

## РОЗДІЛ III

### Аналітична хімія

УДК 543.42:543.253

**Ф. О. Чмиленко** – доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри аналітичної хімії Дніпропетровського національного університету імені Олеся Гончара;  
**Л. В. Бакланова** – кандидат хімічних наук, доцент кафедри загальнонаукових дисциплін Української інженерно-педагогічної академії, м. Харків;  
**О. М. Бакланов** – доктор хімічних наук, старший науковий співробітник, завідувач кафедри загальнонаукових дисциплін Української інженерно-педагогічної академії, м. Харків

#### Двочастотне ультразвукове випромінювання в технології отримання бета-каротину з розсолів – відходів виробництва кухонної солі

*Роботу виконано на кафедрі аналітичної хімії  
ДНУ ім. Олеся Гончара та кафедрі загальнонаукових  
дисциплін УІПА*

Розглянуто питання щодо використання двочастотної дії ультразвуку в технології отримання бета-каротину з розсолів – відходів виробництва кухонної солі. Показано, що використання двочастотної ультразвукової технології порівню з використанням одночастотної дає можливість збільшити вихід бета-каротину з розсолів – відходів виробництва кухонної солі – на 40–50 %.

**Ключові слова:** бета-каротин, двочастотний ультразвук, відходи виробництва, розсоли.

**Чмиленко Ф. А., Бакланова Л. В., Бакланов А. Н. Двухчастотное ультразвуковое излучение в технологии получения бета-каротина с рассолов – отходов производства кухонной соли.** Рассмотрен вопрос использования двухчастотного действия ультразвука в технологии получения бета-каротина из рассолов – отходов производства кухонной соли. Показано, что использование двухчастотной ультразвуковой технологии в сравнении с использованием одночастотной дает возможность увеличить выход бета-каротина с рассолов – отходов производства кухонной соли – на 40–50 %.

**Ключевые слова:** бета-каротин, двухчастотный ультразвук, отходы производства, рассол.

**Chmilenko F. A., Baclanova L. V., Baclanov A. N. Two-Frequency Ultrasound in the Technology of Beta-Karotene from Brine By-products of the Production of Common Salt.** The use of two-frequency ultrasound in the technology of beta-karotene from brine by-products of the production of common salt is considered. At is shown that the use of two-frequency ultrasound technology increases the yield of beta-carotene from the brine by-products by 40–50 % compared to the single-frequency ultrasound.

**Key words:** beta-karotene, ultrasound, offcuts of production, brines.

**Постановка наукової проблеми та її значення.** Перспективним напрямом для отримання бета-каротину є переробка водорості “*Dunaliella salina*” (“DS”), що вегетує в розсолах різного походження. При цьому “DS”, що вегетує в соляних розсолах, які використовуються для виробництва кухонної солі, містить у перерахунку на суху масу до 1,1 % бета-каротину, а в соляних розсолах – відходах виробництва кухонної солі (маточні розсоли) – до 1,5 % [1–3]. Маточні розсоли – це відходи виробництва кухонної солі басейновим і вакуум-випарним способами, які складаються в основному з хлоридів і сульфатів магнію, кальцію з невеликою домішкою сульфату натрію, займаючи сотні гектарів земель на півдні України, погіршують і без того напружену екологічну ситуацію в цьому районі [2]. Слід також зазначити, що зараз світовий ринок бета-каротину насичений на 20 %, український – тільки на 7 %. Вартість бета-каротину кристалічного на січень 2007 року складала

© Чмиленко Ф. О., Бакланова Л. В., Бакланов О. М., 2009

2800 доларів США. Тільки на базі підприємств півдня України є можливість виробляти до 60 т кристалічного бета-каротину [2].

Нами раніше розроблено технологію отримання бета-каротину з ропи соляних озер і басейнів, яку засновано на руйнуванні водорості “DS” низькочастотним ультразвуком (УЗ) високої інтенсивності, співосаженні бета-каротину на колекторі – гідроксиди магнію – з ультразвуковою інтенсифікацією процесу. Руйнування водорості є необхідною операцією, оскільки наявні білково-вітамінні зв'язки не дозволяють виділяти бета-каротин співосаженням і екстракцією [3]. Ступінь витягу бета-каротину з ропи соляних озер порівняно з раніше вживаною технологією, заснованою на використанні високошвидкісних дезінтеграторів, підвищився з 30–40 % до 90 % [4].

Проте цей метод виявився малоприсадним для маточних розсолів (ступінь витягу бета-каротину був менший 50 %) унаслідок високої акустичної міцності водорості, яка вегетує в цьому об'єкті [5].

Описано [6] одночасну дію УЗ низьких і високих частот від 18 до 47 кГц і 1,0–2,5 МГц для руйнування комплексів металів з органічними речовинами в кухонній солі і розсолах, показано перевагу цього способу порівняно з використанням УЗ тільки однієї частоти.

Застосування одночасної дії УЗ високої і низької частот для руйнування водорості “DS” при отриманні бета-каротину з розсолів не вивчено, відомостей про це в літературі не знайдено. Мабуть, немає також і технології отримання бета-каротину з маточних розсолів. В усякому разі, про це свідчать значні кількості земель, зайнятих маточними розсолами в Україні, США, Австралії та інших країнах, які використовують басейновий метод для отримання кухонної солі і кліматичні умови яких дозволяють виростати водорості “DS” [6].

Пропоновану роботу присвячено вивченню можливості використання двочастотного УЗ у технології отримання бета-каротину з маточних розсолів – відходів виробництва кухонної солі.

**Матеріали та методи.** Руйнування водорості “DS” проводили в хімічному реакторі, що дає змогу проводити обробку розсолів одночасно УЗ частотою 18–100 кГц і 1,0–5,0 МГц [6]. Джерелами УЗ слугували магнітострикційні і п'єзоелектричні випромінювачі з робочими частотами від 18 кГц до 5,0 МГц, що підключаються до лампового генератора 24-УЗГИ-К-1,2 (Росія) і до ультразвукового модернізованого диспергатора УЗДН-1М (Україна) [6]. Для руйнування водорості використовували також лабораторний варіант дезінтегратора 2ВС-1-6М (Австралія). Екстракцію бета-каротину проводили в атмосфері аргону в боксі 1БП-10С (Україна). При кристалізації бета-каротину використовували морозильник “Nord” (Україна).

Визначення вмісту бета-каротину проводили на спектрофотометрі СФ-46 (Росія) за методикою [7]. Також вміст бета-каротину в розсолах установлювали гравіметричним методом після його виділення і зважування у вигляді бета-каротину кристалічного [7].

Дослідження проводили на маточних розсолах Геройського і Генічеського солезаводів. Ступінь витягу бета-каротину встановлювали на маточних розсолах, із яких заздалегідь видаляли бета-каротин, потім в ці розсоли вводили водорість “DS” і відому кількість бета-каротину у вигляді розчину в ацетоні [6]. При цьому використовували 98%-й бета-каротин кристалічний фірми “Bioscience Pty. Ltd” (Австралія).

Пробу розсолу з водорості “DS” обробляли УЗ частотою 18–100 кГц, інтенсивністю від 1 до 4 Вт/см<sup>2</sup> протягом 0,5–4,0 хв і одночасно УЗ частотою від 1,0 до 5,0 МГц, інтенсивністю 1–12 Вт/см<sup>2</sup> [4]. Верхня межа інтенсивності ультразвуку при використанні п'єзоелектричних випромінювачів обмежена 12 Вт/см<sup>2</sup>, що пов'язане з їх механічною міцністю [6]. Далі поступали аналогічно описаному нами раніше у роботі [4]. Вміст бета-каротину визначали за методикою [7]. Паралельно проводили дослід з використанням руйнування водорості дією УЗ тільки однієї низької частоти або дезінтегратором [2].

**Методика отримання каротину з маточних розсолів.** 5000 см<sup>3</sup> маточного розсолу обробляють УЗ частотою 18–100 кГц, інтенсивністю 1,5–2,5 Вт/см<sup>2</sup> і УЗ частотою 1,0–2,5 МГц, інтенсивністю 2,5–4,0 Вт/см<sup>2</sup> протягом 1–3 хв. Далі вводять 25 см<sup>3</sup> розчину гідроксиду натрію (3 моль/дм<sup>3</sup>), діють УЗ частотою 18–44 кГц, інтенсивністю  $\geq 1,5$  Вт/см<sup>2</sup> протягом  $\geq 30$  с. Дають осаду осісти і відокремлюють його від розчину сифонуванням і центрифугуванням. Осад тричі промивають дистильованою водою і після кожного промивання центрифугують. Потім осад промивають охолодженим до  $< 5$  °С етиловим спиртом для зневоднення. З отриманого концентрату екстрагують каротин 30 см<sup>3</sup> суміші ацетону з петролейним ефіром у співвідношенні 10:1–7:1 за температури 45–50 °С при дії УЗ частотою 18–46 кГц, інтенсивністю 0,5–2,0 Вт/см<sup>2</sup> протягом часу  $> 2$  хв. Далі кристалізують каротин охолодженням до температури від  $-1$  до  $-5$  °С при дії УЗ частотою 35–46 кГц, інтенсивністю 0,5–1,5 Вт/см<sup>2</sup> протягом 5–10 с. Отриманий бета-каротин відокремлюють від розчину фільтруванням

і запаюють в ампули. Зберігають у холодильнику. Операції кристалізації і фільтрування бета-каротину проводять в атмосфері аргону. Якщо необхідно отримання бета-каротину високого ступеня чистоти ( $\geq 95\%$ ), його знову розчиняють у запропонованому розчиннику і повторно кристалізують.

**Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження.** При використанні одночасної дії УЗ високої і низької частот для руйнування водорості "DS" у маточних розсолах ступінь витягу бета-каротину була вище на 40–50 % порівняно з використанням УЗ тільки однієї низької частоти або дезінтеграторів (табл. 1). Правильність отриманих результатів підтверджується хорошим збігом результатів методів спектрофотометрії і гравіметричного визначення вмісту бета-каротину в маточних розсолах (табл. 1).

Таблиця 1

**Кількість знайденого бета-каротину у розсолах та ступінь витягу додатково введеної його частини при використанні різних способів отримання бета-каротину**

Проба	Введено бета-каротину, мкг	Знайдено бета-каротину з використанням двочастотної дії УЗ		Знайдено бета-каротину з використанням УЗ низької частоти		Знайдено бета-каротину з використанням руйнування водорості дезінтегратором	
		X, мкг	ступінь витягу, %	X, мкг	ступінь витягу, %	X, мкг	ступінь витягу, %
Розсіл Генічеського солепідприємства* 1) 1) 2) 2)	0,00	50,09	–	21,16	–	10,09	–
	10,00	59,12	91	25,07	40	11,03	10
	0,00	62,73	–	32,24	–	12,14	–
	10,00	71,78	90	36,27	40	11,76	–
Розсіл Геройського солепідприємства* 1) 1) 2) 2)	0,00	60,20	–	28,14	–	11,08	–
	10,00	69,21	90	32,34	42	12,19	11
	0,00	68,35	–	33,35	–	12,86	–
	10,00	77,54	92	47,75	44	14,03	12

\* У цій таблиці і наступних наведено усереднені результати шести дослідів. Під ступенем витягу мається на увазі відсоток витягу введеної частини бета-каротину. Об'єм проби розсолу – 5 л. Як проби використано трирічні розсоли, що залишилися після отримання кухонної солі. 1) проби відбиралися в зоні мінімально можливого вмісту бета-каротину (у середині басейну, в глибинному шарі розсолу); 2) проби відбиралися в зоні максимально можливого вмісту бета-каротину (поблизу кутів басейну, в середньому шарі розсолу).

Вища ефективність одночасної дії УЗ високої і низької частот пояснюється особливостями утворення і лопання кавітаційних пухирців при двочастотній дії УЗ, при якому переважно (більше 90 %) утворюються малі сферичні кавітаційні пухирці. При лопанні малих сферичних кавітаційних пухирців руйнуються білково-вітамінні зв'язки у водорості "DS" і бета-каротин стає доступним для співосадження й екстрагування [1].

Зміна частоти низькочастотного УЗ від 18 до 100 кГц на величину ступеня витягання бета-каротину не впливала. Порівняння результатів, отриманих із використанням високочастотного УЗ частотою 1–5 МГц показало, що кращі результати отримано при використанні УЗ частотою 1,0–2,5 МГц (табл. 2–3).

Таблиця 2

**Вплив частоти низькочастотного УЗ на ступінь витягу бета-каротину з розсолів**

Проба	Ступінь витягу бета-каротину з розсолів, %							
	18	22	44	50	60	80	100	110
Розсіл Геройського солепідприємства*	90	91	90	89	90	90	89	81
Розсіл Генічеського солепідприємства*	92	91	90	90	91	89	88	79

\* У цій таблиці і у наступних проби розсолів підготовлено таким чином: бета-каротин попередньо видалено, потім водорість була знову введена у розсоли, далі введено у кожен пробу по 10 мкг бета-каротину. Ступінь витягу бета-каротину з розсолів визначали через п'ять годин, що необхідно для завершення формування відповідних білково-вітамінних зв'язків. Частота високочастотного УЗ – 1,0 МГц, інтенсивність – 3 Вт/см<sup>2</sup>. Інтенсивність низькочастотного УЗ – 2 Вт/см<sup>2</sup>. Час дії УЗ – 3 хв.

Таблиця 3

## Вплив частоти високочастотного УЗ на ступінь витягу бета-каротину з розсолів

Проба	Ступінь витягу бета-каротину з розсолів, %					
	1 МГц	2 МГц	2,5 МГц	3 МГц	4 МГц	5 МГц
Розсіл Геройського солепідприємства*	91	92	90	85	78	34
Розсіл Генічеського солепідприємства*	91	91	90	83	69	29

Частота низькочастотного УЗ – 22,0 кГц, інтенсивність – 3 Вт/см<sup>2</sup>. Інтенсивність високочастотного УЗ – 3 Вт/см<sup>2</sup>. Час дії УЗ – 3 хв.

При цьому інтенсивність низькочастотного УЗ повинна бути 1,5–2,5 Вт/см<sup>2</sup>, а високочастотного – 2,5–4,0 Вт/см<sup>2</sup> (табл. 4). Час дії УЗ повинен бути не менше 2 хв.

Таблиця 4

## Вплив інтенсивності ультразвуку на ступінь витягу бета-каротину з розсолів

Інтенсивність низькочастотного УЗ, Вт/см <sup>2</sup>	Ступінь витягу бета-каротину з розсолів, % при інтенсивності УЗ високої частоти, Вт/см <sup>2</sup>					
	2,0	2,5	3,0	4,0	5,0	6,0
Розсіл Геройського солепідприємства*						
1,0	65	66	71	74	75	77
1,5	85	90	91	90	86	87
2,5	87	91	92	91	84	85
3,0	84	87	85	83	80	79
Розсіл Генічеського солепідприємства*						
1,0	60	62	65	70	72	74
1,5	78	89	90	90	84	85
2,5	79	91	90	90	83	84
3,0	76	78	83	80	78	75

Частота низькочастотного УЗ – 22 кГц, частота високочастотного УЗ – 1 МГц. Час дії УЗ – 3 хв.

**Висновки.** Нами вивчено використання одночасної дії УЗ високої і низької частот для руйнування водорості “DS” у маточних розсолах. Це може бути використано в технології отримання бета-каротину з маточних розсолів. При цьому загальний вихід бета-каротину складає близько 90 %, що в два рази вище, ніж при використанні УЗ тільки однієї частоти.

На цій основі розроблено методику отримання бета-каротину з маточних розсолів і нову методику аналізу розсолів на вміст бета-каротину, засновану на руйнуванні водорості, співосажденні, екстракції бета-каротину петролейним ефіром і вимірюванні оптичної щільності отриманого розчину при 450 нм. Чутливість методики – 0,5 мкг/л розсолу, відносне стандартне відхилення не перевищує 0,08.

## Література

1. Бендт В. П. Опытнo-промышленное получение каротина из рапы, содержащей водоросль дюналиеллу солевую солоноводную / В. П. Бендт // Хим. промышленность Украины. – 1988. – № 4. – С. 49–51.
2. Бакланов А. Н. Получение бета-каротина / А. Н. Бакланов, Ф. А. Чмиленко // Эко-технологии и ресурсосбережение (Хим. технология). – 2000. – № 4. – С. 32–35.
3. Гелескул Ю. Ф. Технология производства препаратов каротина из водоросли соляных водоемов “Dunaliella Salina” для животноводства и пищевой промышленности / Ю. Ф. Гелескул // Хим. технология. – 1982. – № 6. – С. 40–43.
4. Патент України на винахід UA № 39830 А. С01D 3/00. Спосіб одержання каротину кристалічного з водорості, що вегетує у соляних озерах та басейнах / О. М. Бакланов, Л. В. Бакланова, Ф. О. Чмиленко ; заявл. 28.09.1999 ; опубл. 15.06.2001, Бюл. № 7–II.
5. Чмиленко Ф. А. Получение бета-каротина кристаллического из рассолов с использованием ультразвука / Ф. А. Чмиленко, А. Н. Бакланов // Эко-технологии и ресурсосбережение (Хим. технология). – 2001. – № 5. – С. 32–36.
6. Чмиленко Ф. А. Ультразвук в аналитической химии. Теория и практика / Ф. А. Чмиленко, А. Н. Бакланов. – Днепропетровск : Изд-во Днепропетр. ун-та, 2001. – 264 с.
7. Бакланов А. Н. Ультразвук в анализе соляных рассолов на содержание бета-каротина / А. Н. Бакланов, Ф. А. Чмиленко // Вісн. Дніпропетр. ун-ту. – 2000. – Вип. 5. Хімія. – С. 23–28.

Статтю подано до редколегії  
01.12.2009 р.