

УДК 543.422:541.491:546.815:546.48:546.49

Є. С. Костенко, д.х.н., професор,**О. М. Максименко, магістр,****О. М. Бутенко, к.т.н., доцент**

Національний університет харчових технологій

вул. Володимирська, 68, м. Київ, 04033, Україна

kostenkoelizaveta@ukr.net

ДОСЛІДЖЕННЯ ЗВ'ЯЗУЮЧОЇ ЗДАТНОСТІ ХАРЧОВОЇ ДОБАВКИ «КАРКАДЕ» ЩОДО ІОНІВ Pb(II), Cd(II) та Hg(II)

Встановлено, що функціонально-активні угруповання основних компонентів харчової добавки каркаде здатні зв'язувати іони Pb(II), Cd(II), Hg(II) як за рахунок комплексоутворення, так і за рахунок фізичної адсорбції цих іонів поверхню харчових продуктів. Основними зв'язуючими центрами каркаде є фрагменти: карбонових та амінокислот, флавоноїдів та антоціанів, пектинові речовини.

Вперше досліджено протекторні властивості основних компонентів каркаде щодо іонів токсичних металів Pb(II), Cd(II), Hg(II). Отримано кількісні характеристики зв'язуючої здатності досліджених зразків. Дані використані для створення нового напою лікувально-профілактичної дії з підвищеними протекторними властивостями щодо іонів Pb(II), Hg(II), Cd(II).

Ключові слова: токсичні метали, протекторні властивості, харчові продукти.

Постановка проблеми. Раніше нами було показано, що основні компоненти харчових продуктів здатні зв'язувати токсичні метали за рахунок утворення комплексних сполук з їх білковою частиною [1–4]. З цією метою метал-індикаторним методом [5] були встановлені кількісні характеристики складу і стійкості комплексів амінокислот, що входять до складу білків харчових продуктів і грибів, зокрема з іонами Pb (II), Cd (II) та Hg (II).

Аналіз літературних джерел. Відомо, що до складу каркаде входять різноманітні органічні речовини, які здатні до комплексоутворення з іонами металів. Хімічний склад квіток суданської троянди (у %) представлений органічними кислотами на 30-50: гідроксилимонна кислота – 15, яблучна – 2-9, аскорбінова – 0,08-0,1, винна – 8, лимонна – 15-20, γ -ліноленова, оксиянтарна – 1,5; фенолкарбонові кислоти (О-кумарова – 1,5, N-кумарова – 0,6, ферулова – 0,24). Крім того, до складу суданської троянди входять антоціани і флавоноїди (кверцетин, мірицетин, гібисцетин, гібисцетрин, гіссіпетин, антоціанін, глюкозид гібисцин, глюкозиди дельфінідину, ціанідину) – 4,0-4,5, фітостероли. До складу гібіскусу також входять 13 амінокислот (з них шість незамінних, в тому числі аргінін, аспарагінова і глутаміно-

ва кислоти). Містяться в чашечках і полісахариди (водорозчинні – 8 %, у тому числі пектин – 2,4 %, геміцелюлоза – 1 %), рослинний мускус (в насінні), амбреттол (лактон оксипентадецілової кислоти) і фарнезол – основний компонент ефірної олії [6–9].

Формулювання мети роботи. Метою статі є дослідження здатності основних компонентів каркаде зв'язувати іони токсичних металів Pb(II), Cd(II) та Hg(II).

Виклад основного матеріалу

Експериментальна частина

Реагенти. Вихідні 0,1 моль/дм³ розчини солей Pb(II), Hg(II), Cd(II) готували розчиненням наважок: Cd⁰ (ос.ч.) у 1,0 моль/дм³ H₂SO₄; Pb(NO₃)₂, Hg(NO₃)₂·0,5 H₂O (х.ч.) у 0,1 моль/дм³ HNO₃ [10]. Стандартизацію проводили комплексонометрично (Pb) [11] та меркуриметрично (Hg) [12].

В роботі використовували 10⁻³ моль/дм³ водні розчини металохромних індикаторів: ксиленолового оранжевого (КО), ч.д.а. (Chemapol) та сульфоназо III (СФАЗ), ч.д.а. (Merk). Використовували також розчини HCl, HNO₃, H₂SO₄, NaOH, NaCl х.ч. Вихідні 1,0 моль/дм³ розчини готували розведенням концентрованих розчинів. Воду очищали, як описано в роботі [13]. Робочі розчини готува-

ли розведенням вихідних перед проведенням експерименту.

Методики експерименту.

Методика визначення зв'язуючої здатності основних компонентів каркаде щодо іонів металів. До наважки порошка каркаде додавали 30 см³ теплої (45-50 °С) дистильованої води, перемішували і залишали на 10 хвилин для набухання. До отриманої суміші додавали 1 см³ 0,1 моль/дм³ розчину солі досліджуваного металу, перемішували одну годину на магнітній мішалці, фільтрували крізь складчастий фільтр. У фільтраті визначали вміст іонів досліджуваних металів за методом градувального графіка. Кількість Pb(II), Hg(II), Cd(II), що сорбувалася каркаде, визначали як різницю між $m_{Pb, Cd, Hg}$, що була внесена, і $m_{Pb, Cd, Hg}$, що була знайдена у фільтраті.

pH розчинів створювали за допомогою розведених розчинів HNO₃ і NaOH, CH₃COOH і уротропіна_{крис.}

Методика визначення Pb(II) у фільтраті [14]. У мірну пробірку місткістю 10 см³ вносили 1 см³ фільтрату, 1 см³ 0,01 моль/дм³ HNO₃ для створення pH 3, додавали 2 см³ 10⁻³ моль/дм³ водного розчину СФАЗ і доводили загальний об'єм до 10 см³ дистильованою водою. Оптичну густину вимірювали при λ=660 нм в кюветі з ℓ=0,1 см відносно води через п'ять хвилин після змішування розчинів.

Методика визначення Cd(II) у фільтраті [15]. У мірний стакан місткістю 50 см³ вносили 1 см³ фільтрату, додавали 1 см³ 10⁻³ моль/дм³ розчину КО, дистильовану воду і створювали в об'ємі 25 см³ pH~5,8

за допомогою уротропіну та HCl при постійному перемішуванні. Оптичну густину вимірювали при λ=580 нм в кюветі з ℓ=2 см відносно води через п'ять хвилин після змішування розчинів.

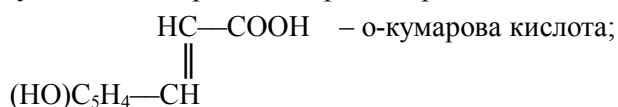
Методика визначення Hg(II) у фільтраті [15]. У мірний стакан місткістю 50 см³ вносили 1 см³ фільтрату, додавали 1 см³ 10⁻³ моль/дм³ розчину КО, дистильовану воду і створювали в об'ємі 25 см³ pH~6 за допомогою уротропіну та HCl при постійному перемішуванні. Оптичну густину вимірювали при λ=580 нм в кюветі з ℓ=2 см відносно води через п'ять хвилин після змішування розчинів.

Апаратура. Спектри світлопоглинання розчинів знімали, користуючись спектрофотометром СФ-46. Світлопоглинання розчинів вимірювали на КФК-3 при оптимальній довжині хвилі (λ_{опт}) відносно води. Кислотність розчинів контролювали іономіром И-160, використовуючи як індикаторний скляний електрод ЕСЛ-64, електрод порівняння – хлорид срібний.

Результати та їх обговорення. Встановлено, що основні компоненти харчових продуктів здатні зв'язувати іони Pb(II), Cd(II), Hg(II) як за рахунок комплексоутворення з функціонально-активними угрупованнями (ФАУ) їх основних компонентів, так і за рахунок фізичної адсорбції цих іонів поверхнею харчових продуктів [1-4]. У випадку каркаде основними зв'язуючими центрами є фрагменти: карбонових та амінокислот, флавоноїдів та антоціанів, які можуть взаємодіяти з іонами металів за такими схемами:

1. У випадку карбонових гідрокси кислот
 HOOC—CH(OH)—CH₂—COOH – яблучна, гідроксіантарна кислота;
 HOOC—CH(OH)—CH(OH)—COOH – винна, α,β-дігідроксіантарна кислота;
 HOOC—CH₂—CH(OH)(COOH)—CH₂—COOH – лимонна, 2-гідрокси-1,2,3-пропантрикарбонова кислота;
 CH₂(OH)CH(OH)CH(OH)C(OH)=C(OH)CO – аскорбінова кислота.

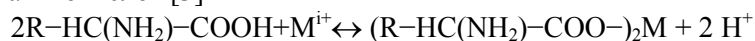
2. У випадку пектинових речовин і фенолкарбонових кислот



CH₃O—C₆H₃(OH)—CH=CH—COOH – ферулова кислота

взаємодія може відбуватися за рахунок заміщення іонів гідрогену в карбоксильних та гідроксильних групах з утворенням 5- та 6-членних циклів за схемою: R(OH)—COOH+ M⁺ ↔ [R(O)—(COO)M]⁺² + 2H⁺.

3. У випадку амінокислот [3]



можна зробити припущення щодо координації іонів досліджуваних металів за атомами нітрогену аміногруп і атомами кисню внаслідок заміщення гідрогену в карбоксильних групах з утворенням двох 5-членних циклів.

4. Флавоноїди та антоціани (пеларгонідин, цианідин, дельфінідин, кверцетин тощо) залежно від умов можуть утворювати з іонами металів забарвлені комплекси за рахунок заміщення двох іонів гідрогену в гідроксогрупах з утворенням 5-членних циклів.

В табл. 1 наведені результати визначення зв'язуючої здатності основних компонентів досліджуваних зразків каркаде щодо іонів Pb(II), Hg(II), Cd(II).

Таблиця 1
Результати визначення зв'язуючої здатності основних компонентів порошка каркаде щодо іонів Pb(II), Hg(II), Cd(II)

Метал	Внесено M ⁱ⁺ , мг/1 г каркаде	Сорбувалось M ⁱ⁺ , мг/1 г каркаде	Сорбувалось M ⁱ⁺ , %
Pb (II)	20,70	20,63	99,66
Cd (II)	11,20	11,10	99,11
Hg (II)	20,05	20,049	99,99

З табл. 1 видно, що основні компоненти каркаде виявляють високі протекторні властивості відносно всіх досліджуваних металів. Це пояснюється наявністю великої кількості комплексоутворюючих речовин у складі каркаде.

За здатністю адсорбуватися зразками каркаде метали можна розташувати у такий ряд: Hg > Pb > Cd. Це можна пояснити як стійкістю комплексів, що утворюють ці метали з функціонально-аналітичними угрупованнями карбонових гідрокси кислот, пектинових речовин, фенолкарбонових кислот, амінокислот, флавоноїдів, антоціанів та інших компонентів, так і властивостями катіона-комплексоутворювача.

Таким чином, внесення досліджуваної добавки до складу нових дієтичних харчових продуктів має надати їм певних протекторних властивостей щодо меркурію(II), кадмію(II) та плумбуму(II).

Висновки. Вперше досліджені протекторні властивості основних компонентів каркаде щодо іонів токсичних металів Pb(II),

Hg(II), Cd(II). Отримані кількісні характеристики зв'язуючої здатності досліджених зразків. Дані використані для створення нового напою лікувально-профілактичної дії з підвищеними протекторними властивостями щодо іонів Pb(II), Hg(II), Cd(II).

Список літератури

1. Костенко Є. Є. Вивчення здатності деяких основних компонентів молока та сумішей на його основі зв'язувати іони плумбуму / Костенко Є. Є., Тасенко М. А., Ромоданова В. О. // Наукові праці УДУХТ. – 2001. – Ч. II, № 10. – С. 46–47.
2. Пат. № 41841 А. Україна. МПК 7 G01N33/04. Спосіб визначення комплексоутворювальної здатності основних компонентів молока та сумішей на його основі / Костенко Є. Є., Ромоданова В. О., Тасенко М. А.; заявник і власник патенту Нац. ун-т харчових технологій. – № 2001053132; заявл. 07.05.01; надрук. 17.09.2001, Бюл. № 8. – 4 с.
3. Костенко Є. Є. Вивчення комплексоутворення Pb (II), Cd (II), Hg (II) з амінокислотами для прогнозування протекторних властивостей харчових продуктів / Є. Є. Костенко, О. М. Бутенко // Наукові праці НУХТ. – 2012. – № 44. – С. 85–91.
4. Костенко Є. Є. Протекторні властивості харчових продуктів, які не містять пектину, щодо Плумбуму (II) / Є. Є. Костенко, Т. В. Стахмич, О. М. Бутенко // Сесія наук. ради НАН України з пробл. «Аналітична хімія», Гурзуф, 16–19 травня 2011 р. : тези доп. – Київ, 2011. – С. 54.
5. Бабко А. К. Металл-индикаторный метод изучения комплексов в растворе / А. К. Бабко, М. Й. Штокало. – К. : Наукова думка, 1969. – 100 с.
6. Дикорастущие полезные растения России / отв. ред. А. Л. Буданцев, Е. Е. Лесиовская. – СПб. : Изд-во СПХФА, 2001. – 663 с.
7. Аббас А. М. Растительные пищевые добавки / А. М. Аббас // Растительные ресурсы. – 1993. – Вып. 2. – С. 31–40.

8. Муравьева Д. А. Фармакогнозия / Д. А. Муравьева. – М. : Медицина, 1991. – 560 с.
9. Яковлев Г. П. Растения для нас / Г. П. Яковлев, К. Ф. Блинов. – Харьков : Изд-во СПХФА, 2001. – 263 с.
10. Коростелев П. П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ / П. П. Коростелев. – М. : Химия, 1967. – 285 с.
11. Полянский Н. Г. Аналитическая химия элементов. Свинец / Н. Г. Полянский. – М. : Наука, 1986. – 352 с.
12. Гладышев В. П. Аналитическая химия ртути / В. П. Гладышев, С. А. Левицкая, Л. М. Филиппова. – М. : Наука, 1974. – 224 с.
13. Методы анализа чистых химических реактивов / А. И. Сухановская, М. С. Чупахин, В. З. Красильщик, Е. В. Добижа. – М. : Химия, 1984. – 280 с.
14. Костенко Е. Е. Фотометрическое определение микроколичеств свинца в питьевой воде с помощью сульфоназо III / Е. Е. Костенко, М. Г. Христиансен, Е. Н. Бутенко // Химия и технология воды. – 2002. – № 6. – С. 324–328.
15. Марченко З. Фотометрическое определение элементов : пер. с польск. / З. Марченко. – М. : Мир, 1971. – 501 с.
4. Kostenko, E. E., Stakhmich, T. V. and Butenko, O. M. (2011) Protekturni vlas-tyvosti kharchovykh produktiv, yaki ne mistyat' pektynu, shchodo Plyumbumu (II). *Sesiya nauk. rady NAN Ukrayiny z probl. «Analitychna khimiya», Gurzuf, 16–19 travnya: tezy dop.* Kyiv, s. 54 [in Ukrainian].
5. Babko, A. K. and Shtokalo, M. I. (1969) Metall-indikatornyi metod izucheniya kompleksov v rastvore. Kiev: Naukova dumka, 100 s. [in Russian].
6. Dikorastushchie poleznye rasteniya Rossiya. Otv. red. A. L. Budantsev, E. E. Lesiovskaya. St. Petersburg: Izd-vo SPKhFA, 663 s. [in Russian].
7. Abbas, A. M. (1993) Rastitel'nye pishchevye dobavki. *Rastitel'nye resursy*, (2), s. 31–40 [in Russian].
8. Muravyeva, D. A. (1991) Farmakognoziya. Moscow: Meditsina, 560 s. [in Russian].
9. Yakovlev, G. P. and Blinov, K. F. (2001) Rasteniya dlya nas. Khar'kov: Izd-vo SPKhFA, 263 s. [in Russian].
10. Korostelev, P. P. (1967) Prigotovlenie rastvorov dlya khimiko-analiticheskikh rabot. Moscow: Khimiya, 285 s. [in Russian].
11. Polyanskii, N. G. (1986) Analiticheskaya khimiya elementov. Svinets. Moscow: Nauka, 352 s. [in Russian].
12. Gladyshev, V. P., Levitskaya, S. A. and Filippova, L. M. (1974) Analiticheskaya khimiya rtuti. Moscow: Nauka, 224 s. [in Russian].
13. Sukhanovskaya, A. I. Chupakhin, M. S., Kra-sil'shchik, V. Z. and Dobizha E. V. (1984) Metody analiza chistyykh khimicheskikh reaktivov. Moscow: Khimiya, 280 s. [in Russian].
14. Kostenko, E. E., Khristiansen, M. G. and Butenko, E. N. (2002) Fotometrisheskoe opredelenie mikrokolichestv svintsya v pit'voi vode s pomosch'yu sul'fonazo III. *Khimiya i tehnologiya vody*, (6), s. 324–328 [in Russian].
15. Marchenko, Z. (1971) Fotometrisheskoe opredelenie elementov: per. s pol'sk. Moscow: Mir, 501 s. [in Russian].

References

1. Kostenko, E. E., Tsenko, M. A. and Romodanova, V. O. (2001) Vyvchennya zdatnosti deyakykh osnovnykh komponentiv moloka ta sumishei na jogo osnovi zvyazuvaty iony plyumbumu. *Nauk. pratsi UDUKht*, II (10), s. 46–47 [in Ukrainian].
2. Pat. № 41841 A. Ukrayina. MPK 7 G01N33/04. Kostenko, E. E., Romodanova, V. O. and Tsenko, M. A. (2001) Sposib vyznachennya kompleksoutvoryuval'noyi zdatnosti osnovnykh komponentiv moloka ta sumishej na jogo osnovi. Zayavnyk i vlasnyk patentu Nats. un-t kharchovykh tekhnologij, № 2001053132; zayavl. 07.05.01; nadruk. 17.09.2001, Byul. № 8, 4 s. [in Ukrainian].
3. Kostenko, E. E. and Butenko, O. M. (2012) Vyvchennya kompleksoutvorennya Pb (II), Cd (II), Hg (II) z aminokyslotamy dlya prog-

E. E. Kostenko, *Dr.Chem.Sc., professor,*
E. V. Maksimenko, *Master of Science,*
E. N. Butenko, *PhD in Engineering, associate professor*
National University of Food Technology, Ukraine
Volodymyrska str., 68; Kyiv, 04033, Ukraine
kostenkoelizaveta @ukr.net

THE STUDY OF COUPLING CAPACITY OF "HIBISCUS" FOOD ADDITIVE TO IONS OF Pb (II), Cd (II) and Hg (II)

Hibiscus is widely used as a valuable additive to foods, drugs and cosmetics.

The composition of Hibiscus includes various organic substances which form complexes with dissolved metal ions.

In the literature there is no information about the study of complex formation of toxic metal ions with the major components of Hibiscus by metal-indicator method.

The purpose of the paper is to study the ability of the main components of Hibiscus ions bind with toxic metals Pb (II), Cd (II), Hg (II).

Sample dissolved Pb (II), Hg (II), Cd (II) for preparing 0.1 mol/l solutions. The paper used 10^{-3} mol/l aqueous solutions of metal-chrome indicator: xylene orange, (Chemapol) and sulfonazo III, (Merk).

The method for determining the ability of the main components of Hibiscus to bind with toxic metals was used. 30 ml of warm (45-50 °C) distilled water was added to Hibiscus powder batch, stirred and left for 10 minutes to swell. To this mixture 1 ml of 0.1 mol /l of metal salt solution was added, stirred for 1 hour on a magnetic stirrer and filtered. The filtrate was analyzed for toxic metal ions by calibration curve. The content of Pb (II), Hg (II), Cd (II) was determined as the difference between $m_{Pb, Cd, Hg}$, which was introduced and $m_{Pb, Cd, Hg}$, which was found in the filtrate.

It is found that the main components of foods may bind ions Pb (II), Cd (II), Hg (II) due to their chelation of functionally active groups and due to physical adsorption of these ions by foods surface. In the case of Hibiscus, the fragments of carboxylic and aminoacids, flavonoids and anthocyanins, pectin are the major binding sites. For the first time protective properties of the main Hibiscus components as to toxic metals ions Pb (II), Hg (II), Cd (II) are studied. Quantitative characteristics of binding capacity of the studied samples are obtained. The results are used to create a new drink of therapeutic and preventive action with high protective properties to ions Pb (II), Hg (II), Cd (II).

Keywords: *toxic metals, protective properties, food.*

Статтю представляє д.х.н., професор Є. Є. Костенко.