Е.О., ассистент

Одесская национальная академия пищевых технологий

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АНТИБИОТИКОВ В МОЛОКЕ

Рассмотрены методы определения антибиотиков различной природы в молоке с применением иммунологических, микробиологических, люминесцентных, электрохимических и хроматографических методов. Приведены их основные метрологические характеристики.

Ключевые слова: антибиотики, методы определения, молоко.

Using immunological, microbiological, fluorescent, electrochemical and chromatographic methods, the means of different nature antibiotics' identification in milk are reviewed. Basic metrological specifications are presented as well.

Keywords: antibiotics, methods of identification, milk.

Пищевые продукты могут загрязняться остатками различных лекарственных веществ, в том числе и антибиотиков, применяемых для лечения животных, ускорения их роста, улучшения качества и сохранности кормов. Некоторые лекарственные вещества достаточно долго сохраняются в продуктах животноводства и могут с этими продуктами попадать в организм человека [1]. При этом антибиотики могут вызывать различные аллергические реакции, подавлять активность ферментов, изменять микрофлору организма, способствовать распространению устойчивых видов микрофлоры, вызывать дисбактериоз.

Высокое содержание антибиотиков в пищевых продуктах обусловлено их широким применением в промышленном животноводстве, птицеводстве и рыболовстве [2–7]. Антибиотики стимулируют отдельные биохимические процессы в организме животных, что приводит к улучшению их общего состояния, ускорению роста, повышению продуктивности, активизации защитных реакций. Поэтому их используют не только для лечения, но и стимулирования роста, откорма животных, повышения их продуктивности.

Антибиотики применяют также при консервировании овощей, фруктов, молока, рыбы, мяса, птицы, кормов для животных. Антибиотики дают животным с питьевой водой непосредственно перед убоем либо вводят путем инъекции. Это позволяет увеличить срок хранения свежего мяса на 2–3 суток и улучшить его внешний вид, запах, цвет. Эффективна также обработка мясных туш растворами антибиотиков. Добавка антибиотика увеличивает срок хранения мясного фарша, свежей рыбы. При этом рыбу опускают в раствор антибиотика (50 мг/л), либо хранят во льду с антибиотиком (5 мг/кг) [1,6].

Антибиотики негативно влияют на микробиологические процессы кисломолочного производства, вследствие чего возможно изготовление опасной продукции [8]. Основной причиной этого является тот факт, что их применяют в ветеринарной практике для лечения заболеваний микробиального, в том числе вирусного происхождения. Следствие этих заболеваний – наличие в молоке больных животных токсинов, попадание которых в организм человека крайне нежелательно. Исследование [8] динамики ферментации кисломолочных продуктов, таких как сметана, кефир, позволило выявить замедление или полное отсутствие процесса сквашивания в образцах молока, которые содержали остаточные количества антибиотиков. Молоко от одной коровы, пролеченной антибиотиками, способно сделать непригодным для переработки тонну молока.

Основной документ, регламентирующий показатели безопасности пищевых продуктов и продовольственного сырья в Украине, лимитирующий содержание антибиотиков, – «Медико-биологические требова-

ния и санитарные нормы качества продовольственно-го сырья и пищевых продуктов» [9].

Антибиотики входят в группу ингибирующих веществ наряду с химическими ингибиторами микробиологических процессов. Развитие методов контроля ингибирующих веществ тесно связано с их применением для установления фальсификации пищевых продуктов. Методы определения содержания ингибирующих веществ разделяют на микробиологические, иммунологические, химические и физико-химические.

Иммунологические и микробиологические методы. Для определения антибиотиков в молочной промышленности нашли применение иммунологические и микробиологические тесты производства датской компании «Христиан Хансен»: «Beta Star[®]», «Tetra Star[®]», «Beta Star[®] Combo», «Copan Test[®]» [10].

«Beta Star[®]» – экспресс-тест, основанный на анализе специфических рецепторов бета-лактамов: белков, связанных с частицами золота. Для проведения одного определения требуется 5 мин, тест чувствителен к антибиотикам группы бета-лактамов. Чувствительность определения в зависимости от вида антибиотика составляет в основном от 2 до 20 мкг/кг.

«Tetra Star[®]» – экспресс-тест, основанный на анализе специфического рецептора тетрациклиновой группы, имеет высокую чувствительность к антибиотикам группы тетрациклина. Чувствительность составляет 60-80 мкг/кг.

«Beta Star[®] Combo» – экспресс-тест, обладающий чувствительностью к антибиотикам двух групп: бета-лактамов и тетрациклинов. Чувствительность теста – от 2 до 50 мкг/кг.

Экспресс-тесты удобны и просты в применении, не требуют дополнительного оборудования или считывающего устройства, позволяют проводить анализ в полевых условиях. Тестовые полоски с результатами анализа долго сохраняются и могут быть использованы для сравнительной оценки определений достаточно длительный срок.

Широкое применение в производстве нашли также микробиологические методы, основанные на непосредственном биологическом действии антибиотиков на чувствительные штаммы микроорганизмов. Содержание антибиотиков выявляют при их диффузии в агар по величине торможения роста различных тест-культур, внесенных в питательные среды.

Микробиологический тест «Copan Test[®]» – включает споры *Bacillus stearothermophilus calidolactis*, с высокой чувствительностью определяет антибиотики группы бета-лактамов, тетрациклинов, аминогликозидов, макролидов и других антибиотиков. Возможность определения полного спектра антибиотиков в молоке, сравнительно невысокая стоимость, большой срок хранения и простота в использовании обеспечили тесту широкое применение на предприятиях молочной промышленности, а также в ветеринарных лабораториях, выдающих ветсвидетельства и осуществляющих государственный контроль заготавливаемого молока [8].

Тест, включающий микроорганизмы вида *Streptococcus thermophilus* предложен в [11] для определения пенициллина, стрептомицина и тетрациклина

в молоке. Пределы обнаружения составляют 0,01 МЕ/мл, 10 мкг/мл и 1 мкг/мл соответственно.

Микробиологический тест, включающий диффузию антибиотика в агар (питательную среду) и сравнение угнетения роста тест-микроорганизма определенными концентрациями испытуемого препарата со стандартами антибиотика предложен в [12]. Минимально определяемая концентрация составляет 0,05 мкг/мл. Основными недостатками метода являются низкая избирательность, продолжительность (термостатирование образцов проводят в течение 18-24 часов) и трудоемкость определения.

Для быстрого определения в молоке бета-лактамовых антибиотиков (пенициллина, ампициллина и др.) применяется также ферментативный колориметрический тест Penzym-100 [10]. Тест содержит фермент DD-карбоксилазу, которая гидролизует синтетические субстраты типа R-D-Ala-D-Ala, и которая в то же время быстро реагирует с антибиотиками бета-лактамового типа с образованием окрашенного комплекса. Предел обнаружения составляет 0,008 УС/мл.

С помощью биосенсора проводят [13] определение пенициллина в молоке, основанное на образовании устойчивого комплекса между белком рецептора и антибиотиком, что приводит к ингибированию ферментативной активности белка. Предел обнаружения пенициллина G составляет 2,6 мг/кг молочного продукта.

Предложена [14] методика определения антибактериального препарата хлорамфеникола методом поляризационного флуоресцентного иммуноанализа. Выбраны оптимальные пары антители и антигена, меченого флуоресцеином, и определены аналитические характеристики методики. Оптимизирована экспрессная методика подготовки проб молока с использованием насыщенного раствора сульфата аммония. Общее время пробоподготовки и определения хлорамфеникола в молоке не превышает 10 мин. Пределы обнаружения в воде и молоке составили 10 нг/мл и 20 мкг/кг соответственно. Разработанная методика апробирована на модельных и реальных образцах молока. Показано, что некоторые образцы молока содержат хлорамфеникол в концентрациях 38-41 мкг/кг, что в несколько раз превышает ПДК (10 мкг/кг).

Новый вариант иммуноферментного анализа с помощью амперометрического иммуносенсора предложен для определения аминогликозидного антибиотика гентамицина. Биочувствительная часть иммуноферментного сенсора включает совместно иммобилизованные фермент холинэстеразу и антители против гентамицина. Нижняя граница концентрации антибиотика, определяемая данным методом, составляет $1 \cdot 10^{-9}$ мг/мл, время определения 20 мин. Наибольшее количество гентамицина обнаружено в образцах молока, предназначенного для перевозки и реализации в течение достаточно длительного времени (2 мес.), например, молоко «Домик в деревне» содержит 7,5 мг/мл гентамицина, а «Милая мила» – 5,8 мг/мл [15].

Иммунофлуоресцентный сенсор для определения гентамицина в молоке, использующий в качестве метки глюкозооксидазу описан в [16]. Диапазон рабочих концентраций гентамицина 10-200 мкг/кг, время анализа 10 мин.

Для определения остаточных количеств антибиотиков стрептомицина и дигидрострептомицина в пробах цельного молока, меда, почках и мясе свиней применен оптический иммунологический метод, основанный на ингибировании эффекта поверхностного резонанса. Пределы обнаружения в молоке, меде, почках и мясе свинины составляют 30, 15, 50 и 70 мкг/л соответственно [17].

Электрохимический магнито-иммунологический метод определения остатков антибиотиков в молоке описан в [18].

Люминесцентные методы. Определению антибиотиков в пищевых продуктах посвящено большое число исследований, основанных на использовании сенсibilизированной люминесценции ионов Eu (III) и Tb (III). Эти работы относятся, в основном, к антибиотикам тетрациклинового и хинолонового ряда, которые наиболее широко применяются в животноводстве. Обладая высокими значениями молярных коэффициентов поглощения, органические лиганды в том числе и антибиотики, эффективно поглощают энергию возбуждения. Если при этом энергия триплетного состояния лиганда больше энергии резонансного уровня иона лантанида, то она может передаваться ему. Ион переходит в возбужденное состояние, а затем высвечивает, выделяя кванты света [19].

Антибиотики тетрациклинового и фторхинолонового ряда образуют с ионами лантанидов комплексные соединения, в которых ионы Eu (III) и Tb (III) обнаруживают интенсивную люминесценцию при $\lambda=615$ нм (переход ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$) и при $\lambda=545$ нм (переход ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$) соответственно [20,21].

Для снижения предела обнаружения при люминесцентном определении антибиотиков в качестве аналитических форм часто используют разнолигандные комплексы, в которых в качестве второго лиганда вводятся органические основания, донорно-активные или поверхностно-активные вещества. Увеличение интенсивности люминесценции в данном случае является следствием возрастания микроупорядоченности и жесткости структуры образующихся соединений, а также вытеснения молекул воды из внутренней среды комплекса и снижения безызлучательных потерь энергии возбуждения.

Так, для определения ветеринарных антибиотиков энрофлоксацина и ципрофлоксацина в мышечных тканях животных и рыб использована сенсibilизированная антибиотиками люминесценция ионов тербия в мицеллярной среде – в присутствии лаурилсульфата натрия. Интенсивность люминесценции ионов Tb (III) при этом значительно возрастает, что является результатом не только вхождением анионного ПАВ во внутреннюю сферу комплекса и вытеснения молекул воды, но и защитного действия мицелл от процессов дезактивации ионов Tb(III). Метод предполагает экстракцию антибиотиков из пробы молока в CH_2Cl_2 , выпаривание экстракта и добавление к аликвотной части полученного водного раствора ионов Tb(III), лаурилсульфата натрия и ацетатного буферного раствора с pH 6,0 [22,23]. Градуировочный график линейен в интервале концентрации антибиотиков 5–50 мкг/мл. Предел обнаружения составляет 3,5 мкг/кг.

В качестве второго лиганда также могут быть

применены 1,10-фенантролин, триоктилфосфиноксид (ТОФО), β -дикетоны, ЭДТА, β -циклодекстрин, оксикарбоновые кислоты и другие лиганды.

Так, методика определения окситетрациклина в молоке основана на регистрации $I_{\text{люм}}$ Eu (III) в комплексе Eu (III) – окситетрациклин – цитрат-ион. Методика разработана на модельных растворах, предусматривает предварительное отделение белковых компонентов молока. Предел обнаружения – 5 нг/мл [24].

Для определения окситетрациклина в молоке предложена сенсibilизированная люминесценция Eu (III) в присутствии β -циклодекстрина [25]. Предел обнаружения составляет $6,7 \cdot 10^{-9}$ моль/л [25].

Сочетание разнолигандного комплексобразования с использованием мицеллярных сред позволяет в ряде случаев снизить пределы обнаружения антибиотиков.

Применение ТОФО в качестве второго лиганда и мицеллярных сред использовано при определении хлортетрациклина по люминесценции иона Eu (III) в пищевых продуктах [26], биологических жидкостях человека, в том числе и грудном молоке [26,27]. Пределы обнаружения хлортетрациклина составляют $2,0 \cdot 10^{-9}$ моль/л [26] и $9,8 \cdot 10^{-9}$ моль/л [27].

Использование кинетической спектрофлуориметрии и разрешенной во времени люминесценции дает возможность существенно повысить избирательность определения.

Методика кинетического флуоресцентного определения антибиотиков с использованием Eu (III) – тетрациклин (ампициллин) – теноилтрифторацетон в присутствии тритона X-100, позволяет определять ампициллин и тетрациклин в молоке с пределом обнаружения 0,04 и 0,125 мкг/мл соответственно без предварительного разделения [28,29].

В некоторых исследованиях в качестве аналитического сигнала используют собственную молекулярную люминесценцию антибиотиков тетрациклинового и хинолонового ряда.

В работе [30] предложена мембрана для предварительного концентрирования и флуориметрического определения флюмехина в молоке. Мембрана имеет кольцевую зону, закрепленную на поверхности полимембранной ленты на основе сложных полиэфиров, которая представляет собой область предварительного концентрирования. Интенсивность флуоресценции флюмехина регистрируется непосредственно на твердой фазе при $\lambda_{\text{возб}} = 358$ нм и $\lambda_{\text{излуч}} = 459$ нм. Градуировочный график линейен в интервале концентраций 0,1 – 2,0 мг/л, предел обнаружения – 0,03 мг.

Описано [31] определение налидиксовой кислоты в грудном молоке с применением флуориметрического сенсора при $\lambda_{\text{возб}} = 332$ нм, $\lambda_{\text{излуч}} = 412$ нм, градуировочный график линейен в интервале 0,06–1,5 мкг/мл, с пределом обнаружения 0,02 мкг/мл.

Разработана экстракционно-флуориметрическая методика косвенного определения пятнадцати аминокликозидных антибиотиков в биологических жидкостях (кровь, молоко, моча), основанная на образовании трехкомпонентных комплексов антибиотиков с паразеодимом и флуоресцеинкомплексом в водном растворе при pH 5,8–6,2, экстракции этих нефлуорес-

цирующих комплексов смесью (1:1) изоамилового спирта с бензолом, реэкстракции флуоресцеинком-плексона раствором фторида натрия и измерении интенсивности свечения красителя. Предел обнаружения от 0,01 до 10 мкг антибиотиков [32, 33].

Электрохимические методы. Разработаны методики электрохимического определения антибиотиков тетрациклинового ряда (окситетрациклина, метациклина и тетрациклина) в молоке с использованием амперометрического титрования и ионометрии [34–36]. При этом в качестве электродно-активного вещества мембран ионселективных электродов используются ионные ассоциаты антибиотиков тетрациклинового ряда с гетерополианионами структуры Кеггина. В случае амперометрического определения в качестве титранта применяют 12-молибдофосфорную кислоту. Методики отличаются высокой чувствительностью, простотой и селективностью.

Предложены ионселективные электроды с мембраной на основе электродно-активных соединений из аниообменников, азосоединений и фталоцианатов металлов для определения антибиотиков. Дана сравнительная оценка электрохимических и эксплуатационных характеристик датчиков. Определены пределы обнаружения для бензпенициллина – $1,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, ампициллина – $3,1 \cdot 10^{-5}$ моль/л и оксалина натриевой соли – $8,0 \cdot 10^{-6}$ моль/л [37].

Разработаны методики вольтамперометрического определения стрептомицина и азитромицина в лекарственных препаратах и стрептомицина в молоке на уровне наноконцентраций [38]. Метод капиллярного электрофореза со спектрофотометрическим – детектированием предложен для одновременного определения спарфлоксацина, ципрофлоксацина, энрофлоксацина и флумехина в молоке [39]. Предел обнаружения составляет 19,8, 15,2, 13,3 и 15,9 мг/кг соответственно. Методика одновременного определения оксалиниевой кислоты и флумехина методом капиллярного электрофореза с использованием диодно-матричного детектора описана в [40]. Аналит экстрагируют дихлорметаном и гидроксидом натрия и проводят предварительное концентрирование с помощью твердофазной экстракции. Предел обнаружения составляет 15 мкг/кг и 10 мкг/кг для оксалиниевой кислоты и флумехина соответственно. Методика позволяет определять антибиотики ниже предела, установленного Европейским Союзом. Метод капиллярного электрофореза является альтернативным по пределу обнаружения методу жидкостной хроматографии при определении антибиотиков в пищевых продуктах животного происхождения [41].

Хроматографические методы. Хроматографические методы нашли более широкое применение при определении антибиотиков в пищевых продуктах.

Наиболее эффективным при этом является метод ВЭЖХ с флуоресцентным или УФ-детектированием.

Большое число работ посвящено определению антибиотиков тетрациклинового ряда, которые широко применяются в животноводстве. Чувствительная методика определения тетрациклинов в коровьем молоке (окситетрациклин, тетрациклин и хлортетрациклин) описана в [42]. Обнаружение основано на измерении постколоночной молекулярной люминесценции антибиотиков, усиленной при комплексообразовании с катионом циркония (IV). Пределы обнаружения составляют 1 нг/мл для окситетрациклина, 2 нг/мл для тетрациклина и 4 нг/мл для хлортетрациклина.

Сочетание иммуноаффинной хроматографии и люминесценции европия (III) в комплексе с тетрациклином и N, N – бис (2 – гидроксипропил) глицином использовано для определения тетрациклина в молоке с пределом обнаружения 19 нг/мл [43]. Методика является дорогостоящей, т.к. требует наличия моноклональных антител к тетрациклину. Определение проводят по сенсibilизированной люминесценции Eu (III) в системе Eu(III) – тетрациклин – N, N-бис(2-гидроксипропил) глицин при pH 8 ($\lambda_{\text{возб}} = 394$ нм, $\lambda_{\text{излуч}} = 616$ нм). Чувствительное и селективное определение антибиотиков хинолонового ряда в морской рыбе и коровьем молоке предложено методом жидкостной хроматографии в сочетании с масс-спектрометрией [44, 45]. В работах [46–50] рассмотрено применение методов жидкостной хроматографии и масс-спектрометрии для определения остаточных количеств антибиотиков и антибактериальных веществ в пищевых продуктах животного происхождения.

Определению β -лактамов антибиотиков методом ВЭЖХ в пищевых продуктах, молоке, мясе курицы, тканях лосося посвящены работы [51–57]. Для определения хлорамфеникола в молоке и мясе животных предложено использовать метод ТСХ с УФ-детектированием. Предел обнаружения составляет 1 мг/кг, методика по чувствительности альтернативна ВЭЖХ [58].

Выводы. Анализ литературных данных показывает, что на предприятиях молочной промышленности нашли применение, в основном, иммунологические и микробиологические тесты импортного производства. Поскольку остаточные количества антибиотиков в молоке, как правило, имеют низкие значения ПДК, то методы их определения должны быть селективными, экспрессными и высокочувствительными. При выборе методики определения, прежде всего, необходимо учитывать концентрацию определяемого компонента в растворе, а также доступность аппаратного оформления.

Поступила 08.2012

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Дуброва, Г.Б. Применение антибиотиков для сохранения пищевых продуктов [Текст] / Г.Б. Дуброва - М.: Госторгиздат. – 1961. – 83 с.
2. Білоусов, Ю.Б. Взаємодія лікарських препаратів з їжею [Текст] / Ю.Б. Білоусов, К.Г. Гуревич // Фармацевтичний журнал. – 2002. – №6. – С.42–45.
3. Чекман, І.С. Клініко-фармакологічні властивості антибіотиків [Текст] / І.С. Чекман // Сучасні інфекції. – 2001. – №2. – С.76–89.
4. Рубенчик, Б.Л. Профилактика загрязнения пищевых продуктов канцерогенными веществами [Текст] / Б.Л. Рубенчик, Я.Л. Костоковский, Д.Б. Меламед – К.: Здоров'я, 1983. – 160с.
5. Габович, Р.Д. Гигиенические основы охраны продуктов питания от вредных химических веществ [Текст] / Р.Д. Габович, Л.С. Припутина // К.: Здоров'я, 1987. – 248с.
6. Понаморьев, П.Х. Безпека харчових продуктів та продовольчої сировини [Текст] / Понаморьев П.Х., Сирохман І.В. // К. Наук. Думка, 1998. – 435с.
7. Егоров, Н.С. Основы учения об антибиотиках [Текст] / Н.С. Егоров // М.: Высшая школа, 1982. – 478с.
8. Доротова, А. Практическая реализация методов определения антибиотиков в молоке [Текст] / А. Доротова, Е. Хрущева // Молочна промисловість. – 2009. – №9 – С.46–48.
9. Лебедева, Т.Л. Некоторые вопросы регламентации безопасности продуктов питания и продовольственного сырья [Текст] / Материалы научно-практичной

- конференції «Якість та безпека. Питання методології і метрології хімічного аналізу» – Одеса, Астропринт. – 2004. – С. 39–43.
10. Кальницькая, О.И. Методы определения антибиотиков [Текст] / О.И. Кальницькая // Молочная промышленность. – 2008. – № 6 – С. 82–83.
11. ГОСТ 23454 – 79 Молоко. Методы определения ингибирующих веществ [Текст]. – Введен 1990–01–01.
12. Фирсов, А.А. Ципрофлоксацин: ВЭЖХ и микробиологический метод при оценке биоэквивалентности лекарственных форм [Текст] / А.А. Фирсов, М.Е. Алексеева, С.У. Кулешов, И.Б. Каленца, Е.В. Гагаева, И.А. Агапитова, Е.Э. Кулешова, В.С. Домбровский, А.Д. Назаров // Хим.-фарм. журн. – 1995. – № 3. – С. 24–27.
13. Gustavsson, E. Biosensor analysis of penicillin G in milk based on the inhibition of carboxypeptidase activity [Text] / E. Gustavsson, P. Bjurling, A. Stemesjo // Anal. Chim. Acta – 2002. – V. 468. – P. 153 – 159.
14. Гасимова, Н.В. Определение хлорамфеникола в молоке методом поляризационного иммуноанализа [Текст] / Н.В. Гасимова, С.А. Еремин // Журн. аналит. хим. – 2010. – Т. 65, № 3. – С. 261–265.
15. Халдеева, Е.В. Определение гентамицина с помощью амперометрического иммуноферментативного сенсора [Текст] / Е.В. Халдеева, Э.П. Медянцева, Н.А. Иманаева, Г.К. Будников // Журн. аналит. химии. – 2002. – Т. 57, № 12. – С. 1284–1289.
- Список литературы в редакции журнала.

УДК 663.5

ТУРЧУН О.В. магістр, асистент, **НАГУРНА Н.А.**, канд. тех. наук, доцент

Черкаський державний технологічний університет

МАРИНЧЕНКО В.О., д-р тех. наук, професор

Національний університет харчових технологій, м. Київ

ВИКОРИСТАННЯ НЕТРАДИЦІЙНОГО СОРБЕНТУ ДЛЯ ЗМІНИ КОНЦЕНТРАЦІЇ ВИЩИХ СПИРТІВ У СОРТІВЦІ

У якості сорбенту для очистки сортівки застосовано природний мінерал шунгіт. Проаналізовано його будову, адсорбційні властивості, способи його очистки від домішок (регенерація). За допомогою хроматографа було проведено дослідження зміни концентрації вищих спиртів, а саме: і-пропанолу, н-пропанолу, н-бутанолу, і-амілолу сортівки концентраціями 40 та 50 % об., від тривалості контакту фаз шунгіт-сортівка.

Ключові слова: сортівка, шунгіт, і-пропанол, н-пропанол, і-амілол, н-бутанол.

Natural mineral, schungite, is used as sorbent to filter aqueous-alcoholic liquid. Its structure, adsorptive properties and methods of decontaminating (regeneration) have been analyzed in this article. With the help of chromatograph a change of high-proof alcohols' concentration has been tested. The following alcohols were tested: i-propanol, n-propanol, n-butanol, i-amilol of aqueous-alcoholic liquid with 40% and 50% concentration duration of phase contact – schungite aqueous-alcoholic liquid.

Keywords: aqueous-alcoholic liquid, schungite, i-propanol, n-butanol, i-amilol, n-butanol.

Виробництво етилового спирту та лікеро-горілчаних виробів посідає вагомe місце в економіці держави. Лікеро-горілчани напої – одні із бюджетоформуючих продуктів. Тому дослідження, пов'язані з покращенням їх якісних показників, здешевленням цих виробів є актуальними.

Нормативні державні документи обмежують вміст домішок у спирті ректифікованому. Та часом неякісна вихідна сировина, порушення технологічного регламенту виробництва етанолу приводить до отримання етилового спирту зі збільшеним вмістом домішок, у тому числі вищих спиртів. Вміст тих або інших домішок, які формують смак спирту, а в подальшому і горілок, можна знизити шляхом очищення їх адсорбентами. В якості адсорбентів для очищення лікеро-горілчаних напоїв доцільно використовувати природні дисперсні глинисті мінерали.

Виходячи з цього, актуальним для розвитку спиртової промисловості України та її лікеро-горілчаної галузі є проведення комплексу теоретичних та експериментальних досліджень з метою наукового обґрунтування та розроблення технологій очищення водно-спиртових розчинів природними адсорбентами. Для розв'язання актуальної проблеми очищення водно-спиртових розчинів від домішок спирту, які знижують органолептичні показники його розчинів і продуктів, що з них виробляють, потрібно провести глибокий аналіз цих домішок, встановити причини їх утворення, місце знаходження в колонах браго-

ректифікаційних установок (БРУ), їх вплив на якість водно-спиртових розчинів, щоб застосувати найефективніші методи їх вилучення.

З літературних джерел відомо, що спирт супроводжують більш, ніж 800 найменувань домішок. На даний час хроматографічним методом ідентифіковано лише 15 % домішок від загальної кількості. Але їх вміст не перевищує 0,5 % – 0,6 % від загальної кількості етилового спирту. Найпопулярніший спосіб очистки водно-спиртової суміші є адсорбційна очистка на активному вугіллі. Вугілля адсорбує домішки і одночасно каталізує окисно-відновлювальні процеси, які позитивно впливають на якість горілки [1].

Однією із важливих характеристик якості активованого вугілля є структура його пористості, тобто розподілення об'ємів пор їх радіусам. Недоліком активного вугілля, як промислового адсорбенту, є його горючість та дорожнеча. Практично все промислове активне вугілля містить зольні домішки. Зола та її інгредієнти (мінеральні домішки) є каталізаторами багатьох небажаних реакцій, які можуть відбуватися в адсорберах. При підвищених температурах, характерних для стадії десорбції, на високозольному вугіллі інтенсивно протікають реакції окислення, етерифікації, омилення [2].

Активне вугілля є ефективним адсорбентом для очищення сортівки, але коштовним, його виробництво не налагоджене в Україні. Такий стан речей став передумовою для пошуків дешевих та ефективних матеріалів, які б технологічно і економічно задовольняли вимоги, що пред'являються до адсорбентів лікеро-горілчаної галузі. Такими адсорбентами можуть слугувати природні дисперсні мінерали.

Один з ефективних сорбентів є шунгіт. Природні шунгіти утворилися за рахунок періодичної вулканічної діяльності під дією періодичних підземних виливів магми в умовах зсувної деформації. Вони використовуються для утворення вуглецевих нанотрубок і фулеренів в сучасному синтезі. У водорозчинній частині шунгіту міститься майже один відсоток фулеренів. Відмінною особливістю вуглецю є не тільки те, що він може знаходитись в різних станах, що характеризує його алотропні різновидності, але й практична можливість штучного синтезу всіх його валентних форм.