

УДК 628.54

## УЛЬТРАЗВУК В ОТРИМАННІ ФТОРОВАНОЇ КУХОННОЇ СОЛІ

**О. І. Юрченко, Л. В. Бакланова, О. М. Бакланов, М. О. Добріян**

Вивчено використання ультразвуку при отриманні фторованої кухонної солі. Причому ультразвук використовувався на стадії приготування розчину фториду калію з харчовим емульгатором моногліцеридом дистильованим. Показано, що використання ультразвуку відповідних частот та інтенсивностей дозволяє збільшити термін зберігання фторованої кухонної солі до 24 місяців.

**Ключові слова:** ультразвук, фторована кухонна сіль, харчовий емульгатор моногліцерид дистильований.

### Вступ

Вміст Фтору в організмі людини суттєво впливає на стан її зубів. Для боротьби з дефіцитом Фтору використовуються різні види фторованої продукції: фторована питна вода, фторовані молоко, олія, кухонна сіль, зубна паста [1-3]. Питну воду фторують тільки за повної відсутності Фтору в продуктах харчування при масовому захворюванні населення карієсом. На теперішній час це відбувається у деяких районах Мексики та США. Однак, при цьому виникає ризик отруєння людей зайвими кількостями фтору [1]. З усіх харчових продуктів найбільш передбачуваним є вживання кухонної солі, більше 90% населення вживає за добу від 1 до 5 г кухонної солі [1-3]. В зв'язку з цим найбільш ефективним для боротьби з дефіцитом Фтору в організмі людини є використання фторованої кухонної солі [3]. Фторована сіль розповсюджується в західних областях України, де є дефіцит Фтору [3].

Фторування кухонної солі відбувається шляхом введення до її складу різноманітних фторвмісних добавок з наступним перемішуванням. На Україні дозволено МОЗ для фторування кухонної солі вводити до її складу фториду натрію, калію, літію в кількості  $(250 \pm 50)$  г/т кухонної солі (перелік дозволених речовин наведено у доповненні №2 до міждержавного стандарту ГОСТ 13830 «Соль поваренная. Общие технические условия».

Виробництво фторованої кухонної солі у промислових масштабах здійснюється згідно з ДСТУ 3583-97 (ГОСТ 13830-97) [4] введенням добавки фториду натрію в кількості  $250 \pm 50$  г/т. Однак термін зберігання цього продукту не перевищує 6 місяців, що пов'язано зі втратами фториду натрію за рахунок процесів відновлення завдяки протіканню хімічних реакцій з домішками кухонної солі. Крім того, фторид натрію є токсичним, що потребує вкрай рівномірного його розподілу у пачці солі. Однак, останнє є неможливим, тому що внаслідок мікрокапілярних ефектів частки фториду натрію мігрують з центру пачки до її країв (30-50 % на протязі трьох-чотирьох місяців). Також дана сіль злежується на протязі 3 місяців [4].

Описано [3, 4] декілька технологічних способів одержання фторованої кухонної солі, що передбачають обробку кухонної солі фторуючими добавками (фторидом калію або літію). Однак, ці добавки нестійкі й термін зберігання даної кухонної солі не перевищує 3 місяців.

Нами раніше було запропоновано технологію отримання фторованої кухонної солі, що включає приготування суміші фториду натрію з розплавом харчового емульгатора моногліцериду дистильованого (МГД) та введення її в підігріту до температури, на  $3 - 5$  °С вищої за температуру плавлення емульгатора, кухонну сіль, з наступним перемішуванням. Однак термін зберігання такої солі не перевищував 12 міс. Крім того, технологічний процес приготування такої солі був дуже складним через необхідність використання розплаву харчового емульгатора МГД. Також необхідно було використовувати значну кількість МГД (не менше ніж 2.5 г/кг кухонної солі) [5].

Дана робота присвячена використанню ультразвуку при приготуванні фторованої кухонної солі. Причому ультразвук використовується на стадії приготування розчину фториду калію з емульгатором МГД.

**Експериментальна частина**

При виконанні даної роботи використовували ультразвуковий генератор типу УЗДН-1М, до якого підключали магнітострикційні ультразвукові випромінювачі, що дозволяють створювати в досліджуваних розчинах ультразвукові коливання частотою від 50 кГц до 110 кГц при інтенсивності ультразвуку до 10 Вт/см<sup>2</sup> [3, 4]. Також використовували типову методику з отримання, аналізу та дослідження фторованої кухонної солі [6].

*Методика визначення вмісту Фтору згідно [6].*

Фотометричне визначення у вигляді лантан-алізаринкомплексон-фториду.

Реактиви.

Алізаринкомплексон, 0.0005 М розчин. Для його приготування в мірну колбу ємністю 1 л поміщають 0.1927 г алізаринкомплексону, змочують наважку реактиву 5-6 краплями 4 % розчину гідроксиду натрію, доливають 500 мл дистильованої води, додають 0.25 г ацетату натрію й перемішують до повного розчинення реагенту. Потім доливають по краплях 0.1 N розчин соляної кислоти до переходу забарвлення розчину із червоножовтогарячого в жовтий (це відповідає рН 5) і доводять об'єм розчину в колбі до риски дистильованою водою. Термін зберігання – 1 місяць.

Ацетон, х.ч.

Буферний ацетатний розчин із рН = 4.5 ± 0.2. Для його приготування в мірну колбу ємністю 500 мл поміщають 105 г триводного ацетату натрію й розчиняють в 300 мл дистильованої води, доливають 100 мл крижаної оцтової кислоти й доводять об'єм розчину в колбі дистильованою водою до риски.

Гідроксид натрію, 0.1 N розчин.

Кислота соляна, 0.1 N розчин.

Кислота азотна, 0.1 N розчин.

Кислота оцтова, х.ч.

Нітрат лантану, 0.0005 М розчин. Для його приготування в мірну колбу ємністю 1 л поміщають 0.2166 г нітрату лантану, доливають 200-300 мл дистильованої води, 1 мл розчину азотної кислоти, розчиняють сіль і доводять дистильованою водою до риски.

Змішаний водно-ацетоновий розчин реагентів. Для його приготування змішують 10 частин розчину нітрату лантану, 10 частин розчину алізаринкомплексону, 2 частини ацетатного буферного розчину й 25 частин ацетону. Розчин зберігають у склянці з темного скла у холодильнику. Термін зберігання – 7 днів.

Фторид натрію, розчин-1, що містить 0.1 мг Фтору в 1 мл розчину. Для його приготування 0.2811 г попередньо висушеного до постійної маси хлориду натрію розчиняють у дистильованій воді й розбавляють до об'єму 1000 мл. Розчин зберігають у поліетиленовій посудині, термін зберігання – 3 міс.

Фторид натрію, розчин-2, що містить 1 мкг Фтору в 1 мл розчину. Для його приготування 10 мл розчину-1 переносять у мірну колбу ємністю 1 л і розбавляють дистильованою водою до риски. Термін зберігання – 1 доба.

Хлорид натрію, 7 % розчин.

Проведення випробувань.

Близько 10 г кухонної солі зважують з точністю до 0.2 мг і переносять у хімічну склянку ємністю 400 мл, доливають 200 мл дистильованої води й нагрівають протягом години, не доводячи до кипіння. Після цього склянку залишають стояти на 10 хв для осадження нерозчинних у воді речовин. Потім розчин обережно декантують у мірну колбу ємністю 500 мл через попередньо висушений і зважений разом з бюксом паперовий фільтр «синя стрічка». Нерозчинні речовини, що залишилися в склянці, переносять на фільтр. Фільтр з осадом промивають гарячою дистильованою водою до негативної реакції на хлорид-іон (проба з азотнокислим сріблом), переносять у бюкс, висушують у сушильній шафі до постійної маси при температурі 100-105 °С. Перше зважування проводять через 4 години після початку висушування, а наступні - через 0.5 години. Звичайно висушування триває 4-6 год. Фільтрат у колбі доводять дистильованою водою до риски й використовують для подальшого аналізу – розчин А.

Від розчину А, отриманого при визначенні нерозчинних у воді речовин, відбирають 4 мл і переносять у мірну колбу ємністю 50 мл та розбавляють дистильованою водою до об'єму приблизно 20 мл, доливають 25 мл змішаного водно-ацетонового розчину реагентів. Розчини пере-

мішують і витримують у темному місці 15 хв. Паралельно проводять контрольний дослід. Вимірюють оптичну густину отриманого розчину в кюветі з товщиною поглинаючого світло шару 30 мм при довжині хвилі 590 нм відносно розчину контрольного дослід-2.

При вмісті фторид-іонів у розчині проби менше за 1 мкг необхідно збільшити кількість розчину А.

Приготування калібрувальних розчинів і побудова градуовального графіку.

Для приготування калібрувальних розчинів у мірні колби ємністю 50 мл доливають по 1 мл розчину хлориду натрію й 2.0; 6.0; 12.0; 16.0 мл розчину фториду натрію-2. Потім доливають 25 мл змішаного водно-ацетонового розчину реагентів. Розчини перемішують і витримують у темному місці 15 хвилин. Паралельно проводять контрольний дослід. Вимірюють оптичну густину отриманого розчину в кюветі з товщиною поглинаючого світло шару 30 мм при довжині хвилі 590 нм відносно розчину контрольного дослід-1. За отриманими даними будують градуовальний графік, відкладаючи по вісі абсцис кількості фторидів, у мкг, в калібрувальних розчинах, а по вісі ординат відповідні їм значення оптичної густини.

Калібрувальні розчини стійкі протягом 6 год при зберіганні в темному місці. Побудову градуовального графіку повторюють для кожної нової партії реагентів, але не рідше 1 разу на місяць.

Градуовальний графік наведено в роботі [7] при порівнянні даної методики аналізу з іонометричною (іонселективний електрод).

Приготування контрольних розчинів

Контрольний розчин-1 (використовується для компенсації забруднень, внесених з реактивами в калібрувальні розчини) готується аналогічно приготуванню калібрувальних розчинів, але без введення розчину-2.

Контрольний розчин-2 використовується для обліку забруднень, внесених з реактивами в розчини проб, для його приготування в конічну колбу ємністю 100 мл доливають 20 мл дистильованої води та далі роблять так, як описано в розділі «Проведення випробувань».

### Результати та їх обговорення

В табл. 1 наведено результати дослідів, що показують вплив частоти ультразвуку (УЗ) на розчинність емульгатора МГД у 38-47% розчині фториду калію. Як свідчать дані табл. 1, найкраща розчинність емульгатора МГД спостерігається при використанні ультразвуку частотою 65-100 кГц у розчині фториду калію з концентрацією 40-45%. Без дії ультразвуку, при використанні механічного перемішування при 1000 об/хв на протязі 1 год, емульгатор МГД в розчині фториду калію не розчиняється. Розчинність емульгатора МГД в розчині фториду калію саме під дією ультразвуку пов'язана зі структурними змінами розчину під дією останнього [3-8].

**Таблиця 1.** Вплив частоти ультразвуку на розчинність харчового емульгатора МГД у розчині фториду калію

Частота УЗ, кГц	Розчинність емульгатора (г/100 мл) у розчині фториду калію %						
	38	39 %	40 %	43 %	45 %	46 %	47
64	5	11	22	23	31	25	22
65	8	22	54	54	57	28	24
85	1	22	56	56	58	27	23
90	1	21	55	55	58	25	20
100	12	22	55	55	58	26	21
105	4	14	31	33	35	18	6
Без дії УЗ*	0	0	0	0	0	0	0

Інтенсивність ультразвуку – 5.0 Вт/см<sup>2</sup>, час дії ультразвуку – 10 хв.

\* Використовувалося механічне перемішування 1000 об/хв на протязі однієї години

Оптимальна інтенсивність ультразвуку – 4.5-6.5 Вт/см<sup>2</sup> (табл. 2), час дії ультразвуку 10-15 хв. (табл. 3).

У табл. 4 наведено порівняння методів отримання фторованої кухонної солі за відомим методом та за методом, що пропонується. Як видно з даних, наведених у табл. 4, використання методу, що пропонується, дозволяє збільшити термін придатності солі до 2-х років, при цьому

кількість необхідного емульгатора МГД може бути зменшена з 2.5 до 1.0 г/кг солі. Тобто, використання методу, що пропонується, дозволяє зменшити злежуваність готового продукту й збільшити термін зберігання фторвмісної добавки – розчину фториду калію в емульгаторі МГД до 2 років (опір стиску при дослідженні злежування кухонної солі ексікаторним методом вважається допустимим менше за 0.3 кг/см<sup>2</sup>).

**Таблиця 2.** Вплив інтенсивності ультразвуку на розчинність харчового емульгатора МГД у розчині фториду калію

Інтенсивність УЗ, Вт/см <sup>2</sup>	Розчинність емульгатора, г/100 мл, у розчині фториду калію, %						
	38	39 %	40 %	43 %	45 %	46 %	47
4.4	5	15	15	14	22	21	19
4.5	7	18	55	56	56	25	20
5.0	11	19	56	56	58	25	23
6.0	9	18	57	56	57	22	18
6.5	9	19	56	56	57	23	16
6.6	7	10	15	17	18	10	3
Без дії УЗ*	0	0	0	0	0	0	0

Частота ультразвуку – 85 кГц, час дії ультразвуку – 10 хв.

**Таблиця 3.** Вплив часу дії ультразвуку на розчинність харчового емульгатора МГД у розчині фториду калію

Час дії УЗ, хв	Розчинність емульгатора (г/100 мл) у розчині фториду калію, %						
	38	39 %	40 %	43 %	45 %	46 %	47
9	5	17	18	19	20	19	18
10	11	18	55	56	56	25	23
12	11	21	57	57	57	25	25
14	11	22	57	57	57	22	22
15	12	23	58	58	58	23	23
16	12	23	58	58	18	10	10
Без дії УЗ*	0	0	0	0	0	0	0

Частота ультразвуку – 85 кГц, інтенсивність ультразвуку – 5,0 Вт/см<sup>2</sup>.

### Висновки

Таким чином, проведені дослідження показали, що використання ультразвуку при приготуванні фторвмісної добавки – розчину фториду калію в емульгаторі МГД – дозволяє збільшити термін зберігання фторованої кухонної солі до 2 років. При цьому використовуються безпечні компоненти – йодид натрію, етанол та емульгатор МГД (відноситься до харчових речовин і використовується при приготуванні маргаринів). Крім того, слід зазначити, що остаточний вміст фториду калію після 2 років зберігання складає не менше за 80% від введеної кількості (табл.4), що повністю відповідає вимогам міждержавного стандарту ГОСТ 13830-97.

*Приклад.* Попередньо готують 40-45 % розчин фториду калію в дистильованій воді. Далі готують 55-58 % розчин емульгатора МГД у 40-45 % розчині фториду калію під дією ультразвуку частотою 65-100 кГц, інтенсивністю 4.5 – 6.5 Вт/см<sup>2</sup> протягом 10-15 хв. Відповідну кількість приготованої таким чином фторидвмісної добавки (вміст фториду калію повинен бути 250 мг/кг кухонної солі, а емульгатора МГД - 1,5 г/кг кухонної солі) змішують з підігрітою до температури 73-75 °С кухонною сіллю. Кожну пробу отриманої таким чином кухонної солі поділяють на дві частини. Одну частину вносять до ексікатора для проведення випробувань на злежуваність ексікаторним методом, другу поміщають у стандартну упаковку й через 9, 12, 18 та 24 місяці визначають вміст фториду калію. Результати випробувань наведено у табл. 4.

Результати випробувань показують, що таким чином можливо отримати фторовану кухонну сіль з незначною злежуваністю, термін зберігання якої становить 24 місяці.

**Таблиця 4.** Порівняння методів отримання кухонної солі за відомим методом та за методом, що пропонується

№ проби	Введено KF, мг/кг проби	Введено емульгатору МГД, г/кг проби	*Знайдено KF, мг/кг проби				Опір стиску, кг/см <sup>2</sup>			
			9 місяців	12 місяців	18 місяців	24 місяці	9 місяців	12 місяців	18 місяців	24 місяці
Метод згідно [3]										
1	200	1.00	98	40	12	4	0.11	0.28	1.03	2.12
1	220	1.00	113	56	17	6	0.09	0.21	1.05	2.12
1	250	1.00	121	64	21	7	0.08	0.23	1.05	2.14
2	200	2.00	180	93	33	11	** -	** -	0.11	0.28
2	220	2.00	199	108	42	14	** -	** -	0.09	0.27
2	250	2.00	235	167	54	19	** -	** -	0.10	0.28
3	200	2.50	195	190	62	25	** -	** -	** -	0.11
3	220	2.50	215	209	75	28	** -	** -	** -	0.09
3	250	2.50	239	221	83	34	** -	** -	** -	0.09
Метод, що пропонується										
1	200	0.50	156	154	132	111	0.21	1.22	2.03	3.12
1	220	0.50	175	170	151	122	0.22	1.28	2.04	3.12
1	250	0.50	212	208	197	138	0.20	1.27	2.03	3.14
2	200	1.00	198	190	185	150	0.05	0.18	0.30	0.52
2	220	1.00	218	210	205	165	0.04	0.16	0.27	0.52
2	250	1.00	245	236	232	188	0.04	0.17	0.25	0.54
3	200	1.50	199	195	188	180	** -	** -	0.11	0.22
3	220	1.50	219	215	210	198	** -	** -	0.09	0.22
3	250	1.50	248	240	238	225	** -	** -	0.10	0.23

\*-у цій таблиці й наступних наведено усереднені результати шести дослідів.

\*\* - Ознак злежування не знайдено

### Литература

1. Иванов Я.И. Использование фторирования пищевых продуктов для профилактики кариеса зубов. – М.: Медицина, 2013. – 192 с.
2. Фторирование молока для профилактики кариеса зубов / Под ред. Г. Пахомова, К. Стефена, И Баноти. – Женева, Москва, 1998. – 213 с.
3. Бакланов О.М., Авдєєнко А.П., Чмиленко Ф.О., Бакланова Л.В. Аналітична хімія кухонної солі і розсолів. – Краматорськ: вид-во ДДМА, 2011. – 268 с.
4. ДСТУ 3583-97 (ГОСТ 13830-97). Сіль кухонна. Загальні технічні умови. -К: Вид-во стандартів, 1997.- 38с.
5. Способ фторирования поваренной соли / Ф.А. Чмиленко, Л.В.Бакланова, В.Б.Голик, А.Н.Бакланова, Т.А.Матвеева. - А.с. СССР №1623953. - Опубл. 30.01.1991. - бюл. № 4
6. ДСТУ 4886.1:2007 - ДСТУ 4886.24:2007. –«Сіль кухонна. Методи випробувань» - К: Вид-во стандартів, 2007.- 143с.
7. Чмиленко Ф.А., Бакланова Л.В., Бакланов А.Н. Ионметрическое определение фторидов в водах, рассолах и поваренной соли с использованием ультразвука в пробоподготовке // Журн. аналит. химии. – 1998. – Т. 53, №5. – С. 524-528.
8. Ультразвук. Маленькая энциклопедия / Гл.ред. И.П. Голямина – М.: Сов. энцикл., 1979. – 400 с.

### References

1. Yvanov Ya.Y. Yspol'zovanye ftoryrovanyya pyshchevyykh produktov dlya profylaktyky karyesa zubov. – М.: Medytsyna, 2013. – 192 s.
2. Ftoryrovanye moloka dlya profylaktyky karyesa zubov / Pod red. H. Pakhomova, K. Stefena, Y Banotsy. – Zheneva, Moskva, 1998. – 213 s.
3. Baklanov O.M., Avdyeyenko A.P., Chmylenko F.O., Baklanova L.V. Analitychna khimiya kukhonnoyi soli i rozsoliv. – Kramators'k: vyd-vo DDMA, 2011. – 268 s.

4. DSTU 3583-97 (HOST 13830-97). Sil' kukhonna. Zahal'ni tekhnichni umovy.-K: Vyd-vo standartiv, 1997.- 38s.
5. Sposob ftoryrovanyya povarennoy soly / F.A. Chmylenko, L.V.Baklanova, V.B.Holyk, A.N.Baklanova, T.A.Matveeva.- A.s. SSSR #1623953.- Opubl. 30.01.1991.- byul. # 4
6. DSTU 4886.1:2007 - DSTU 4886.24:2007. –«Sil' kukhonna. Metody vyprobuvan'» - K: Vyd-vo standartiv, 2007.- 143s.
7. Chmylenko F.A., Baklanova L.V., Baklanov A.N. Yonometrycheskoe opredelenye ftorydov v vodakh, rassolakh y povarennoy soly s yspol'zovanyem ul'trazvuka v probopodhotovke // Zhurn. analyt. khymy.- 1998.- T. 53, #5.- S. 524-528.
8. Ul'trazvuk. Malen'kaya entsyklopedyya / Hl.red. Y.P. Holyamyna – M.: Sov. entsykl., 1979.– 400 s.

*Поступила в редакцию 14 октября 2013 г.*

О. И. Юрченко, Л. В. Бакланова, А. М. Бакланов, М. А. Добриян. Ультразвук в получении фторированной кухонной соли.

Изучено использование ультразвука при получении фторированной кухонной соли. Причём ультразвук использовался на стадии приготовления раствора фторида калия с пищевым эмульгатором моноглицеридом дистиллированным. Показано, что использование ультразвука соответствующих частот и интенсивностей позволяет увеличить срок хранения фторированной кухонной соли до 24 месяцев.

**Ключевые слова:** ультразвук, фторированная кухонная соль, пищевой эмульгатор моноглицерид дистиллированный.

O. I. Yurchenko, L. V. Baklanova, A. N. Baklanov, M. A. Dodriyan. Ultrasound at producing of fluoridized kitchen salt.

The use of an ultrasound at the producing of the fluoridized Kitchen Salt been investigated. By doing so, the ultrasound is used at the stage of potassium fluoride solution preparation with the distilled food emulsifier monoglyceride. It has been shown that the use of ultrasound at definite frequencies and intransitives allows extending the expiry date of the fluoridized Kitchen salt fill 24 months.

**Key words:** ultrasound, fluorinated kitchen salt, food emulgator - distilled monoglyceride.

Kharkov University Bulletin. 2013. № 1085. Chemical Series. Issue 22 (45).