

УДК 543.42.062+546.19.151.655

В. Зайцев, д-р. хім. наук, О. Трохименко, канд. хім. наук, Є. Писарев, канд. хім. наук

АКТУАЛЬНІ ПИТАННЯ КОНТРОЛЮ ВМІСТУ ЙОДУ В ХАРЧОВИХ ПРОДУКТАХ, СІЛЬСЬКОГОСПОДАРСЬКІЙ СИРОВИНІ ТА БІОЛОГІЧНИХ РІДИНАХ

Здійснено критичний аналіз існуючих нормативних документів з методів контролю вмісту загального йоду та його окремих форм у харчових продуктах, сільськогосподарській сировині та біологічних рідинах.

The critical analysis of existing normative documents on a quality monitoring of the contents of the common iodine and its separate forms in foodstuff, agricultural raw material and biological liquids is carried out.

Вступ. Наразі у світі і Україні створено потужне промислове виробництво спеціалізованих продуктів харчування, які додатково збагачено (фортифіковано) вітамінами, макро- та мікроелементами, зокрема, йодом. Проте, як за умов дефіциту, так і надміру необхідних елементів та речовин незбалансований харчовий раціон на фоні існуючих екологічних проблем може призвести до серйозних порушень у роботі організму людини. Так, нестача йоду спричиняє тяжкі захворювання щитоподібної залози, проте надмір його викликає йодоіндукований гіпертиреоз, лущення епідермісу і навіть некроз у піддодільних щурів [6]. Добова потреба організму людини в йоді становить біля 3 мкг на кг маси тіла.

У вигляді йодиду згаданий мікроелемент в організмі відіграє роль антиоксиданта за схемою [2]: $2I^- + \text{пероксидаза} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Йодотирозин} + \text{H}_2\text{O} + 2e^-$. Низка неорганічних аніонів, що характеризуються окисно-відновними властивостями, проявляють інгібіуючу дію до засвоєння йоду у формі йодиду, зокрема, нітрит (добавки до копчених м'ясних продуктів), нітрат (одна з головних складових мінеральних добрив, надлишки якого з городинною потрапляють до організму людини), тиоціанат (надмір спостерігається у біологічних рідинах курців та потрапляє в організм людини з деякими рослинами, зокрема, маніокою, що є основою харчування населення деяких тропічних країн). Зрозуміло, що йод у формі йодату, за допомогою якого наразі в Україні здійснюють йодування кухонної солі, згадану антиоксидантну роль здійснювати не взмозі. Підкреслимо, що при подоланні йододефіциту споживачеві необхідно брати до уваги відмінності у метаболізмі йоду, що входить до складу органічних сполук (морська капуста, інші морепродукти, продукти тваринного походження) та йоду у формі неорганічних сполук (йодид чи йодат у складі йодованої кухонної солі). Адже відомо, що організм людини здатен контролювати кількість йоду, що засвоюється ним з органічних сполук (надлишок виводиться у кишечник і евакуюється з організму), у той час як знешкодити надмірне надходження йоду у формі неорганічних сполук організм людини не взмозі, що спричиняє токсичну дію надлишку неорганічного йоду на низку внутрішніх органів людини. Наразі запропонований в Україні препарат (KIO₃) для йодування солі є в 10 разів токсичнішим за той, що використовувався раніше (KI). Йодат калію є стійкішим до дії вологи і сонячних променів порівняно з йодидом, з огляду на це для йодування кухонної солі він має переваги для виробника, а не для споживача.

Даних про природний вміст йоду у харчових продуктах, вироблених у різних регіонах України, та у дієті пересічного українця, недостатньо. Підкреслимо, що в країнах Євросоюзу введено обмеження на максимально допустимий вміст йоду в натуральному молоці (не більше 100 мкг/дм³), а в деяких зразках цільного молока Канади вміст йоду досягає 1500 мкг/дм³ і дієтологи занепокоєні використанням такого молока в дитячому харчуванні. Додамо, що йод у натуральному молоці міститься як у вигляді йодиду, так і у складі органічних сполук. Таким чином, контроль

вмісту загального йоду та його окремих форм у харчових продуктах, сільськогосподарській сировині та біологічних рідинах є актуальною проблемою.

Мета роботи – критичний аналіз діючих нормативних документів (НД) в Україні з методів контролю вмісту йоду в харчових продуктах, сільськогосподарській сировині та біологічних рідинах.

Результати та їх обговорення. При визначенні загального вмісту йоду в об'єктах (екооб'єкти, харчові продукти, сільськогосподарська сировина) залежно від способів їх попередньої пробопідготовки одержують водні розчини, що містять різні іонні форми йоду: йодид після сухої лужної і йодат, після вологої кислої і лужної [3] мінералізації. Йодид це іонна форма йоду, яка найчастіше використовується для визначення йоду в об'єктах після попередньої пробопідготовки різноманітними методами аналізу. Визначення йоду у вигляді його оксоформ – йодату, періодату, елементного йоду чи йодумісних органічних сполук (йодоформ, інші йодалкіли) [4] здійснюють значно рідше. Проте, використовуючи відповідну пробопідготовку для переведення однієї форми йоду в іншу чи різні форми йоду в одну (загальний йод) одержують надійні аналітичні результати будь-яким методом аналізу і для інших форм йоду.

Оригінальні методики визначення йоду у різних його формах, що наведено в літературі, ґрунтуються на титриметричних, фотометричних, хроматографічних, кінетичних та електрохімічних методах аналізу. Найчастіше використовують спектрофотометрію у видимій частині спектру (йод-крохмальний комплекс з $\lambda_{\text{max}} = 590$ нм; елементний йод у хлороформі з $\lambda_{\text{max}} = 510$ нм; забарвлені іонні асоціати хелатних комплексів металів з аніонами йоду в нітробензолі, зокрема, $[\text{Fe}(1,10\text{-фенантролин})_3]_2$), а також в УФ-частині спектру (трийодидний комплекс I_3^- у водному розчині, $\lambda_{\text{max}} = 288$ нм). Каталітичний вплив йодиду на церій(IV)-арсенітну, залізо(III)-нітритну і деякі інші редокс-реакції використовуються для його кінетичного визначення [1]. Серед інших поширених методів визначення йоду необхідно назвати іонну, рідинну і газову хроматографію, а також атомно-емісійну спектроскопію з індуктивно зв'язаною плазмою. Відомі також інші інструментальні методи визначення йоду, серед яких необхідно виділити електро- і радіохімічні, а також атомно-абсорбційний.

НД – це ГОСТи колишнього СРСР, термін дії, яких в Україні подовжено до затвердження нових НД, ДЕСТи України, які зазвичай є гармонізованими з європейськими стандартами.

Проблема забезпечення контрольно-аналітичних лабораторій методиками кількісного визначення йоду є досить гострою. Методики виконання вимірювання масової частки йоду, офіційно затверджені як ГОСТ, ДСТУ, ТУ, призначені для визначення йоду на рівні міліграмових кількостей на кілограм. Проте, актуальною є проблема визначення мікрограмових кількостей йоду на кілограм продукту. У таблиці наведено такі відомості про методики НД: метод визначення та його принцип, спосіб пробопідготовки та діапазон вимірюваних концентрацій Деякі з

наведених у таблиці методик потребують внесення уточнень і виправлення помилок, вони не є оптимізованими за оптимальними умовами перебігу хімічної реакції, а отже за чутливістю з точки зору можливості хімічних реакцій, покладених в їх основу, застарілими з точки зору побудови градувальних графіків, оскільки загальні об'єми розчинів, що використовуються, коливаються від 100 до 25 мл. Вимірювання оптичної густини в спектрофотометричних методиках рекомендується здійснювати за $\lambda_{\text{ефект.}}$, а не за $\lambda_{\text{максим.}}$. Спектрофотометричні методики є найдоступнішими, з них спектрофотометричні каталітичні доступність поєднують з високою чутливістю. Затверджені електрохімічні методики є чутливими, але малодоступними для пересічних контрольно-аналітичних лабораторій, оскільки розроблені під певні прилади, що випускаються приватними фірмами в обмеженій кількості.

В КНУ сумісно з УкрНДІспиртбіопрод розроблено методику виконання вимірювань вмісту загального

йоду у водах, напоях та продуктах харчування кінетичним каталітичним методом, що ґрунтується на реакції Кольтгофа-Сендела з різними способами прободготовки (сухим лужним і вологим кислим з мікрохвильовим прискоренням). Методика є доступною для пересічних контрольно-аналітичних лабораторій, оскільки з обладнання потребує наявності лише спектрофотометра чи фотоелектроколориметра [5].

Для подальшої успішної реалізації програм йодофілактики в Україні з точки зору хіміків-аналітиків необхідними є такі заходи: удосконалення діючої системи контролю реального надходження йоду в організм людини і системи моніторингу вмісту цього мікроелемента в біосередовищах. Вдосконалення існуючих і впровадження нових методів хіміко-аналітичного контролю за вмістом йоду в харчових продуктах. Необхідність розробки або закупки автоматичних аналізаторів для виконання контрольно-аналітичними лабораторіями рутинних аналізів.

Таблиця

Нормативні документи з методів визначення вмісту йоду в об'єктах

Назва НД	Метод визначення та його принцип	Прободготовка; діапазон вимірюваних концентрацій	Примітки
Документи радянської доби, термін дії яких подовжено українським законодавством або знято обмеження терміну їх дії			
ГОСТ 23268.0-78-23268.18.78. Воды минеральные и питьевые лечебные, лечебно-столовые и природные столовые	Титриметричний; титрування тіосульфатом елементного йоду $I_2 + 2S_2O_4^{2-} \rightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}$	Йодид, що міститься у зразках вод, окиснюють бромом до йодату: $I^- + 3Br_2 + 3H_2O \leftrightarrow IO_3^- + 6Br^- + 6H^+$. Далі пробу підкислюють і додають надмір йодиду, внаслідок чого виділяється йод: $IO_3^- + 8I^- + 6H^+ \leftrightarrow 3I_3^- + 3H_2O$; 0,2-20 мг/дм ³	Недостатня чутливість методик, використання вогнебезпечного токсичного розчинника
	Екстракційно-фотометричний; фотометрування гексанового екстракту йоду	Йодид, що міститься у зразках вод, окиснюють нітритом до елементного йоду: $2I^- + 2NO_2^- + 4H^+ \rightarrow I_2 + 2NO + 2H_2O$; 0,5-5 мг/дм ³	
ГОСТ 13685-84 п. 2.11; 2.12. Соль поваренная. Методы испытаний	Фотометричний, фотометрування синього йод-крохмального комплексу	Йодид, яким фортифіковано кухонну сіль, окиснюють бромом до йодату: $I^- + 3Br_2 + 3H_2O \leftrightarrow IO_3^- + 6Br^- + 6H^+$. Далі пробу підкислюють і додають надмір йодиду, внаслідок чого виділяється йод: $IO_3^- + 8I^- + 6H^+ \leftrightarrow 3I_3^- + 3H_2O$; 0,5-5 мг/кг	Методики не оптимізовані з точки зору побудови градувального графіка та оптимальних умов вимірювання аналітичного сигналу, внаслідок чого наважка проби для аналізу досягає 10–50 г. Помилки у розрахунках, описі принципу методу, неточності у позначеннях
	Титриметричний; титрування тіосульфатом елементного йоду $I_2 + 2S_2O_4^{2-} \rightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}$	Йодид, що міститься у зразку кухонної солі, окиснюють перманганатом у слабкокислому середовищі до йодату за схемою: $I^- + 2MnO_4^- + 2H^+ \rightarrow IO_3^- + 2MnO_2 + H_2O$. Далі пробу підкислюють і додають надмір йодиду, внаслідок чого виділяється йод: $IO_3^- + 8I^- + 6H^+ \rightarrow 3I_3^- + 3H_2O$; від 5 мг/кг	
ГОСТ 28458-90. Корма растительные	Фотометричний каталітичний; методика ґрунтується на каталітичному впливі йодиду на ферум(III)-нітритну реакцію: $Fe^{3+} + NO_2^- + H_2O \rightarrow Fe^{2+} + NO_3^- + 2H^+$. Надмір феруму(III) визначають фотометруванням ферум(III)-тіоціанатного комплексу: $Fe^{3+} + 4SCN^- \rightarrow [Fe(SCN)_4]$	Суша лужна (КОН) мінералізація зразків, за якої усі форми йоду перетворюються у йодид. Йодид із сухого мінерального залишку вилучають водою, у середовищі якої здійснюють визначення; 0,06-0,2 мг/кг	Методика є мало чутливою внаслідок: а) перебігу каталітичної реакції методика не за оптимальних умов; б) невеликого значення коефіцієнту молярного світлопоглинання ферум(III)-тіоціанатного комплексу. Для підвищення чутливості визначення використовують велику наважку зразка (до 10 г), що є незручним для мінералізації проби та знижує експресність методики. Похибка визначення ~ 40 %

Закінчення табл.

Назва НД	Метод визначення та його принцип	Пробопідготовка; діапазон вимірюваних концентрацій	Примітки
ГОСТ 26185-84. п. 3.14. Водоросли морские и продукты их переработки	Візуально-фотометричний йод-крохмальний метод (якісне визначення). Для кількісного визначення рекомендується екстракційно-фотометричний метод. Фотометрують бензиновий чи хлороформний екстракт йоду	Суша лужна (K_2CO_3) мінералізація зразків з подальшим вилученням йодиду водою із сухого залишку. Розчин обробляють нітритом для виділення елементного йоду; $2I^- + 2NO_2^- + 4H^+ \rightarrow I_2 + 2NO + 2H_2O$; кількісне визначення – від 100 мг/кг	Неповне озолення проб пропонованою методикою пробопідготовки. Застосування вогнебезпечного токсичного органічного розчинника. Методика не оптимізована з точки зору оптимального співвідношення об'ємів водної та органічних фаз
НД, затверджені українським законодавством			
ТУ У 18.446-97. Сіль кухонна йодована	Титриметричний; титрування тіосульфатом елементного йоду; $I_2 + 2S_2O_4^{2-} \rightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}$	Йодат, яким фортифіковано кухонну сіль, відновлюють у кислому середовищі надміром йодиду до елементного йоду; $IO_3^- + 5I^- + 6H^+ \rightarrow 3I_2 + 3H_2O$; від 8 мг/кг	Проблеми відбору середньої проби
ТУ У 23522451-004. Метод визначення йодид-іону у водорості спіруліні	Аналогічно ГОСТ 26185-84	Суша лужна (K_2CO_3) мінералізація зразків з подальшим вилученням йодиду водою із сухого залишку. Розчин обробляють нітритом для виділення елементного йоду; $2I^- + 2NO_2^- + 4H^+ \rightarrow I_2 + 2NO + 2H_2O$; кількісне визначення – від 100 мг/кг	Не наведено концентрації розчинів, що використовуються в аналізі
МВВ 081/12-0066-02. Методи измерения массовой концентрации иодидионов в иодированных продуктах (напитки безалкогольные, воды питьевые и минеральные, хлеб, соль)	Інвенсійно-вольтамперометричний метод, що ґрунтується на здатності йодид-іону накопичуватися на поверхні електрода при певному потенціалі з подальшим катодним відновленням	Напіє безалкогольні, води питні і мінеральні 0,005–1,3 мг/дм ³ ; хліб 0,2–2,3 мг/кг; сіль кухонна 1,0–60 мг/кг	Методика дозволяє визначати природний вміст йоду, проте методикою розроблено під конкретний прилад певної фірми, а отже вона є малодоступною
МВВ 081/12-0146-04. Методика виконання вимірювань вмісту загального йоду у водах, напоях та продуктах харчування кінетичним каталітичним методом	Фотометричний каталітичний; методика ґрунтується на каталітичному впливі йодиду на церій(IV)-арсенітну редокс-реакцію: $2Ce^{4+} + AsO_3^{3-} + H_2O \rightarrow 2Ce^{3+} + AsO_4^{3-} + 2H^+$	Два варіанти пробопідготовки: суха лужна (K_2CO_3) мінералізація зразків з подальшим вилученням йодиду водою та волога кислотна (HNO_3) мінералізація з мікрохвильовим прискоренням. Поєднання реакції Сендела-Кольтофа з кислотною мінералізацією проб здійснено завдяки введенню добавок сульфамінової кислоти; від 10 до 1000 мг/дм ³ включно	Методика дозволяє визначати природний вміст йоду, є доступною, проте передбачає використання токсичних сполук арсену(III)

1. Перес-Бенедито Д., Сильва М. Кинетические методы в аналитической химии. – М.: Мир, 1991. – 170 с. 2. Подрушняк А.Е., Макаруч Т.Л., Крайцова Ю.В. Актуальні проблеми фортифікації та контролю якості харчових продуктів, збагачених йодом // Науковий вісник НДІ ім. Медведя – 2002. – С. 91–44. 3. Трохименко О.М., Зайцев В.Н. Кинетическое определение иодида по реакции Кольтофа-Сендела с использованием дифениламин-п-сульфофосфорной кислоты для определения снижения концентрации $Ce(IV)$ // Журн. аналит. химии. – 2004. – Т.59, № 5. – С. 491–494. 4. Трохименко О., Зай-

цев В.Н. Наукометричні дослідження публікацій за останні три десятиріччя з методів визначення різних форм йоду в об'єктах // Методи і об'єкти хімічного аналізу – 2009. – Т.4, № 1. – С. 4–10. 5. Трохименко О.М., Зайцев В.М. Спосіб визначення йодид-іонів у воді Патент України № 49246А. Бюл. № 9 від 16.09.2002 р. 6. Edmonds J.S., Morita M. Technical reports // Pure Appl. Chem. – 1998. – Vol.70. – P. 1567-1584.

Надійшла до редколегії 29.12.08

УДК 543.2, 542.61, 611.185.1

В. Старова, асп., О. Костюк, студ., С. Куліченко, канд. хім. наук

ІЗОЕЛЕКТРИЧНА ТОЧКА БІЛКІВ У РОЗЧИНАХ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН ЯК ФАКТОР УМОВ МІЦЕЛЯРНО-ЕКСТРАКЦІЙНОГО ВИЛУЧЕННЯ БІОЛОГІЧНИХ СУБСТРАТІВ

Вивчено вплив білків на параметри фазаутворення у розчинах додецилсульфату натрію. Встановлено зміну температури фазаутворення та об'єму міцелярної фази при значеннях рН близьких до ізоелектричної точки білку. Знайдені ефективні значення ізоелектричної точки овальбуміну в присутності поверхнево-активних речовин різного типу. Показано зменшення значення ізоелектричної точки білку у присутності салицилової кислоти при сталості параметрів фазаутворення. Запропоновано умови міцелярно-екстракційного вилучення білків з поверхонь різної природи.

The influence of the proteins on the phase formation parameters was studied. The changes of phase formation temperature and the volume of the surfactant-rich phase at pH values close to the isoelectric point of protein were established. The effective values of the isoelectric point in the presence of various surfactants were found. The decreases of isoelectric point values in the presence of salicylic acid at the constant phase formation parameters were shown. The suitable conditions for effective micellar extractions of the proteins from solid surfaces were proposed.

Вступ. При виділенні білків із природних об'єктів створення нових ефективних методів концентрування являється актуальним завданням [18, 23]. Міцелярна

екстракція фазами неіонних поверхнево-активних речовин (НПАР) при температурі помутніння виступає перспективним методом концентрування та розділення гід-