

**ПЛОВДИВСКИ УНИВЕРСИТЕТ
„ПАИСИЙ ХИЛЕНДАРСКИ”**

**НАУЧНИ
ТРУДОВЕ**
ТОМ 33, КН. 5, 2005

Химия

UNIVERSITY OF PLOVDIV „PAISII HILENDARSKI“ – BULGARIA
SCIENTIFIC PAPERS – CHEMISTRY
VOL. 33, BOOK 5, 2005

Редакционна колегия:

Председател: доц. д-р Магдален Златанов

Членове: доц. д-р Елена Гергова
Ирина Кожухарова

ISSN 0204-5346

В памет на проф. д-н Стефан Иванов

Тази година се навършват 75 години от рождението на учена, педагога и човека проф. д-н Стефан Архангелов Иванов.

Проф. Иванов е роден на 15. 08. 1930 г. в с. Белотинци. Основното си образование получава в родното си село, средното – в Ломската мъжка гимназия, а висшето си образование завършва с отличен успех през 1952 г. в Софийския университет. В Университета се насочва към изследователска работа и след завършване на висшето си образование е назначен като младши научен сътрудник в НИИ „Марица“-Пловдив. В 1955 г. след успешно издържан конкурс е избран за асистент по аналитична химия в ВИХВП – гр. Пловдив, а през 1960 г., в съответствие с научната тематика, по която работи се прехвърля в катедрата по Технология на растителните мазнини и етерични масла. В тази наскоро основана катедра той поставя основите на лабораторните занятия по химия на мазнините и етеричните масла.

През 1962 г. е избран за доцент във ВПИ в Пловдив, сега Пловдивски университет „П. Хилендарски“. Основава катедрата по Органична химична технология, която ръководи до края на живота си.

Още в началото на преподавателската си дейност написва първия у нас и за сега единствен цялостен курс по Органична химична технология, претърпял 5 издания и ползван и от останалите университети в страната. Автор е и съавтор на учебните помагала: „Мазнините в броматологичен аспект“, „Химическите производства в България и тяхното изучаване в средните училища“, „Повишаване качеството на хранителните продукти чрез използване на подобрители“. По негова инициатива и при активното му ръководство се въведе и обучението по специализацията „Хранителна химия“, която по-късно прерасна в магистърска програма. Периодично организира и провежда в катедрата курсове за повишаване квалификацията на специалисти от маслената промишленост, специализации на научни работници от страната и чужбина. Проф. Иванов работи активно със студенти-кръжочници и с голям брой дипломанти. Бил е ръководител на 18 успешно защитили аспиранти – цифра, с която малко преподаватели могат да се похвалят.

Проф. Иванов постъпва в Пловдивския университет вече като оформен научен работник и през 1965 г. е първият защитил в Университета докторска дисертация. През 1971 г. е избран за професор, а през 1979 г. става “доктор на науките”.

Проф. Иванов е един от най-изтъкнатите наши специалисти в областта на липидите, със собствен почерк и международна известност. Специализирал е като Хумболтов стипендиант във Федералния институт по мазнините в Мюнстер (Германия), в Хумболтовия Университет в Берлин и Централния институт по мазнините в Будапеща. Най-големите му постижения са в областта на автоокислението, стабилността и стабилизирането на хранителните мазнини, проблем с голямо значение за анализа, технологията и

хранителната стойност на храните. В тази област той има редица оригинални разработки, не само публикувани в специализирани списания, но и широко цитирани и частично или пълно отразени в редица монографии и ръководства. Създадените от него 11 аналитични метода в областта на липидите са внедрени в научни и производствени лаборатории у нас, в Германия и др. европейски страни.

По-важните разработки с приложен характер са в областта на получаването и пречистването на биологично-активни вещества, на комплексната преработка на липидни концентрати, на получаването на важни технически продукти.

Научните постижения на проф. Ст. Иванов са обобщени в над 155 публикации в специализирани наши и чуждестранни списания, в 21 авторски свидетелства за изобретения, в 24 ведомствени и отраслови договорирани разработки. Голяма част от тези постижения са докладвани на международни конгреси и конференции в Европа, Америка и Азия. През 1962 г. е избран за член на Международното дружество за изследвания в областта на липидите, където е бил единствения български представител. Проф. Иванов участва активно в работата на различни звена на ВАК, в Централното ръководство на Съюза на учените в България – клон Пловдив, в научни съвети на Институт и Университети. От 1981 г. е ръководител на групата по биоактивни липиди към Лабораторията по биологично-активни вещества във филиала на БАН в Пловдив.

През 1966 г. е избран за Заместник Ректор по научната част, а от 1968 г. и за Ректор на Пловдивския университет. Като основен негов принос от това време е поставяне началото на международното сътрудничество на нашия Университет с Университети от СССР, Югославия, Полша и др. европейски страни. Негова заслуга е и организирането на 6-месечно обучение по английски език с откъсване от работа на всички преподаватели на Университета.

Проф. Иванов бе уважаван и обичан ръководител, който се грижеше за научното и професионално израстване на всеки един член на колектива, който ръководеше. Благодарение на неговата активност и международни контакти той осигури бърз научен растеж на асистентите и химиците в ръководената от него катедра, включването им в задгранични специализации в СССР, Швеция, Франция, Германия, участия в международни и национални научни конгреси и конференции.

Проф. Иванов бе изключително работоспособен, много инициативен, високо ерудиран и плодотворен преподавател и изследовател. Той ще остане в паметта на тези, които го познаваха и с които е работил, преди всичко като уважаван и обичан човек, учител и учен, като един от съзидателите на Пловдивски университет „Паисий Хилендарски“.

EXTRACTION-SPECTROPHOTOMETRIC STUDY OF THE COMPLEX FORMATION IN THE SYSTEM VANADIUM(IV) – 4-NITROCATECHOL – IODONITROTETRAZOLIUM CHLORIDE – WATER – CHLOROFORM

Zh. Simeonova, K. Gavazov, A. Alexandrov

Department of General and Inorganic Chemistry, Plovdiv University “P. Hilendarski”, 24 Tsar Assen Str., 4000 Plovdiv, Bulgaria, kgavazov@abv.bg

ABSTRACT

The system vanadium(IV) – 4-nitrocatechol (NC) – iodonitrotetrazolium chloride (INT) - water – chloroform is studied. The optimum conditions for complex formation and extraction into chloroform are found: pH=3.9-4.5 and reagent concentrations at least 2×10^{-4} mol l⁻¹ NC and 1.2×10^{-4} mol l⁻¹ INT. The composition of the ternary complex is found to be V(IV):NC:INT = 1:2:2 with maximum absorbance at 350 nm. Beer's law is obeyed in the range from 0.1 µg ml⁻¹ to 3.0 µg ml⁻¹ V(IV). Molar absorptivity is found to be $\epsilon_{350} = 2.36 \times 10^4$ l mol⁻¹ cm⁻¹. The following constants are determined: extraction constant $\lg K_{\text{ex}} = 10.6$, association constant $\lg \beta = 9.2$ and recovery factor R=96%. The effect of foreign ions and reagents is studied as well.

Keywords: vanadium(IV), ternary complex, 4-nitrocatechol, iodonitrotetrazolium chloride, extraction-spectrophotometry

INTRODUCTION

Vanadium is an element of biological and environmental importance that is why its compounds attract special interest [1]. A considerable number of the studies in the field make use of spectrophotometric methods and are devoted to complexes of vanadium with organic ligands [2]. Complex formation of V(IV) in solutions is less studied as compared to V(V). V(IV) is dominating species in mammals, some natural waters and in various industrial systems. V(IV) exhibits lower toxicity than V(V) [3]. In many cases complexes of V(IV) show better analytical characteristics than the similar complexes of V(V) [4].

V(IV) forms stable oxocations VO^{2+} in aqueous solutions [5]. The most widely applied complexing agents to V(IV) at pH=4-5 are Chrome Azurol S [6,7], Catechol Violet [6,10], Chromoxane Cyanine R [6,8,9] alone or in combination with organic

bases [6-10]. For the quantitative determination of V(IV) are recommended as well the reactions with 9-phenyl-2,3,7-trihydroxy-6-fluorone (Fluorone Black) [11], 9-(2-chlorophenyl)fluorone [12], 3-pyridylfluorone [13] and those reported in ref.[14-16]. The study of V(IV) complexes and comparison of the results with those obtained for V(V) complexes will throw light on the redox processes that may occur during complex formation caused by the ligands or by air oxygen. The system V(V)–NC–INT–water–chloroform has been studied in a previous paper of ours [17]. It has been applied to determination of vanadium in steels [17]. Based on data about complex composition and data reported by other author about similar systems [18] we have assumed that NC reduces V(V) to V(IV), the latter participating in the final complex compound. Having in mind this assumption as well as the insufficient information about complex formation of V(IV) we consider that the system V(IV)–NC–INT–water–chloroform is worthy of studying with a view to theoretical and practical applications.

EXPERIMENTAL

Reagents and Apparatus

- 4-Nitrocatechol (NC), GR from Fluka, 2×10^{-3} mol l⁻¹ aqueous solution;
- VOSO₄·5H₂O, GR from Fluka, 2×10^{-3} mol l⁻¹ in 0.2 mol l⁻¹ H₂SO₄. The concentration was checked by titration with a standard solution of potassium permanganate;
- Iodonitrotetrazolium chloride (INT), GR from Fluka, 2×10^{-3} mol l⁻¹ aqueous solution;
- Chloroform, GR;
- VSU-2P spectrophotometer (Carl Zeiss, Germany).

Procedure for establishing of the optimum operating conditions. 3-ml aliquot of the acetate buffer solution (pH=4.3), aliquot of the V(IV) standard solution in the concentration range from 0.1 µg ml⁻¹ to 3.0 µg ml⁻¹, aliquot of the NC solution in the concentration range from 2×10^{-5} mol l⁻¹ to 8×10^{-4} mol l⁻¹ and an aliquot of the INT solution in the concentration range from 0.4×10^{-5} mol l⁻¹ to 4×10^{-4} mol l⁻¹ are introduced (in the mentioned order) into 100-ml separatory funnel. The aqueous phase is diluted to 10 ml with water and extracted with 10 ml of chloroform for 5 min. The phases are allowed to separate and organic layer is filtered through a paper filter impregnated with chloroform. Absorbance is measured in a 1-cm cell against chloroform. A blank is parallelly run and its absorbance measured against chloroform too.

Procedure for determination of the distribution constant. A 3-ml aliquot of the acetate buffer (pH=4.3) followed by 20 µg V(IV), 5×10^{-4} mol l⁻¹ NC and INT in the concentration range from 2.5×10^{-5} mol l⁻¹ to 4×10^{-4} mol l⁻¹ are introduced into 100-ml separatory funnel. The aqueous phase is diluted to 8 ml with water and extracted with 8.0 ml chloroform for 5 min. Organic layer is filtered through a paper filter impregnated with chloroform, collected in 25-ml calibrated flask and diluted to volume with chloroform. A blank is parallelly run. Absorbance is measured at 350 nm against chloroform.

RESULTS AND DISCUSSION

Optimum conditions for formation of the ternary ion-association complex and its extraction with chloroform

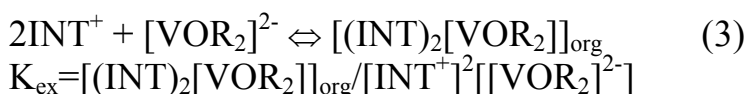
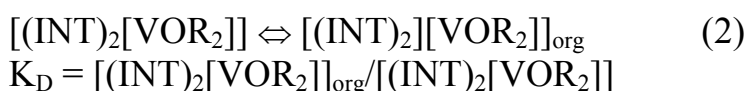
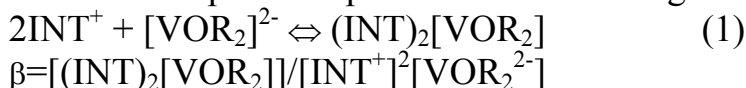
In acidic medium V(IV) forms ternary complex with NC and INT easily soluble in chloroform. Absorbance maximum of the complex in chloroform is at 350 nm. A constant and maximum absorbance of the extracted complex is observed in the pH range of pH=3.9-4.5 (acetate buffer). This pH interval is wider as compared to that established for V(V) complex [17] and is shifted to lower pH values. Optimum concentrations of NC and INT are determined at pH=4.3. The concentration of NC in the aqueous phase should exceed $2 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ (10-fold excess), while that of INT – $1.2 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ (6-fold excess). Beer's law is obeyed in the concentration interval from $0.1 \text{ } \mu\text{g ml}^{-1}$ to $3.0 \text{ } \mu\text{g ml}^{-1}$ V(IV). Molar absorptivity calculated using the Beer's law is $\varepsilon_{350} = (2.36 \pm 0.07) \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

The composition of the complex is determined by using the molar ratio method and the Job's method of continuous variations [19] and appears to be V(IV):NC:INT=1:2:2. The following formula of the ternary complex is suggested: $(\text{INT})_2[\text{VO}(\text{NC})_2]$.

The effect of diverse ions on the formation and extraction of the studied complex is summarized in Table 1.

Determination of equilibrium constants K_{ex} , K_D and β in the system V(IV) – NC – INT – H_2O – chloroform.

The following equilibria and the corresponding constants are considered based on data about complex composition and according to the method described in ref. 20:



Distribution coefficient $D = A / (A_{\text{max}} - A)$ is determined at constant vanadium concentration and variable concentration of INT as a ratio between equilibrium concentrations of vanadium species in aqueous and in organic phase. A_{max} is absorbance of the organic phase measured after triple extraction of the complex with chloroform. At V(IV) to INT molar ratio of 1:2, the method described in ref. 20 can be applied only to determination of K_D . Extraction constant K_{ex} is determined using the method of Likussar and Boltz [21] for three values of $K = C_{\text{V(IV)}} + C_{\text{INT}}$: $K_1 = 6 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$, $K_2 = 8 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ and $K_3 = 1 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$. The calculated three values of K_{ex} agree very well. Association constant β is calculated according to the equation $\beta = K_{\text{ex}} / K_D$. The recovery factor $R = (D / (D + 1)) \times 100$ is 96.0%.

$$\lg K_{\text{ex}} = 10.6 \pm 0.2 \text{ (P=95\%, n=4)}$$

$$\lg K_D = 1.4 \pm 0.02 \text{ (P=95\%, n=6)}$$

$$\lg \beta = 9.2 \pm 0.2$$

Table 1. *Effect of diverse ions on the extraction of 10 µg V(IV.)*

Foreign ion	Ion to V ratio	R %	Foreign ion	Ion to V ratio	R %
Al(III)	50	98.6 ^b	Mn(II)	3000	100.6 ^a
Br ⁻	1	100.0	Mo(VI)	1	104.4
Cd(II)	500 3000	102.5 102.3 ^a	Nb(V)	1	interfere
Ce(III)	6	98.0	Ni(II)	3000	99.9 ^a
citrate ³⁻	60	99.5	NO ₂ ⁻	1	interfere
Cl ⁻	8	98.5	NO ₃ ⁻	1	interfere
Co(II)	200 3000	101.2 98.5 ^a	PO ₄ ³⁻	200	98.8
Cr(III)	800 ^a	95.1 ^a	ReO ₄ ⁻	1	interfere
Cu(II)	200 ^a	96.8 ^a	SCN ⁻	1	interfere
C ₂ O ₄ ²⁻	10	103.0	SO ₃ ²⁻	2	102.2
Fe(II)	1	interfere	SO ₄ ²⁻	4400	100.0
HPO ₄ ²⁻	10	99.3	tartrate ²⁻	75	102.5
H ₂ PO ₄ ⁻	20	99.2	Ti(IV)	1	interfere
IO ₄ ⁻	1	interfere	W(VI)	1	93.3
Mg(II)	3000	102.4	Zn(II)	3000	100.0 ^a

a – in the presence of 0.5 mg sulfosalicylate

b – in the presence of 0.5 mg sulfosalicylate and 1.5 mg F⁻

CONCLUSION

Vanadium(IV) forms stable ternary ion association complex with 4-nitrocatechol and iodonitrotetrazolium chloride easily soluble in chloroform. The characteristic features of this complex are superior as compared to that of the similar complex of vanadium(V) [17] – higher molar absorptivity, complex formation occurs in wider concentration interval and pH range, the recovery factor is higher, larger amounts of Zn(II), Cd(II), Co(II), Cr(III), Cu(II), Ni(II), Mn(II) and Mg(II) do not interfere. Molar absorptivity of the ternary complex (INT)₂[VOR₂] formed in the system vanadium(IV) – NC – INT – H₂O – CHCl₃ is higher than the molar absorptivity of vanadium(IV) complexes with the most often used ligands for this oxidation state, namely triphenyl methane derivatives [6-10]: Chromoxane Cyanine R ($\epsilon=8.5 \times 10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), Pyrogallol Red ($\epsilon=4.5 \times 10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), Bromopyrogallol Red ($\epsilon=5.5 \times 10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) and has similar value to the molar absorptivities of vanadium(IV) complexes with Chrome Azurol S ($\epsilon=1.3 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) and Catechol Violet ($\epsilon=2.15 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). The above mentioned advantages reveal that the studied system is suitable for extraction-spectrophotometric determination of traces of vanadium and can successfully compete with known procedures in the field.

REFERENCES

1. Rehder D., *Angew. Chem.*, 103, 1991, 152
2. Taylor M.J.C., J. F. van Staden, *Analyst*, 119, 1994, 1263
3. Patel B., G.E.Henderson, S.J.Haswell, R.Grzeskowiak, *Analyst*, 115, 1990, 1063
4. Lozanovskaya I. N., V.I.Petrashen, *Zh. Anal. Khim.*, 22, 1967,1008
5. Muzgin V.N., Khamzina L.B., Zolotavin B.L., Bezrukov I.J., *Analyticheskaya khimiya vanadiya*, Nauka, Moscow, 1981
6. Jarosz M. and Z.Marczenko, *Analyst*, 109, 1984, 35
7. Verma C.K., S.Kulshrestha and O. Prakash, *Chem.Anal. (Warsaw)*, 28,1983,669
8. Azanarez J.,J.C.Vidal, M.A. Navas and C.Diaz, *Indian J. Chem.,Sect. A*, 29, 1990,1240
9. Tikhonov V.N. and T.M.Anisimova, *Zh.Anal.Khim.*, 38,1983,778
10. Tikhonov V.N., A.M.Mikhailova, I.A. Myasnikova and V.I. Vanyurkina, *Zh. Anal. Khim.*, 38, 1983, 216
11. Verma J.R., O. Prakash and S. P. Mushran, *Anal. Chim. Acta*, 52, 1970, 357
12. Xu Q. and H. Yang, *Fenxi Shiyanshi*, 7, 1988, 33
13. Asmus E. and J. Jahny, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 259, 1972, 269
14. Nwabueze J. N., *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistrrry*, 27, 1997, 685
15. Varma R.L., M.L.P. Reddy , T.P.Rao, C.S.P. Iyer, A..D. Damodaran, *Chemia Analityczna*, 42, 1997, 71
16. Arya S.P., R.S. Chauhan, *Journal of the Indiann Chemical Society*, 72,1995, 69
17. Simeonova Z., K. Gavazov, A.Alexandrov, *Anal. Lab.*, 4, 1998, 184
18. Sommer L.,M. Bartusek, *Folia Fac. Sci. Nat. Univ. Purkin. Brun. Chem.*, 7, 1966, 12
19. Bulatov M. I., Kalinkin I. P., *Prakticheskoe rukavodstvo po photokolorimetricheskim i spectrophotometricheskim metodam analiza*, Khimiya, Leningrad, 1972, 211, 214
20. Alexandrov A., O.Budevsky, A.Dimitrov, *J.Radioanal.Chem.*, 29,1976, 243
21. Likussar W., D.F.Boltz, *Anal. Chem.*, 43, 1971, 1265

МИГРАЦИЯ НА ЕЛЕМЕНТИТЕ Al, Cu, Zn, Mn, Fe, Cd и Pb ОТ КЕРАМИЧНИ ДОМАКИНСКИ СЪДОВЕ

Какалова М., Г. Бекяров

ИКХТ – НПЕБ – Пловдив, бул. “Васил Априлов” №154

ABSTRACT

This study has investigated the migration of metal ions from a number of earthenware food contact materials into a range of potential food simulants and real food products.

It has been observed the metal migration from earthenware pans to water solutions of acetic acid with concentration 3% (v/v) and 4% (v/v) exposed at $20^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$ for 24 hours of storage. The simultaneous determination of Al, Fe, Cu, Zn, Mn, Cd and Pb is executed by using an optic-emission spectrometer with inductive coupled plasma model Specroflame – Modula. It has been traced out tomato ketchup after processing at 150°C for 45 min. exposed at three of testing items.

The results, we have obtained, explain that in case of using the earthenware items in modern kitchens, basic lead contamination of food is due to migration from the pans.

Ключови думи: Миграция на метали, керамични съдове, ICP-OES

ВЪВЕДЕНИЕ

Доказано е, че интоксикацията на човека с тежки метали предизвиква реален проблем за неговото здраве. Примерно, токсичното въздействие на оловото се изразява в негативно влияние върху кръвообразуването, нервната, репродуктивната и кардиоваскуларната системи, а кадмият уврежда стомашно-чревният тракт, бъбреците, белият и черният дробове. Оловото и кадмият са съответно на първо и второ място в списъка за броя на засегнатите хора от тяхното влияние, като за оловото те са над един милиард, а за кадмият над половин милион. Според същите данни броят на хората засегнати от живак е около петдесет хиляди [1]. Това обяснява и приоритета, с който се ползват първите два елемента при определяне безопасността на хранителните продукти.

По-голямата част от тежките метали постъпват в организма на човека чрез храната и напитките, които консумира. Ето защо в почти всички развити страни се контролира съдържанието на тежки метали в хранителните продукти. В

България този нормативен документ е наредба № 31/29.07.2004 г. [2]. Но освен суровините, своя принос за замърсяване с тежки метали дават и съдовете, използвани за тяхната термична подготовка. Нормативният документ за хигиенните изисквания към материалите и предметите, различни от пластмаси, предназначени за контакт с храни е наредба № 24/17.05.2001 г. [3]. Съгласно чл. 9 на същата наредба количествата на олово и кадмий, преминали от съдовете от керамика върху храните не трябва да надвишава следните граници на миграция:

- За олово 4 mg/l за съдове под 3 литра и 1.5 mg/l за съдове над 3 литра;
- За кадмий 0.3 mg/l за съдове под 3 литра и 0.1 mg/l за съдове над 3 литра.

В настоящия етап контролът, който се осъществява върху суровините е значително по-голям от контрола върху домакинските съдове въпреки, че замърсяването, което тяхното използване предизвиква, в редица случаи надвишава с десетки пъти разрешената норма за суровините.

Цел на настоящата работа е да се определи миграцията на елементите Al, Fe, Cu, Zn, Mn, Cd и Pb от керамични съдове към симулантни разтвори и доматен сок.

АПАРАТУРА И НАЧИН НА РАБОТА

Осем керамични домакински съда троянска шарка, произволно избрани от търговската мрежа са тествани за целите на настоящото изследване:

K1- керамичен гювеч обем 7 литра	K2- керамичен гювеч обем 3 литра
K3- керамичен гювеч обем 2 литра	K4- керамичен гювеч обем 2 литра
K5- керамичен гювеч обем 0.7 литра	K6- керамичен гювеч обем 0.7 литра
K7- керамичен гювеч обем 0.5 литра	K8- керамичен гювеч обем 0.5 литра

За приготвянето на симулантните разтвори бе използвана дестилирана вода и 100% оцетна киселина ч.а. на фирма Merck Germany за получаване съответно на моделен разтвор с концентрации 3% (v/v) и 4% (v/v).

Работните стандартни разтвори с концентрации за изследваните елементи (Al, Fe, Cu, Zn, Mn, Cd и Pb) 0.5 ppm и 1.0 ppm бяха приготвени от ICP мултиелементен стандартен разтвор IV на фирма Merck Germany.

Избраните за настоящия експеримент домакински съда, след измиване, бяха напълнени последователно с подходящи обеми от симулантни разтвори с концентрации 3% (v/v) и 4% (v/v) оцетна киселина с рН съответно 2.6 и 2.4, и съхранявани в продължение на 24 часа при температура $20^{\circ} \pm 2^{\circ} \text{C}$. Съответната контактна повърхност за всеки от приборите бе пресметната, с цел изразяване на миграцията за единица площ и единица обем/маса. Три от тези съдове бяха повторно изследвани с доматен сок, с цел симулиране на реален процес на експлоатация на готварските съдове.

Пълните до определен обем керамични съдове се нагряват във фурна при 150°C за 45 минути. Съдовете K2, K5 и K6 бяха тествани с доматен сок с обща киселинност като оцетна 0.45 % и рН 4.2. Разработени бяха и празни проби в бехерови чаши при същите условия (термообработка и престой). Получените

оцетни извлеци са анализирани за наличието на Al, Fe, Cu, Zn, Mn, Cd и Pb чрез ICP-OES SPECTROFLAME на фирма Spectro Analytical Instruments с монохроматор за линейния диапазон от 165 до 440 nm.

За определяне концентрацията на изследваните елементи е използван пулверизатор тип Mainhard и следните апаратурни параметри: E = 1200 W, Nebulizer gas – 26 bar, Coolant gas – 42 bar; Auxiliary gas – 26 bar.

В таблица 1 са представени работните дължини на вълните за изследваните елементи.

Таблица 1. Дължини на вълните λ (nm) за анализираните елементи

Ел.	Al	Fe	Cu	Zn	Pb	Mn	Cd
λ (nm)	167.080	259.940	324.754	213.856	220.340	257.610	228.802

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИИ

В таблица 2 са показани концентрациите на елементите Mn, Fe, Cu, Zn, Cd, Pb и Al в 4% (v/v) разтвори на оцетна киселина съхранявани за 24 часа при температура $20^0 \pm 2^0$ C в керамични съдове от K1 до K8. Концентрациите са в mg/l. От посочените резултати се вижда, че най-голяма е концентрацията на олово в симулантния разтвор, съхраняван в съд K6 – 1.68 mg/l. Други елементи, които мигрират по-значително от съда в симулантния разтвор са цинка и алуминия. Присъствието на останалите изследвани елементи е пренебрежимо малко.

Таблица 2. Концентрации на елементите Mn, Fe, Cu, Zn, Cd, Pb и Al в 4% (v/v) разтвори на оцетна киселина, съхранявани в керамични съдове K1 - K8 в mg/l

	K1	K2	K3	K4	K5	K6	K7
Mn	0.002	0.100	0.002	0.030	0.002	0.155	0.004
Fe	0.010	0.025	0.018	0.040	0.020	0.050	0.045
Cu	0.008	0.012	0.012	0.006	0.010	0.013	0.010
Zn	0.25	0.32	0.29	0.26	0.35	0.39	0.39
Cd	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
Pb	0.50	1.32	0.13	0.21	0.28	1.69	0.48
Al	0.03	0.21	0.02	0.04	0.04	0.34	0.15

В таблица 3 са посочени миграцията на елементите Zn, Pb и Al от керамични съдове K2, K5 и K6 в 4% (v/v) разтвори на оцетна киселина съхранявани за 24 часа при температура 20^0 C. За трите керамични съда съответната контактна повърхност бе пресметната, с цел изразяване на миграцията за единица площ и единица обем/маса.

Таблица 3. Миграция на елементите Zn, Pb и Al в 4% (v/v) разтвори на оцетна киселина, съхранявани в керамични съдове K2, K5 и K6 в mg/dm^2

	K2	K5	K6
Zn	0.041	0.170	0.100
Pb	0.17	0.13	0.45
Al	0.027	0.019	0.090

В таблица 4 са посочени концентрациите на елементите Zn, Cu, Al и Pb в mg/kg и mg/dm² суха маса доматиен сок, мигрирали от съдове K2, K5 и K6 след термична обработка за 45 min при 150⁰ C. Концентрациите на определяните елементи в суровина доматиен сок са както следва:

✓	Al – 1.04 mg/l	Zn – 2.74 mg/l
✓	Cu – 4.06 mg/l	Pb – 0.16 mg/l

Таблица 4. Концентрации на елементите Zn, Cu, Al и Pb в mg/kg и mg/dm² суха маса доматиен сок, мигрирали от съдове K2, K5 и K6

	K2		K5		K6	
	mg/kg	mg/dm ²	mg/kg	mg/dm ²	mg/kg	mg/dm ²
Al	4.83	0.93	0.10	0.06	5.76	2.18
Cu	58.30	11.28	0.20	0.11	0.20	0.08
Zn	35.70	6.90	2.30	1.26	28.40	10.75
Pb	9.90	1.91	3.50	1.92	11.8	4.47

Определен е процентният принос към крайния продукт на концентрациите за всеки от елементите, от доматиения сок и от съдовете. Резултатите са посочени в таблица 5.

Таблица 5. Процентен принос към крайния продукт.

	K2		K5		K6	
	Продукт	Съд	Продукт	Съд	Продукт	Съд
Al	70%	30%	99%	1%	67%	33%
Cu	46%	54%	99%	1%	99%	1%
Zn	47%	53%	92%	8%	52%	48%
Pb	17%	83%	37%	63%	15%	85%

От получените данни се вижда, че за трите изследвани керамични съдове процентното съдържание, дължащо се на миграцията на олово от тях е над 60%. За останалите елементи процентното съдържание, дължащо се на миграцията от съдовете е до два пъти по-малко или съизмеримо с това от доматиения сок, а в три от случаите е стократно по-малко.

ИЗВОДИ

1. Анализите направени на произволно избраните троянски керамични съда показват, че те отговарят на изискванията на наредба № 24/17.05.2001 по отношение съдържанието на олово и кадмий.
2. При използването на керамични гювечета в домакинството, основното замърсяване на крайния продукт с олово, се дължи на неговата миграция при термична обработка.
3. Вземайки под внимание извод 2 буди недоумение високата норма за олово в керамични съдове по наредба № 24/17.05.2001, съпоставена с наредба № 31/29.07.2004 за максимално допустимите количества замърсители в храните.

ЛИТЕРАТУРА

1. Стоянов Ст. 1999. Тежки метали в околната среда и хранителните продукти, токсично увреждане на човека, клинична картина, лечение и профилактика. Пенсофт, София
2. ДВ. Бр.88/2004, Наредба №31/29.07.2004 за максимално допустимите количества замърсители в храните.
3. ДВ. Бр.56/2001, Наредба № 24/17.05.2001 за хигиенните изисквания към материалите и предметите различни от пластмаси, предназначени за контакт с храни.

СРАВНИТЕЛНО ИЗСЛЕДВАНЕ НА МЕТОДИТЕ ЗА ПОДГОТОВКА НА ПОЧВЕНИ ПРОБИ ЗА AAS АНАЛИЗ НА МИКРО ЕЛЕМЕНТИ

Л. Доспатлиев¹, П. Запрянова², В. Ангелова¹, К. Иванов¹

¹Аграрен университет – Пловдив

²ИТТИ - Пловдив

ABSTRACT

There has been carried out a comparative study of the standard methods and analysis of soil samples by AAS for the determination of Pb, Cu and Zn. It can be concluded, that extraction of the elements is different and depends on sample preparation and type of the soils.

Keywords: soils, sample preparation, AAS

ВЪВЕДЕНИЕ

Голям брой научни публикации са посветени на методите на пробоподготовка и определяне съдържанието на микро и макро елементи в почвата [1, 2]. Анализът на изследванията показва, че повечето лаборатории разполагат с модерна апаратура и изборът на метод за количествено определяне зависи преди всичко от конкретните задачи и обема на работата, като не на последно място са и финансовите аргументи. Най-широко приложение са намерили пламъковият вариант на AAS и ICP– QES. В преобладаващата част от сравнителните изследвания получените резултати са в добро съгласие. Същото обаче не може да се каже за методите и техниките за пробоподготовка [3]. Общоприето е схващането, че пробоподготовката е критичният етап при получаването на коректни резултати за съдържанието на тежки метали и хранителни елементи в почвата. Основните причини за това са твърде различният състав и свойства на различните типове почви, както и широкият диапазон от възможности за свързване на елементите в различните им фракции.

Настоящата работа е част от едно системно изследване на методите за подготовка на почвени проби за анализ на най-важните тежки метали и основните хранителни елементи. Целта е да се оценят възможностите на най-разпространените стандартизирани и нестандартизирани методи за

пробоподготовка и се определят границите им на приложение при решаване на най-важните екологични и селскостопански проблеми.

МАТЕРИАЛИ И МЕТОДИ

В изследването са използвани 3 сертифицирани почвени образци, отговарящи на три основни типа почви в България:

1. Светла алувиално-делувиална ливадна почва ПС-1, COOMET № 0001-1999 BG, СОД № 310а 98.
2. Светла ливадно канелена почва ПС-2, COOMET № 0002- 1999 BG, СОД № 311а 98.
3. Светла алувиално-делувиална ливадна почва ПС-3, COOMET № 0003-1999 BG, СОД № 312а 98

Почвите са атестирани на държавно и международно ниво и вписани с номера.

При подготовката на пробите за анализ бяха използвани 4 от най-често използваните методи за пробоподготовка: ISO 11466 [4], ISO 11047[5] -EPA 3051 [6] и EPA 3052 [7].

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЯ

Резултатите от определяне съдържанието на Pb, Cu и Zn в трите сертифицирани почвени образци са представени в таблица 1. За оценка на коректността им са използвани 3 общоприети критерии както следва:

1. $D = X - X_{CRM}$, където X е измерената стойност, а X_{CRM} - сертифицираната стойност. При стойности на D в границите $\pm 2\sigma$, където σ е стандартното отклонение на сертифицираната стойност, резултатът се приема за добър, при $-3\sigma \leq D \leq 3\sigma$ - удовлетворителен, а извън границите $\pm 3\sigma$ резултатът е неудовлетворителен.
2. $D\% = D / X_{CRM} \cdot 100$ - процентна разлика. При стойности на $D\%$ в границите $\pm 200\sigma / X_{CRM}$ резултатът се приема за добър, при $-200\sigma / X_{CRM} < D < 300\sigma / X_{CRM}$ - удовлетворителен, а извън границите $\pm 300\sigma / X_{CRM}$ резултатът е неудовлетворителен.
3. $Z = X - X_{CRM} / \sigma$. При стойности на $Z \leq 2$ резултатът се приема за добър, при $2 \leq Z \leq 3$ - удовлетворителен, а при $Z > 3$ резултатът е неудовлетворителен.

За по-лесна преценка ефективността на различните методи за пробоподготовка сме въвели и К - критерий, показващ степента на извличане на елемента в проценти от сертифицираната стойност. Когато измерената стойност X е в границите $X_{CRM} \pm U_{CRM}$, където U_{CRM} е неопределеността на сертифицираната стойност, приемаме степен на извличане 100 %. Във всички останали случаи степента на извличане е равна на $X / X_{CRM} \cdot 100$.

Таблица 1. Ефективност на методите на пробоподготовка при определяне съдържанието на Pb, Cu и Zn в почви

Почва	Метод	X g/t	U _x g/t	σ _x g/t	X _{CRM} g/t	U _{CRM} g/t	σ _{CRM} g/t	D	D, %	Z	K
ПС-1 Pb	1	111.00	10.47	0.99	120.48	5.20	3.55	-9.48**	7.87**	2.67**	92.1
	2	107.00	10.06	1.07	120.48	5.20	3.55	-13.48	-11.19	3.80	88.8
	3	99.00	9.31	2.08	120.48	5.20	3.55	-21.48	-17.83	6.05	82.2
	4	102.00	9.59	3.37	120.48	5.20	3.55	-18.48	-15.34	5.21	84.7
ПС-2 Pb	1	37.00	3.48	0.56	51.21	5.09	1.34	-14.21	-27.75	10.60	72.3
	2	37.00	3.48	0.81	51.21	5.09	1.34	-14.21	-27.75	10.60	71.3
	3	35.00	3.29	0.74	51.21	5.09	1.34	-16.21	-31.65	12.10	68.3
	4	27.00	2.54	1.97	51.21	5.09	1.34	-24.21	-47.28	18.07	52.7
ПС-3 Pb	1	77.00	7.24	1.39	87.50	11.68	6.74	-10.50*	12.00*	1.56*	100
	2	78.00	7.33	2.57	87.50	11.68	6.74	-9.50*	10.86*	1.41*	100
	3	76.00	7.14	1.75	87.50	11.68	6.74	-11.50*	13.14*	1.71*	100
	4	68.00	6.39	0.82	87.50	11.68	6.74	19.50**	22.29**	2.89**	77.7
ПС-1 Cu	1	49.10	4.62	0.20	50.00	2.00	1.85	-0.90*	-1.80*	0.49*	100
	2	45.90	4.31	0.21	50.00	2.00	1.85	-4.10**	8.20**	2.22**	91.8
	3	36.30	3.41	0.36	50.00	2.00	1.85	-13.70	-27.40	7.41	72.6
	4	43.80	4.12	0.15	50.00	2.00	1.85	-6.20	-12.40	3.35	87.6
ПС-2 Cu	1	72.30	6.80	0.00	72.58	5.49	1.52	-0.28*	-0.39*	0.18*	100
	2	53.00	4.98	0.66	72.58	5.49	1.52	-19.58	-27.00	12.88	73.0
	3	62.00	5.83	0.20	72.58	5.49	1.52	-10.58	-14.58	6.96	85.4
	4	61.50	5.78	0.20	72.58	5.49	1.52	-11.08	-15.27	7.29	84.7
ПС-3 Cu	1	53.40	5.02	0.11	53.80	2.30	1.33	-0.40*	-0.74*	0.30*	100
	2	43.70	4.11	0.10	53.80	2.30	1.33	-10.10	-18.77	7.59	81.2
	3	49.20	5.89	0.25	53.80	2.30	1.33	5.40	10.04	4.06	91.4
	4	43.50	4.09	0.10	53.80	2.30	1.33	-10.30	-19.14	7.74	80.9
ПС-1 Zn	1	267.80	21.42	3.36	268.07	19.92	6.52	-0.27*	-0.10*	0.04*	100
	2	226.80	18.14	0.48	268.07	19.92	6.52	-41.27	-15.40	6.33	85.4
	3	236.60	18.93	0.12	268.07	19.92	6.52	-31.47	-11.74	4.83	88.3
	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ПС-2 Zn	1	70.86	5.67	1.40	72.98	3.99	1.92	-2.12*	-2.90*	1.10*	100
	2	62.30	4.98	0.23	72.98	3.99	1.92	-10.68	-14.63	5.56	85.4
	3	49.20	3.94	0.05	72.98	3.99	1.92	-23.78	-32.58	12.39	67.5
	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ПС-3 Zn	1	122.46	9.80	0.59	125.56	11.68	6.74	-3.1*	-2.47*	0.46*	97,5
	2	109.40	8.67	2.44	125.56	11.68	6.74	16.16**	13.22**	2.34**	87,1
	3	107.50	8.60	0.08	125.56	11.68	6.74	18.06**	14.38**	2.68**	85,6
	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Със звездичка (*) са отбелязани добрите резултати, а с две звездички (**) - удовлетворителните.

В табл. 1. са представени получените резултати за съдържание на олово, мед и цинк в трите почвени проби, подготвени за анализ по четири различни начина – (1) ISO 11466, включващо обработка на пробите с царска вода, (2) ISO 11047, включващо обработка на пробите само с HNO₃, (3) EPA 3051 и (4) EPA 3052 – микровълнова подготовка на пробите с HNO₃ в първия случай и смес от HNO₃, HF, HCl и H₂O₂ във втория случай. От представените резултати се вижда, че степента на извличане зависи както от определяния елемент, така и от типа на използваната почва. Степента на извличане на оловото варира от 52.7 до

100 %. Като доминиращ фактор в този случай се очертава почвения тип. Докато при ПС – 3 извличането и по четирите метода е пълно или задоволително, то при ПС – 2 няма нито един задоволителен резултат, а ПС – 1 заема междинно място.

Степента на извличане на медта варира от 72.6 до 100 %. В този случай доминиращ фактор е методът на пробоподготовка. Само използването на царска вода осигурява пълно извличане на медта и от трите типа почви.

Цинкът е чувствителен както към метода на пробоподготовка, така и към типа почва. Неговото извличане варира от 67.5 до 100 %. Очевидно най-подходящо и в този случай е използването на царска вода. Всички резултати за ПС – 3 са добри и задоволителни, докато при ПС – 1 и ПС – 2 преобладават незадоволителните резултати. Вероятната причина за това е различните форми и начини на свързване на цинка в различните типове почви. Изясняването на този въпрос, който касае всички елементи, изисква фракциониране на почвата и определяне съдържанието на елементите във всяка от основните фракции – обменна, карбонатна, органична, оксидна и силикатна матрица.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сравнени са 4 от най-широко използваните методи за подготовка на почвени проби за анализ на микро елементи. Установено е, че:

1. Степента на извличане на изследваните елементи е различна и зависи както от метода на пробоподготовка, така и от почвения тип.
2. При определяне съдържанието на олово доминиращ фактор е почвеният тип, докато при определянето на медта – методът на подготовка. При цинка влиянието и на двата фактора е съществено.
3. Оценката на границите на приложимост на методите за пробоподготовка изисква фракциониране на почвата и определяне разпределението на елементите в различните фракции.

ЛИТЕРАТУРА:

1. M. Cave, O. Butler, J. Cook, M. Cresser, L. Garden, D. Miles. JAAS, 15: 181-235 (2000)
2. M. R. Cave, O. Butler, S.R. N. Chenery, J. M. Cook, M.S. Cresser, D. L. Miles. JAAS, 16: 194-235 (2001)
3. M. Rose, M. Knaggs, I. Owen, M. Baxter. JAAS, 16: 1101 – 1106 (2001)
4. EPA 3051 (1994)
5. EPA 3052 (1996)
6. ISO 11466 (1995)
7. ISO 11047 (1998)

DETERMINATION OF DISPERSE AZO DYES IN INDUSTRIAL TEXTILE WASTEWATER

Kenan Sezer, Hilmi İbar

*Trakya University, Faculty of Science and Letters,
Department of Chemistry, EDİRNE/TURKEY 22030*

ABSTRACT

In the present work qualitative and quantitative determination of synthetic azo dye compounds containing with complex mixtures in textile based industrial wastewater is proposed. Study has been carried out in a three different stage: 1. Sample handling 2. Extraction 3. Measuring. Samples were collected by traditional methods. Because of low solubility of dispersed dyestuff in water, for the extraction of analyte different techniques were applied i.e. liquid-liquid extractions, acid-base extractions and solid phase extractions. Better recovery was achieved with CH_2Cl_2 liquid-liquid extraction 99.89%. Determinations were performed using analytical techniques: TLC, UV-VIS, and HPLC-UV. Disperse Red 73 called dyestuff was determined in wastewater both qualitative and quantitative.

INTRODUCTION

A great number of synthetic organic chemicals have been released to the environment via industrial activities. Dye classifications is based on the major functionality of the dye, the main classes being azo, anthraquinone, polymethine, phthalocyanine, sulphur, aryl-methane, stilbene and coumarine dyes [1]. Azo dyes are used by a wide number of industries. Textile industry predominantly use them, this class of compounds can also be present at pharmaceutical, paper and printing, leather and cosmetic industries. Diverse application areas give them majority in view of environmental health. Because of these compounds have recalcitrant nature and structural integrity under relative mild environmental conditions such as sunlight, pH, bacteria, and microbial degradation [4]. According to recent information the textile industry is the largest consumer of these products and there is continual demand to develop more applicable dyes. The development of synthetics fabrics such as nylon, lycra, rayon and polyester has required the production of new dyes that can effectively bond to these materials. The U.S Department of Commerce has predicted a 3.5 fold increase in textile manufacturing between 1975 and 2020. Investigations indicates that approximately 12% of the textile dye used each year is lost to waste stream during manufacturing and processing operations and that of those losses will

enter the environment through effluents from wastewater treatment plants. The determination of dyes in environment poses special problems because of their structural diversity. These products are consisting of different chemical compounds with much chemical functionality. In case of azo dye effluents exist in natural and wastewater it could be carry potential health risk due to carcinogenic aromatic amines (Toluidines, Benzidines, Anilines) as a reduction products of dyes. Azo dyes have been known to resist effective biodegradation in aerobic conditions, and the recalcitrance of azo dyes has been attributed to azo bonds. Therefore, the detection, identification and quantification of azo dyes in wastewater at low levels is important for the protection of environment.

MATERIALS AND METHODS

Disperse azo dyestuffs used as a standard during measurements were purchased from Setas - Chemical Co.Ltd./Turkey. (Disperse Red 1, Disperse Red 13, Disperse Red 73, Disperse Red 167, Disperse Blue 79). Commercial grade dyes were purified with Soxhlet extraction using toluene solvent for 24h before using then 100 mg/ml stock standards were prepared in methanol.

Sample handling

Samples were taken from textile effluent streams down to discharge pipes open (Industrial region Çorlu-Çerkezköy).

Separatory funnel Liquid-Liquid extraction and acid base extractions were performed, better recovery efficiency 99.89% was achieved with methylene chloride (6×30 ml) for Disperse Red 73 determined in study. Solid phase extraction performed with Amberlite XAD-2 non-ionic resin (co-polymer divinyl-benzene) show no significant result. To eliminate matrix interferences cheap and simple separation method was employed. Extracted samples were eluted through silica gel bed chromatographic column with solvents having different polarity (n-hexane, diethyl ether, methylene chloride, methanol) in order of increasing polarity. Formed colored fractions then separated and saved.

Measurements

- Qualitative analysis: Saved fractions and stock standards were applied on TLC and most suitable solvent mixture was found as a (n-hexane; methylene chloride; diethyl ether, 2:4:1). Similarity between R_f values of sample fraction and Disperse Red 73 standard was pointed out using TLC. Sample spot was digged and dissolved in methanol and verified again standard on dual-beam UV-VIS spectrophotometer Shimadzu UV-1601 (10 mm cell length, methanol solvent).

- Quantitative analysis was performed using HPLC-UV under conditions: Reverse phase C₁₈ Hypersil column, Mobil solvent CH₃OH/H₂O (60%: 40%) with gradient elution. Flow rate: 0.8 ml/min. Detection wavelength 254 nm. Disperse Red 73 standards at concentration 3 ppm and 10 ppm from stock solutions (Fig. 2) and (Fig.3), water sample (Fig.4) HPLC chromatograms were obtained. To avoid solvent peak overlap in chromatograms, methanol chromatogram was also obtained. (Fig. 1). Concentration of Disperse Red 73 in wastewater sample was determined with major peak area calculation that ranged at R_t (retention time) 3.750-3.770 min for 10 ppm,

3.452-3.732 min for 3 ppm and 3.753-3.769 min for sample. Using area under peak centered at Rt 3.70 min, Disperse Red 73 concentration was calculated 0.091 mg/L.

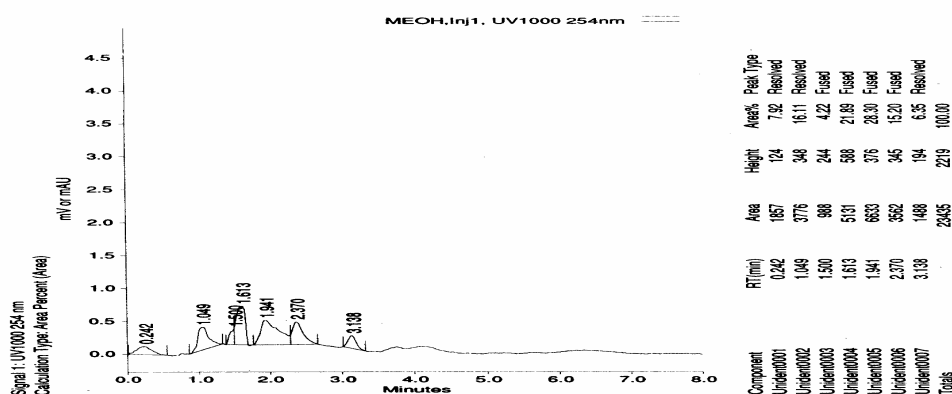


Figure 1. Solvent (CH_3OH) HPLC-UV chromatogram

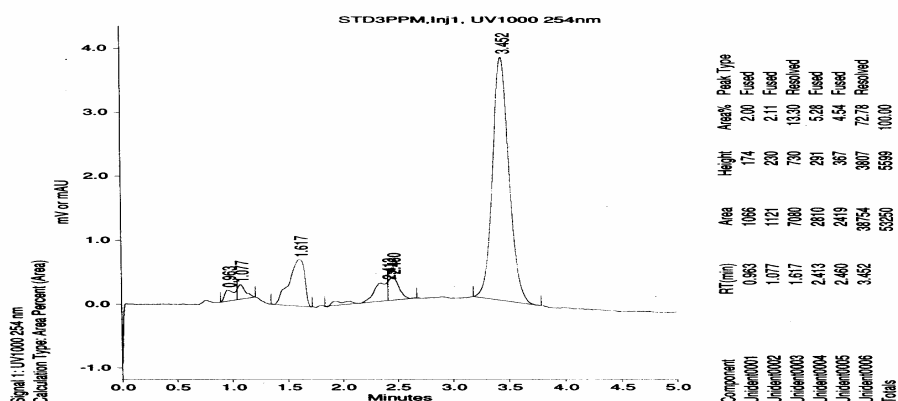


Figure 2. Standard Disperse Red 73 (3 ppm) HPLC-UV chromatogram

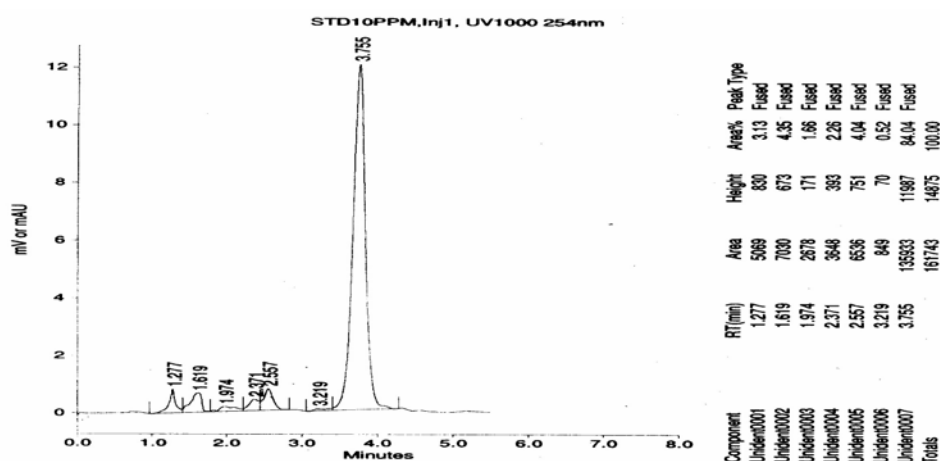


Figure 3. Standard Disperse Red 73 (10 ppm) HPLC-UV chromatogram

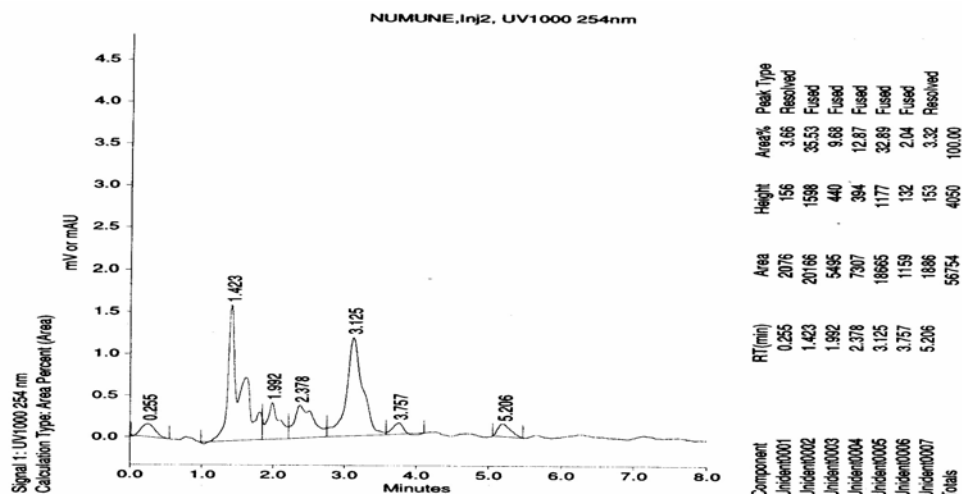


Figure 4. Water sample HPLC-UV chromatogram

RESULTS

In evaluation of UV spectrum after applying TLC, narrow absorption band around 200 nm shows that structures have got an aromatic ring, by analyzing composition of the near visible region, spectrum also shows an (-N=N-) azo chromophore at 280 nm. In visible region 506 nm, absorption band proof presence of conjugated system. In the results of HPLC-UV chromatograms, we observed unidentified impurities. The main problem to come across was other pollutants and this matrix was eliminated with useful silica gel column. End of this purification methods, we obtained many colored fraction and these fractions gave us idea about pollution level with dyes.

Although determination of pollution in waste and natural water is made with lower detection using sophisticated instruments such; LC-MS, LC-MS-MS, GC-MS these applications requires experienced stuff and high cost. Despite relative low concentrations were found in wastewater, when huge amount of discharge was taken into consideration seriousness of pollution level can be estimated.

REFERENCES

1. Riu J, Schönsee I, Barcelo D, Rafolos C. Determination of sulphonated azo dyes in water and wastewater. Trends in Analytical Chemistry 1977; 16:405-19.
2. Riu J, Barcelo D, Rafols C., Determination of sulphonated azo dyes in water and wastewater. Trends in Analytical Chemistry, 1997, vol 16, 7.,p 405-419.
3. EPA Method 8321. Solvent extractable nonvolatile compounds by HPLC/TS/TMS or HPLC-UV detection U.S Environmental Protection Agency ROM, 1996.
4. Brown MA, DE VITO SC, Predicting azo dye toxicity. Critical Reviews. Environmental Science and Technology, 23/3: 249-324,1993.

**Медицински университет-Пловдив, катедра
„Химия и биохимия“**

COc1cc(C(=O)c2cc(C)c(C(=O)c3cc(OC)c(OC)c3)c2)cc(OC)c1C/C=C/C

През последните години се провеждат и изследвания за външно приложение на CoQ10 (7). Доказано е, че процесът на стареене и фотостареене

на кожата се дължи и на намалено съдържание на CoQ10, който заедно с Vit E и Vit C изгражда естествената антиоксидантна защита на кожата. Съдържанието на Коензим Q10 в епидермиса е десет пъти по-високо отколкото в дермата и намалява с напредване на възрастта.

С оглед подобряване антиоксидантния баланс в организма се произвеждат CoQ10-съдържащи хранителни добавки и козметични продукти. Понастоящем на нашия пазар такива са изделията на фирмите Walmark, Borola, Specialbalance, Nivea, Aroma, Rosa Impex, Solvex. След 2007 г. всички подобни продукти произведени в България следва да отговарят на изискванията на Европейската агенция за храни и лекарства. Съгласно тях отразяването на количеството КоензимQ10 в тези продукти е задължително.

Във връзка с това са разработени методи за анализ на CoQ10 в различни матрици. Така например изследване на CoQ10 в плазма е описано от Peter H. Tang и колектив (8). След течно-течна екстракция от плазмата количеството CoQ10 се определя чрез HPLC-техника с колона Microsorb-MV, подвижна фаза-метанол : хексан : изопропанол : натриев ацетат : ледена оцетна киселина. Grossi G и колектив (9) използват колона Chromalith RP-18e, подвижна фаза ацетонитрил : метанол : етанол (30:30:40) и детекция при 275nm на UV детектор. Taylor S. (10) прилага метода при сравнително разглеждане на няколко вида хранителни добавки с колона Altima C18 3μ 150mm x 4.6mm, подвижна фаза хексан : метанол (25:75). Определянето отново се извършва при 275nm .

Целта на настоящото изследване е количествено определяне съдържанието на CoQ10 в козметични продукти и хранителни добавки от наши и чужди производители. Изучено е и влиянието на матрицата върху нивото на прага на определяне на CoQ10 в козметични кремове.

МАТЕРИАЛИ И МЕТОДИ

Анализирани са следните хранителни добавки: Коензим Q10 (Walmark)-желатинови капсули, Оксифор форте (Borola) – таблетки, Cell Power (Specialbalance)-разтворима субстанция и козметичните продукти против бръчки около очи от сериите: NIVEA VISAGE (NIVEA), Q10 (AROMA), REGAL (Rosa Impex), ELEA Q10 (Solvex).

Анализът се извършва след предварителна екстракция на CoQ10 с изопропанол. За целта се претеглят по 0,5g от продукта (капсула, таблетка, разтворима субстанция), добавят се 8ml изопропанол, прехвърлят се в центрофужна епруветка и се държат 3 min при 40°C на водна баня. Вортексира се 1 min, след което се центрофугира 5 min при 3000 оборота/min. Органичният екстракт се отлива в мерителна колба от 25ml, а твърдият остатък се обработва повторно по същия начин. Двата екстракта се обединяват и се доливат до марката с изопропанол.

От козметичните кремове се претегля по 1g и се обработва по гореописания начин.

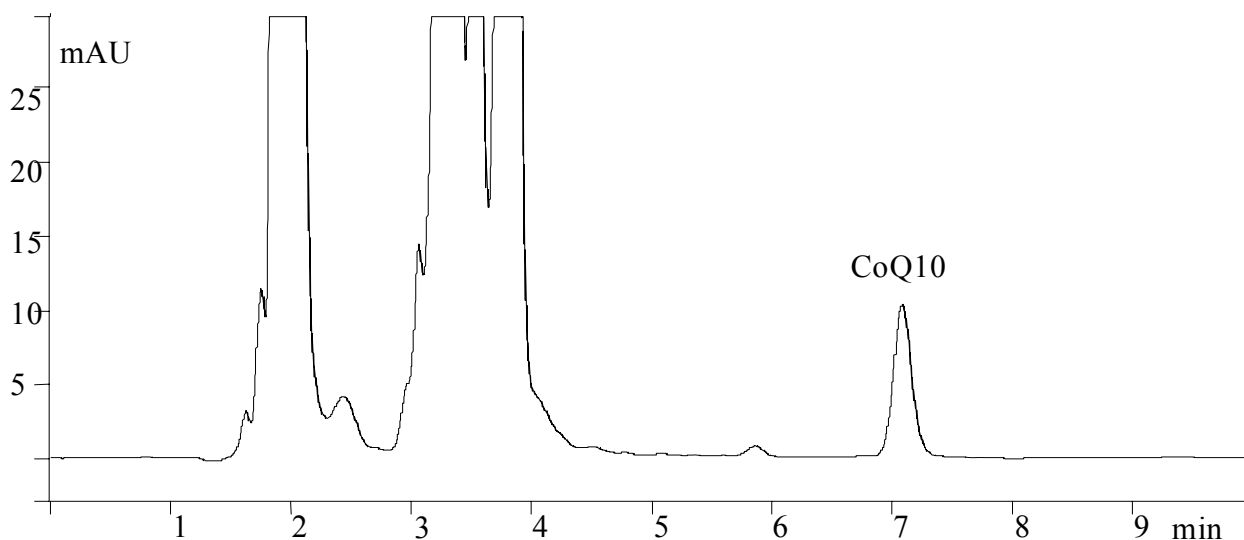
Определянето става с HPLC- система (Varian Pro Star) с UV детектор. Използвана е колона Omni Spher5 C18 (250 x 4,6 mm x 1,4) и подвижна фаза- метанол : n-хексан : изопропанол (смесени предварително в съотношение 70:25:5) и скорост на потока 1,2 ml/min. Детекцията се извърши при 270 nm. Количественото определяне става по метода на стандартната права построена по 6 разтвора с концентрации 0,1; 1; 5; 20; 50; 80 µg/ml чист Коензим Q10. Преди инжектиране разтворите се филтруват през микрофилтър (0,20µm). Като елуенти са използвани метанол суперградиент (Labskan Ltd), n-хексан и изопропанол за хроматография (Merck), Коензим Q10 е доставен от Sigma.

РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

Таблица 1. Количества CoQ10 в изследваните продукти

продукт	Коензим Q10 (Walmark)	Оксибор форте (Borola)	CellPower (Special balance)	NIVEA VISAGE (Nivea)	Q10 (Aroma)	REGAL (Rosa Impex)	ELEAQ10 (Solvex)
Коензим Q10, %	3,2000	0,5400	0,5700	0,0256	0,0035	0,0008	0,0002

Най-високо съдържание на CoQ10 се наблюдава в препарата Коензим Q10, който представлява разтвор на натурален CoQ10 в соево масло. Намереното съдържание (3,2000%) точно отговаря на отбелязаното на опаковката. Освен CoQ10 в Оксибор форте (пресовани таблетки) и CellPower (разтворима маса) се съдържат β-каротен, α-токоферол, аскорбинова киселина, мед, цинк, магнезий и др. В последните два продукта отчетеното количество CoQ10 е съответно 0,5400% и 0,5700% - два пъти по-малко в сравнение с посоченото от производителя.



Фигура 1. Хроматограма на CoQ10 извлечен от NIVEA VISAGE

В изследваните кремове (против бръчки около очи) съдържанието на CoQ10 варира в границите от 0,0002% (ELEA Q10) до 0,0256% (NIVEA VISAGE) – фиг. 1. При четирите анализирани козметични продукта се наблюдава

дават множество хроматографски пикове, дължащи се на съпътстващи вещества извлечени от изопропанола. Известно е, че в състава на кремове наред с CoQ10 влизат и други активни субстанции със строеж и молекулна маса близки до тези на убихинона. Такива са Vit A, Vit E, ароматизатори, стабилизатори. За всеки от кремове броят им е различен и зависи от състава на кремовата матрица и е фирмена рецепта.

С оглед изучаване влиянието на матрицата върху възможността за количествен анализ на CoQ10 бяха проведени редица опити. Приготвена беше и т. нар. натоварена проба, съдържаща 1% CoQ10. След разработването ѝ по използваната методика извлеченото количество CoQ10 съвпадна с вложеното. Явно е, че при козметични продукти, съдържащи малки количества CoQ10 съпътстващите вещества силно пречат на анализа. Нивото на определяемия минимум на CoQ10 нараства, а чувствителността на метода спада.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Overvad K, Diamant B, Holm L, Holmer G, Mortensen SA, Stender S.: Coenzyme Q10 in health and disease. Eur J Clin Nutr 53(10):764-70, 1999
2. Gordon MN: Dietary antioxidants in disease prevention. Natural Product Reports 13(4): 265-273, 1996
3. Yamamoto Y, Yamashita S: Plasma ratio of ubiquinol and ubiquinone as a marker of oxidative stress. Molecular aspect of Medicine 18 (suppl): 79-84, 1997
4. Folkers K, Osterborg A, Nylander M, et al.: Activities of vitamin Q10 in animal models and a serious deficiency in patients with cancer. Biomedical and Biophysical Research Communications 234(2): 296-299, 1997
5. Lockwood K, Moesgaard S, Yamamoto T, et al.: Progress on therapy of breast cancer with vitamin Q10 and regression of metastases. Biochemical and Biophysical Research Communications 212(1): 172-177, 1995
6. Bliznakov EG, Coenzyme Q in experimental infection and neoplasia. In: Folkers K, Yamamura Y: Biomedical and Clinical Aspects of Coenzyme Q. Amsterdam, The Netherlands: Elsevier/North-Holland Biomedical Press, 1977:73-83
7. Hoppe U, Bergemann J, Diembeck W, Ennen J, Gohla S, Harris I, Jacob J, Kielholz J, Mei W, Pollet D, Schachtschabel D, Sauermann G, Schreiner V, Stab F, Steckel F.: Coenzyme Q10, a cutaneous antioxidant and energizer. Biofactors 1999;(2-4):371-8
8. Peter H. Tang, Michael V. Miles, Antonius DeGraun, Andrew Hershey, amadeo Pesce: HPLC analysis of reduced and oxidized coenzyme Q10 in human plasma. Clinical chemistry 47:2, 256-265, 2001
9. Grossi G, Bargossi AM, Fiorella PL, Piazzzi S, Battino M, Bianzhi GP: Improved HPLC method for the determination of CoQ10 in plasma. J Chromatogr B 593: 217-226, 1992
10. Taylor Sineath: Analysis of Coenzyme Q10, 6-1-01

MODELING OF LOGP FOR HYDROCARBON COMPOUNDS

Nikolay T. Kochev, Ognyan Pukalov, George N. Andreev
Bulgaria, Plovdiv 4000, Tsar Assen St. 24, University of Plovdiv,
Department of Analytical Chemistry

ABSTRACT

A method for calculation of partition coefficient LogP is introduced. The method is based on an atomic additive scheme. LogP value is obtained as a sum of individual contributions of each atom of the molecule. The atom contributions called increments correspond to atom classes derived on the base of local atomic properties. Increment values are calculated by means of linear regression applied for a set of hydrocarbon compounds. Test results are presented and discussed.

Keywords: QSPR, QSAR, additive scheme, linear regression

INTRODUCTION

One of the main problems chemists try to solve is to create chemical compounds with particular properties. This problem implies the fundamental tasks to find relationships between structures and their properties. Chemoinformatics brought these methods to a new level where quantitative characterization of these relationships is made by approaches known as QSPR/QSAR (Quantitative Structure Property/Activity Relationship). QSPR/QSAR models are generally based on the abstract equation:

$$\text{Biological Activity} = F(\text{Structure, parameters}) \quad (1)$$

LogP is one of the widely used parameters in the QSAR modeling [1]. Knowing logP value for a particular compound is a must for calculating other important molecular characteristics. LogP is defined as a decimal logarithm of the ratio of equilibrium concentrations of particular compound in heterogenic system n-octanol/water:

$$\log P = \ln_{10}(C_{\text{n-octanol}}/C_{\text{water}}) \quad (2)$$

The experimental methods for LogP determination have some disadvantages: significant technological time, sensitivity to polluted samples, complications with surface-active compounds. Another important argument is the fact that in many cases LogP should be determined for a compound which is not synthesized yet. Having in mind that there are about 30 000 compounds with known logP values and a number of 20000000 potential target compounds the need of a theoretical method for LogP calculation is obvious. There are several approaches for logP prediction. Most of them present logP as a linear or non-linear model of a set of different molecular descriptors: topological descriptors, 3D-descriptors, electron descriptors, quantum-mechanical descriptors. Additive modeling methods [2] are particular case of the linear ones. The modeled property is obtained additively by adding the contributions of each compound fragment (in this case having the role of a descriptor). An appropriate scheme should be created where the compound is fragmented and each fragment is assigned an increment value. In this paper we present an additive scheme successfully applied for modeling of logP.

LOGP ADDITIVE SCHEME

The molecule fragmentation scheme is based on atomic fragments. The latter are represented by categories of atoms where each atom category $A[n,b2,b3,\pi]$ is defined by 4 parameters: A – atom type, n-number of neighbors, b2-number of double bonds, b3-number of triple bonds, π - number of pi neighbor atoms (i.e. atoms which participate in a pi-electron system). The logP model is obtained as follows:

$$\log P_{o/w} = \sum m_{A[n,b2,b3,\pi]} I_{A[n,b2,b3,\pi]} \quad (3)$$

$I_{A[n,b2,b3,\pi]}$ is the increment (contribution) for category $A[n,b2,b3,\pi]$. $m_{A[n,b2,b3,\pi]}$ is the number of atoms of type $A[n,b2,b3,\pi]$. $m_{A[n,b2,b3,\pi]}$ is derived as a descriptor for each compound (it is directly obtained from the structure). $I_{A[n,b2,b3,\pi]}$ values determine the model and they are to be calculated by means of a linear regression applied for the training data set.

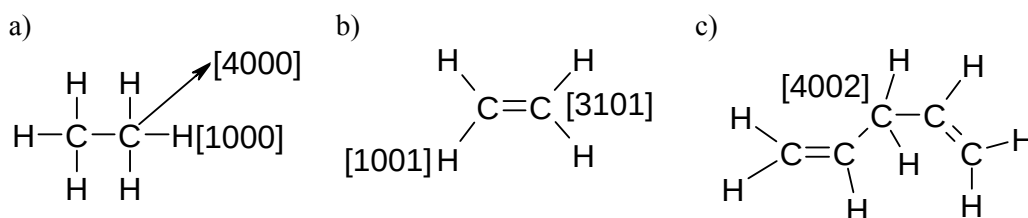


Figure 1. Different types of atom categories (atomic fragments).

Figure 1 illustrates some atom categories. In case a) there are only two types of atom fragments which are characteristic for all alkanes: H[1000] and C[4000]. For example C[4000] stands for a carbon atoms which has 4 neighbors (i.e. sp^3 hybridized carbon), 0 double bonds, 0 triple bonds and 0 pi neighbors. Case b) shows

the other possible category of hydrogen atom H[1001] i.e. hydrogen atom connected to a pi atom. Case c) demonstrates that atomic code describes the first atom layer of the atom and partially the second one. C[4002] stands for a sp^3 hybridized carbon which is connected with two other sp^2 or sp hybridized carbon atoms (i.e. in the second atom layer there are double or triple bonds). Carbons participating in triple bonds can be described by the code C[2010]. A special simplified case of eq. (3) can be obtained for all alkanes having n carbon atoms (C_nH_{2n+2}):

$$\log P = n.I_{C[4000]} + (2n+2).I_{H[1000]} \quad (4)$$

MODEL CREATION

The model was created with software JBSMM (Java Based System for Molecular Modelling) developed in our laboratory. JBSMM is specially designed for representation of structures, for calculation of molecular descriptors and creation of models of the type of eq. (1). To obtain the logP model from eq. (3) the values of increments $I_{A[n,b2,b3,\pi]}$ have to be determined. Next figure summarises the model creation process.

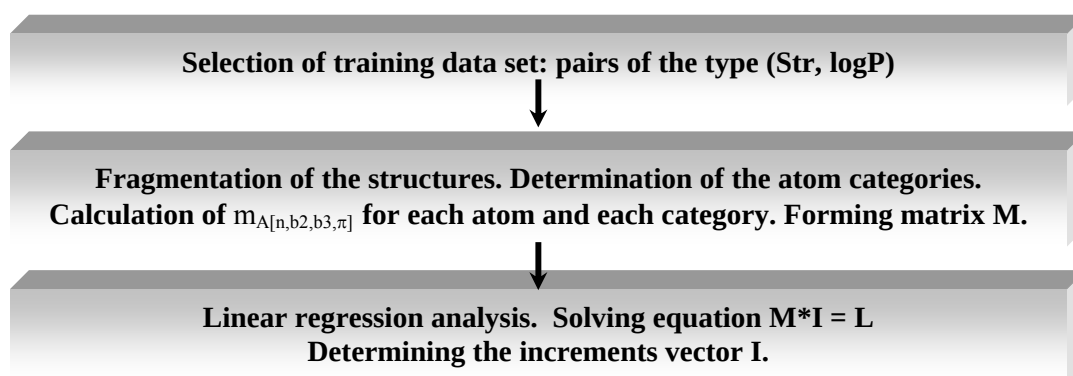


Figure 2. Flow chart of the model creation with the aid of software JBSMM.

Training data set was formed by 40 hydrocarbon compounds (alkanes, alkenes, alkynes and aromatics). The logP experimental values were taken from SRC PhysProp online database [3].

RESULTS AND DISCUSSION

Table 1. Increment values for the logP model

Atom	H[1000]	H[1001]	C[2010]	C[3101]	C[3102]	C[3103]	C[4000]	C[4001]	C[4002]
Incr.	0.317	-0.225	-0.132	1.081	0.578	0.175	-0.108	-0.667	-1.153

Table 1 shows the obtained increment values. They can be used directly to predict logP values. For example the model can be applied for ethene (see Fig. 1b) as follows: ethene structure is fragmented to 4 H[1001] atoms and 2 C[3101] atoms hence $\log P = 4I_{H[1001]} + 2I_{C[3101]} = 4*(-0.225) + 2*1.081 = 1.262$.

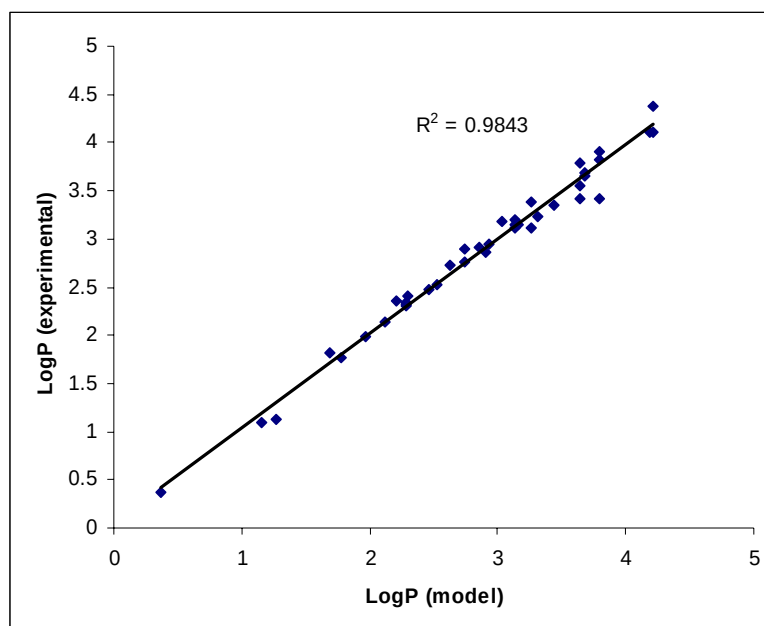


Figure 3. Comparison of $\log P$ experimental and modelled values.

Figure 3 represents the comparison of the $\log P$ modeled values and the experimental values. The square of the correlation coefficient is very high $R^2 = 0.98$. The root mean square error of the model is $\text{RMS}_{\text{Error}} = 0.11$. Both statistical parameters demonstrate the efficiency of the model which can be easily applied even without a computer. The model predicts $\log P$ values close enough to experimental ones. As it can be seen from equation (4) the additive scheme does not recognize the different alkane isomers. The latter should not be considered as a big disadvantage since in most of the cases the experimental $\log P$ values of the isomers differ each other with values smaller than the mean model error.

As a future development, the presented $\log P$ model could be extended with fragment categories describing hetero atoms. Then $\log P$ values could be predicted for a wider set of organic compounds.

ACKNOWLEDGEMENTS

We would like to thank Plovdiv University scientific Fund (project 05-X-64) for supporting this scientific work.

REFERENCES

1. Gombar V., Enslein K. Assessment Of N-Octanol/Water Partition Coefficient: When The Assessment Relieble J. Chem. Inf. Comput. Sci. 1996, 36, 1127 – 1134.
2. Miller K. Additivity Methods In Molecular Polarizabiliti J. Am. Chem. Soc. 1990, 112, 8533–8542.
3. Syracuse Research Corporation: PhysProp online data base (<http://www.syrres.com>).

NEW 2-SUBSTITUTED ISOQUINOLINE DERIVATIVES

Nikolova St., Ivanov I., Statkova-Abeghe St.
University of Plovdiv, Department of Organic Chemistry
Plovdiv 4000, 24 Tzar Assen Str.

ABSTRACT

A series of new 2-substituted isoquinoline derivatives were obtained from tetrahydroisoquinolines and N-protected amino acids in the presence of ethylchloroformate. The newly synthesized amides are with expected biological activity.

Keywords: isoquinoline alkaloids, amino acids, synthesis, biological activity

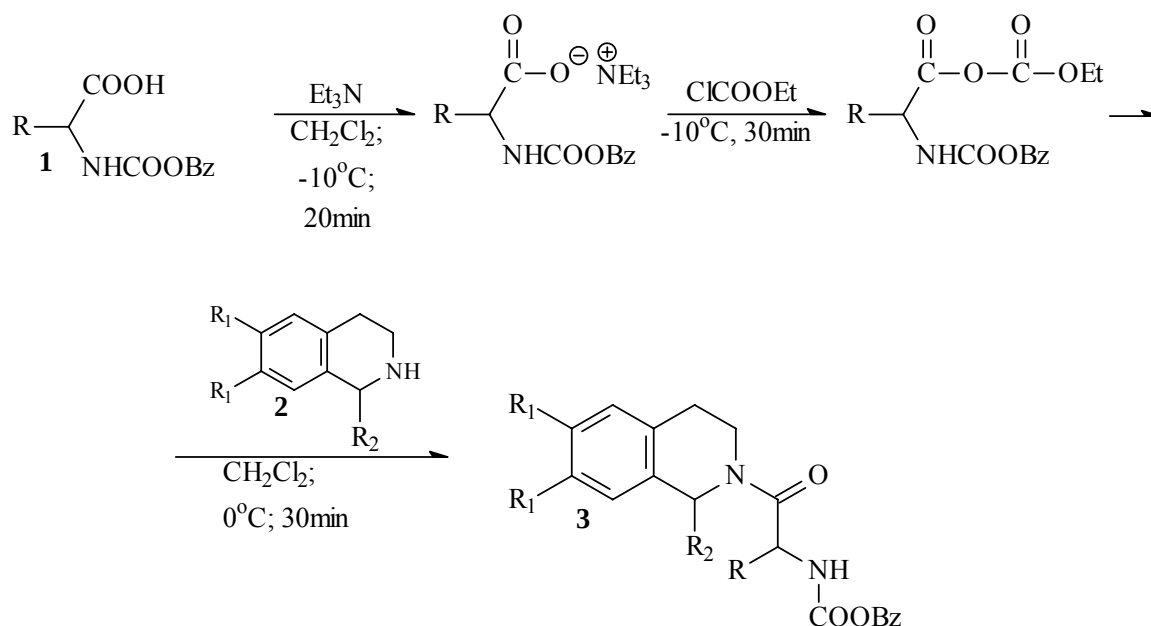
INTRODUCTION

The biological activity attached to the isoquinoline nucleus has provided a great deal of interest in the synthesis of isoquinolines [1-3]. Also the natural amino acids derivatives, as benzyloxycarbonyl-L-tryptophan showed generally moderate antagonist activity on tachykinin NK-receptors [4]. Different derivatives of tetrahydroisoquinoline were prepared from fluoruous benzyloxycarbonyl amino acids [5]. Other derivatives were obtained from 2-phenylethylamides of benzyloxycarbonyl glycine with following cyclization with POCl₃ by reaction of Bischler-Napieralski [6]. Different amides with 2-phenylethylamines were obtained by reaction of Pictet-Spengler with arylpyruvic acid [7].

RESULTS AND DISCUSSION

Interesting applications of amino acids and their derivatives in the synthesis of tetrahydroisoquinoline and β -carboline alkaloids and related systems have recently appeared in the literature. In a search of a new approach for similar synthesis of derivatives with expected biological activity in this paper we investigated into reaction of tetrahydroisoquinolines and different amino acids. We investigated the synthesis of tetrahydroisoquinoline derivatives with different N-protected natural amino acids. It is known that 2-phenylethylamines easily formed amides with benzyloxycarbonyl glycine in the presence of derivatives of carbonic acid, as ethylchloroformate or isopropylchloroformate. We applied this reaction for the synthesis of amide of tetrahydroisoquinolines and benzyloxycarbonyl glycine. We

assumed that when to the stirred and cooled dichloromethane solution of equimolar amount of N-benzyloxycarbonyl-amino acid **1** and Et_3N in was added ethylchlorophormate (or resp. isopropylchloroformate) dropwise, an anhydride was formed. Then following addition of equimolar amount of tetrahydroisoquinoline **2** led to carbon dioxide separation out of reaction mixture and obtained product **3** (Scheme 1) with high yield (70 %) and purity. By analogy we synthesized amides of tetrahydroisoquinolines with of NH-protected with benzyloxycarbonyl L-alanine and L-valine **3** and same derivatives of 3,4-dimethoxy tetrahydroisoquinoline.



Scheme 1

Table 1

Entry	R	R_1	R_2	Yield [%]
3a	H	H	H	70
3b	CH_3	H	H	72
3c	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	H	H	75
3d	H	OCH_3	H	69
3e	CH_3	OCH_3	H	70
3f	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	OCH_3	H	74

In conclusion we synthesized new derivatives of tetrahydroisoquinoline with protected amino acids. The successful application of this method to synthesis indicated to enlarge applications. These derivatives are with expected biological activity and suggested method showed to application possibilities for the preparation of unusual amides of alkaloids, as salsolidin, norcriptostilin, etc. The hydrolysis of amide bond in the living organism led to separation of tetrahydroisoquinoline and eliminated the amino acid residue, which doesn't damage the organism.

EXPERIMENTAL

Melting points were determined on a Boetius hostage apparatus and are uncorrected. Unless otherwise noted, NMR spectra were recorded on a Bruker 250 MHz device by using CDCl_3 as solvent. Chemical shifts (δ , ppm) are downfield from TMS as an internal standard and coupling constants are in Hz.

Amides of tetrahydroisoquinolines with amino acids 3a-f; Typical procesure: To a stirred and cooled (ice-salt bath) solution of equimolar amount of N-benzyloxycarbonyl-amino acid and Et_3N in dichloromethane was added ethylchlorophormate dropwise at a rate low enough to keep the internal temperature below -10°C . After 5 min, a solution of equimolar amount of corresponding tetrahydroisoquinoline in dry dichloromethane was added dropwise to the mixture, the internal temperature being kept below 0°C . When the addition was complete, the reaction mixture was slowly heated to reflux and refluxed 5 min. The mixture was allowed to cool to room temperature and washed with saturated aqueous NaHCO_3 solution (2x50 ml) and water (2x50 ml) after the addition of CH_2Cl_2 (100 ml). The combined organic phases were dried (Na_2SO_4) and evaporated in vacuo to give cristaline product, which was filtrated off, washed with Et_2O , dried and recrystallized from EtOAc or CH_2Cl_2 (yield 70 %).

Supporting Information Available: Chemical characterization data is available free of charge via the Department of Organic Chemistry.

Acknowledgments:

We acknowledge financial support from the Fund for scientific research of the Plovdiv University.

REFERENCES:

1. MacLean,D.B. in The Alkaloids Manske, R.H.F., Ed., Acad. Press., New York, 1985.
2. Shamma,M. The Isoquinoline Alkaloids, Chemistry and Pharmacology, Acad.Press, New York, 1972.
3. Kametani,T. in The Total Synthesis of Natural Products,ApSimon J. Ed., 1977, v.3, pp.4, Wiley,N.Y.
4. Caliendo,G., Fiorino,F., Perissutti,E., Santagada,V., Calignano,A., Mancuso,F., Albrizio,S. Farmaco., 1997 52(10), 589.
5. Curran,D., Amatore,M., Guthrie,D., Campbell,M., Go,E., Luo,Z. J.Org.Chem., 2003, 68, 4643.
6. Hetényi,A., Martinek,T., Lázár,L., Zalan, Z., Fülöp,F. J.Org.Chem., 2003, 68, 5705.
7. Zawadska,A., Leniewski,A., Maurin,J., Wojtasiewicz,K., Siwiska,A., Blachut,D., Czarnoski,Z. Eur.J.Org.Chem. 2003, 2443.

DIRECT SYNTHESIS OF SOME SUBSTITUTED 2- AND 4-AMINO BENZOPHENONES

Ivanov I., Nikolova St., Statkova-Abeghe St.
University of Plovdiv, Department of Organic Chemistry,
Plovdiv 4000, 24 Tzar Assen Str.

ABSTRACT

A number of 4-aminobenzophenones were obtained as compounds with expected properties in non-linear optical techniques. These compounds possessed interesting photochromic properties at different conditions (sun light irradiation, solvents etc.). They changed their color from colorless to deep-red in solutions. Also, these derivatives were needed as intermediates for the synthesis of benzodiazepine derivatives and as compounds with expected antitumor activity.

Keywords: non-linear optics, p-Aminobenzophenone, Synthesis, Benzodiazepine intermediates

INTRODUCTION

Non-linear optical techniques are developing towards the goal of integrated, small-scale technology using high-intensity and broad spectrum band pass laser light. Organic molecules with an open electron shell and a conjugated donor acceptor group often have large polarizabilities and hyperpolarizabilities. Such molecules exhibit non-linear optical properties. For these materials non-linear efficiency varies with transparency since increasing the size of the conjugated electron system leads to a lowering of the energy of the excited state and increasing colouration. A survey of potential organic materials from this type using both theoretical and spectroscopic assessment has revealed the general suitability of 4-aminobenzene-carbonyl molecular types for this purpose [1].

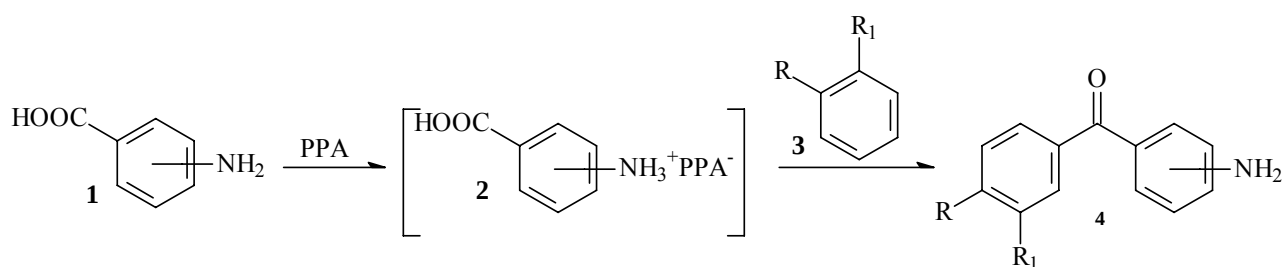
The most promising material of this type is 4-aminobenzophenone. When irradiated by laser light, compounds based on this type of molecule show second harmonic generation, which has many technological applications in communications and optical data storage.

Besides, some benzophenones possess biological activity as sultam derivatives; e.g., antitumor, anticonvulsive [2] and activity against RNA virus hepatitis C [3].

Benzophenone derivatives are widely used in sunscreen lotions for Ultra Violet A (UVA) protection, also [4]. Benzophenone derivatives are useful for controlling phytopathogenic fungi and fungi diseases. For example (2,6-dichlorophenyl)-(2,5-dimethoxy-3-methylphenyl)-methanone; phenstatin, etc. have been found to be cytotoxic agents. They showed excellent cytotoxic activities against a panel of human cancer cell lines including multi-drug resistant cell lines [5].

RESULTS AND DISCUSSION

In view of these observations, we had to synthesize different aminobenzophenones as compounds with expected biological activity and properties in non-linear optics. Direct synthesis of these compounds by *Friedel-Crafts* acylation involves problems. Some authors have obtained derivatives indirect [6] applied *Friedel-Crafts* acylation of 4-nitrobenzoyl chloride with methoxybenzene. The reduction of obtained 4-nitro-4-methoxybenzophenone gave 4-amino-4-methoxybenzophenone. The *Friedel-Crafts* acylation of activated benzene rings in the presence of polyphosphoric acid (PPA) is the most possible method for direct synthesis of aromatic ketones [5,7]. In a search of a new approach for similar synthesis in our previous reports we investigated into the reaction of carboxylic acids with 2-(3,4-dimethoxyphenyl)-ethylamine (homoveratrylamine) and their derivatives in PPA for preparation of some isoquinoline derivatives [8]. We found that the reaction of equimolar amounts of homoveratrylamine with carboxylic acids in PPA for 2h at 80°C afforded very conveniently the corresponding 3,4-dihydroisoquinolines in very good yields and purity. The same reactions can also be carried out with esters and anhydrides of carboxylic acids. The successful application of this way to synthesis indicated to enlarge applications opportunities. In this paper we considered the possibility of acylation of benzene or some substituted benzenes **3** with 2- and 4-aminobenzoic acid **1** in the presence of PPA, which is a permanent interest in synthetic application of us. We applied this reaction for the synthesis of 4-amino-4-methoxybenzophenone at first. We assumed that when the dichloromethane solution of 4-aminobenzoic acid was carefully mixed in the presence of PPA at 80°C, the ammonium salt **2** was obtained. Then adding of methoxybenzene (anisole) into the reaction mixture and heating for 2h led to product in the reaction condition (Scheme 1) with high yield (75 %) and purity. These results prompted us to continue our research to prepare different benzophenones. By analogy we obtained benzophenones **4** of 2 or 4-aminobenzoic acid **1** and benzene derivatives **3**. We found that benzophenones obtained from 2- or 4-aminobenzoic acid and substituted benzenes with activated aromatic rings were obtained with higher yields, than the same products prepared with unsubstituted benzene.



Scheme 1

Table 1.

	4	R	R ₁	mp, °C	Yield, %
	a	H	H	122-124	50
	b	MeO	H	105-108	75.08
	c	MeO	MeO	191-192	77.82
	d	H	H	103-107	48
	e	MeO	H	78-80	75
	f	MeO	MeO	74-76	77

The products **4** change their colour from colorless to deep-red in solutions. Similar photoproperties have been reported for 4-methoxybenzophenone [9], 4-aminobenzophenone [10], ketoprofen [11] in variety of solvents and pH values. For example in air and under normal light conditions, 4-aminobenzophenone undergoes color change from colorless to a deep-pink color [10]. Our pin-like crystals of benzophenones undergo the same color changes in solution (ethanol, CHCl₃ and CH₂Cl₂). We suppose that besides partial photolysis of the compound it undergoes a partial enolization. The coloration of benzophenones could be explained with an increasing the size of the conjugated π -electrons (in the enol form) leading to a lowering of the energy of the excited state, which additionally increases coloration of the compound.

In conclusion this property of benzophenones made them appropriate to use in non-linear optics and in sunscreen lotions for Ultra Violet A protection. Besides benzophenones were needed as intermediates for the synthesis of benzodiazepine derivatives and were investigated in research laboratories of Hoffman-La-Roche [12].

EXPERIMENTAL

Melting point was determined on a Boetius hostage apparatus and was uncorrected. Unless otherwise noted, NMR spectra were recorded on a Bruker 250 MHz device by using CDCl₃ as solvent. Chemical shifts (δ , ppm) are downfield from TMS as an internal standard and coupling constants are in Hz. Polyphosphoric acid was obtained from 85% phosphoric acid and P₂O₅ (1:1 w/w).

Synthesis of substituted 2- and 4-aminobenzophenones; Typical procedure: 3 mmol 2-aminobenzoic (resp. 4-aminobenzoic) acid were dissolved in CH_2Cl_2 (3-5 ml) in an open flask and polyphosphoric acid (10 g) was added. Then 2 mmol of benzene (resp. substituted benzene) was added. The mixture was stirred carefully at 80 °C for 2h, then poured on crushed ice. The solution was carefully alkalized with ammonia, then extracted with CH_2Cl_2 (3x20 ml) and combines extracts were dried (Na_2SO_4) and filtrated on short column with basic Al_2O_3 . The products, after evaporation of the solvent, were purified by recrystallization from MeOH.

Supporting Information Available: Chemical characterization data is available free of charge via the Department of Organic Chemistry.

Acknowledgments:

We acknowledge financial support from the Fund for scientific research of the Plovdiv University.

REFERENCES

1. Pan F, Sherwood J, Simpson G (1997) *J Mater Chem* 7: 1383
2. Doss S, Baghos V, Abdelhamid A, Halim MM (2000) *Molecules* 5: 816
3. Wyss D, Arasappan A, Senior M, Wang YS, Beyer B, Njoroge G, McCoy M. (2004) *J Med Chem* 47: 2486
4. Deleu H, Maes A, Roelandts R (1992) *Photodermatol Photoimmunol Photomed* 9: 29
5. Mahendra M, Doreswamy B, Sudha B, Khanum S, Shashikanth S, Sridhar M, Prasad J (2003) *Analitical Science* 19: 57
6. Shani J, Gazit A, Livshitz T, Biran Sh (1985) *J Med Chem* 28: 1504
7. Schellhammer W in: *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Veyl)* (Ed.:Müller E) (1973) Thieme, Stuttgart 7/2a: 281
8. Venkov A, Ivanov I (1996) *Tetrahedron* 52: 12299
9. Bosca F, Cosa G, Miranda M, Scaiano J (2002) *Photochem & Photobiol Sci*, 1: 704
10. Pan F, Sherwood JN, Simpson GS (1997) *J Mater Chem*, 7: 1383
11. Martinez LJ, Scaiano JC (1997) *J Am Chem Soc* 119: 11066
12. Sternbach L, Fryer I, Metlesics W, Sach G, Stempel A (1962) *J Org Chem*, 27: 3781

SYNTHESIS AND CYTOTOXIC EVALUATION OF 1,2,3-TRISUBSTITUTED 2-(2-OXOALKYL)-1,2- DIHYDROBENZIMIDAZOLES

St. Statkova-Abeghe¹, I. Ivanov¹, S. Daskalova² and B. Dzhambazov²

¹*University of Plovdiv, Department of Organic Chemistry,
Plovdiv 4000, 24 Tzar Assen Str.*

²*University of Plovdiv, Department of Developmental Biology,
Plovdiv 4000, 2 Todor Samodumov Str.*

ABSTRACT

A new series of 1,2,3-trisubstituted 2-(2-oxoalkyl)-1,2-Dihydrobenzimidazoles have been synthesized and evaluated for their cytotoxic activity.

Keywords: α -Amidoalkylation, Synthesis, Benzimidazole, Cytotoxicity

INTRODUCTION

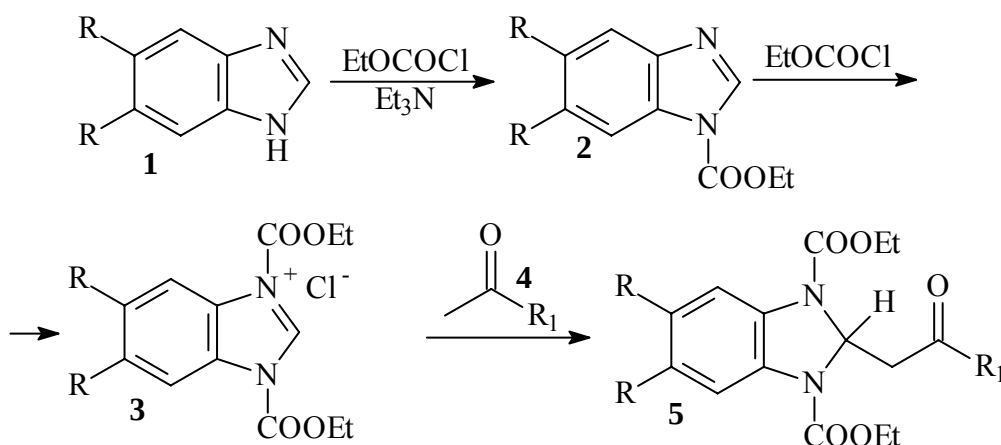
A great number of benzimidazole derivatives have been synthesized and extensively investigated for their biological activity. The continually increasing interest of this class of compounds related to their diverse biological activity.^{1,2} The positions 1, 2 and 3 are the reactive centers of the benzimidazole molecule, which dictate the chemistry and activity of benzimidazole derivatives. It is well known that benzimidazoles exhibit antimicrobial³, antitubercular, anticancer, antihelmintic, anticonvulsant and analgesic activities.

1,2-Dihydrobenzimidazoles with substituents at 1, 2 and 3 positions are not easily accessible with the synthetic routes available in the literature. Several years ago we reported a new approach to 1,2,3-trisubstituted benzimidazoles, using adducts **3** of benzimidazoles **1** and acyl chlorides as α -amidoalkylation reagents toward some ketones.⁴ It was found that adducts of benzimidazoles and ethylchloroformate reacted with ketones as acetone, acetophenone or benzalacetone, affording the corresponding 2-(2-oxoalkyl)-1,3-diacyl-2,3-dihydrobenzimidazoles as a result of an intermolecular α -amidoalkylation reaction. The present work describes the synthesis and cytotoxic evaluation of 2-(2-oxoalkyl)-1,3-carboxyethyl-2,3-dihydro benzimidazoles.

CHEMISTRY

Herein we report an extension of the previous developed reaction, using successfully adducts **3** as electrophiles in an intermolecular amidoalkylation reaction toward substituted in the aromatic ring acetophenones (**Table 1**, **4e-g**). The reaction conditions were properly modified in comparison with the previously reported⁴, allowing better yields of **5**.

The target 1,2,3-trisubstituted 1,2-dihydrobenzimidazoles **5** were prepared by the reaction outlined in **Scheme 1**. To equimolar amounts of benzimidazoles **1** and ethylchloroformate an equimolar amount Et₃N was added to afford the corresponding N-carboxyethylbenzimidazoles **2**, which were isolated and characterized. Treatment of **2** with ethylchloroformate led to adducts **3** which exist in reaction mixture in equilibrium of salt form and covalent structure.



Scheme 1

Table 1

Entry	R	R ₁	5	
			Yield (%)	Mp (°C)
a	H	Me	92	55-56
b	Me	Me	75	131-132
c	H	C ₆ H ₅	90	89-90
d	Me	C ₆ H ₅	70	144-145
e	H	4-HO-C ₆ H ₄	95	150-151
f	Me	4-HO-C ₆ H ₄	98	124-124.5
g	Me	4-MeO-C ₆ H ₄	62	161-162
h	H	C ₆ H ₅ CH ₂	70	81-81.5
i	H	C ₆ H ₅ CH=CH	95	93-93.5
j	Me	C ₆ H ₅ CH=CH	72	141-142

An amidoalkylation reaction takes place with the chosen ketones **4**, when added in the reaction mixture, leading to the corresponding 2-(2-oxo-2-alkyl/aryl)-1,3-dicarboxyethylbenzimidazoles **5** in good yields (**Table 1**, **5a-j**). The reaction could be

carried out as one-pot reaction, starting with one mole of **1**, two moles of ethylchloroformate and the corresponding ketone **4**.

EXPERIMENTAL SECTION

Cell cultures and cytotoxicity assay

Three cell lines: FL (normal human amniotic cells, ATCC CCL-62), RD (human embryonal rhabdomyosarcoma, ATCC CCL-136) and A2058 (human metastatic melanoma, ECACC 91100402) were used in the tests. The cells (density 1.10^5 cells/ml) were plated in cell culture flasks with a growth area of 25 cm² and cultivated in liquid Dulbecco's Minimal Essential Medium (Serva) supplemented with 10% (v/v) normal calf serum, 100 IU penicillin and 0.1mg/ml streptomycin in Heraeus incubator at 37°C with 5% CO₂ in air and high humidity. Twenty four hours later test agent (benzimidazole derivative **5**) was added to give a final concentration of 10^{-4} M and the cultures were incubated for another 96 hours. End-point determinations of cell density were carried out every 24 hours by a standard haemocytometer chamber. Cell viability was measured using trypan blue exclusion test⁵.

Biological Results

All synthesized benzimidazole derivatives were evaluated for cytotoxic activity using three (1 normal and 2 tumor) cell lines /one dose (10^{-4} M) assay. Most of the tested compounds exhibited strong non-selective cytotoxic effect (**5a**, **5e**) with percentage of cell survival after 96 h treatment ranging between 0% and 10%. Comparison between **5c** and **5e** showed that at least in that case the toxicity is related to the presence of 4-hydroxyphenyl group in C-2 substituent. The structure-activity relation was observed for the pair **5d** -**5b**, but the effect was more pronounced and not tumor-specific as significant reduction of growth of the normal cells was detected also.

The most toxic among the tested compounds was **5a** - even after 24 h incubation no growth of FL, neither of RD or A2058 cells was observed. Replacement of methyl group (**5a**) with phenyl moiety (**5c**) diminished this effect to a great extend.

Comparison of the activities of **5a** with **5b** and **5c** with **5d** would give some insight into the influence of the 5,6-methyl groups on biological activity. However the effect was not consistent, since **5b** was less toxic than **5a**, **5d** had higher activity than **5c**. Overall, these results show that the effect of presence/absence of the two methyl substituents at C-5 and C-6 is variable and depends on the nature of the substituent at C-2.

The most promising for further testing as potential antitumour agent is **5i**. The toxicity of **5i** is quite low for the normal cells, but more than 2 and 10 times higher for RD and A2058 cells, respectively. Attempts to increase this tumour-specific antiproliferative activity via combination of shortening the length of the C-2 substituent chain by one carbon atom, addition of two methyl groups at C-5 and C-6 (**5j**) did not give satisfactory results.

Supporting Information Available: Chemical characterization data is available free of charge via the Department of Organic Chemistry.

ACKNOWLEDGMENTS:

We acknowledge financial support from the Fund for scientific research of the Plovdiv University.

REFERENCES

1. a) Hofmann, K., Imidazole and Its Derivatives, Part 1, Interscience Publishers, Inc., New York, **1953**, Chapter 8; b) Preston, P. N., Chem. Rev. 1974, 74(3), 279; c) Preston, P. N., Benzimidazoles and Congener Tricycles Compounds, Part I and Part II, John Wiley and Sons, New York, 1981.
2. a) Guineas, H. S., Coarser, G., *Arzneimittelforschung*, 1992, 42(8), 1045; b) Ram, S., Wise, D. S., Wotring, L. L., McCall, J.W., Townsend, L. B., *J. Med. Chem* 1992, 35, 539; c) Zou, R., Aryes, K. R., Drach, J. C., J.W., Townsend, L. B., *J. Med. Chem* 1996, 39, 3477; d) Tanaiguchi, K., Shigenaga, S., Ogahara, T., Fujitsu, T., Matsuo, M. *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)*, 1993, 2, 301; e) Dubey, R., Abuzar, S., Sharma, S., Chatterjee, R. K., Katiyar, J. C. *J. Med. Chem.*, 1985, 11, 1748; f) Turconi, M., Nocola, M., Quintero, M. G., Maiocchi, L., Michelett, R., Giraldo, E., Donetti, *J. Med. Chem.* 1990, 33, 2101; g) Antonini, I., Claudi, F., Cristalli, G., Franchetti, P., Grifantini, M., Martelli, S. *J. Med. Chem.*, 1988, 31, 260; h) Lombardy, R. L., Tanious, F. A., Ramachandran, K., Tidwell, R. R., Wilson, W. D. *J. Med. Chem.*, 1996, 39, 1452; i) Goker, H., Ayhan-Kilcigil, G., Tuncbilek, M., Kus, C., Ertan, R., Kendi, E., Ozbey, S., Fort, M., Garcia, C., Farre, A., *Heterocycles*, 1999, 51(11), 2561; j) Podunavac-Kuzmanović, S. O., Leovac, V. M., Perišić-Janjić, N. U., Rogan, J., Balaž, J., *J. Serb. Chem. Soc.*, 1999, **64**, 381.
3. a) Coburn, R. A., Clark, M. T., Evans, R. T., Genco, R. J., *J. Med. Chem.*, 1987, 30, 205-208; b) Goker, H., Tuncbilek, G., Ayhan, G., Altanlar, N., *Farmaco*, 1998, 53, 415-420.
4. Venkov, A. P., Statkova-Abeghe, S. *Synth. Commun.* 1998, 28(10), 1857.
5. Berg T., Boman D., Seglen P.O. Induction of tryptophan oxidase in primary rat liver cell suspension by glucocorticoid hormone. *Exp Cell Res.*, 1972, 72, 571-574.

ОСТАТЪЧНИ МОНОМЕРИ И ТЕХНИ РАЗПАДНИ ПРОДУКТИ ОТДЕЛЕНИ ОТ МИКРОХИБРИДЕН И КОНДЕНЗИРАЩ ФОТОКОМПОЗИТ

Й. Узунова¹, И. Филипов², Л. Луканов¹, С. Владимиров²

¹ *Катедра Химия и биохимия,*

² *Катедра Оперативно зъболечение и ендодонтия,
Медицински университет, бул. Васил Априлов 15А, 4002Пловдив*

ABSTRACT

Discs of condensable and microhybrid composites were light-cured and than placed in distilled water for a weak at 37⁰C to extract the unreacted monomers. HPLC analysis was used to determine the amounts of bis-GMA, TEGDMA and other released compounds.

Keywords: dental composites, residual monomer

УВОД

През последните няколко години използваните в стоматологията фотополимеризиращи композити (КМ) претърпяха значително обновление. Новосъздадените материали имат значително разширен обseg на приложение [1].

Известно е, че факторите определящи тяхната полимеризация са: вид на органичната матрица, концентрацията на инициаторите, интензитета на светлинното излъчване, дебелината на композитния слой и времето на облъчване [2]. Счита се, че мономер–полимерната конверсия на КМ е между 35% и 77% и полимера съдържа нереагирал (остатъчен) мономер [3]. В наши предишни изследвания установихме, че от полимеризираните хибридни композити с органичен разтворител се извличат нереагирани мономери [4]. Освен тях в екстракти от полимеризирани КМ се откриват и неидентифицирани вещества [3, 5].

Наличието на различни по структура и предназначение КМ–микрофилни, микрохибридни, кондензиращи се, дава основание да се изследват отделяните от тях мономери и разпадни продукти. Последните са определящи за биосъвместимостта [6] и механичните качества на влаганите КМ [7].

Микрохибридни композити са широко използвани в стоматологията, а кондензиращите се появиха през последните няколко години като материали с по-добри клинични свойства. В литературата има непълни сведения за наличие на остатъчни мономери в полимеризирани кондензиращи КМ, което наложи тяхното изследване.

Целта на настоящата работа е определяне в *in vitro* условия на остатъчните мономери отделени във вода от кондензиращ КМ полимеризиран с халогенна фотополимеризираща лампа и сравняване на получените резултати с данните от изследването на микрохибриден КМ.

МАТЕРИАЛИ И МЕТОДИКА

Използвани са кондензиращ се КМ Solitaire 2 и микрохибриден КМ Charisma (Heraeus Kulzer, Germany). Те съдържат мономерите bis-GMA и TEGDMA. Приготвени са стандартни разтвори от следните съединения: 2,2-бис[4-(2-хидрокси-3-метакрилоксипропокси)фенил]пропан (bis-GMAm); 2,2-бис[4-(2-хидрокси-3-акрилоксипропокси)фенил]пропан (bis-GMAa); бисфенол А диметакрилат (bis-DMA), триетиленгликолдиметакрилат (TEGDMA), метилметакрилат (MMA), глицидилметакрилат (GMA), бисфенол А (BPA) (Aldrich, Germany). Полимеризацията е извършена с фотополимеризираща халогенна лампа (ФПЛ) Polofil Lux (VOCO, Germany) с интензитет на излъчването 440 mW/cm².

Композитът е нанасян в алуминиеви матрици с диаметър 8 mm и дълбочина 2 mm еднообемно и с излишък. Излишъкът е отстранен чрез притискане на челната повърхност със стъклена плочка с дебелина 0,05 mm. Времето за облъчване е съобразено с предписанията на фирмата производител: 40 s за Solitaire 2, и 20 s за Charisma, като материалът е облъчван само от горната му страна.

От двата материала са полимеризирани с халогенна ФПЛ по девет образеца. След полимеризацията образците престояват в бидестилирана вода за седем дни. Анализирани са наличие на отделени мономери и техни разпадни продукти на 24 час и на 168 час.

Хроматографският анализ е проведен с HPLC-система с UV детектор (Varian Pro Star). Използвана е колона Omni Spher 5 C18 (250 x 4,6 mm) и обем на пробата 20 µL. Разделянето е направено с подвижна фаза: елуент А – H₂O и елуент В – CH₃CN при градиент от 50% А : 50% В до 100% В и скорост на потока 1 mL/min. Детекцията на отделените мономери се извърши при 275 nm (Bis-GMAa и Bis-GMAm) и 205 nm (TEGDMA, MMA, GMA). Концентрацията на мономерите е определена по калибровъчна графика.

РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

Подбраните условия за хроматографски анализ позволяват успешно разделяне и количествено определяне на мономерите и техните разпадни продукти. Установените времена на задържане са bis-GMAa–8.13 min, bis-GMAm–10.59 min, bis-DMA–15.92 min, TEGDMA–7.35 min, GMA–4.95 min,

MMA–5.64 min, BPA–5.6 min. Резултатите от проведените изследвания са показани в таблица 1.

От композита Solitaire 2 във водна среда се отделят bis-GMAa, bis-GMAm и TEGDMA и разпадния продукт глицидилметакрилат (GMA) (Табл. 1). Образците от Charisma отделят bis-GMAm и TEGDMA, както и метилметакрилат (MMA). Наличието на последния би могло да се дължи на наличие в неполимеризирания КМ или да се допусне, че се образува по време на полимеризацията.

Таблица 1. Установени концентрации $\pm SD$ ($\mu\text{g/mL}$) на отделени мономери и разпадни продукти във водна среда от полимеризирани композити

КМ	Време на престой във вода (часа)	Bis-GMAa	Bis-GMAm	TEGDMA	GMA	MMA
Кондензиращ (Solitaire 2)	24	4.19 $\pm$ 1.19	0.83 $\pm$ 0.32	36.92 $\pm$ 3.64	5.74 $\pm$ 0.77	-
	168	5.73 $\pm$ 0.80	2.50 $\pm$ 0.74	42.80 $\pm$ 4.60	9.05 $\pm$ 1.70	-
Микрохибриден (Charisma)	24	-	0.65 $\pm$ 0.16	78.70 $\pm$ 5.30	-	0.11 $\pm$ 0.03
	168	-	5.04 $\pm$ 0.22	121.04 $\pm$ 9.26	-	0.22 $\pm$ 0.04

Концентрациите на отделения на 24 час bis-GMAm при кондензиращия и микрохибридния композит са близки, но на 168 час се констатира съществена разлика. Това може да се дължи както на по-добрата полимеризация на кондензиращия композит, така също и на по-малкото процентно съдържание на bis-GMA в неполимеризирания КМ. Времето на облъчване (40 s) и съинициаторите определят в случая по-добра полимеризация за Solitaire 2. Определените от нас стойности на този мономер при Charisma на 24 час са около 4 пъти по-малки от определените от Pulgar et al [6] при pH 7. Това се дължи най-вероятно на различните условия на полимеризация. Концентрациите на TEGDMA се различават значително (табл. 1). По-ниските концентрации на TEGDMA за кондензиращия се композит Solitaire 2 могат да се дължат и на по-малкото им съдържание в неполимеризирания композит, тъй като микрохибридните КМ съдържат по-голям обемен процент органична матрица от кондензиращите се. Вероятно и времето на облъчване (20 s) не е достатъчно за пълна полимеризация. В сравнение с ароматните метакрилати, TEGDMA е с по-малка молекулна маса, което улеснява преминаването ѝ през полимерната мрежа в разтвора, а е и по-добре разтворима във вода. От Solitaire 2 се отделя и bis-GMAa (основният компонент на този композит) и GMA. Това съединение се получава по време на полимеризацията или в резултат на действието на водните молекули [5]. То е със сравнително ниска молекулна маса и по-лесно преминава в разтвора. Наличието му е доказателство, че по време на облъчването освен полимеризация се извършват и други процеси, водещи до получаване на нови вещества, които не се съдържат в състава на КМ. Някои

образци от Charisma отделят и бисфенол А ($0.05 \div 0.21 \mu\text{g/mL}$), но установените концентрации са по-ниски от тези определени от Pulgar et al [6] при pH 7. Той се получава най-вероятно при хидролизни процеси протичащи в полимера. Концентрациите на ММА са малки, но нарастващи с времето (табл. 1). Водната среда, в която се провежда изследването не предполага метилиране на отделящата се от мономера метакрилова киселина. Най-вероятно той е продукт на вторични процеси при фотополимеризацията.

В анализираните проби е установено наличие и на други съединения с времена на задържане 3.9, 9.7 минути (275 нм) и 5.9 минути (205 нм), които на този етап от изследванията е невъзможно да бъдат идентифицирани адекватно. Липсват и литературни данни, от които да личи дали това са компоненти на композита или са новообразувани разпадни продукти.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полимеризираните композиционни материали, независимо от вида си, отделят във вода остатъчни мономери, някои от които в големи количества – TEGDMA. Това се определя от състава на КМ, химичния строеж на мономерите и условията на полимеризация. В резултат на полимеризацията и хидролитични реакции предизвикани от водата се образуват нови вещества, продукт на разпадане на мономерите, които също се излъчват във вода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Combe E.C., F.J.T. Burke, Contemporary resin-based composite materials for direct placement restorations: packables, flowables and others. Restorative Dentistry, 2000; 27: 326-336
2. Coughman W.F., F.A. Rueggeberg, J.W. Curtis-Jr, Clinical guidelines for photocuring restorative resins. JADA, 1995; 126: 1280-1286
3. Ferracane J.L., Elution of leachable components from composites. J Oral Rehabil. 1994; 21: 441-452
4. Узунова Й., Л. Луканов, И. Филипов, С. Владимиров, Остатъчни мономери в стоматологични композити. Пловдивски университет "П. Хилендарски" Научни трудове 2004; 32(5): 49-58
5. Spahl W., H. Budziuievicz, W. Geurtsen, Eine untersuchung zum restmonomer und additivagehalt lichthartender hybridkomposite, Dtsch Zahnarztl Z 1991; 46 (7): 471- 475.
6. Pulgar R. et al. Determination of bisphenol A and related aromatic compounds released from bis-GMA based composites and sealants by high performance liquid chromatography, Environmental Health Perspectives 2000; 108(1): 21-27
7. Tsai P.C.L., J.A. Meyers, L. Walsh, Depth of cure and surface microhardness of composite resin cured with blue LED curing light, Dental Materials 2004; 20: 364-369

ФИЗИКОХИМИЧНИ ХАРАКТЕРИСТИКИ НА N-ЗАМЕСТЕНИ АМИДИРАНИ ПЕКТИНИ

Антон Славов, Христо Крачанов

*Университет по Хранителни Технологии, Катедра “Органична химия
и микробиология”, Пловдив 4000, бул. “Марица”*

ABSTRACT

Physicochemical characteristics – intrinsic and dynamic viscosity and foam-forming and foam-stabilizing properties of previously obtained N-substituted amidated pectins with degree of amidation from 3.3% to 23.4% have been investigated. In all cases treatment of the pectin with aminocompounds led to decrease of the viscosity. This is due to the chosen condition for carrying out the reaction of modification – elevated temperature and alkaline medium, which led to deesterification and depolymerization of the pectin macromolecule. The foam-forming and foam-stabilizing properties of the amidated pectins were pronounced in the case of pectins modified with n-butylamine.

УВОД

Пектинът е хетерополизахарид, присъстващ в меристемната и паренхимната тъкан на растителната клетка на всички висши растения [1]. Пектин, пектинови киселини, пектинови вещества са наименования давани на разклонени кисели хетерополизахариди, заемащи междуклетъчното пространство като асоциати, заедно с други биополимери и едновременно участващи в изграждането на първичната клетъчна стена при растенията.

В предишна наша работа [2] бяха получени пектинови деривати, чрез модификация на ябълков пектин с различни аminosъединения. Представляваше интерес да се изследват някои физикохимични свойства на новополучените N-заместени амидирани пектини и да се провери влиянието на реакцията на амидиране и реакционните условия върху способността на пектините да образуват вискозни разтвори.

МАТЕРИАЛИ И МЕТОДИ

Вискоестерифициран ябълков пектин (степен на естерификация $SE=65.6\%$ и полиуронидно съдържание $AUAC=70.3\%$) – продукт на “Пектин”, гр.Перник, България, бе използван за получаване на N-заместени амидирани пектини.

Получаването на N-заместените амидирани пектини и определянето на степента на амидиране(СА) и естерификация(СЕ) беше извършено съгласно [2].

Характеристичния вискозитет $[\eta]$ (intrinsic viscosity) и динамичният вискозитет на изследваните разтвори определяхме съгласно [3].

Определянето на пенообразуващата способност и плътността на пяната беше извършено по метода на Кафка [4].

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЯ

Деполимеризацията на главната верига се проявява чрез разкъсването на гликозидната връзка с помощта на реакцията на β -елиминиране и хидролиз, а за количествен показател на тези реакции използвахме характеристичния вискозитет $[\eta]$. Протичането на β -елиминиране в алкална среда се разглежда като нежелан процес, водещ до разкъсването на пектиновата макромолекула, а с това и влошаване на желирните свойства.

При пектина деполимеризацията силно се забавя след протичане на деестерификацията. Полигалактуроновата киселина, която има само свободни карбоксилни групи, е доста стабилна при тези условия, защото при карбоксилния анион електронната плътност е равномерно разпределена между кислородните атоми и връзката C5–H5 се стабилизира.

Пектинът деградира и е нестабилен и в неутрална среда при повишена температура [5]. Когато цитрусов пектин със СЕ 70% се държи за 1 час в буфер с рН=6.8 то 6.3% от гликозидните връзки се разкъсват, а СЕ се понижава до 27%.

За да проверим поведението на карбоксилните, естерните и амидните групи, бяха извършени опити за определяне на характеристичния вискозитет.

Таблица 1. Характеристичен вискозитет на амидирани пектини

N	Условия на амидиране	(η) , [dL.g ⁻¹]	Добив, %
1.	Изходен ябълков пектин	2,39	-
2.	Пектин с лизин(4h, 40°C)	1,05	79
3.	Пектин с лизин(24h, 40°C)	0,89	78
4.	Пектин с лизин(4h, 90°C)	0,17	58
5.	Пектин с метилглицин(24h, 40°C)	1,02	80
6.	Пектин с метиламин (4h, 40°C)	0,76	81
7.	Пектин с метиламин (24h, 40°C)	0,61	78
8.	Пектин с 1,2-диаминоетан(4h, 40°C)	0,70	83
9.	Пектин с 1,2-диаминоетан (24h, 40°C)	0,54	79
10.	Пектин с гуанидин карбонат(24h, 40°C)	1,09	85
11.	Пектин с гуанидин карбонат (2h, 85°C)	0,25	73

Обработката на пектина с аминосъединенията води до намаляване на характеристичния вискозитет. Първостепенните фактори, влияещи върху деградацията на пектина са: температурата на средата – експерименти 2, 4 и експерименти 10, 11; и базичността на средата, която зависи от използваното за

модификация аминокъединение – експерименти 5, 7, 9, 10. В тази връзка използването на алифатни амини води до най-силна деполимеризация на пектина. По-мекки условия на обработка са тези при гуанидин карбонат, а най-малко е влиянието на аминокиселините.

Известно е, че пектина и някои негови деривати – етиламидопектини, етилпектини [3, 6] притежават добри пенообразуващи свойства и са използвани за получаване на впенени продукти от типа на замразени плодови кремове, млечно-плодови сладоледи и др.

Поради тази причина си поставихме за задача да изследваме пенообразуващите свойства и стабилността на получените пени на модифицираните ябълкови пектини. Изследвани бяха водни разтвори на производни на пектина със следните характеристики (таблица 2):

Таблица 2. Характеристика на модифицирани пектини

No	Аминокъединение	Условия	СА, %	AUAC, %	СЕ, %
1.	Изходен пектин	-	-	70,3	65,6
2.	D,L-лизин	4h, 40°C	5,9	67,9	47,5
3.	D,L-лизин	24h, 40°C	9,3	64,7	44,7
4.	1,2-диаминоетан	4h, 40°C	23,4	58,8	30,7
5.	1,2-диаминоетан	24h, 40°C	23,0	61,6	15,8
6.	Гуанидин карбонат	24h, 40°C	4,6	67,3	18,4
7.	Метиламин	4h, 40°C	21,3	66,4	5,3
8.	Метиламин	24h, 40°C	22,9	66,6	7,5
9.	n-Бутиламин	4h, 40°C	16,1	64,4	25,5
10.	n-Бутиламин	24h, 40°C	18,3	62,3	19,2
11.	t-Бутиламин	4h, 40°C	12,8	64,5	24,6
12.	t-Бутиламин	24h, 40°C	14,2	48,5	17,1

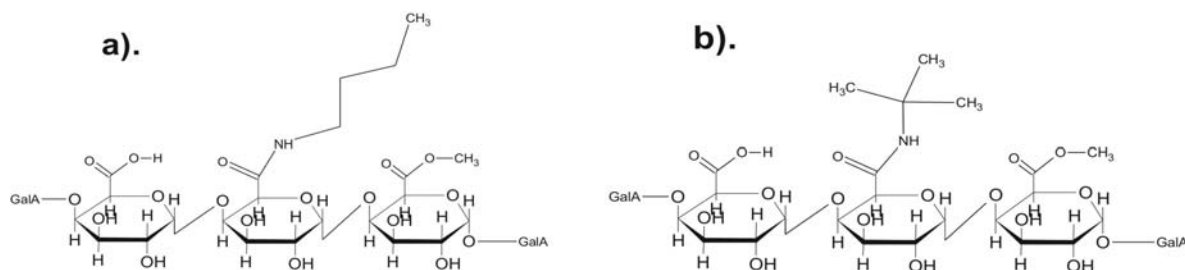
Представените в таблица 3 данни за пенообразуващата способност показват влиянието на модификацията на естерната група върху повърхностно активните свойства на пектина.

Таблица 3. Пенообразуваща (ПО) и пеностабилизиращи (ПС) способности

№ от табл. 2	Концентрация на амидопектина, %									
	0,3		0,7		1,0		1,5		2,0	
	ПО	ПС	ПО	ПС	ПО	ПС	ПО	ПС	ПО	ПС
1.	4	-	9	-	11	-	10	-	6	-
2.	8	50	8	50	17	50	14	57	10	60
3.	6	66	12	50	14	57	10	80	10	60
4.	3	33	4	50	4	-	4	-	4	58
5.	-	-	-	-	4	50	8	25	10	40
6.	6	66	8	50	18	44	18	22	21	11
7.	6	33	4	-	6	66	8	55	8	50
8.	8	25	6	33	12	33	18	33	27	51
9.	14	29	18	33	20	40	32	66	41	58
10.	14	28	27	46	27	38	38	88	58	68
11.	-	-	10	33	10	33	12	45	12	40
12.	6	33	4	50	12	66	10	40	14	42

Можем да направим извод, че единствено пробите получени в резултат на взаимодействие на ябълков пектин с нормален бутиламин дават съществени стойности за пенообразуващата способност. Интерес представлява сравнението на амидните деривати, получени от *n*- и *t*-бутиламин – данните сочат, че само при производните на *n*-бутиламина показват пенообразуваща способност.

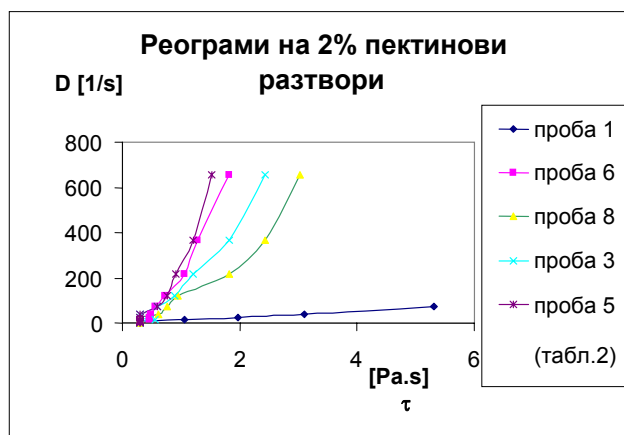
Фигура 1. Мономерно звено на галактуронова киселина, амидирана с: **а).** *n*-бутиламин и **б).** с *t*-бутиламин, в полимерната верига на рамногалактуронана.



Това може да се обясни с разликата в пространствената структура на двата верижни изомера, която води до създаване на области с неполярна (въглеродородния радикал на амина) и полярна (хидроксидните групи от монозахаридния остатък) структура (в случая с 1-бутиламин), характерна за вещества с изразени повърхностно-активни свойства.

Подобен ефект наблюдават и Sinitsya и сътр. [7] при получаване на амидирани пектини, използвайки амини с права въглеродородна верига. Те препоръчват тези деривати и по-специално N-октадецилпектинамид, като биоразградим, получаващ се от природно-достъпни суровини и евтин сорбент на неполярни съединения при обработка на отпадни води.

В общия случай стабилността на пяната се влияе от концентрацията на използвания пектинов разтвор, като най-добра стабилност се получава при концентрация 1.5%. Най-високи стойности за стабилността на пените се наблюдават при амидираните с лизин и 1-бутиламин деривати.



Фигура 2. Реограми на 2% пектинови *p*-ри.

От реограмите, показани на фиг. 2, можем да заключим, че с най-голям вискозитет е изходния ябълков пектин. Понижаването на вискозитета на изследваните модифицирани пектини се дължи на условията на провеждане на реакцията – температура 40°C и базичната среда, които водят до деестерификация и частична деполимеризация. С най-голяма вискозност от пектиновите деривати се характеризира проба № 8 – която е

получена при взаимодействие на ябълков пектин с метиламин.

ЛИТЕРАТУРА

1. Voragen A.J., W.Pilnik, J.-F.Thibault, C.M.G.C.Renard, Pectins, in Food Polysaccharides and Their Application, (ed.) Alistair M. Stephen, Marcel Dekker, Inc., New York, 1995.
2. Kratchanova M., A.Slavov, C.Kratchanov. Interaction of pectin with amino acids and other amino compounds in aqueous solution. Food Hydrocolloids,18, 677 (2004).
3. Денев, П. Получаване и характеристика на амидирани пектини. дисертация- Висш институт по хранително-вкусова промишленост, Пловдив, (2001).
4. Кафка Б.В.Технологический контрол кондитерского производства,М1956, 232
5. Albersheim P., H.Neukom, H.Deuel, Splitting of pectin chain molecules in neutral solutions. Arch.Biochem.&Biophys., 90, (1960), 46.
6. Крачанов Хр., В.Карагьозов – Технология за производство на млечно-плодов сладолед. Н.тр. на ВИХВП, т.ХХІХ, св.1, (1982), 49.
7. Sinitsya A, J.Čopíková, V.Prutyánov, S.Skoblya, V.Machovič, Amidation of highly methoxylated citrus pectin with primary amines,Carbohydrate Polymers,42,2000, 359.

NON-AQUEOUS BIOCATALYSIS BY CATALASE IMMOBILIZED ON TI/SILICATE

N. Dimcheva and E. Horozova

*Department of Physical Chemistry, Plovdiv University, 24, Tsar Assen st.,
Plovdiv – 4000, Bulgaria*

E-mail: horozova@argon.acad.bg

INTRODUCTION

Native catalase is one of the most efficient biocatalysts whose high enzymatic activity at hydrogen peroxide decomposition with no radical formation has potential practical applications in medicine, food-processing industry and biochemical analysis. In this connection, catalase immobilization has been extensively researched and different solid carriers, such as artificial membranes [1,2] alum, gelatine, polyacrylamide and egg shells [3], carbonaceous materials [4] alumina pellets [5], etc. have been tested for that purpose. The biocatalytic activity of catalase in non-aqueous media has been examined for designing biocatalysts applicable in organic synthesis [6] or for creating organic phase enzyme electrodes (OPEE's) making possible peroxide substrates' determination [7-13]. Besides hydrogen peroxide determination in cosmetic or pharmaceutical products [7,8] the use of non-aqueous media provides the opportunity to determine variety of water-insoluble peroxide compounds: tert-butylhydroperoxide [10]; cumene hydroperoxide [9,13]; benzoyl peroxide and meta-chloro peroxibenzoic acid [14,15].

In this work a new bio-heterogeneous catalyst designed for work in organic medium is reported. The catalyst under study was obtained by means of catalase adsorption immobilization on an inorganic silicate carrier. The catalytic activity of the biocatalyst has been examined at the cleavage of 3-chloroperoxibenzoic acid in acetonitrile.

EXPERIMENTAL

Reagents: Catalase (EC 1.11.1.6) was from *Penicillium chrysogenum* 245 (Biovet-Peshtera, Bulgaria) with specific activity of the enzyme was 1000 U/mg. Buffer solutions were prepared with $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, KOH, H_3PO_4 , and citric acid all of analytical grade.

Acetonitrile for UV spectroscopy (Fluka), was used as reaction medium; 3-chloroperoxibenzoic acid (m-CPBA or 3-CPBA) of analytical grade, was purchased from Fluka and used without further purification.

The immobilization matrix used was a silicate adsorbent, kindly provided by the “Synthesis and reactivity of oxide systems” group - Bulgarian Academy of Sciences. The silicate adsorbent possesses a specific surface of $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$; a pore size of $\sim 39 \text{ \AA}$ and will be further denoted as TiS within the text.

Preparation of biocatalysts: Catalase immobilization on TiS and the kinetic studies protocol by UV spectrophotometry were described in details in [14]. The spectrophotometer used was Specord UV VIS (Carl Zeiss, Jena, Germany).

RESULTS AND DISCUSSION

The trend of the kinetic curves of 3-chlorperoxibenzoic acid cleavage in acetonitrile catalyzed by catalase, immobilized on TiS is hyperbolic in character, which is typical for the formal Michaelis – Menten kinetics. The rate of the process, catalyzed by immobilized on TiS catalase depends on the temperature since the 3-chlorperoxibenzoic acid decomposition in acetonitrile takes place more rapidly at 25° than at 10° . The parameters of the enzymatic process catalyzed by CAT/TiS – the apparent Michaelis’ constant K_M^{app} and maximum rate V_{max}^{app} were determined from a Lineweaver – Burk plot: the reciprocal initial rate of the enzyme-catalyzed reaction versus the reciprocal substrate initial concentration. Compared with the values of the apparent Michaelis constant when the process is catalyzed by catalase enzyme immobilized on carbonaceous carriers, reported previously [14], for the process catalyzed by CAT/ TiS K_M^{app} is twice as low (Table 1). The values of V_{max}^{app} determined for CAT immobilized on different matrices correlate to the corresponding values of K_M^{app} (Table. 1). The apparent Michaelis constants could be affected considerably by such factors as substrate distribution between the bulk solution and the matrix for enzyme immobilization [16].

Table 1. The kinetic parameters of 3-chlorperoxibenzoic acid cleavage in acetonitrile by catalase, immobilized on different matrices; the adsorption capacity and specific surface of the matrices

Catalytic system	Kinetic parameters			Matrix characteristics	
	K_M^{app} , μM	V_{max}^{app} $\mu\text{mol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$	$k_{sp} \cdot 10^4$ $\text{s}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$	Adsorpti on capacity $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	specific surface $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
CAT/TiS	333.3	11.1	7.28	30	1000
CAT/NORIT	714.3	18.1	6.48	60	1500
CAT/PM-100	666.7	15.3	3.89	40	100

It is evident from the data of the first order specific rate constants (Table 1) that the activity of catalase in the process under study is the highest when the enzyme is immobilized on TiS. For a comparison, the effective rate constant was found twice as

low when it is immobilized on the carbonaceous matrix PM-100 and 1.12 times lower – when immobilized on NORIT activated carbon. The values of K_M^{app} and k_{sp} (Table 1) for the catalysts CAT/TiS and CAT/PM-100 shows that a higher k_{sp} corresponds to the lower value of K_M^{app} (with CAT/TiS), and vice versa. This fact can be assigned to the effect of the substrate distribution between the solution and the matrix for enzyme immobilization [16]. At an equilibrium distribution of the substrate between the solution and the enzyme carrier, the apparent Michaelis constant (K_M^{app}) is strongly dependent on the distribution coefficient $P \left\{ P = \frac{[S]^b}{[S]^m} \right\}$ of the substrate between the

matrix for enzyme immobilization $[S]^m$ and the bulk solution $[S]^b$: $K_M^{app} = K_M \times P$, where K_M is the constant of Michaelis for a reaction, catalyzed by a non-immobilized enzyme. (Because of catalase insolubility in acetonitrile, K_M in this solvent could not be determined). The comparison of the apparent Michaelis constant value of the catalytic system studied with those reported previously (Table 1.) suggests that in the first case the distribution coefficient is about two times as small than in the case of adsorbed on carbonaceous matrices enzyme. In other words, the concentration of 3-CPBA on TiS carrier is much bigger than on the carbonaceous ones, which could be assigned to hydrophobic interactions between the silicate and the organic peroxide. Another possible reason for the substrate to be concentrated in the matrix with the adsorbed enzyme, with catalyst CAT/TiS could be the smaller amount of adsorbed on TiS catalase and respectively, bigger surface free for adsorption, in comparison with the carbonaceous matrices, NORIT and PM-100 (Table.1).

The overall rate of the decomposition reaction catalyzed by the immobilized enzyme given by the equation of Michaelis – Menten is inversely proportional to the apparent Michaelis constant, so that a decrease of K_M^{app} leads to the increase of the effective reaction rate, and of the observable specific rate constants, accordingly.

The activation energy, rate –limiting stage and the pre-exponential Arrhenius factor (which takes into account the number of the catalytically – active centers on the surface of the heterogeneous catalyst under study) of 3-chlorperoxibenzoic acid decomposition in acetonitrile by catalase, immobilized on TiS were determined using the effect of temperature on the rate of the process. The values of the rate constants at different temperatures were calculated by means of a first order kinetic equation, plotted in coordinates $\ln C$ – time (Table 1). The increase of the temperature by 10° leads to the acceleration of the rate of the process 1.2 times when using CAT/TiS: for $T = 283$ K, $k_{sp} = 7.28 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$; for $T = 293$ K, $k_{sp} = 9.03 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$.

The activation energy (Table 2) of 3-chlorperoxibenzoic acid decomposition by catalase, immobilized on TiS was calculated according to Arrhenius' equation:

$$E_a = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1}. \text{ The activation energy value } (E_a = 14.85 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}; \text{ Table.2) and the}$$

insignificant influence of the temperature on the rate of the process, catalyzed by CAT/TiS prove that with this catalyst, the process takes place in the diffusion area of

the catalysis. The Gibbs energy of activation ΔG^* is practically identical with the previously reported values for CAT immobilized on carbonaceous matrices [14], i.e. it does not depend on the nature of the matrix, whereas ΔH^* and ΔS^* depend on the matrix, used for immobilizing the enzyme. The process catalyzed on CAT/silicate matrix TiS is characterized by considerably lower values of ΔH^* and ΔS^* in comparison with CAT, immobilized on the carbonaceous materials – activated carbon or carbon black. The activation parameters, presented in Table 2: the entropy of activation (ΔS^*), the enthalpy of activation (ΔH^*) and the Gibbs energy of activation (ΔG^*), were calculated according to the basic equation of the transition state theory. The steric factor P (dimensionless) was calculated by the expression: $P = e^{\Delta S^*/R}$, and the pre-exponential multiplier Z_0 in the equation of Arrhenius – from the expression

$$k = Z_0 \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}}.$$

Table 2. Parameters of the bioheterogeneous systems CAT/TiS, in the breakdown of 3-chloroperoxisbenzoic acid in acetonitrile.

Kinetic parameters	Activation parameters
$k_{sp.} = 7.28 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$	$\Delta G^* = 86.19 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$E_a = 14.85 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta H^* = 12.49 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$Z_0 = 0.4 \text{ s}^{-1}$	$\Delta S^* = -260.4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
	$P = 2.5 \cdot 10^{-14}$

Concluding, all above discussed results contribute to our understanding how the matrix for enzyme immobilization can affect the parameters of a heterogeneous-biocatalytic process.

ACKNOWLEDGMENT

Financial support from the University of Plovdiv Research Fund is gratefully acknowledged.

REFERENCES

1. V. C. Gekas, *Enzyme Microb. Technol.* **1986**, 8, 450.
2. S. Akgol, Y. Kacar, S. Ozkara, H. Yavuz, A. Denizli, M. Y. Arica, *J. Mol. Catalysis B-Enzymatic* **2001**, 15, 197.
3. U. Chatterjee, A. Kumar, G. G. Sanwal, *J. Ferment. Bioeng.* **1990**, 70, 423.
4. E. Horozova, N. Dimcheva, Z. Jordanova, *Z. Naturforsch.* **1997**, 52C, 632.
5. A. Paar, S. Costa, T. Tzanov, M. Gudelj, K.-H. Robra, A. Cavaco-Paulo, G. M. Gubitz, *J. Biotechnol.* **2001**, 89, 147.
6. E. Magner, A. M. Klibanov, *Biotechnol. Bioeng.* **1995**, 46, 175.
7. L. Campanella, G. Favero, M. P. Sammartino, M. Tomassetti, *Talanta* **1998**, 46, 595.
8. L. Campanella, U. Martini, M. P. Sammartino, M. Tomassetti, *Electroanalysis* **1996**, 8, 1150.
9. L. Campanella, M. P. Sammartino, M. Tomassetti, S. Zannella, *Sensors and Actuators B* **2001**, 76, 158.
10. J. Wang, G. Rivas, J. Liu, *Anal. Lett.* **1995**, 28, 2287.
11. E. Horozova, N. Dimcheva, Z. Jordanova, *Bioelectrochemistry* **2002**, 58, 181.
12. N. Dimcheva, E. Horozova, T. Shougova, *Monats. fur Chemie* **2005**, 136, 147.
13. N. Dimcheva, E. Horozova, Z. Jordanova, *Bulgarian Chemistry and Industry* **2004**, 75, 1.
14. E. Horozova, N. Dimcheva, Z. Jordanova, *Z. Naturforsch.* **2000**, 55C, 55.
15. E. Horozova, N. Dimcheva, Z. Jordanova, *Z. Naturforsch.* **2001**, 56C, 553.
16. V. Berezin, N. L. Kliachko, A. V. Levashev, K. Martinek, V. V. Mojaev, Y. Khmelnitskii, *Kinetic regularities in the catalysis with immobilized enzymes*, Vol. 7, Vishaya shkola, Moscow (in Russian), **1987**.

СИНТЕЗ НА БЕНЗОЕНА КИСЕЛИНА ЧРЕЗ КАТАЛИТИЧНО ОКИСЛЕНИЕ НА $C_6H_5CH_2OH$ С $NaOCl$ В ПРИСЪСТВИЕ НА Ni- ОКСИДНА СИСТЕМА

Ст. Христоскова¹, М. Стоянова¹, М. Георгиева¹,
Н. Данова¹, Д. Василев²

¹ПУ ”П. Хилендарски”, катедра “Физикохимия”

²Технически университет-Габрово, катедра “Химия и екология”

ABSTRACT

A new method for the synthesis of benzoic acid based on the catalytic oxidation of benzyl alcohol with $NaOCl$ using a higher Ni-oxide system as catalyst has been developed. The main advantage of the proposed method is that a benzoic acid of high purity and a yield of about 98 % could be obtained at mild reaction conditions.

Ключови думи: бензоена киселина; каталитично окисление; Ni- оксидна система

ВЪВЕДЕНИЕ

Бензоената киселина намира широко практическо приложение като реагент в органичния синтез при производството на фенол и капролактам; като компонент на алкидните лакове, способстващ за подобряване на техния блясък, здравина и химическа устойчивост; като консервант в храни и напитки; като антисептично средство в козметични и парфюмерийни продукти; като титриметричен и калориметричен стандарт в аналитичната химия; като хранителна добавка (Е 210).

Бензоената киселина се получава основно чрез течнофазно каталитично окисление на толуен с кислород при високи температури и [1,2]; чрез каталитично окисление на бензен с концентрирана сярна киселина [3]; чрез хидролиза на бензонитрил и бензоил хлорид; чрез каталитично окисление на бензилов алкохол при повишени температури и налягания [4,5].

Селективното окисление на бензиловия алкохол до бензоена киселина в присъствие на хетерогенни катализатори е перспективна алтернатива на посочените методи за синтез, чиито предимства се изразяват във възможността за провеждане на синтезата при значително по-меки условия; лесното отделяне на катализатора от реакционната смес; използването на евтини окислители.

Целта на настоящото изследване е проучване възможността за синтез на бензоена киселина чрез каталитично окисление на бензилов алкохол с NaOCl в присъствие на Ni- оксидна система като катализатор.

ЕКСПЕРИМЕНТ

Ni-оксидната система е получена по разработен от колектива утаечно окислителен метод във водни разтвори чрез прилагане на периодичен метод на утаяване с обратен порядък на подаване на утайтеля към системата [6]. Резултатите от охарактеризиране на каталитичната система с помощта на термичен и рентгенофазов анализи, IR, XPS, EPR, магнитни измервания показват, че предложеният метод за синтез благоприятства формирането на активна фаза с високо съдържание на свръхстехеометричен кислород, притежаващ повишена подвижност и оптимална енергия на връзката с металните йони, намиращи се във висока степен на окисление и в октаедрична координация- фактори, обуславящи висока активност в реакции на пълно окисление.

Хетерогенно-каталитичното окисление на моделни водни разтвори на бензилов алкохол с начална концентрация 20 g.dm^{-3} се провеждаше в термостатирана клетка с обем 150 cm^3 , свързана с термостат U-1. Окислението се водеше при непрекъснато разбъркване, при което в реакционния обем се създава еднакво поле на всички параметри, определящи състоянието на системата (температура, концентрация, pH). Като окислител се използваше NaOCl (60 g.dm^{-3} активен хлор). С цел увеличаване достъпната за окислителната реакция повърхност на катализатора експериментите бяха проведени с катализаторна фракция 0.6-1.0 mm.

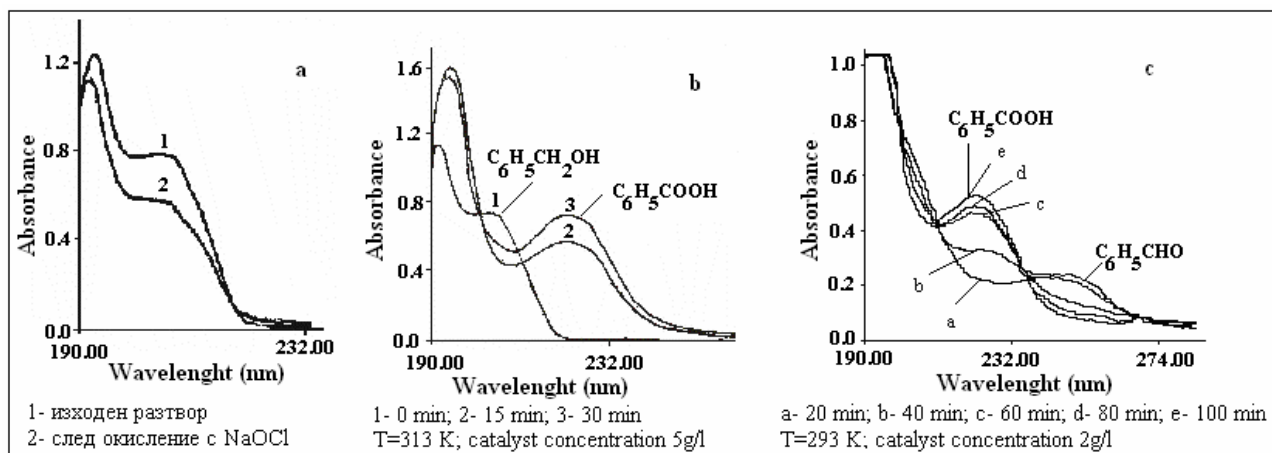
Измененията на концентрацията на бензиловия алкохол, на междинния продукт (бензалдехид) и на крайния продукт от окислението (бензоена киселина) се следеше с помощта на UV-VIS спектроскопия и с тънкослойна хроматография. UV спектрите бяха заснети с помощта на "Lambda-15" UV-Vis спектрофотометър. За тънкослойната хроматография се използваха стандартни плочки- Kieselgel 60 F₂₅₄ на фирма "Merck" и елуент флороформ.

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЯ

Резултатите, получени при изследване нискотемпературното каталитично окисление на бензилов алкохол в алкална среда (pH 10-11) показват, че последният се окислява практически напълно и селективно до бензоена киселина.

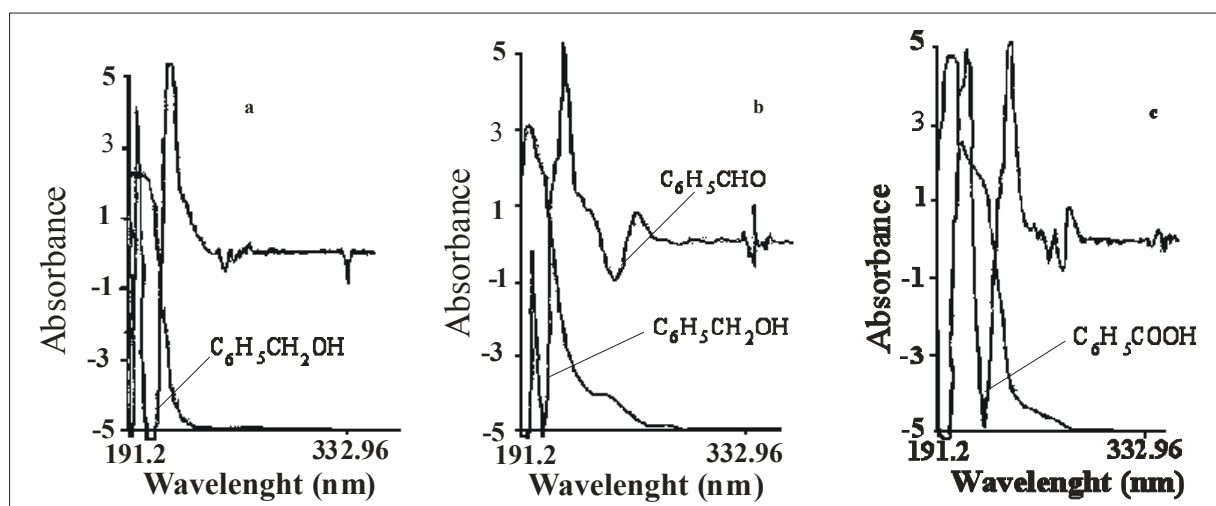
Установи се, че провеждане на окислението без внасяне на катализатор в системата се постига незначителна степен на превръщане на алкохола основно до бензалдехид ($\alpha \sim 5\%$) (фиг.1a). Прибавянето на катализатор в реакционната смес води до значително ускоряване на процеса и постигане на практически пълно и селективно окисление на бензиловия алкохол до бензоена киселина (фиг.1b), което е основание да се заключи, че хомогенното окисление на

бензиловия алкохол с NaOCl има незначителен принос към общото му превръщане.



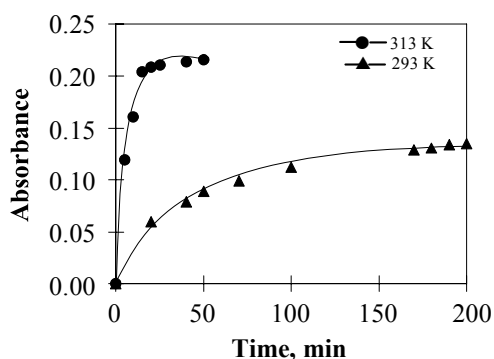
Фигура 1. UV-спектри на реакционната система в хода на каталитичното окисление на бензилов алкохол

В UV-Vis спектрите на проби от реакционната смес се наблюдава изобестична точка, потвърждаваща формирането на едно междинно съединение (бензалдехид) в хода на каталитичното окисление на бензилов алкохол с NaOCl в присъствие на Ni-оксидна система, което в последствие се доокислява до бензоена киселина (Фиг.1с). Допълнително потвърждение за реализирането на последователна схема на окисление $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CHO} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ са данните, получени с помощта на тънкослойна хроматография и UV-D'' спектрите на аликуоти от реакционната система, заснети в различни моменти от началото на окислителния процес (фиг. 2).

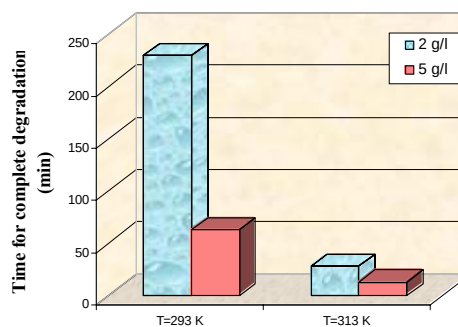


Фигура 2. UV-D'' спектри на реакционната система: a- 0 min; b- 10 min; c- 30 min

С цел намиране оптималните условия за пълно превръщане на бензиловия алкохол до бензоена киселина с участие на Ni-оксидна система беше изследвано беше влиянието на масата на катализатора и температурата върху ефективността на окислителния процес (фиг.3,4).



Фигура 3. Влияние на температурата върху кинетиката на окислителния процес



Фигура 4. Влияние на масата на катализатора върху времето за селективно окисление на $C_6H_5CH_2OH$ до C_6H_5COOH

От фигурите е видно, че увеличаването на количеството на катализатора и реакционната температура благоприятства селективното окисление на бензиловия алкохол до бензоена киселина. При провеждане на окислителния процес при 313 K и концентрация на катализатора 5 g.dm^{-3} количествено превръщане на бензиловия алкохол до бензоена киселина се постига за 15 минути.

На базата на получените резултати от проведените изследвания може да се предложи *нов метод* за синтез на бензоена киселина. Съгласно метода към разтвор, съдържащ $C_6H_5CH_2OH$ се прибавя катализатор Ni-оксидна система в тегловно съотношение $C_6H_5CH_2OH$ /катализатор 10:1 и окислител $NaOCl$. Окислението се провежда в термостатиран реактор при температури 20-40°C при непрекъснато разбъркване. След пълното превръщане на бензиловия алкохол в бензоена киселина, катализаторът се отделя от реакционната среда чрез филтруване. Към филтрата се прибавя H_2SO_4 до достигане на $pH \sim 2$, при което изкрystalлизират бели кристали от бензоена киселина. Заснети са IR-спектри на последната, които са сравнени с IR-спектър на бензоена киселина- производство на фирма "Merck". Идентичността на двата спектъра показва, че чрез каталитично окисление на бензилов алкохол с $NaOCl$ в присъствие на Ni- оксидна система е възможно получаването на бензоена киселина с висока чистота.

Методът е приложим и за пречистване на отпадни води, съдържащи бензилов алкохол и/или бензалдехид.

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Bratulescu, Y. Le Bigot, M. Delmas, Revista de Chimie 51 (5) (2000) 354.
2. D. Worsley, A. Mills, K. Smith, M. Hutching, J.Chem. Society- Chem. Commun.11 (1995) 1119.
3. T. Gürmen, E. Alpay, S. Atalay, Proceed. of the 4 th World Congress on Oxidation Catalysis, 2001, p 447-452, Berlin/Potsdam, Germany
4. D. Bulushev, F. Rainone, L. Kiwi-Minsker, Catalysis Today, 96 (2004) 195.
5. G. Jenzer, T. Mallat, A. Baiker, Catalysis Lettres 73 (1) (2001) 5-8.
6. St. Christoskova, N. Danova, M. Georgieva, O. Argirov, D. Mehandzhiev, Appl. Catal. 128 (1995) 219.

CATALYTIC OXIDATION OF METHANOL OVER ALKALYEARTH TUNGSTATES

Stefan Krustev

Agricultural University, 12 Mendeleev Str., Plovdiv 4000

ABSTRACT

The preparation of oxide divalent alkaliearth tungstate catalysts and the investigation of their catalytic activity in the process of methanol oxidation are under scrutiny in this study. The samples were prepared by the precipitation method and by thermal method. Its catalytic properties were defined using a flow apparatus. The concentrations of methanol as well as those of its oxidation products were examined using the gas – chromatographic method. The results of the present study show that the proposed method leads to the obtaining of active catalysts for complete oxidation of methanol in gaseous phase. The main products of the methanol conversion are carbon dioxide and formaldehyde. The catalytic activity of the tungstates of alkaliearth metals toward the reaction of methanol oxidation depends on the system's composition and strongly increases with the rise of temperature .

Keywords: catalytic, methanol, oxidation, alkaliearth, tungstate.

INTRODUCTION

The searching for and screening of new classes of catalysts is of great importance for the industry [1]. In this connection we carried out a systematic and detailed study of the catalytic behaviour of some tungstates of divalent metals as catalysts toward methanol oxidation. There are some publications and patents of catalysts for selective oxidation of methanol, containing WO_3 or tungstates of di- and trivalent metals [2, 3]. It is also known that the catalytic activity of samples obtained by precipitation and by different heat treatment with respect to reactions, taking place on their surface, is rather different[4-8]. The preparation of oxide divalent alkaliearth tungstate catalysts and the investigation of their catalytic activity in the process of methanol oxidation are under scrutiny in this study.

EXPERIMENTAL

It is known that in aqueous solutions of tungstates there is a complex balance between the different ions of tungstate deeply influenced by pH of the medium, temperature and concentration [9]. Factors like concentration of initial solutions,

order of addition of solutions, temperature and pH during precipitation, stirring, aging of the precipitate and calcination conditions is usually of major importance. The samples studied were obtained by two ways – precipitation method and by thermal decomposition. Precipitation was achieved by slow addition with continues stirring of aqueous solutions of Me(II) nitrate to sodium tungstate heated to 60 – 70 °C at different pH values. Oxides of easily decomposing salts and tungsten trioxides are usually applied. The process takes place to completion at about and above 1000°C. Their phase composition was determined by X-ray, chemical and thermal analysis. The X-ray analysis of the annealed specimens was performed by Phillips diffractometer with Co-K_α radiation. The element analysis of the samples was carried out by Perkin Elmer 3030 atomic absorption spectrophotometer.

The catalytic activity was measured by a flow apparatus at a concentration of the methanol in the alcoholic aerial mixture 4 vol.% ($1.8 \cdot 10^{-3}$ mmol/cm³) at the temperature range of 300 – 450° C. This value of concentration corresponds to the highest degree of methanol concentration in industrial waste gases.

The methanol content was periodically checked using the oil-adsorption method – methanol adsorption on silica gel at 0° C as well as a gas chromatography. The gas analysis was carried out by a Perkin-Elmer Sigma gas-chromatograph. In order to determine the CO₂ (CH₂O)₂O and CH₃OH we used a steel column filled with Porapak Q adsorbent and gas carrier hydrogen. To define CO the steel column was filled with NaX adsorbent with gas carrier hydrogen.

Sample preparation and characterization

Some samples were prepared by using the precipitation method by slow addition with continues stirring of aqueous solutions of Me(II) nitrate to sodium tungstate in temperature range from 20 to 80°C. The pH of initial solutions was maintained constant during the composition process by addition of 10% NH₃ solution or 10% HNO₃. During the precipitation process pH of the solution must be maintained in range of 4.0 to 6,5. A creamy precipitate was formed immediately. The slurry was left under stirring for 30 min. The mixture was heated to dryness on a water bath overnight, the result being white lumps. These lumps were ground up and washed with distilled water in a Büchner funnel. This step was repeated some times. The resulting powder, completely amorphous to X-rays, was heated at 550°C in the air for 6 h . Some samples were prepared by using thermal solid-state syntheses. Oxides of easily decomposing salts and tungsten trioxides are usually applied. The process takes place to completion at about and above 1000°C. X-ray and chemical analysis determined their phase composition. Figure 1. presents X-ray diffraction patterns of the samples treated at 550°C. The well expressed lines in the diffraction patterns at values between $2\theta = 26.8^\circ$ and 28.2° can be assigned to WO₃.

Catalytic measurements

The catalytic properties were studied in the temperature range between 300-450 T°C. Table 1 presents the distribution of the reaction products depending on the content of the catalytic samples. The catalytic activity of all samples reaches its

maximum at about 450°C. The results can prove that the highest activity show the samples prepared by precipitation method. Probably thermal treating at about 1000°C of the samples prepared by thermal synthesis has a negative effect on catalytic properties of catalysts. The extent of the oxidation process to CO is substantial only for MgWO₄ and BaWO₄, prepared by thermal method. Side reactions are more important at low reaction temperature and low methanol conversion.

Table 1. Catalytic activity and selectivity of alkali earth tungstates toward methanol oxidation

Catalyst	T°C	X ₁	X ₂	X ₃	Selectivity	Total
CaWO ₄ Precipitation method	300	-	1.0	1.2	54,2	2.2
	350	-	1.5	1.2	54,2	2.2
	400	-	2.9	4.6	61,0	7.5
	450	-	11.2	8.2	42,2	19.4
SrWO ₄ Precipitation method	300	-	1.5	1.8	54,3	3.3
	400	-	3.9	3.0	43,4	6.9
	450	-	4.2	6.8	61,8	11.0
BaWO ₄ Precipitation method	350	-	4.3	3.7	46,3	8.0
	400	-	6.2	3.9	38,6	10.1
	450	-	9.5	4.3	31,2	13.8
MgWO ₄ Thermal method	300	-	2.2	2.5	53,2	4.7
	350	-	4.7	5.8	39,7	14.6
	400	0.2	8.9	7.1	43,8	16.2
	450	0.2	12.2	7.7	38,2	20.2
CaWO ₄ Thermal method	300	-	1.3	3.4	72,4	4.7
	350	-	3.2	8.0	71,4	11.2
	400	-	8.2	14.4	62,5	22.6
	450	-	19.3	16.0	45,3	35.3
SrWO ₄ Thermal method	300	-	2.6	4.0	60,9	6.6
	350	-	4.7	19.4	80,5	24.1
	400	-	10.6	20.3	65,6	30.9
	450	-	28.6	14.8	34,3	43.1
BaWO ₄ Thermal method	300	-	-	2.1	100,0	2.1
	350	-	-	3.1	100,0	2.1
	400	0.2	6.4	10.5	61,4	17.1
	450	0.2	11.2	26.3	69,8	37.7

X₁, X₂ and X₃ – degrees of conversion of methanol (%) to CO, CO₂ and CH₂O

It is known that the mechanism of methanol conversion over oxide catalysts is a redox type mechanism. In this context, the steps of such catalytic system were the object of several investigations. The reduction of the catalyst bulk by methanol only seems to occur at temperatures higher than 230 °C while the reoxidation only starts at temperatures higher than 270 °C. The reduction and reoxidation rates increase when temperature rises.

CONCLUSIONS:

- The different samples of systems Me(II)/WO₃ were obtained by precipitation method and by thermal method. The samples prepared by thermal method have a negative effect on catalytic properties.
- Methanol conversion over oxide catalysts is a heterogeneous process, redox type mechanism. The main products are CO₂ and formaldehyde and major by-product is always CO.
- The catalytic activity of the samples toward the conversion of methanol to CO₂ strongly increases with the rise of temperature from 300-450 °C.

REFERENCES:

1. B. Xia, S. Majumdar, K. Sirkar: J.Industrial engineering chemistry research 38, 9, 462, 1999
2. G. Bliznakov, D. Klissurski, T. Popov, K. Ivanov, S. Krustev: Proc. 9 Int. Congr. Catal., Calgary, vol. 4, M. J. Phillips, M. Ternan (eds), Chemical Society of Canada, Ottawa, 1664, 1988
3. D. W. Langebeck, H. Poblath and H. Reif, DDR Patentschrift, 15576, 4 Oct. 1958
4. G.K.Boreskov, B.I. Popov, V.N.Bibin and E.S Kozichnikova, Kinet.i Kataliz, 9, 796, 1966
5. G. Bliznakov, D. Klissurski and T. Popov: Compt. Rend. l'Acad. Bul. Sci., 7, 669, 1968
6. R. S. Mann, S. K. Jain, and M. K. Dasi: J. Appl. Chem. Biotech., 27, 198, 1977
7. U. Stollenwerk, Prax. Naturwiss., Teil 3,45, 31, 1977
8. F. Trifiro: Catal. Today, 41, 21, 1998
9. M. V. Mohosoev: Himija soedinenii Mo(VI) i W(VI), Nauka, Moscow, 1979

ВЪЗМОЖНОСТИ ЗА ИЗПОЛЗУВАНЕ НА АДИАБАТИЧЕН СЛОЙ ПРИ СЕЛЕКТИВНОТО ОКИСЛЕНИЕ НА МЕТАНОЛ ВЪРХУ ОКСИДНИ КАТАЛИЗАТОРИ

Д. Димитров, К. Иванов
Аграрен университет – Пловдив

ABSTRACT

The two-stage oxidation of methanol on iron-molybdenum catalyst has been investigated in order to estimate the possibilities for increasing the activity and selectivity of the process by using of adiabatic layer after the main reactor.

Keywords: methanol, oxide catalyst, adiabatic layer

ВЪВЕДЕНИЕ

Основната суровина за производство на формалдехид е метанолът, а основният метод – каталитичното му окисление върху метални и оксидни катализатори (1, 2). Средният добив е 87 – 88 % при металните и 91 – 92 % при оксидните катализатори.

Използваните в практиката желязо-молибденови катализатори са с добра активност и сравнително висока селективност (3). Въпреки това някои въпроси остават все още отворени за дискусия и търсене на нови решения. Те са свързани преди всичко с изискванията на съвременните технологии за производство на лепила и пластмаси, нуждаещи се от свободен от остатъчен метонл формалдехид ($< 0,5 \%$), както и с намаляване количеството на страничните продукти и по-ниска себестойност на продукцията. Удовлетворяването на тези изисквания налага търсенето на условия за провеждане на процеса, при който общата степен на превръщане на метанола е над 98,0 %, а селективността – над 92 %. В нашето изследване ще означаваме тези условия като „приемливи“.

За частично решаване на тези проблеми производителите използват допълнителен адиабатичен слой, разположен под основния реактор. Въпреки широкото разпространение на този подход в практиката, в научната литература липсват каквито и да е изследвания в това направление. Това налага работа по интуиция, свързана с риск от сериозни загуби в резултат на вторично окисление на получения в основния реактор формалдехид.

Настоящата работа е част от едно системно изследване, което ще позволи определянето на граничните стойности на основните параметри на процеса на селективно окисление на метанол върху оксидни катализатори в основния реактор и в адиабатичния слой (или помощен реактор), осигуряващи максимална степен на превръщане на метанола при висока селективност.

МАТЕРИАЛИ И МЕТОДИ

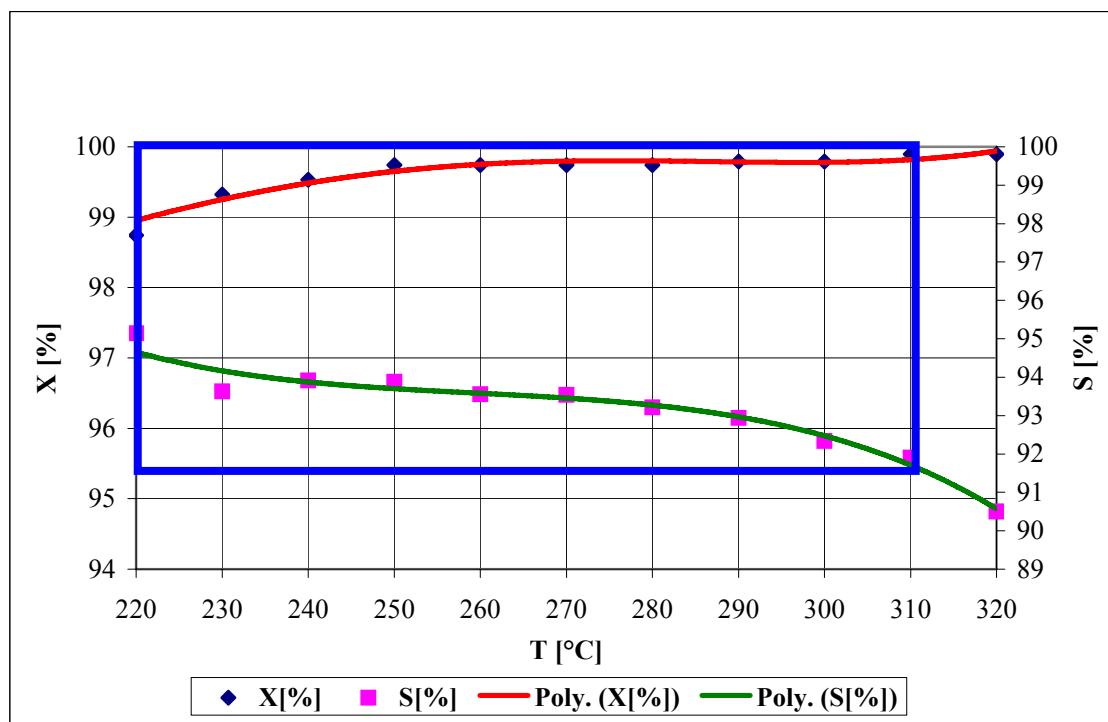
Граничните стойности на основните параметри на процеса са определени на поточна апаратура с двустепенен реактор, позволяващ пълна независимост на работата на катализатора в основния реактор и в помощния реактор, играещ ролята и на адиабатичен слой. Съставът на постъпващата в основния реактор газова смес, обемната скорост и температурният режим осигуряват условия за провеждане на експеримента, максимално близки до промишлените. Степента на превръщане на метанола в първия реактор варира от 80,0 до 99,9 %, а концентрацията на нереагиралия метанол на изход от него е 0,1–1,5 %.

Анализът на реакционните продукти за съдържание на остатъчен метанол и диметилов етер (ДМЕ) се извършваше на газов хроматограф с пламъчно-йонизационен детектор, а за съдържание на CO и CO₂ – с детектор по топлопроводност.

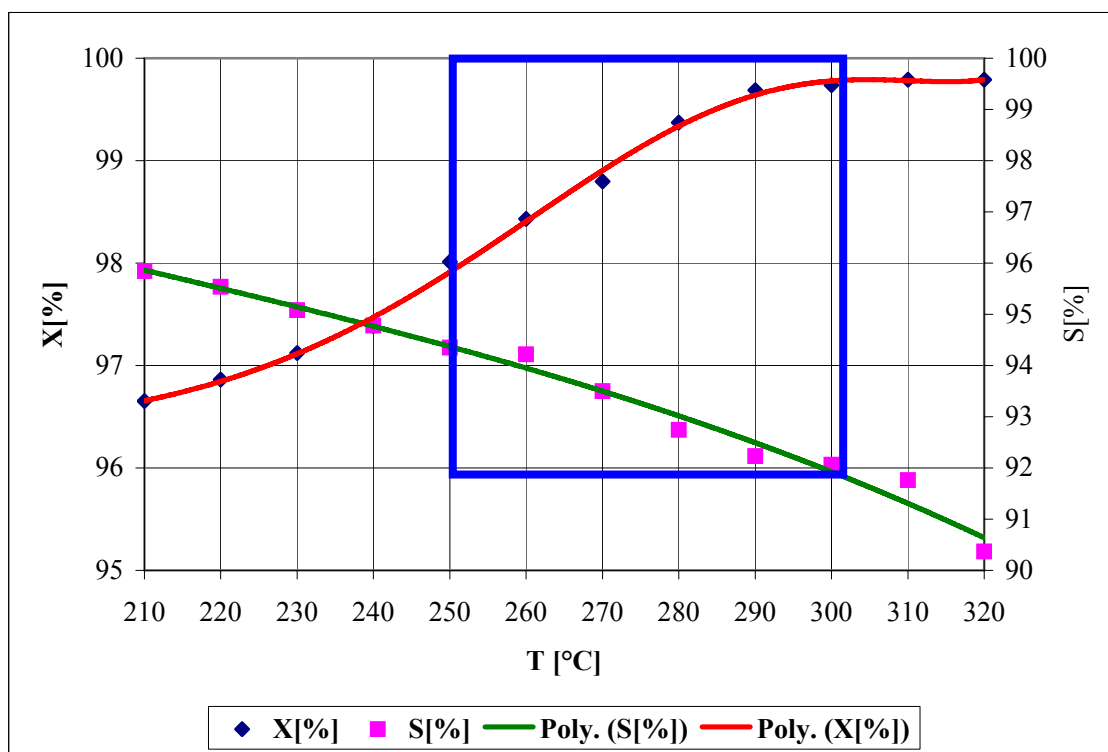
При всички експерименти беше използван промишлен желязо-молибденов катализатор, произведен от НЕОХИМ АД (4), осигуряващ висока степен на превръщане на метанола при селективност над 92 %.

РЕЗУЛТАТИ

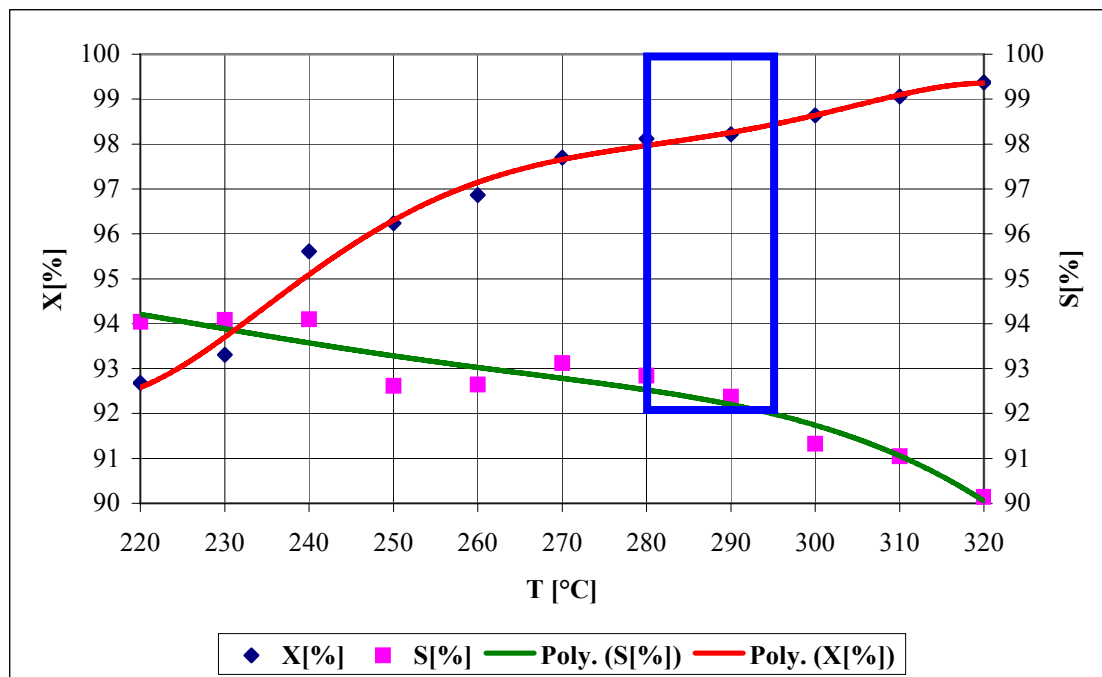
На фиг. 1 – 4 са представени резултатите от изследването на зависимостта на общата степен на превръщане на метанола (X, %) след преминаване на газовата смес през адиабатичния слой и селективността (S, %) от температурата на газовата смес на вход в адиабатичния слой. На всяка фигура е очертан температурния диапазон, в който получените резултати са “приемливи”. Както се вижда, областта на приемливите резултати се стеснява с нарастване концентрацията на метанола в постъпващата в адиабатичния реактор газова смес (0,1 % – фиг. 1; 0,3 % – фиг. 2; 0,7 % – фиг. 3 и 1,5 % – фиг. 4.). Това добре се вижда от фиг. 5, на която е представена зависимостта на „приемливите резултати“ (защрихованата площ) от температурата на вход в адиабатичния слой и концентрацията на метанола на вход в адиабатичния реактор.



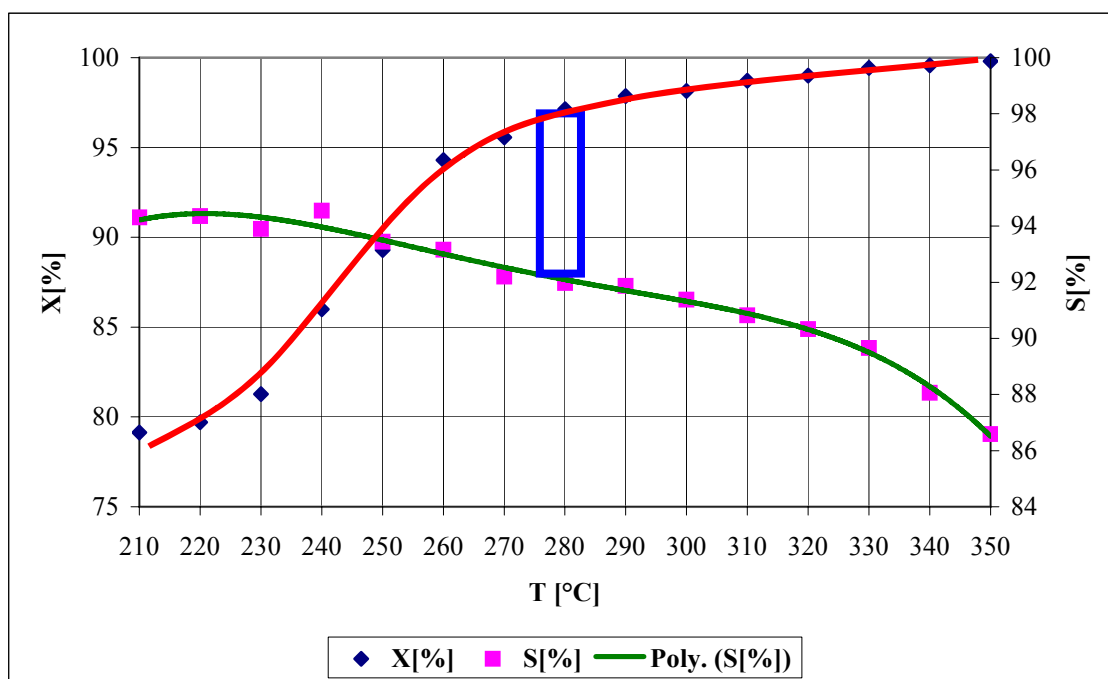
Фигура. 1



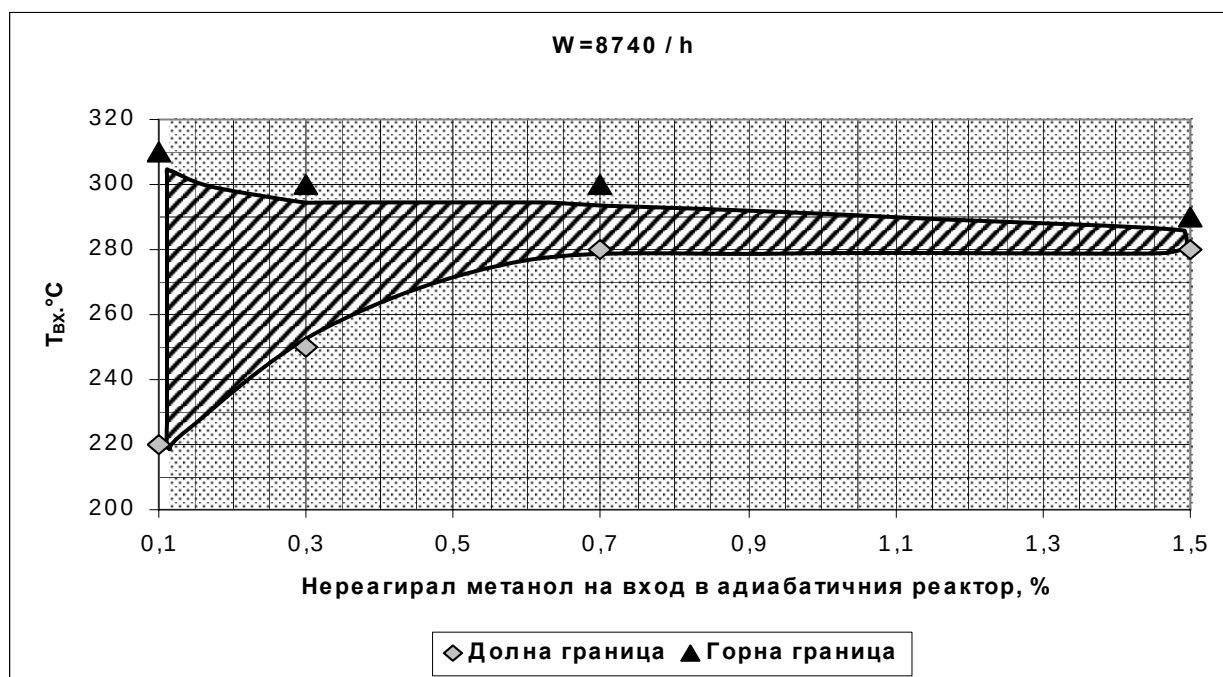
Фигура. 2



Фигура. 3



Фигура. 4



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проучени са възможностите за използване на адиабатичен слой или допълнителен адиабатичен реактор при селективното окисление на метанол върху оксидни катализатори при обемна скорост на газовия поток в адиабатичния слой 8740 h^{-1} . Установено е, че:

1. Използването на адиабатичен слой позволява повишаване на общата степен на превръщане на метанола над 98,0 % при селективност над 92 %. Съдържанието на остатъчен метанол във формалина при тези условия не надвишава 0,5%, а разходът на метанол за производството на тон 37 % формалин е под 435 кг.
2. Изследването показва, че значимо вторично окисление на формалдехида в адиабатичния реактор започва при сравнително ниски температури – 230 – 240°C. Това налага внимателна оценка на граничните условия, в рамките на които загубите от този нежелан процес се компенсират от нарастване общата степен на окисление на метанола и подобряване качеството на крайния продукт.
3. Границите на приложимост на адиабатичния слой зависят в голяма степен от състава на постъпващата в него газова смес. Нарастването на съдържанието на метанол стеснява тези граници, като при концентрация над 1,5 % процесът става икономически неизгоден.

ЛИТЕРАТУРА

1. G. I. Millar, T. Q. Dam, WO Patent № 01/30492 A₁ (2001);
2. Ph. Corty, H. Ajot, B. Delmon, US Patent № 6331503B₁, (1979);
3. K. Ivanov, Appl. Cat., 116, p. 1, (1994);
4. К. Иванов, Патент на Република България № 60779, (1997).

ВЛИЯНИЕ НА ТЕРМООБРАБОТКАТА ВЪРХУ НЯКОИ ОСНОВНИ СВОЙСТВА НА ЕЛЕКТРОЛИЗНО ОТЛОЖЕНИ Ni-P ПОКРИТИЯ

Илия Гаджов¹, Росица Манчева², Костадин Кънчев²

¹ХТМУ-София, кат. Електрохимия

²ПУ „П.Хилендарски“, кат. Физикохимия

ABSTRACT

The properties of amorphous Ni-P coatings electrodeposited from an original acid electrolyte are studied. The effect of temperature and duration of the thermal treatment is followed on the chemical composition, surface morphology, micro hardness, corrosion resistance and protective ability of the amorphous alloy.

Comparative investigations are carried out to elucidate the effect of the deposition procedure – constant current or pulse deposition – on the physico-mechanical properties of the produced coatings.

Keywords: Coatings, galvanic procedure, Ni-P, thermal treatment

ВЪВЕДЕНИЕ

Във физиката и техниката интересът към аморфните метални сплави възниква през 60-те години на XX век. Основните приложения на тези покрития са за замяна на хромовите и то предимно в случаи, които изискват работа при високи температури. Освен това те могат да се нанасят и като самостоятелни, защитно-декоративни покрития или като бариерен слой преди позлатяване на медни подложки. Заради тяхната химическа устойчивост в основи и органични киселини, този вид никелови покрития се използват все повече в различни стратегически области на машиностроенето и приборостроенето

Целта на настоящето изследване е да се изучат някои свойства на електролизно отложени, аморфни Ni – P покрития от оригинален, кисел електролит и да се проследи влиянието на термообработката /нейната продължителност и време/ върху тяхната структура, фазов състав, микротвърдост, корозионна устойчивост и пористост.

Електролит и режим на отлагане

Киселите електролити за електрохимично получаване на Ni-P покрития са предпочитани пред алкалните, поради тяхната висока скорост на отлагане,

несложен състав, по-ниска концентрация на комплексообразувател, стабилност при работа и престой и др. Самите покрития са ситнокристални, с намалена пористост, повишена корозионна устойчивост, а съдържанието на фосфор в тях достига до 15%.

В настоящето изследване е използван електролит със следния основен състав:

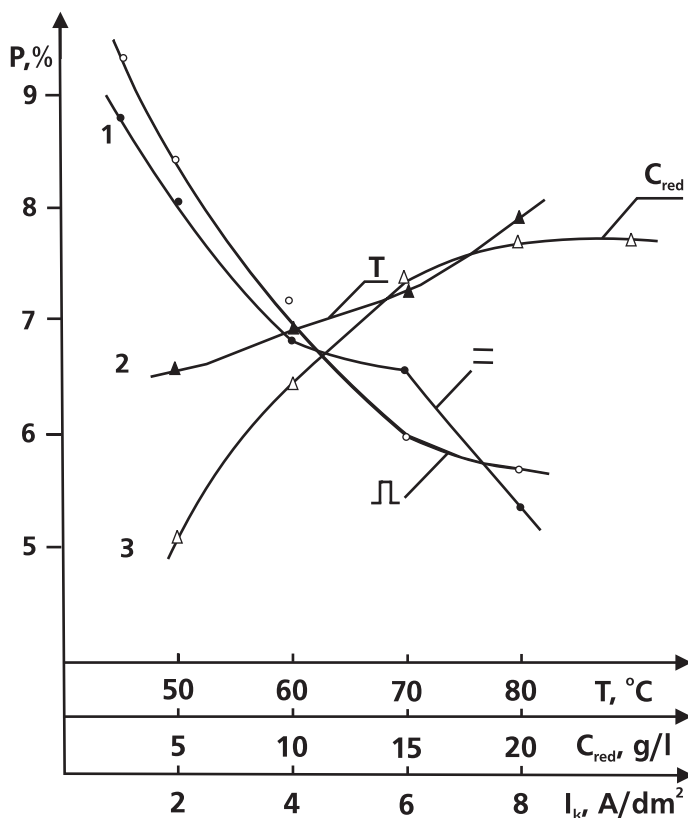
- никелов сулфат 280 – 300гр/л
 - натриев хлорид 15 – 20 гр/л
 - борна киселина 20 – 30 гр/л
 - натриев хипофосфит 20 – 30гр/л
- pH = 2 ÷ 2,2

Освен това той съдържа оригинална комбинирана добавка от органична киселина и хлорамин Т в съотношение 1:1.

Отлагането се извършва при два режима-постояннотоков и импулсен. За поддържане на постоянна концентрация на Ni^{2+} бяха използвани депасивирани никелови аноди, които се разтварят активно даже при високи плътности на тока до 80А/дм².

ОПИТНИ РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЯ

1. Химичен състав. Съдържанието на фосфор в покритията се контролираше чрез ултравиолетова спектроскопия. На фиг.1 е показано влиянието на температурата, концентрацията на редуктора и плътността на катодния ток върху процентното /в тегловни части/ съдържание на фосфор при двата режима на отлагане.

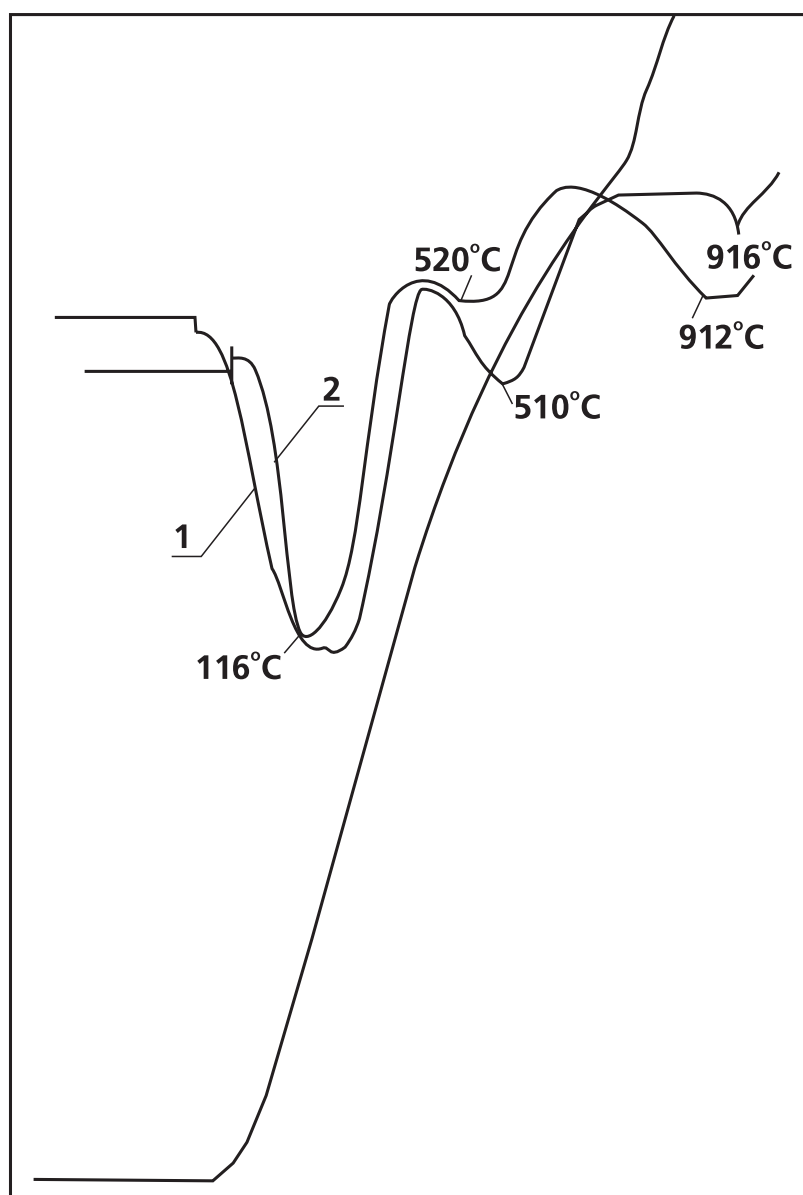


Фигура 1. Влияние на различни фактори върху процентното съдържание на фосфор при постояннотоково (кр.1,2,3) и импулсно (кр. П) отлагане

Съпоставянето на данните показва, че при импулсното галванизиране незначително /около 1%/ се повишава съдържанието на фосфора в покритието. Това има значение за тяхната структура, фазов състав, защитни и физико-механични свойства. При аморфни покрития количеството на фосфора трябва да е над 7-8%. Резултатите от фиг.1 показват, че ако плътността на катодният ток

се увеличи от 2 A/dm^2 на 6 A/dm^2 , съдържанието на фосфора намалява от 9,5% на 6%. Следователно, възможно е от разработения от авторите електролит да се получават аморфни покрития при ниски плътности на тока – до 2 A/dm^2 .

2. Фазов състав и структура на Ni-P покрития. Фазовия състав и структурата бяха изследвани чрез методите на рентгеноструктурния анализ. За да се елиминира влиянието на подложката се отлагаха дебели покрития $/20\text{ мкм}/$ при плътности $2\text{--}6\text{ A/dm}^2$. Установи се, че покритията отложени при 2 A/dm^2 са много близки до стъклоподобното аморфно състояние. Пренебрежимо малка е кристалната фаза от $\alpha\text{-Ni}$, притежаващ кубична кристална решетка с ориентация $[111]$. Съществуването на две фази-кристална и аморфна е констатирано при по-ниско съдържание на фосфора – до 6%. Този факт е потвърден и от други автори [1].



Фигура 2. Диференциално термичен анализ на Ni-P покрития отложени постоянно-токово при $i_k = 6\text{ A/dm}^2$ (кр.1) и $i_k = 4\text{ A/dm}^2$ (кр.2)

Прилагането на термообработка върху покрития отложени при плътност 2 A/dm^2 и съдържащи фосфор около 8% променя техния фазов състав и структурата им. Ако продължителността на термообработката е 1 час при температура 200°C измененията са незначителни. Обаче при 400°C се нарушава аморфното състояние и структурата става подчертано кристална. Разгледаните фазови превръщания са потвърдени и от диференциално-термичния анализ – фиг. 2. Наблюдаваните изменения в характеристикната температура, съответстваща на втория минимум е обичайно за системи, представляващи твърд разтвор. Именно с различната структура и фазов състав се обясняват и разликите във физико-механичните и защитни свойства на Ni-P

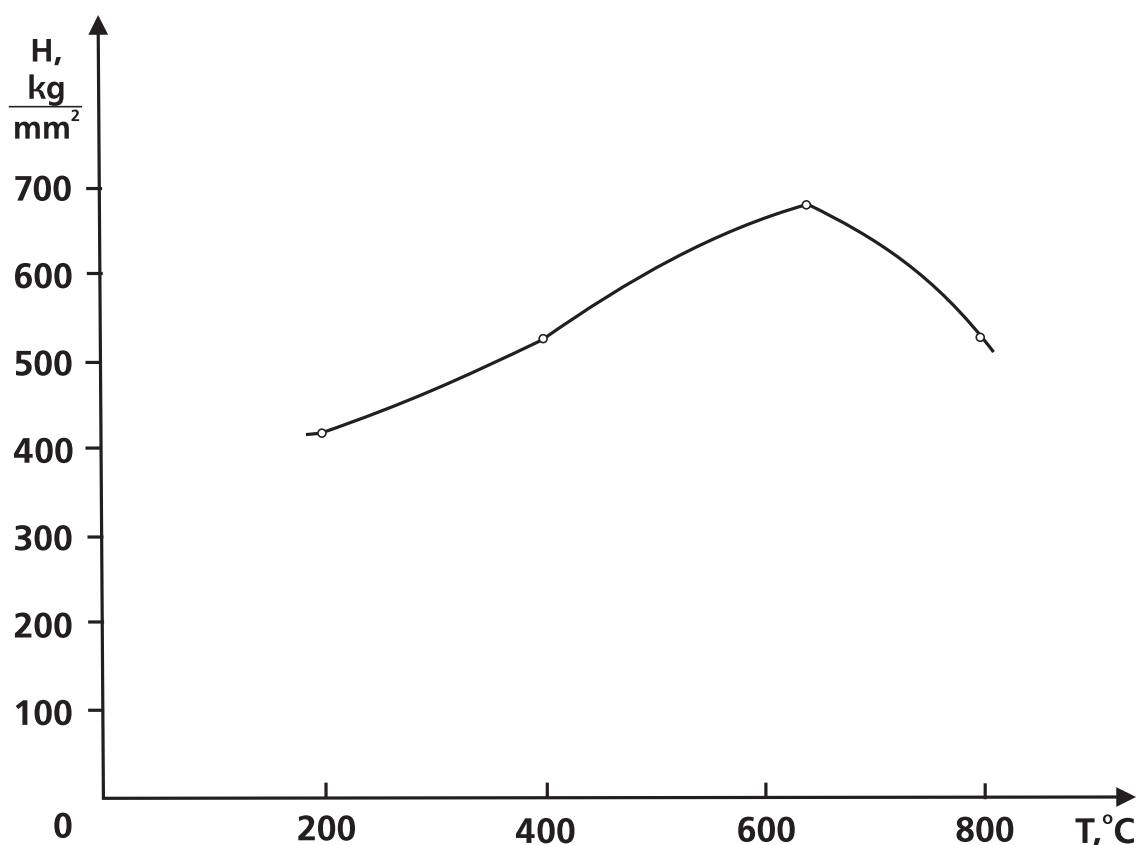
покрития в изходно състояние и след термообработка [2].

3. Микротвърдост на Ni-P покрития. Тя бе определяна по метода на Викерс.

Получените резултати налагат извода, че прилагането на импулсен ток повишава микротвърдостта с около 100 kg/mm^2 , което се дължи на по-високото съдържание на фосфор, а от тук и на по-ясно изразената аморфна структура.

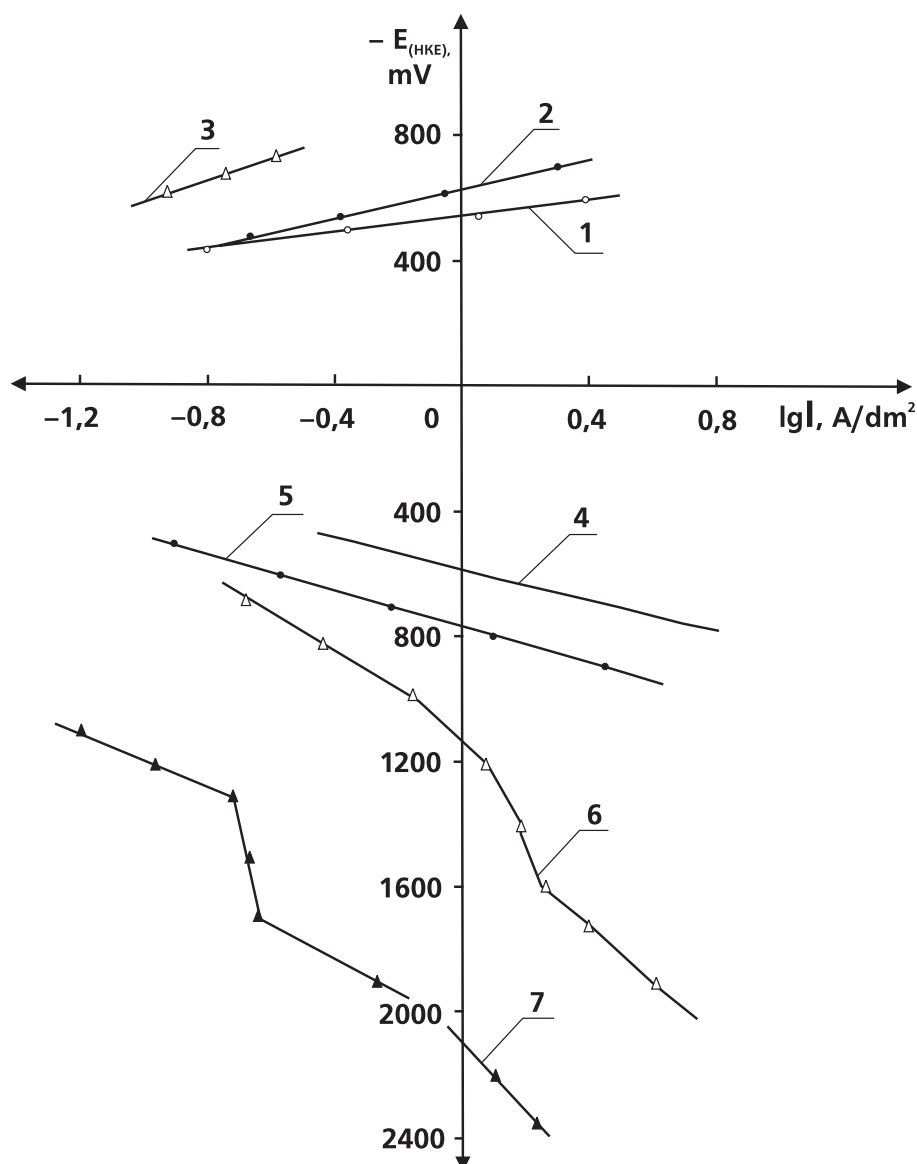
Оптималната температура за термообработка на покритията е 600°C – фиг. 3.

При нея микротвърдостта се повишава повече от два пъти – от 320 kg/mm^2 на 680 kg/mm^2 . Този опитно установен факт се различава от препоръчаните от други автори оптимални температури от 300°C [2] и 200°C [3], време на термообработка 24 часа и свободен достъп на въздуха.



Фигура 3. Влияние на температурата на термообработка (време 1 час) върху микротвърдостта на Ni-P покрития отложени с постоянен ток върху стоманена подложка при $i_k = 2 \text{ A/dm}^2$.

Природата на подложката /мед или стомана/, както и промяната на времето за термообработка от 0,5-2 часа не влияят върху стойностите на микротвърдостта. Повишаването на катодната плътност на тока намалява съдържанието на фосфор в покритието и затова получените след термообработката микротвърдостии също са по-ниски.



Фигура 4. Катодни (кр.1,2,3) и анодни (кр.4,5,6) поляризационни зависимости, снети върху галванизирани при еднаква плътност на тока (2А/дм²) и термообработени (1 час) образци: криви 1,4 - 200°C; криви 2,5 – 400°C; криви 3,6 – 600°C /медна подложка/, крива 7 – 600°C / стоманена подложка /

4. Корозионна устойчивост и защитни свойства на Ni-P покрития. За оценка е прилаган бърз електрохимичен метод, при който образеца се подлага за кратко време на външна анодна поляризация при постоянен аноден потенциал E_a , който е по-положителен от корозионния E_c на подложката и по-отрицателен от този на Ni-P покритие измерен предварително. Получените поляризационни зависимости са показани на фиг. 4. От съпоставянето им се вижда, че нискотемпературната термообработка при 200°C не променя корозионната устойчивост. В този случай не настъпват промени в структурата и фазовия състав, не се променя изходната микротвърдост, не е възможно образуването на окисен филм върху повърхността, сублимиране на фосфора или взаимна дифузия. С повишаване на температурата на 400°C корозионният

потенциал се измества в отрицателна посока, което се дължи на появата на новата фаза Ni_3P и намаляване на количеството на фосфора вследствие на сублимация и дифузия в подложката [4]. Наред с тези процеси при по-високата температура 600°C допълнително се наслагват и два паралелни процеса – образуване на окисен филм върху повърхността и засилена дифузия между подложката и покритието.

Когато дифундиралият фосфор достигне подложката допълнително се образува още една нова фаза от меден фосфид. Всички тези процеси затрудняват интерпретирането на хода на анодните поляризационни зависимости и прави невъзможно еднозначното определяне на корозионната плътност на тока. Категорично се налага изводът, че с увеличаване на температурата на термообработка чувствително нараства свръхнапрежението на отделяне на водород.

Качествено същият ход на анодната поляризация при 600°C се наблюдава и при стоманени подложки, като поляризационната крива в този случай е изместена още по-силно в положителна посока – фиг. 4, крива 7.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изследваният кисел електролит за галванично отлагане на Ni-P покрития дава възможност за получаване на покрития съдържащи фосфор от 8,5-5,5% в интервал от катодни плътности от $1-8\text{A}/\text{dm}^2$. Изходната структура на покритието при съдържание на фосфора над 8% е преобладаващо аморфна – твърд разтвор на заместване на фосфор в никел с незначителни включения на кристален $\alpha\text{-Ni}$. Кристалността се увеличава с нарастване на катодната плътност т.е. с намаляване на съдържанието на фосфора.

С повишаване на температурата на термообработка чувствителни промени настъпват след 200°C , като аморфната структура преминава в кристална, рекристализира нова фаза – интерметалното съединение Ni_3P и се появява $\beta\text{-Ni}$. При постоянна температура времето на термообработка /0,5-2 часа/ не оказва съществено влияние. Максимална микротвърдост от $350-680\text{kg}/\text{mm}^2$ се достига при 600°C и продължителност 1 час.

Проведените сравнителни изследвания показват, че импулсното отлагане няма решаващо значение върху физико-механичните свойства на Ni-P покрития.

ЛИТЕРАТУРА

1. Nee C., Weil R., „The bandel structure of Ni-P electrodeposits“, Surface Technol., 1985.
2. Tóth-Kádár E., et al., Surface and Coatings Technology, Vol.38, Issues 1-2, October 1989, Pages 123-130.
3. Salvago G., et al, Surface and Coatings Technology Vol.53, Issue 1, July 1992, Pages 93-98.
4. Флеров В.Н., „Сборник задач прикладной электрохимии“, Металургия, Москва, 1987.

CALCULATION OF THERMODYNAMIC PROPERTIES OF LIQUID AG-AU-SB ALLOYS

Dragana Živković, Živan Živković, Nada Štrbac, Dragan Manasijević
University of Belgrade, Technical Faculty Bor, Serbia and Montenegro
dzivkovic@tf.bor.ac.yu

ABSTRACT

The results of calculation of thermodynamic properties of liquid Ag-Au-Sb alloys are presented in this paper. General solution model has been applied in the calculation procedure, based on the starting binary data taken from the COST 531 database. The investigations were done in the sections from each corner with molar ratio of other two components equal to 1:1, 1:3 and 3:1. Thermodynamic quantities were determined at the temperature of 1400K using applied method.

Keywords: thermodynamics, lead-free solders, Ag-Au-Sb system

INTRODUCTION

There are numerous lead-free solder alloys, which are considered nowadays as a possible alternative to conventional Pb-bearing solders [1]. One among different systems, which are the subject of different investigations recently, is the Ag-Au-Sb ternary system. This system could present an important alloy system in the development of substitute solder systems with low freezing points and high strengths, as well as an interesting possibility concerning the high heat loads.

In the Ag-Au-Sb system, three low-order binary subsystems are experimentally well established and thermodynamic evaluation of each system has already been attempted. The most complete reviews of thermodynamic data for constitutive binaries Ag-Au, Ag-Sb and Au-Sb are given in [2], [3] and [4], respectively, and also in the COST531 Database [5].

As a contribution to the more complete knowledge of thermodynamic behavior of this lead-free solder candidate-system, the results of thermodynamic properties calculation for liquid Ag-Au-Sb alloys, using general solution model, are presented in this paper. Such given set of thermodynamic data for liquid Ag-Au-Sb alloys could be useful for further assessment of this system.

THEORETICAL FUNDAMENTALS

The basic equations of general solution model [6,7] are given as follows:

$$\Delta G^E = x_1 x_2 (A_{12}^0 + A_{12}^1 (x_1 - x_2) + A_{12}^2 (x_1 - x_2)^2) + x_2 x_3 (A_{23}^0 + A_{23}^1 (x_2 - x_3) + A_{23}^2 (x_2 - x_3)^2) + x_3 x_1 (A_{31}^0 + A_{31}^1 (x_3 - x_1) + A_{31}^2 (x_3 - x_1)^2) + f x_1 x_2 x_3 \quad (1)$$

where A_{ij}^0 , A_{ij}^1 , A_{ij}^2 are parameters for binary system "ij" independent of composition, only relying on temperature, which have been used in the regular type equation:

$$\Delta G_{ij}^E = X_i X_j (A_{ij}^0 + A_{ij}^1 (X_i - X_j) + A_{ij}^2 (X_i - X_j)^2 + \dots + A_{ij}^n (X_i - X_j)^n) \quad (2)$$

where X_i and X_j indicate the mole fraction of component "i" and "j" in "ij" binary system. The function f is the ternary interaction coefficient expressed by

$$f = (2\xi_{12} - 1)\{A_{12}^2 ((2\xi_{12} - 1)x_3 + 2(x_1 - x_2)) + A_{12}^1\} + (2\xi_{23} - 1)\{A_{23}^2 ((2\xi_{23} - 1)x_1 + 2(x_2 - x_3)) + A_{23}^1\} + (2\xi_{31} - 1)\{A_{31}^2 ((2\xi_{31} - 1)x_2 + 2(x_3 - x_1)) + A_{31}^1\}, \quad (3)$$

where ξ_{ij} are the similarity coefficients defined by η_i called the deviation sum of squares [6,7]:

$$\xi_{ij} = \eta_i / (\eta_i + \eta_j) \quad (4)$$

where

$$\eta_i = \int_{X_i=0}^{X_i=1} (\Delta G_{ij}^E - \Delta G_{ik}^E)^2 dX_i \quad (5)$$

and

$$X_{i(ij)} = x_i + x_k \xi_{ij} \quad (6)$$

In all given equations, ΔG^E and ΔG_{ij}^E correspond to the integral molar excess Gibbs energies for ternary and binary systems, respectively, while x_1 , x_2 , x_3 correspond to the mole fraction of components in investigated ternary system.

RESULTS AND DISCUSSION

The alloys in three sections from the every corner with molar ratio of other two components equal to 1:1, 1:3 and 3:1, and with molar content of main component equal to 0.1; 0.2; 0.3; 0.4; 0.5; 0.6; 0.7; 0.8 and 0.9, were investigated. The investigated system was considered in the order 1-2-3 related to Ag-Au-Sb.

Basic data for the calculation were taken from the COST 531 Database and include characteristic A_{ij}^k (see Eq.2) parameters for liquid phase of each binary system as shown in Table 1.

Table 1. Starting binary A_{ij}^k parameters for each constitutive binary system

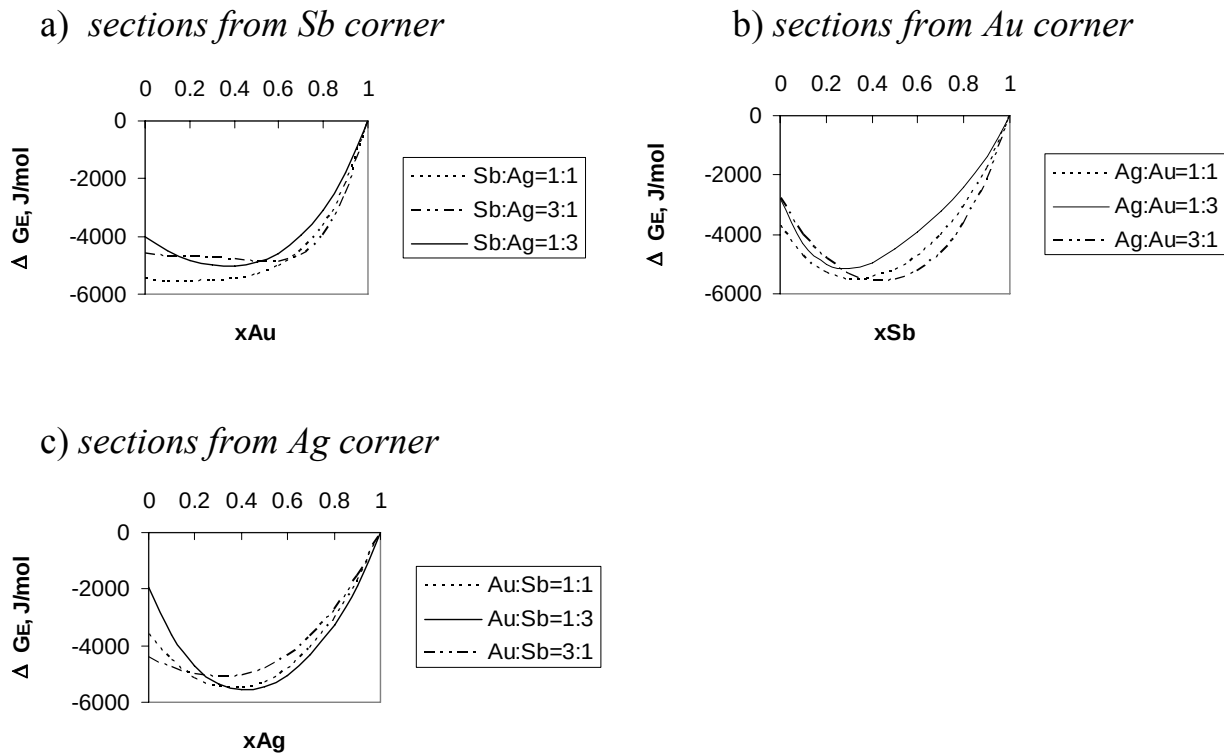
System $i-j$	ΔG_{ij}^E , kJ/mol		
	A_{ij}^0	A_{ij}^1	A_{ij}^2
Ag-Au	-16402+1.14T	0	0
Au-Sb	-15437.35-4.63455T	-18854.1+15.64707T	-4271.85
Ag-Sb	-821.8-9.6561T	-19309+4.4239T	-10381.2

Further, the integral molar Gibbs excess energies for chosen alloys in the Ag-Au-Sb system were calculated using general solution model, given through Eqs. (1-6). Partial thermodynamic quantities were derived using the following equation:

$$G_i^E = \Delta G^E + \left(\frac{\partial \Delta G^E}{\partial X_i} \right) \cdot (1 - X_i), \quad (7)$$

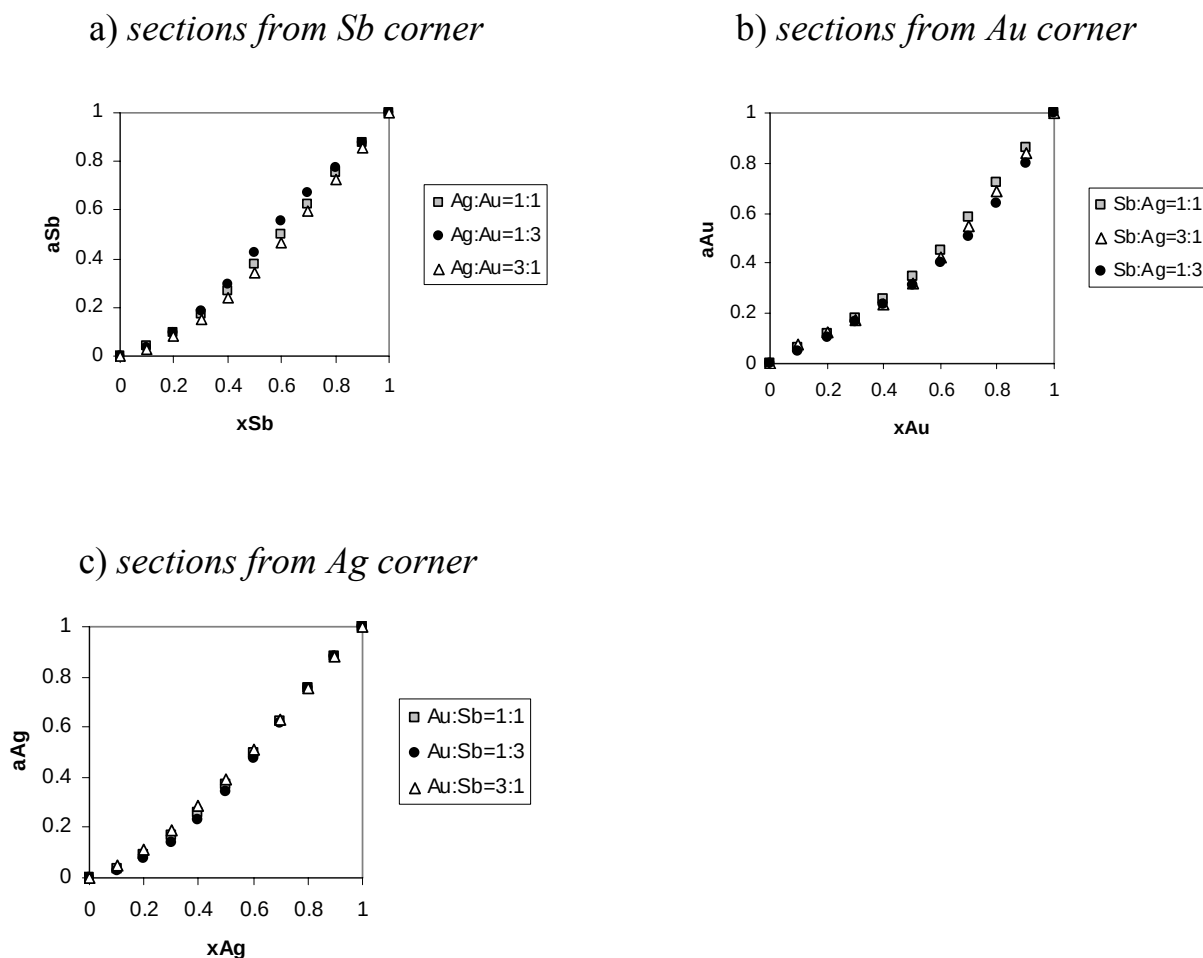
which enabled determination of responding activity coefficients and activities of the “ i ” component. Calculated thermodynamic properties for all investigated alloys at the temperature of 1400K are presented in the form of graphical representations of the dependence of integral molar Gibbs excess energy and activity on composition for different sections in the ternary Ag-Au-Sb, as shown in Fig. 1 and 2, respectively.

Figure 1. ΔG^E vs. composition for different sections in the Ag-Au-Sb section at 1400K



It can be seen that the integral molar excess Gibbs energies in the ternary Ag-Au-Sb system are negative in all investigated sections (Fig.1), with a minimum value of about -6kJ/mol. Activities of all constitutive components in the investigated system show negative deviation from ideal behavior, which indicates to a good mutual miscibility of the present components. Such obtained results may contribute to the thermodynamics of this system, because experimental thermodynamic data are still missing in literature. Also, these results could be used for the further investigations of the Ag-Au-Sb system phase equilibria in order to determine accurate phase diagram of this ternary system.

Figure 2. Activity vs. composition for different sections in the Ag-Au-Sb section at 1400K



CONCLUSIONS

The results of calculation of thermodynamic properties of liquid Ag-Au-Sb alloys are presented in this paper. General solution model has been applied in the investigations done in the sections from each corner with molar ratio of other two components equal to 1:1, 1:3 and 3:1. Thermodynamic quantities were determined at the temperature of 1400K using applied method and may be used for further research of the phase equilibria and thermodynamics of this lead-free solder candidate.

REFERENCES

1. J.S.Hwang, Environment-friendly electronics: Lead-free technology, Electrochemical Publications Ltd., Port Erin, British Isles, 2001.
2. H.Hassam, J. Agren, J.Gaune-Escard, J.P.Bros, Metall. Trans., 21A (1990) 1877.
3. C.S.Oh, J.H.Shim, B.J.Lee, D.N.Lee, J.Alloys Comp., 238 (1996) 155.
4. J.H.Kim, S.W.Jeong, H.M.Lee, J.Electron.Mater., 31 (6) (2002) 557.
5. Version 1.1 of the COST 531 Database for Lead Free Solders
6. K. C. Chou, Calphad, 19(3) (1995) 315.
7. K. C. Chou, W. C. Li, F. Li, M. He, Calphad, 20 (1996) 395.

ВЛИЯНИЕ НА ЕНЗИМНАТА ОБРАБОТКА ВЪРХУ ДИНАМИЧНИЯ ВИСКОЗИТЕТ НА ПЮРЕ ОТ КАРТОФИ

Т. Петрова, Д. Луднева, М. Руйнова

***Институт по криобиология и хранителни технологии
4003 Пловдив, бул. „Васил Априлов“ №154***

ABSTRACT

In the present research work it has been studied the influence of enzymatic treatment with α -amylase on the dynamic viscosity of potato puree. On its values is exerted an influence by the temperature of treatment and the quantity of added enzyme. During the optimal temperature of the enzyme influence 70⁰C, the viscosity values under velocity gradient $D = 0,95 [s^{-1}]$ are as follows – 15,61 [Pa.s], the second variant – 4,65 [Pa.s] and the third variant – 2,66 [Pa.s], i.e. the decrease of viscosity in relation to the control is almost 3,5 times for the second variant and 6 times for the third variant respectively.

Ключови думи: картофи, пюре, α -амилаза, вискозитет

ВЪВЕДЕНИЕ

Картофите са стратегическа култура за България. Със своя богат и разнообразен химичен състав те намират приложение при получаване на различни продукти.

Скорбялата е основен компонент от сухото вещество на картофите. Тя съставлява около 75% от сухото вещество и е от съществено значение при преработката им. Едно от най-важните ѝ свойства е набъбването ѝ във вода при повишаване на температурата, при което се образува вискозен колоиден разтвор.

Скорбялата и сродните ѝ поли- и олигозахариди са субстрати за действието на амилолитичните ензими. Тя е двукомпонентно съединение, състоящо се от 13-30% амилоза и 70-87% амилопектин. Амилозата е неразклоненият полимер с α -1,4-глюкозидни връзки, а амилопектинът – разклоняващият се полизахарид, в който разклоненията на глюкозидната верига се дължат на α -1,6-връзките.

По мястото на действие върху молекулата на скорбялата амилазите биват два типа – ендоамилази и екзоамилази. Ендоамилазите катализират разрушаването на вътрешни глюкозидни връзки на субстрата и типичен техен

представител е α -амилазата. Екзоамилазите атакуват субстрата последователно от нередуциращия край на веригите. Типичен представител на екзоамилазите са β -амилазата и глюкоамилазата.

α -Амилазата е широко разпространен ензим, който се съдържа в растения (напр. малц), в животински органи (слюнка, задстомашна жлеза) и се синтезира от много микроорганизми, главно бактерии и гъби. Промислено значение имат бактериите продуценти от р. *Bacillus* и плесенните продуценти от р. *Aspergillus*.

α -Амилазата катализира хидролизата на вътрешни α -1,4-глюкозидни връзки, в резултат на което се получават основно олигозахариди. Нарича се α -амилаза, тъй като освободените в малки количества малтоза и глюкоза са със запазена конфигурация (α -аномерна форма).

Целта на разработката е да се изследва влиянието на ензимната обработка с α -амилаза върху динамичния вискозитет на пюре от картофи.

МАТЕРИАЛИ И МЕТОДИ

За провеждане на експерименталните изследвания са използвани картофи есенен сорт Агрия, доставени от търговската мрежа.

Разработени са опитни лабораторни образци картофено пюре в следните варианти:

- I вариант – контрола, без ензимна обработка;
- II вариант – пюре от картофи, обработено с 1%-ен разтвор на α -амилаза в количество 2 ml / kg пюре ;
- III вариант – пюре от картофи, обработено с 1%-ен разтвор на α -амилаза в количество 5 ml / kg пюре.

Използваната α -амилаза [EI 3.2.1.1] (1,4- α -D-глюкан-глюканохидролаза) е от бактериален произход – *Bacillus sp.* Препаратът е технически за хранителни цели, производство на завода за ензими в Ботевград. α -Амилазата е термостабилна с оптимум на действие 70° С при рН 5,5-6,0 и ензимна активност около 100 ед. / mg.

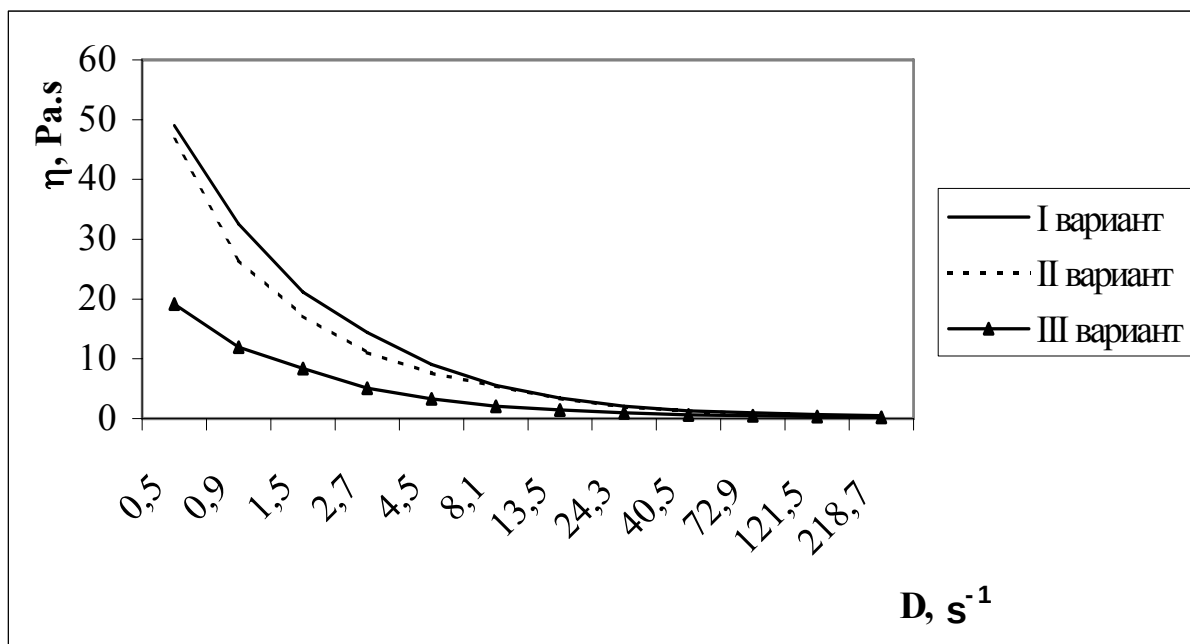
Пробите се подготвят в следната последователност: картофите се измиват, почистват се от кожицата, изплакват се и се варят. След изплакване и охлаждане, сварените картофи се намачкват и към тях се добавя необходимото количество вода. Така получената маса се подава на колоидна мелница. За получаване на пюре от картофи с фина консистенция се използва колоидна мелница Koguma, model Typ HSR 1-2.

Измерванията на динамичния вискозитет на изследваните пюрета от картофи са проведени при температури 20, 30, 40, 50, 60 и 70°С и различни скоростни градиенти. За целта се използва ротационен вискозиметър тип “Reotest 2”, измерителна система S/S₂ и обхват на скоростния градиент от 0,5 до 218,7 [s⁻¹].

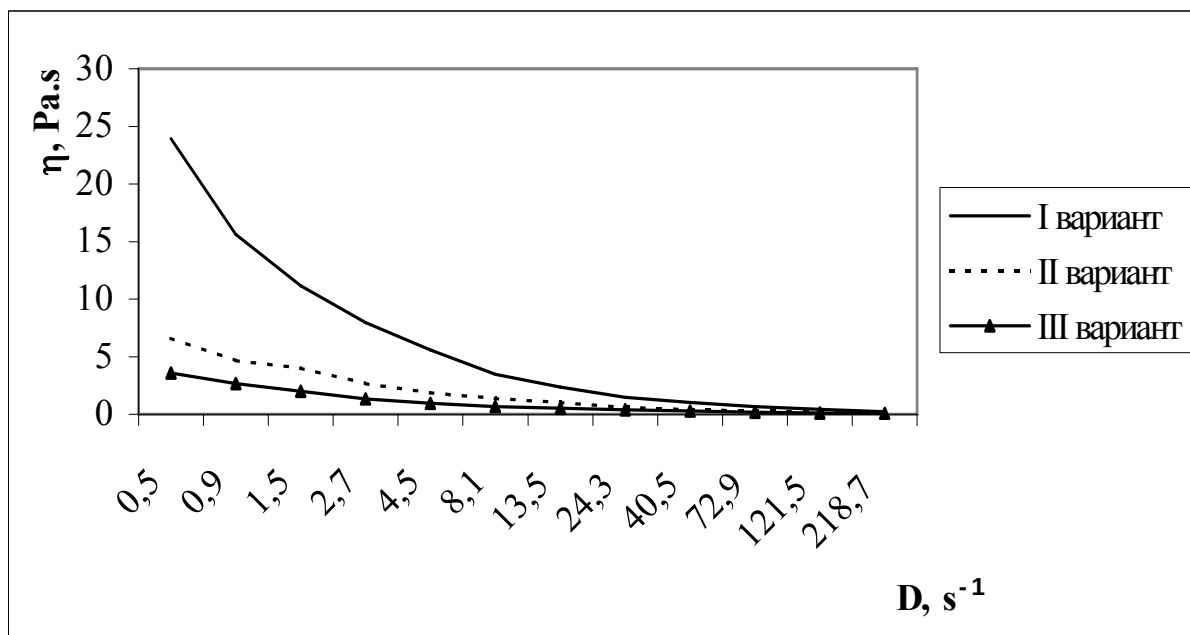
РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

На фиг. 1 и 2 е дадено изменението на динамичния вискозитет на пюре от картофи в различни варианти при температура на измерване и въздействие на ензима съответно 20 и 70°C и скоростен градиент D [s^{-1}] от 0,5 до 218,7.

От фигурите се вижда, че получените реологични криви на изтичане за всяко пюре имат един и същ характер и поведение на ненютонови течности, за които е характерно, че стойностите на вискозитета са различни при различните скоростни градиенти.



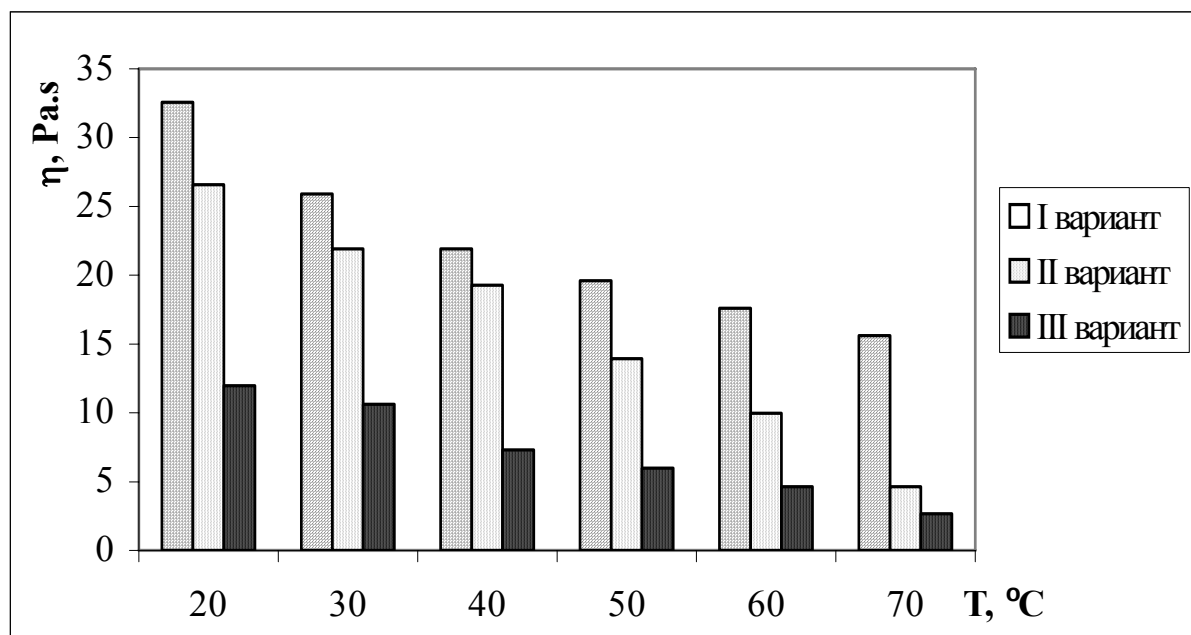
Фигура 1. Динамичен вискозитет на пюре от картофи при температура на измерване и въздействие на ензима 20°C



Фигура 2. Динамичен вискозитет на пюре от картофи при температура на измерване и въздействие на ензима 70°C

При всички температури на продукта и за всички скоростни градиенти динамичният вискозитет е с най-висока стойност при I вариант (контрола) и с най-ниска – при III вариант (пюре от картофи, обработено с 1%-ен разтвор на α -амилаза в количество 5 ml / kg пюре). Например при скоростен градиент $D=0,9$ [s^{-1}] и температура на измерване $20^{\circ}C$ вискозитетът е съответно 32,56; 26,58 и 11,96 [Pa.s] при I, II и III вариант, т. е. намаляването на вискозитета спрямо контролата е 1,2 пъти за II вариант и 2,7 пъти за III вариант. При оптималната температура на въздействие на ензима $70^{\circ}C$ стойностите на вискозитета при $D=0,9$ [s^{-1}] са следните: I вариант – 15,61 [Pa.s], II вариант – 4,65 [Pa.s] и III вариант – 2,66 [Pa.s], т. е. намаляването на вискозитета спрямо контролата е почти 3,5 пъти за II вариант и 6 пъти за III вариант.

Повишаването на температурата от 20 до $70^{\circ}C$ води до намаляване на стойностите на вискозитета и при контролата, и при пюретата, обработени с ензимен разтвор (фиг.3). При скоростен градиент $D=0,9$ [s^{-1}] това намаление е 2 пъти за контролата и около 5 пъти при ензимно обработените пюре.



Фигура 3. Динамичен вискозитет на пюре от картофи при скоростен градиент $D=0,9$ [s^{-1}] и различни температури на измерване (20, 30, 40, 50, 60 и $70^{\circ}C$)

Резултатите са логични и се обясняват с разграждащото действие на ензима α -амилаза върху скорбялата на пюре от картофи до по-ниско молекулярни съединения, водещи респективно до втечняване на продукта и намаляване стойностите на вискозитета.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При ензимна обработка на пюре от картофи с α -амилаза върху стойностите на динамичния вискозитет влияние оказват температурата на въздействие и количеството на добавения ензим. При скоростен градиент $D=0,9$ [s^{-1}],

оптимална температура на въздействие 70°C и добавяне на 1%-ен разтвор на α -амилаза в количество 5 ml / kg пюре, динамичният вискозитет намалява 4,5 пъти спрямо контролата.

СЪСТАВ И ХРАНИТЕЛНА СТОЙНОСТ НА РАЙСКАТА ЯБЪЛКА (ОБЗОР)

М. Руйнова, Т. Петрова

*Институт по криобиология и хранителни технологии,
4003 Пловдив, бул. “Васил Априлов” № 154*

ABSTRACT

It has been carried out a review of persimmon different varieties and at the same time it is given their rich and diverse chemical composition. It is pointed out their high flavor and nutritional value, while it is shown their valuable characteristics as foods on the one hand and their healing and prophylactic properties on the other hand. It has been studied the wholesome influence on the human organism of the persimmon during their regular consumption.

Ключови думи: райска ябълка, състав, хранителна стойност

Райската ябълка е позната на човечеството от дълбока древност. Тя спада към семейство Ebenaceae, род Diospyros. Наричат я “храна за боговете” не само заради огнено-оранжевото оцветяване, а главно заради богатия и разнообразен състав на плодовото месо. Райската ябълка се отглежда, защото едрите и красиви плодове имат висока вкусова и хранителна стойност с благотворно влияние върху човешкия организъм. Сочните плодове са много полезни и смятани за лечебни, заради балансирания състав на: редуциращи захари, киселини, пектинови вещества, съдържание вит. С и други ценни витамини и минерали (2,3).

Плодът на райската ябълка се състои от кожица, сочна месеста част и семена, чието количество е според сорта – от 1 до 6 бр. и повече. Масата им се движи от 50 до над 300 гр. По форма, плодовете на райската ябълка биват закръглени, сплеснати, цилиндрични, овални или късо конусовидни. Райската ябълка има голямо разнообразие от сортове, които се различават по размери, аромат и оцветяване на плода, по съдържание на дъбилни вещества в незрелите плодове и други признаци. При някои сортове плодовете са предимно без семена (Костата), а при други предимно със семена (Чинебули, Фуйо).

Химичният състав на райската ябълка е непостоянен, изменя се в зависимост от сорта, района на развитие, степента на зрелост на плода. Съществени различия между сортовете има в съдържанието на дъбилни вещества, които придават на плода тръпчив вкус. Недозрелите плодове на много сортове имат силно тръпчив вкус. Консумативната зрелост настъпва по време на следберитбеното доузряване на плода, при което се изгубва тръпчивостта и се подобряват вкусовите му качества, става сладък. Тези промени са резултат от сложни биохимични процеси, при което се изменя химичният му състав, разпадат се дъбилните вещества или се свързват с колоиди до неразтворима форма, при което се изгубва тръпчивостта на плода. При едни сортове това става в началния стадий на узряване на плода, когато цвета на кожицата се променя, а при други – при пълното му узряване. Установено е, че в нетръпчивите плодове райска ябълка, количеството на провитамин А и аскорбинова киселина е по-голямо в сравнение с тръпчивите (2,3,6).

Вкусовите и хранителни достойнства на райската ябълка се определят от богатия и разнообразен химичен състав на плодовото месо.

В табл.1 е даден химичния състав (според изследвания на Грузински научно-изследователски институт по хранителна промишленост) на отделни сортове райска ябълка, отглеждана в Грузия (2).

Таблица 1. Химичен състав на различни сортове райска ябълка

Показатели	Сорт									
	Хация	Хиакуме	Занджи-Мару	Тамо пан	Дваде сети век	Чине були	Кос тата	Фуйо	Тайде мон	Мару
Сухо вещество (Re),%	20,7	19,7	17,8	18,4	14,1	17,8	22,4	19,8	19,5	21,0
Захар (инвертна),%	15,8	13,7	12,5	14,0	12,0	15,3	16,0	16,5	17,3	18,2
Захароза, %	1,2	0,9	1,3	1,1	1,1	1,8	0,4	1,0	1,8	2,3
Захар(обща),%	17,0	14,6	13,8	15,1	13,1	17,1	16,4	17,5	19,1	20,5
Киселинност (ябълчена),%	0,161	0,140	0,149	0,105	0,124	0,106	0,149	0,088	0,174	0,040
Дъбилни вещества, %	1,87	0,96	1,40	1,05	-	0,04	1,67	-	0,54	0,60
Вит.С, mg%	9,1	15,5	11,9	11,7	43,5	40,0	14,8	-	-	-
Каротин,mg%	0,243	0,232	0,152	0,166	0,252	0,156	-	0,336	0,033	0,150
Ликопин,mg%	3,569	-	1,529	0,828	2,755	1,697	0,640	4,271	0,611	-
Пектин, %	0,274	0,615	0,384	0,830	0,446	0,197	0,960	0,291	0,683	0,670
(катоСа пектат)										
Протопектин, %	0,511	0,330	0,614	0,355	0,359	0,435	0,695	0,558	0,426	0,770
Азот (общ),%	0,203	0,238	0,211	0,240	0,231	0,235	0,234	0,180	-	-
Целулоза, %	0,725	1,180	1,070	0,860	0,785	1,025	0,96	0,995	1,060	0,780
Пепел, %	0,277	0,490	0,428	0,434	0,502	0,399	0,427	0,329	0,526	0,330

От данните в таблицата се вижда, че сухото вещество варира в широки граници – от 14% до 22,4%, а киселинността е средно около 0,13% и е по-ниска спрямо тази на традиционните плодове като ябълки, круши, дюли, портокали, кайсии, праскови.

Много от сортовете райска ябълка са богати на захари, чието количество надвишава това на ябълки, круши, дюли, портокали, кайсии, праскови. Благодарение на високото съдържание на лесно усвоими захари (глюкоза и фруктоза) и ниската киселинност на плода, райската ябълка се явява ценен диетичен хранителен продукт (1,2).

Райската ябълка е добър източник на пектинови вещества – 0,46%, като дори в зрелите плодове съдържанието на протопектин – 0,29% е по-голямо от разтворимия пектин – 0,17% (табл.1).

Важните полифеноли в райската ябълка са водоразтворими танини, които придават тръпчив вкус на плодовете. Таниновите сортове райска ябълка в незряло състояние съдържат до 1,5 % (в отделни случаи и повече) дъбилни вещества – танини, които значително намаляват при узрелите плодове (2,5). От значение за хранителната стойност на райската ябълка са катехините (137,6mg%) и лейкоантоцианите (139 mg%), които се откриват в този плод.

Присъствието в райската ябълка на голям брой витамини като вит.С 6,4 – 44,5 mg%, каротин 0,100 – 0,400 mg% и витамините Е, В1, В2, Р допринася за високата биологична стойност на този плод.

От резултатите в табл.1 за пепелно съдържание е видно, че в повечето сортове райска ябълка общото съдържание на пепел се движи около 0,4-0,5%.

Изследвания на елементния състав показват, че най-застъпени в райската ябълка са елементите на калий (100 mg%), манган (8,2 mg%), калций (17,5 mg%), желязо (0,5 mg%), йод (0,63 mg%) (1,2,3,4).

Поради този си състав, плодовете са ценни не само като храна и диетично средство, но се употребяват и с лечебно-профилактична цел. Препоръчват се и като суровина за детски храни. По хранителни вещества райската ябълка не отстъпва на гроздето, а стойностите на някои показатели, като калий, калций, магнезий, желязо, хранителни влакнини (има два пъти повече) надвишават дори тези на отдавна признатата обикновена ябълка. Поради това лекарите препоръчват да се консумира минимум 100 гр. на ден от този плод (3).

Пектинът, съдържащ се в райската ябълка я прави подходяща храна за включването ѝ в диетите, прилагани при затлъстяване, стомашно-чревни нарушения, сърдечно-съдови заболявания (понижава концентрацията на холестерола в кръвта).

Съдържанието на магнезий в райската ябълка е база за нейното използване в профилактиката на хора с повишена киселинност на жлъчния сок, с бъбречни и сърдечни проблеми. Магнезият значително намалява вероятността от образуване на бъбречни и жлъчни камъни, намалява вероятността от сърдечни пристъпи, като стимулира сърдечно-съдовата система.

Благоприятният и профилактичен ефект върху сърдечно-съдовата и храносмилателната система, който оказва райската ябълка се дължи на биологично-активните дъбилни вещества от групата на полифенолите.

Дъбилните вещества имат способността да повишават кръвоснабдяването на сърдечния мускул, като го подсилват. Те имат изразена противовъзпалителна активност и са надеждно средство против инфекции.

Наличието на йод в райската ябълка помага за предпазване от заболявания на щитовидната жлеза, като способства за по-добра обмяна на веществата, регулира метаболизма и потребността от кислород във всяка клетка.

Плодът на райската ябълка се препоръчва на хора, страдащи от атеросклероза и със сърдечно-съдови заболявания, поради високото съдържание на калий и сравнително ниско съдържание на натрий. Райската ябълка способства за отделяне солите на натрий от организма. Високото съдържание на глюкоза и фруктоза има голямо значение за болните с порок на сърцето. Организмът използва захарите за храна на сърдечния мускул, като при тези стойности глюкозата в кръвта не достига пика, както се получава при консумация на захароза.

Райската ябълка съдържа голямо количество антиоксиданти (вит С, β -каротин) – вещества, способни да се борят със свободните радикали, които разрушават клетъчната структура и съдействат за намаляване на риска от редица заболявания. По богатство на β -каротин тя може да се сравни с такива признати източници на това ценно вещество, като домати и червените пиперки. Редовната консумация на този плод укрепва и тонизира организма, оказва благоприятно въздействие при страдащите от малокръвие (вит.С благоприятства за доброто усвояване на наличното желязо в райската ябълка), особено полезен е за хора, прекарвали тежко заболяване. Натуралният сок или отвара от райска ябълка се използват с успех в народната медицина като отхрачващо средство.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ:

Райската ябълка е добър източник на лесноусвоими захари (глюкоза и фруктоза), пектинови вещества, полифеноли, голям брой витамини и минерали.

С високата си хранителна стойност и с добрите си вкусови качества райската ябълка се явява ценна храна с благоприятен ефект върху човешкия организъм.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Омаров М.Д. и др. (2003): Перспективное сырье. Хурма, Пищевая промышленность, кн.10, 80
2. Осенова Е.Х., И.М. Лемешенко, Р.Х. Моторнова (1969): Субтропические и тропические плоды, Москва
3. Цолов Ц, А. Стоянов: Овощарство на тропика и субтропика
4. Brossard J., G. Mackinney (1963): The carotenoids of diospyros kaki Japanese persimmons, J. Agriculture and food chemistry, 11, 501-503
5. Chaudry M. A., N. Bibi, F. Khan and A. Sattar (1998): Phenolics and Quality of Solar Cabinet Dried Persimmon During Storage, Italian Journal of Food Science, vol. X, № 3, 269 – 275
6. Homnava A., J. Payne, P. Koehler and R. Eitenmiller (1990): Provitamin A (Alpha-carotene, beta-karptene and beta-cryptoxanthin) and ascorbic acid content of Japanese and American persimmons, Journal of food quality, vol. 13, № 2, 85-95

ВЛИЯНИЕ НА ИЗБЕЛВАНЕТО ВЪРХУ ОКИСЛИТЕЛНАТА СТАБИЛНОСТ НА СЛЪНЧОГЛЕДОВОТО МАСЛО

Мария Ангелова

*Пловдивски Университет „П. Хилендарски“, Химически факултет
ул. Цар Асен 24, 4000 Пловдив, E-mail: maioan@argon.acad.bg*

ABSTRACT

The influence of the bleaching on oxidative stability of high oleic sunflower oil with different percentage bleach clay was studied. The best oxidative stability of the high oleic sunflower oil for one year was established to be with 2.0% bleach clay – Oxidative value 19.6 meqO₂/kg. Higher stability of crude sunflower oil oleic type than linoleic was found to be. Oxidative stability by Rancimat method at 100°C was found to be 43.00 h for crude oleic type and 17.40 h for crude linoleic type respectively.

ВЪВЕДЕНИЕ

Слънчогледовото масло е основния тип растително масло, произвеждано и консумирано в нашата страна. Основният компонент на триацилглицероловата фракция в традиционните сортове слънчоглед е линоловата киселина – 50.0-80.0%, следвана от олеиновата – 20.0-30.0%. През последните години са селектирани нови сортове слънчоглед с променен мастнокиселинен състав. При тях основният компонент е олеиновата киселина (50.0-80.0%), следвана от линоловата (10.0-15.0%). Получените от тези сортове масла, т.нар. “олеинов” тип са по-стабилни при съхранение и термична обработка [1,13].

Избелването на слънчогледовото масло има за основна цел частично или пълно премахване на багрилните вещества (хлорофил, каротеноиди и др.), също за отстраняване на следите от сапуни и фосфатиди, на следите от метали, восъците и цветните пигменти. Друга много важна функция на избелването е отстраняването на пероксидите и вторичните продукти на окислението [7,9,14].

Повечето литературни данни засягат кинетиката на процеса на избелване на растителни масла, изследвани са параметрите при които се провежда процеса – качество на маслото, количество на белилната пръст, температура, налягане, вида на реактора [8]. Други изследвания са насочени към процесите на рафиниране на растителните масла като цяло – изследвани са промените в

съдържанието на токофероли и в мастнокиселинния състав по време на рафиниране на рапично масло [6].

Окислителната стабилност на растителните масла зависи, от една страна, от типа и степента на тяхната ненаситеност, а от друга – от условията при които се извършват процесите на физичната и химичната рафинация (температура, налягане, времетраене). В литературата има много данни за окислителната стабилност на растителните масла [3,10,12], но твърде малко са данните за олеиновия тип слънчогледово масло [1,2]. Това налага да се проведат изследвания върху неговата окислителна стабилност и влиянието на количеството на белилната пръст в хода на неговата рафинация. Проведени са изследвания върху окислителната стабилност на слънчогледово масло – олеинов тип, избелено с различно количество белилна пръст. Установено е, че с увеличаване количеството на белилната пръст нараства и окислителната стабилност, отчетена по ускорен метод на апарат “*Rancimat*”[2,3].

Получените резултати по този метод не дават представа за окислителната стабилност на маслото при реални условия на съхранение (стайна температура, на пряка светлина). За определяне сроковете на съхранение (в месеци) на маслата се изисква и продължително наблюдение върху процеса на тяхното окисление.

Цел на настоящата работа е да се проведат изследвания върху окислителната стабилност на слънчогледово масло – олеинов тип при дългосрочно съхранение и влиянието на количеството на белилната пръст използвана в процеса на рафиниране върху нея, и сравняването му с традиционния линолов тип слънчогледово масло.

МАТЕРИАЛИ И МЕТОДИ

За провеждане на изследванията са използвани сурово и рафинирано слънчогледово масло – олеинов тип и слънчогледово масло – линолов тип. Физикохимичните показатели и състава им са определени по стандартни за химията на липидите методи: мастнокиселинният състав – чрез капилярна газова хроматография; токофероловият състав – чрез високоефективна течна – течна хроматография с флуоресцентна детекция; киселинното и перокисното число – титриметрично по методики на ISO; цветното число – по Ловибонд [5,11].

Физикохимичните показатели на изследваните проби масло – олеинов и линолов тип са представени в Таблица 1:

Таблица 1. Физикохимични показатели на слънчогледовото масло

Тип масло	Олеинов тип		Линолов тип	
	Сурово	Избелено	Сурово	Избелено
Перокисно число, meqO ₂ /kg	0.2	0.0	6.5	0.2
Киселинно число, mgKOH/g	2.3	0.2	1.0	0.2
Цветно число, по Ловибонд	5.5	1.0	7.4	1.5
Токофероли, mg/kg	924.7	642.5	837.3	319.7

В олеиновия тип слънчогледово масло основни компоненти са олеинова киселина – 81.5% и линолова киселина – 11.1%, а при линоловия тип – линоловата киселина – 51.2%, следвана от олеиновата киселина – 36.5% [13].

Избелването на олеиновия тип масло е извършено с белилна пръст “Бенсан”, в количества: 0.5; 1.0; 1.5 и 2.0% при температура 80°C, остатъчно налягане 1.10³ Pa (около 75 mmHg) в продължение на 30 min. При линоловия тип масло избелването е извършено при същите условия, с 2.0% белилна пръст.

Окислителната стабилност на избеленото слънчогледово масло е определена по два метода:

Ускорен – на базата на индукционния период (ИП) с апарат “Rancimat” 679 при температура 100°C и скорост на продухване с въздух 20 l/h [5].

Дългосрочно съхранение – слънчогледовото масло е съхранявано при стайна температура и на тъмно, като са контролирани перокисно число (meqO₂/kg) и киселинно число (mgKOH /g).

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЯ

С увеличаване количеството на белилната пръст нараства и окислителната стабилност. Най-добър резултат се наблюдава при избелването с 2.0% белилна пръст (Таблицы 2 и 3). Отчетени са следните индукционни периоди – 24.00 h за олиновия тип и 11.20 h за линоловия тип.

Изследванията за стабилността при дългосрочно съхранение са проведени в продължение на една година. В Таблица 2 са представени данните за перокисното число (meqO₂/kg) по време на съхранение на олеиновия тип масло.

И при двата метода се отчита значително увеличаване на стабилността, в резултат от увеличаване количеството на белилната пръст. Количества от порядъка на 0.5 и 1.0% белилна пръст не водят до значително нарастване на окислителната стабилност. В рамките на една година перокисните числа на тези две масла са значително високи – съответно 54.7 и 42.1 meqO₂/kg. За този период най-ниско перокисно число е отчетено при слънчогледово масло – олеинов тип избелено с 2.0% белилна пръст – 19.6 meqO₂/kg. То показва и най-дълъг индукционен период, отчетен по ускорения метод – 24.00 h.

Таблица 2. Окислителна стабилност на слънчогледово масло – олеинов тип, избелено с различен процент белилна пръст

Белилна пръст, %	Ускорен метод ИП, h	ПОЧ, meqO ₂ /kg											
		Дългосрочно съхранение, месеци											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Сурово	43.00	1.8	2.0	2.3	2.8	3.2	4.0	4.4	5.1	5.8	6.9	9.5	12.5
0.5	15.30	1.9	3.1	5.3	8.5	12.9	18.2	24.2	30.5	36.5	42.5	48.9	54.7
1.0	18.50	1.7	3.0	4.3	6.5	8.8	11.1	14.3	18.7	23.3	29.1	35.5	42.1
1.5	21.10	1.5	2.7	4.1	5.8	7.2	8.8	10.4	12.2	15.0	18.7	22.6	26.2
2.0	24.00	1.3	2.6	4.0	4.8	5.5	6.5	7.6	9.0	10.8	13.2	16.0	19.6

Най-ниско перокисно число в рамките на една година (12.5 meqO₂/kg) и най-дълъг индукционен период (43.00 h) показва суровото олеинов тип слънчогледово масло. Това се обяснява с факта, че това масло е със запазен

биологичноактивен комплекс. Запазило се е цялото количество от природни антиоксиданти, основно токофероли и каротеноиди, които обикновено до голяма степен се отстраняват по време на рафинирането на слънчогледовото масло.

Като годни за консумация се приемат растителни масла с перокисно число до 10.0 meqO₂/kg [4]. От получените данни може да се направи следното заключение:

Слънчогледово масло – олеинов тип избелено с 0.5 и 1.0% е годно за консумация до четири, съответно пет месеца. Използването на белилна пръст от порядъка на 1.5 и 2.0% води до почти двойно нарастване на трайността – до седем и съответно девет месеца. Суровият олеинов тип слънчогледово масло е годно за консумация почти една година.

За сравнителни изследвания е използвано и слънчогледово масло – линолов тип. Данните за окислителната стабилност са представени в Таблица 3.

Таблица 3. Окислителна стабилност на слънчогледово масло – линолов тип

Линолов тип слънчогле- дово масло	Ускорен метод ИП, h	ПОЧ, meqO ₂ /kg											
		Дългосрочно съхранение, месеци											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Сурово	17.40	7.6	12.0	16.5	21.6	26.7	32.6	38.0	44.5	53.0	67.0	77.5	90.0
Избелено, 2.0%	11.20	3.0	6.0	9.0	11.5	15.5	22.6	35.0	48.5	64.4	83.0	103.0	120.3

Данните показват, че избеленото линолов тип слънчогледово масло, е по-нестабилно, индукционният му период е едва 11.20 h. В рамките на една година, неговото перокисно число е нараснало многократно повече – 120.3 meqO₂/kg. То е годно за хранителни цели около три месеца.

Аналогични данни се получават и при изследване стабилността на суровото слънчогледово масло (Таблицы 2 и 3), наблюдава се по-малък индукционен период при линоловият тип – 17.40 h. Това е още едно свидетелство, че олеиновият тип слънчогледово масло е с по-добри качества в сравнение с линоловия. В комбинация с добре подбрани условия на рафиниране и в частност с подходящ процент белилна пръст в процеса на избелване се получава масло, с висока окислителна стабилност и по-дълъг период на съхранение.

Проследена е и промяната в киселинното число (mgKOH/g), като критерии за протекли хидролизни процеси. Стойностите на киселинното число по време на дългосрочното съхранение на двата типа слънчогледово масло се движат в порядък от 0.2 – 0.3 mgKOH/g, което е свидетелство, че не са настъпили значителни хидролизни промени. Тези резултати се дължат на факта, че няма достъп на влага по време на съхранението на слънчогледовото масло и използваната белилната пръст отстранява нежеланите примеси в маслото, които също могат да предизвикат процеси, водещи до повишаване на киселинното число.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На базата на проведените изследвания върху влиянието на количеството на белилната пръст върху окислителната стабилност при дългосрочно съхранение на слънчогледово масло – олеинов тип, могат да се направят следните заключения:

При дългосрочно съхранение на сурово и рафинирано слънчогледово масло – олеиновият тип има значително по-висока окислителна стабилност в сравнение с линоловия тип масло.

В резултат на избелването се повишава окислителната стабилност на олеиновия тип слънчогледово масло. Количества на белилната пръст от порядъка на 1.5 и 2.0% водят до значително нарастване срока на съхранение – седем до девет месеца.

При дългосрочно съхранение на сурово и рафинирано слънчогледово масло – олеинов и линолов тип не настъпват значителни хидролизни промени.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ангелова М., Стабилизиране на слънчогледово масло с различни по вид антиоксиданти, *Научни трудове СУБ*, Пловдив, приета за печат, (2005).
2. Ангелова М., М. Златанов, Промени във физикохимичните показатели на слънчогледово масло в процеса на рафинация, *Научни трудове СУБ*, Пловдив, (2004).
3. Попов А., Н. Янишлиева, Автоокисление и стабилност на липидите, Изд. на БАН, София, (1976).
4. Стандарт за ядивни мазнини и масла, които не са включени в отделни стандарти, *CODEX STAN 19-1981*, (Поправка 2-1999).
5. Animal and vegetable fat and oils. ISO 3961, (2001); ISO 15305, (1998); ISO 3960, (2001); ISO 6886, (1996); ISO 9936, (1997).
6. Gogolewski M., M. Nogala-Kalucka, M. Szeliga, Changes of the tocopherol and fatty acid contents in rapeseed oil during refining, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, vol.102, 10, 618-623, (2000).
7. Gupta M., Подобряване качеството на маслото чрез преработка, *Въведение в технологията на маслата и мазнините*, 371-382, (2004).
8. Langmaack T., R. Eggers, On the bleaching kinetics of vegetable oils-experimental study and mass transfer-based interpretation, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, vol.104, 2, 98-109, (2002).
9. O'Brien R., Преработка на масла и мазнини, *Въведение в технологията на маслата и мазнините*, 90-107, (2004).
10. Pokorny J., N. Yanishlieva, M. Gordon, Antioxidants in food, Woodhead Publ. Ltd, (2001).
11. The Lipid Handbook. Eds. F. D. Gunstone, J. L. Harwood, F. B. Padley, Chapman & Hall, London (UK), (1994).
12. Yanishlieva N., E. Marinova, Stabilisation of edible oils with natural antioxidants, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 752-767, (2001).
13. Zlatanov M., M. Angelova, Physico-chemical characteristics of Bulgarian high oleic sunflower oil, *NAROSSA*, Magdeburg, Germany, (2003).
14. Zschau W., Bleaching of edible fats and oils, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, vol.103, 8, 505-551, (2001).

СЪДЪРЖАНИЕ

EXTRACTION-SPECTROPHOTOMETRIC STUDY OF THE COMPLEX FORMATION IN THE SYSTEM VANADIUM(IV) – 4-NITROCATÉCHOL – IODONITROTETRAZOLIUM CHLORIDE – WATER – CHLOROFORM	5
<i>Zh. Simeonova, K. Gavazov, A. Alexandrov</i>	
МИГРАЦИЯ НА ЕЛЕМЕНТИТЕ Al, Cu, Zn, Mn, Fe, Cd и Pb ОТ КЕРАМИЧНИ ДОМАКИНСКИ СЪДОВЕ	11
<i>Какалова М., Г. Бекаров</i>	
СРАВНИТЕЛНО ИЗСЛЕДВАНЕ НА МЕТОДИТЕ ЗА ПОДГОТОВКА НА ПОЧВЕНИ ПРОБИ ЗА ААС АНАЛИЗ НА МИКРО ЕЛЕМЕНТИ	17
<i>Л. Доспатлиев, П. Запрянова, В. Ангелова, К. Иванов</i>	
DETERMINATION OF DISPERSE AZO DYES IN INDUSTRIAL TEXTILE WASTEWATER	21
<i>Kenan Sezer, Hilmi İbar</i>	
СЪДЪРЖАНИЕ НА КОЕНЗИМ Q10 В ХРАНИТЕЛНИ ДОБАВКИ И КОЗМЕТИЧНИ ПРОДУКТИ	25
<i>С. Димитрова, Л. Луканов</i>	
MODELING OF LOGP FOR HYDROCARBON COMPOUNDS	29
<i>Nikolay T. Kochev, Ognyan Pukalov, George N. Andreev</i>	
NEW 2-SUBSTITUTED ISOQUINOLINE DERIVATIVES	33
<i>Nikolova St., Ivanov I., Statkova-Abeghe St.</i>	
DIRECT SYNTHESIS OF SOME SUBSTITUTED 2- AND 4-AMINOBENZOPHENONES	37
<i>Ivanov I., Nikolova St., Statkova- Abeghe St.</i>	
SYNTHESIS AND CYTOTOXIC EVALUATION OF 1,2,3-TRISUBSTITUTED -2-(2-OXOALKYL)-1,2-DIHYDROBENZIMIDAZOLES	41
<i>St. Statkova-Abeghe, I. Ivanov, S. Daskalova and B. Dzhambazov</i>	
ОСТАТЪЧНИ МОНОМЕРИ И ТЕХНИ РАЗПАДНИ ПРОДУКТИ ОТДЕЛЕНИ ОТ МИКРОХИБРИДЕН И КОНДЕНЗИРАЩ ФОТОКОМПОЗИТ	45
<i>Й. Узунова, И. Филипов, Л. Луканов, С. Владимирев</i>	

ФИЗИКОХИМИЧНИ ХАРАКТЕРИСТИКИ НА N-ЗАМЕСТЕНИ АМИДИРАНИ ПЕКТИНИ	49
<i>Антон Славов, Христо Крачанов</i>	
NON-AQUEOUS BIOCATALYSIS BY CATALASE IMMOBILIZED ON TI/SILICATE	55
<i>N. Dimcheva, E. Horozova</i>	
СИНТЕЗ НА БЕНЗОЕНА КИСЕЛИНА ЧРЕЗ КАТАЛИТИЧНО ОКИСЛЕНИЕ НА $C_6H_5CH_2OH$ С $NaOCl$ В ПРИСЪСТВИЕ НА Ni-ОКСИДНА СИСТЕМА	61
<i>Ст. Христоскова, М. Стоянова, М. Георгиева, Н. Данова, Д. Василев</i>	
CATALYTIC OXIDATION OF METHANOL OVER ALKALYEARTH TUNGSTATES	65
<i>Stefan Krustev</i>	
ВЪЗМОЖНОСТИ ЗА ИЗПОЛЗУВАНЕ НА АДИАБАТИЧЕН СЛОЙ ПРИ СЕЛЕКТИВНОТО ОКИСЛЕНИЕ НА МЕТАНОЛ ВЪРХУ ОКСИДНИ КАТАЛИЗАТОРИ	69
<i>Д. Димитров, К. Иванов</i>	
ВЛИЯНИЕ НА ТЕРМООБРАБОТКАТА ВЪРХУ НЯКОИ ОСНОВНИ СВОЙСТВА НА ЕЛЕКТРОЛИЗНО ОТЛОЖЕНИ Ni-Р ПОКРИТИЯ	75
<i>Илия Гаджов, Росица Манчева, Костадин Кънчев</i>	
CALCULATION OF THERMODYNAMIC PROPERTIES OF LIQUID AG-AU-SB ALLOYS	81
<i>Dragana Živković, Živan Živković, Nada Štrbac, Dragan Manasijević</i>	
ВЛИЯНИЕ НА ЕНЗИМНАТА ОБРАБОТКА ВЪРХУ ДИНАМИЧНИЯ ВИСКОЗИТЕТ НА ПЮРЕ ОТ КАРТОФИ	87
<i>Т. Петрова, Д. Луднева, М. Руйнова</i>	
СЪСТАВ И ХРАНИТЕЛНА СТОЙНОСТ НА РАЙСКАТА ЯБЪЛКА (ОБЗОР)	93
<i>М. Руйнова, Т. Петрова</i>	
ВЛИЯНИЕ НА ИЗБЕЛВАНЕТО ВЪРХУ ОКИСЛИТЕЛНАТА СТАБИЛНОСТ НА СЛЪНЧОГЛЕДОВОТО МАСЛО	99
<i>Мария Ангелова</i>	