УДК 543.219.3

О.В. СКРОПИШЕВА, В.П. ГНІДЕЦЬ
Херсонський національний технічний університет

ВИКОРИСТАННЯ МЕТОДУ МІКРОКРИСТАЛОСКОПІЧНОГО АНАЛІЗУ ДЛЯ ІДЕНТИФІКАЦІЇ ХАРЧОВИХ ТА ТЕХНОЛОГІЧНИХ ДОБАВОК У ХАРЧОВИХ ПРОДУКТАХ

Розглянута можливість використання методу мікрокристалоскопічного аналізу для ідентифікації харчових та технологічних добавок у харчових продуктах. Проаналізовані переваги і недоліки цього методу. Проведено ідентифікацію ряду речовин, які використовують в харчовій промисловості.

Ключові слова: мікрокристалоскопічний аналіз, мікрокристалоскопічні реакції, кристали.

Е.В. СКРОПЫШЕВА, В.П. ГНИДЕЦ
Херсонский национальный технический университет

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА МИКРОКРИСТАЛЛОСКОПИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ДЛЯ ИДЕНТИФИКАЦИИ ПИЩЕВЫХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ДОБАВОК В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ

Рассмотрена возможность использования микрокристаллоскопического анализа для идентификации пищевых и технологических добавок в пищевых продуктах. Проанализированы преимущества и недостатки этого метода. Проведена идентификация ряда веществ, используемых в пищевой промышленности.

Ключевые слова: микрокристаллоскопический анализ, микрокристаллоскопические реакции, кристаллы.

E.V. SKROPYSHEVA, V.P. HNIDETS
Kherson National Technical University

USING METHOD MICROCRYSTALLINE ANALYSIS FOR IDENTIFICATION OF FOOD AND TECHNOLOGICAL SUPPLEMENTS IN FOOD

The possibility of using mikrokristalline analysis for identification of certain hazardous substances in food. The advantages and disadvantages of this method. Identification of a number of substances used in the food industry.

Keywords: mikrokristalline analiz, mikrokristalline reaction, crystals.

Постановка проблеми

Проблема негативного впливу харчових добавок на здоров’я людини у сучасних умовах стає дуже актуальною. Причинами її загострення є інтенсивний розвиток промисловості, хімізація сільського господарства та негативні побічні наслідки розвитку цивілізації.

Високу якість і безпеку харчових продуктів може і повинна забезпечити добре організована система контролю за якістю продовольчої сировини і технологічних процесів її переробки у продукцію харчової промисловості. Така система забезпечує недопущення до переробки забрудненої сільськогосподарської сировини або вилучення небезпечних хімічних речовин і сполук під час її технологічної переробки, і в результаті забезпечення заданого рівня безпеки продуктів харчування.

Небезпеку створюють токсичні речовини і патогенні мікроорганізми. До них належать не тільки важкі метали, радіонукліди, пестициди, нітрозаміни, мікотоксини але й інші хімічні сполуки, на перший погляд безпечні, число яких постійно збільшується. Тому інформація про вміст шкідливих речовин у харчових продуктах має велике значення і одним з методів визначення таких речовин маже бути метод мікрокристалоскопічного аналізу.

Аналіз останніх досліджень і публікацій

Україна, як і інші держави світу, приділяє велику увагу безпеці харчування населення. З урахуванням міжнародного досвіду екології харчування в Україні прийнято цілу низку нормативних документів щодо забезпечення безпеки харчових продуктів.

Закон України «Про захист прав споживачів» регулює відносини між споживачами товарів (робіт послуг) і виконавцями: виробниками та продавцями. Цим законом встановлюється право споживача на безпеку товарів (робіт послуг).

У Законі України «Про забезпечення санітарного та епідемічного благополуччя населення» визначаються вимоги безпеки для здоров'я і життя населення, в тому числі до продовольчої сировини і продуктів харчування, умов їх транспортування, зберігання та реалізації. Цей закон зобов'язує у державних стандартах та інших нормативно технічних документах на вироби, сировину та технології мати вимоги безпеки для здоров'я і життя населення.

Декрети та Постанови Кабінету Міністрів України «Про стандартизацію і сертифікацію», «Про порядок заняття торгівельною діяльністю і правила торговельного обслуговування населення», накази міністерств та відомств, державні стандарти України щодо системи сертифікації УкрСЕПРО, СанПіНи, які затверджені Головним державним санітарним лікарем, Правила і нормативи, які затверджені Головним ветеринарним лікарем, й таке інше встановлюють конкретні засоби щодо забезпечення безпеки харчових продуктів в Україні. Комплексною системою щодо забезпечення безпечності харчових продуктів «від ниви до столу» є система НАССР, яка передбачає систему контролю за рівнем критеріїв ризику.

Міжнародні стандарти серії 180 9000, які визначають заходи щодо управління якістю продукції (товарів, послуг) містять вимоги до забезпечення її безпеки.[1]

Враховуючи той факт, що екологічні умови в світі погіршуються необхідно звернути особливу увагу на розробку достатньо простих і ефективних способів визначення і зниження вмісту накопичених забруднювачів у продовольчій сировині у технологічному процесі її переробки, оскільки якість продовольчої сировини і харчових продуктів у першу чергу визначається їх безпекою.

Забезпечення безпеки повинно відбуватися у різних напрямках і одним з найважливіших з них є удосконалення методологічної бази по виявленню ідентифікації і кількісного визначення контамінантів їжі, виявлення фальсифікації харчових продуктів.

Таким сучасним методом аналізу сировини та готової продукції є мікрокристалоскопічний метод аналізу.

Мікрокристалоскопічний аналіз засновано на визначенні речовин за формою, розмірами та забарвленням їх кристалів. В більшості випадків для ідентифікації хімічних сполук за допомогою мікрокристалоскопічного методу визначають форму і забарвлення не самих досліджуваних речовин, а кристалічних продуктів, які утворюються при взаємодії цих сполук з відповідними реактивами. Своє наукове обґрунтування мікрокристалоскопічний метод аналізу отримав в роботах Є.С. Федорова та інших вчених.

Мікрокристалоскопічний метод аналізу має ряд вагомих переваг. По-перше, для аналізу за допомогою цього методу потрібні невеликі кількості досліджуваних речовин і вказаний метод може бути використаний для визначення токсичних речовин, робота з великими кількостями яких небезпечна. Крім того, при визначенні хімічних сполук за допомогою цього методу у більшості випадків виключає такі громіздкі операції, як фільтрування, випаровування, прожарювання і т.п.

Мікрокристалоскопічні реакції виконують на предметному склі, на яке наносять розчини досліджуваних речовин, додають до них відповідні реактиви, а потім під мікроскопом спостерігають форму і забарвлення кристалів, які утворились.

Кристали, які утворились при взаємодії досліджуваних речовин з відповідними реактивами, повинні мати необхідні розміри і форму, характерну для продукту взаємодії цієї сполуки з реактивом. Кристали, які утворились, повинні бути відносно великими (20-50 мк). Форма і грані їх повинні бути видні під мікроскопом при малому збільшенні (60-100 разів). Більш дрібні кристали (2-20 мк) можливо роздивитися тільки при збільшенні у 150-250 разів. При визначенні форми кристалів під мікроскопом зазвичай використовують збільшення в 30-80 разів.

Надзвичайно важливими при мікрокристалоскопічному методі аналізу є умови утворення кристалів, оскільки форма і розміри кристалів залежать саме від умов росту.

Найчастіше кристали зустрічаються у вигляді симетричних багатогранників. По ступеню симетрії розрізняють 32 класи кристалів, які належать до 7 кристалічних систем, або сингоній: триклинної, моноклінної, ромбічної, тетрагональної (квадратної), тригональної, гексагональної і кубічної. [2]

Слід відзначити, що більшість кристалів, отриманих в лабораторіях (в тому числі і при мікрокристалоскопічний дослідженнях), не повністю зберігають всі особливості кристалічної структури. Тому розрізняють ідеальні і реальні кристали.

Ідеальними вважаються кристали, в яких весь простір представляє собою єдину решітку з тотожними елементарними комірками.

Реальні кристали, на відміну від ідеальних, мають ряд дефектів (порушення періодичної структури кристалічної решітки). В реальних кристалах досить часто зустрічається так звана мозаїчна структура. Це свідчить, що кристалічна решітка не єдина, а складається з окремих блоків і може мати пустоти в окремих вузлах. Великі реальні кристали не завжди однорідні, деякі з них складаються з багатьох дрібних кристалів, що зрослись між собою. Реальні кристали можуть мати і деякі інші дефекти.

Довгий час речовини ділили на кристалічні і аморфні. Згодом було встановлено, що в залежності від умов утворення одну й ту саму речовину можна отримати в кристалічному і в аморфному стані. Так, наприклад, сульфат барію з водяних розчинів випадає у вигляді кристалічного осаду, а з 30 – 60 % -вих спиртових розчинів – у вигляді аморфного осаду. У вигляді кристалів отримано ряд речовин, які раніше вважалися типовими аморфними сполуками: білки, каучук і т.п. За допомогою рентгеноструктурного аналізу в більшості так званих аморфних осадів доказано наявність кристалічної решітки.

Кристалічний стан речовин є найрозповсюдженішим в оточуючому нас світі. Кристали утворюються при переході з рідкого або газоподібного стану в твердий, при охолодженні розчинів, при сублімації і т.п.

При використанні мікрокристалоскопічного методу аналізу кристалічні осади здебільше отримують додаванням реактивів до розчинів досліджуваних речовин. В залежності від умов кристалізації можуть утворюватись кристали різних розмірів.

Процес кристалізації проходить у два етапи: спочатку утворюються дуже дрібні центри кристалізації, здатні до подальшого росту, а потім іде утворення дрібних кристалів за рахунок іонів або молекул даної речовини, що знаходяться в розчині. Для утворення крупно-кристалічного осаду необхідно, щоб перша стадія (утворення зародків кристалів) протікала відносно повільно. При цих умовах утворюється менше центрів кристалізації, але більше речовини відкладається на поверхні зародку і утворюються більші кристали.

Для отримання крупнокристалічного осаду, осадження проводять з гарячих розбавлених розчинів розчинами реактивів. Краплі розчинів досліджуваної речовини і реактиву слід наносити на предметне скло поряд друг з другом, а потім поєднувати їх за допомогою гострої скляної палички.

При змішуванні концентрованих розчинів досліджуваних речовин з концентрованими розчинами реактивів утворюються нехарактерні для даної речовини дрібні кристали. [3]

В мікрокристалоскопічному аналізі концентрація речовини може змінюватись при випаровуванні краплі рідини, нанесеної на предметне скло. Причому, по краях краплі рідина випаровується швидше, ніж у центрі, тому і утворення кристалів починається з периферії, а не з центру краплі. Випаровування рідини призводить не тільки до зміни концентрації досліджуваної речовини, але й до збільшення концентрації реактиву, який може теж випадати у вигляді кристалів, які заважатимуть визначенню основної речовини.

У тих випадках, коли реакція між досліджуваною речовиною і реактивом протікає повільно і рідина на предметному склі випаровується значною мірою, скло вносять у вологу камеру, в якості якої може використовуватись чашка Петрі, в яку поміщають вологий фільтрувальний папір.

Форма кристалів залежить від умов їх росту, природи речовини, температури, при якій проходить кристалізація, наявності домішок в досліджуваних розчинах, розчинників з яких кристалізується речовина, розташування кристалу під час росту і т.п.

Особливо сильно впливають на форму кристалів домішки, що знаходяться в досліджуваному розчині і в розчині реактиву. Домішки або адсорбуються на поверхні, або потрапляють всередину кристалу і в обох випадках може змінюватись форма кристалу.

Не менш важливим є положення кристалу в рідині під час росту. Кристал, що «плаває» в рідині, росте в усі боки, а якщо він під час росту торкається з поверхнею предметного скла, то він росте лише в сторони і вгору і це може викликати деформацію кристалу. Для уникнення деформації ряд авторів рекомендує метод, згідно якому реакцію отримання кристалів проводять у висячій краплі.

Основним недоліком мікрокристалоскопічного методу аналізу є імовірність виникнення похибок при дослідженні речовин, здатних знаходитись у декількох поліморфних модифікаціях, то б то можуть утворювати різні по симетрії і по геометричній формі кристали. [3-5]

Як відмічав Г.Б.Бокий [5], явище поліморфізму надзвичайно розповсюджене. Майже всі речовини при певних умовах можуть бути отримані у різних поліморфних модифікаціях. Поліморфізм простих речовин (вуглецю, сірки, фосфору та ін.) називають алотропією. Поліморфізм зумовлений зміною температури (в ряді випадків зміною температури і тиску) в процесі кристалізації і всі поліморфні модифікації мають температурні інтервали свого існування. Так нітрат амонію має 4 поліморфних модифікації: в межах температури від 18 до 32 °С утворюється β – ромбічна модифікація, від 32 до 84 °С – α– ромбічна, від 84 до 125 °С – тригональна, вище 125 °С – кубічна. Відомо, що кристали хлориду амонію можуть існувати у вигляді двох поліморфних модифікації. Для сульфіду цинку відомо 5 модифікацій, для йодиду кадмію – 3, для йодиду срібла – 4 и т. д. Описані поліморфні модифікації оксиду кремнію, карбонату кальцію та ін. Гадамер наводить опис поліморфних модифікацій більшості барбітуратів и ряду інших речовин, які використовуються в медицині.

Деякі поліморфні модифікації зі зміною температури легко переходять в інші, однак для деяких поліморфних модифікацій такі переходи здійснюються доволі складно. Причому, при поліморфних перетвореннях в тій чи іншій мірі змінюється тип хімічного зв’язку в кристалі, різко змінюються кути кристалів і їх фізико-хімічні властивості. Поліморфізм може бути причиною змін оптичних властивостей

(кристалооптичних констант) кристалів. В літературі є відомості про кристалооптичні константи поліморфних модифікацій деяких речовин. Згідно цих даних, кристалооптичні константи (великий, середній і малий показники переломлення, двупроменепереломлення) різних поліморфних модифікацій даної речовини неоднакові.

Тому, як підкреслює К.П. Стюарт, А. Стольман, Е.Г. Кларк та інші автори, мікрокристалоскопічні реакції слід виконувати після того, як наявність досліджуваної речовини в пробі встановлено іншими реакціями і методами. Крім того, виділені з біологічного матеріалу речовини, що підлягають дослідженню за допомогою повинні бути добре очищені від домішок.

Виконання контрольних дослідів деякою мірою виключає можливість похибки при оцінці мікрокристалоскопічних реакцій. З цією метою на одне предметне скло наносять краплю досліджуваного розчину, а на інше краплю розчину чистого препарату, додають відповідний реактив і порівнюють форму кристалів, що утворились на обох скельцях.

Незважаючи на всі переваги мікрокристалоскопічного методу аналізу, він має і ряд недоліків. Основний з них полягає в тому, що при виконанні мікрокристалоскопічних реакцій в ряді випадків досить важко отримати кристали строго визначеної фори, яка залежить від багатьох факторів (концентрації досліджуваної речовини, об'єму і концентрації реактиву, наявності домішок, природи розчинника, умов кристалізації, швидкості утворення кристалів, швидкості випаровування рідини на предметному склі, pH середовища, температури, положення кристалів під час росту, поліморфізму та ін.).

Крім того, відсутність науково-обґрунтованої номенклатури форм кристалів, що утворюються при мікрокристалоскопічних реакціях, є перепоною для широкого використання цього метода в аналізі. Іноді одну і ту саму форму кристалів різні автори називають по-різному. У ряді випадків в хіміко-токсикологічному аналізі для характеристики зовнішньої форми кристалів використовують терміни, які мають мало спільного з термінами, які використовують в кристалографії. Так, наприклад, в мікрокристалоскопічном аналізі для опису іноді використовують терміни: зростки кристалів у вигляді птахів, що летять, кристали у формі дубового листя, кристали рисоподібної форми, чечевицеподібні кристали і т.п. Ці обставини є причиною зниження специфічності мікрокристалоскопічних реакцій.

Формулювання мети досліджень

Оскільки мікрокристалоскопічний метод аналізу має ряд вагомих переваг, таких як: швидкість, безпечність і невелика вартість, можна припустити, що він може бути ефективним для ідентифікації харчових добавок у харчових продуктах. Тому метою роботи була ідентифікація речовин широко використовуваних при виготовленні харчових продуктів.

Викладення основного матеріалу досліджень

У даній науково-дослідній роботі досліджували вплив умов формування кристалів найбільш широковживаних харчових добавок на їх форму. Формування кристалів здійснювалось за умов висушування в сушильній шафі при температурі 40 0С. За допомогою мікроскопа МІМ-10, підключеного до ПК, що дає змогу спостерігати рельєфне зображення поверхні досліджуваного матеріалу, були отримані мікрофотографії кристалів зі збільшенням 200, 500, 800, 1250 разів.

На рисунках 1-3 наведені мікрофотографії кристалів галунів і сечовини.

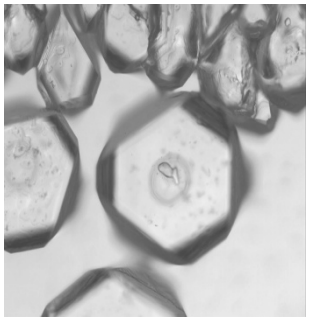

Рис. 1. Алюмокалійні галуни

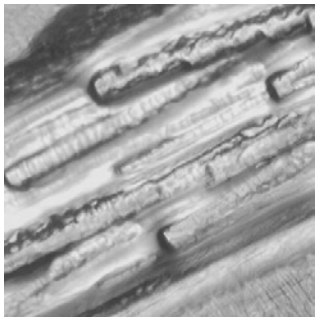

Рис. 2. Залізоамонійнй галуни

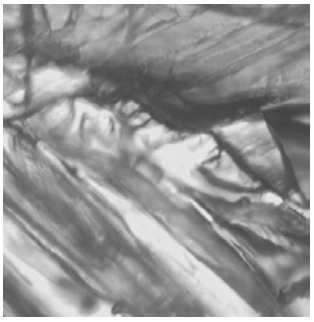

Рис. 3. Сечовина

Як видно на рисунках алюмокалійні галуни з водяних розчинів кристалізуються у вигляді шестигранників, а залізоамонійні – у вигляді подовжених друз. Сечовина кристалізується у вигляді заокруглених голок.

На рисунках 4-7 наведені мікрофотографії кристалів солей металів та нитрату амоню.

Як бачимо, в звичайних умовах хлорид натрію кристалізується у формі октаедрів (восьмигранніков). Для хлориду амонію характерні кристали рисоподібної форми, а нітрат амонію має кристали в формі кленового листа, сульфід цинку кристалізується у вигляді трикутних сот.

Рис. 4. Хлорид натрію

Рис. 5. Хлорид амонію

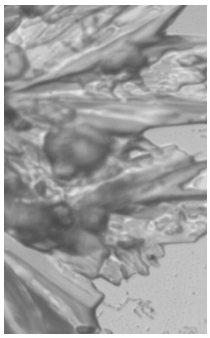

Рис. 6. Нітрат амонію

Рис.7. Сульфід цинку

Не менш характерними є кристали інших широковживаних харчових добавок, наведені на рисунках 8-15.

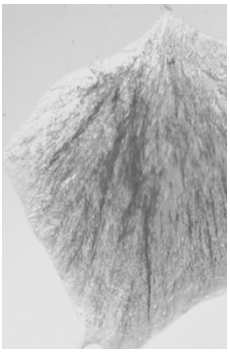

Рис. 8. Ванілин

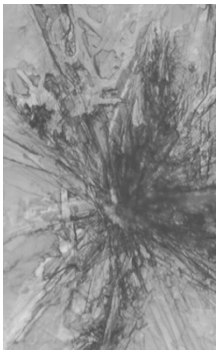

Рис. 9. Сахарин

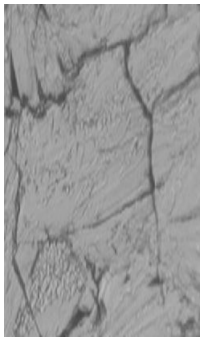

Рис.10. Сахароза

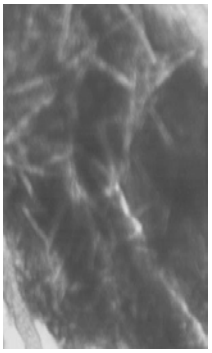

Рис. 11. Фруктоза

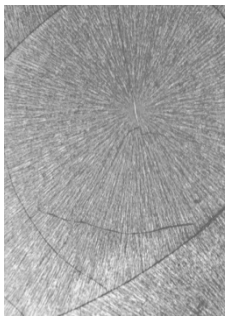

Рис. 12. Аскорбінова кислота

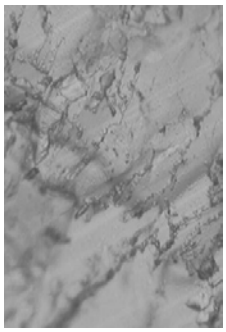

Рис. 13. Винна кислота

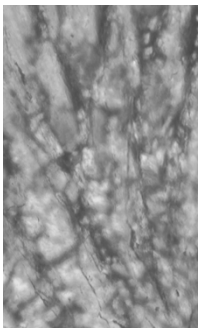

Рис. 14. Цитратна кислота

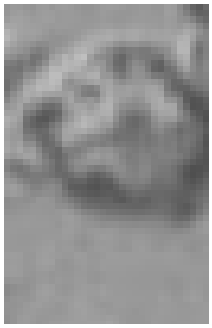

Рис. 15. Оцтова кислота

Висновки

Мікрокристалоскопія – досить молодий розділ токсикологічної хімії, але він швидко розвивається. На практиці мікрокристалоскопія зручна тим, що дозволяє швидко визначати дуже незначні кількості речовини в розчині.

Але, обмежене число форм кристалів, які утворюються при мікрокристалоскопічних реакціях, і велика кількість речовин, які можна визначати за допомогою цих реакцій, приводять до того, що одну й ту саму форму можуть мати кристали декількох речовин.

Приймаючи до уваги вище наведене, виконання мікрокристалоскопічний реакцій повинна проводити особа, яка має відповідну підготовку і певний досвіт роботи в цій галузі аналізу.

Список використаної літератури

1. Дубініна А. А. Токсичні речовини у харчових продуктах та методи їх визначення: Підручник. / А. А. Дубініна, Л.П. Малюк, Г.А. Селютіна та ін. — К.: ВД «Професіонал», 2007. — 384 с.
2. Wikipedia.org .
3. Золотов Ю. А. Основы аналитической химии. – М.: Высшая школа, 2001. – 495 с.
4. Урусов В.С., Еремин Н.Н. Кристаллохимия. Краткий курс. – М.: Изд-во МГУ, 2010. –258 с.
5. Бокий Г.Б. Кристаллохимия – М.: Наука, 1971. – 237 с.