

УДК 664.165: 547.917

DOI: 10.46548/21vek-2020-0952-0019

АДСОРБЦИОННАЯ ДЕКОЛОРИЗАЦИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ МЕЛАНОИДИНОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ СИНТЕТИЧЕСКОГО УГЛЕРОД-НАСЫЩЕННОГО СОРБЕНТА

©2020

Черепанов Игорь Сергеевич, кандидат химических наук,
доцент кафедры Фундаментальной и прикладной химии
Абдуллина Гулямза Миннулловна, магистр направления подготовки «Химия»
Удмуртский государственный университет
(426034, Россия, Ижевск, ул. Университетская, 1, e-mail: cherchem@mail.ru)

Аннотация. Меланоидины – высокомолекулярные темноокрашенные продукты конечных стадий реакции Майяра – в настоящее время интенсивно изучаются, поскольку имеют существенное значение для пищевой промышленности и сельского хозяйства. Они обладают антиоксидантными, антимикробными, антиаллергенными свойствами, определяющими их практическое применение, при этом интенсивная окраска меланоидинов при попадании их в водоемы вызывает негативные последствия: поглощение ими солнечных лучей приводит к деградации водных экосистем. Меланоидины с высокой ароматической структурной составляющей могут быть токсичными по отношению к компонентам живых систем, что делает актуальной проблему их связывания и выведения из природных источников. В настоящей работе представлены результаты по изучению деколоризации водных растворов интенсивно окрашенных продуктов реакции Майяра, синтезированных при различном соотношении исходных углевода и ароматического амина. В качестве адсорбента использован синтетический продукт, полученный в результате процессов карбонизации глюкозы, охарактеризованный на основании спектральных данных и элементного анализа как углерод-насыщенный материал. На основании результатов ИК-Фурье спектроскопического анализа показана возможность концентрирования меланоидинов на поверхности синтетического адсорбента за счет преимущественно межмолекулярных водородных связей и π - π -взаимодействий. Последнее может быть достаточно интенсивным вследствие высокой молекулярной массы меланоидинов, при этом оказывается вполне логичным более интенсивное связывание меланоидинов, синтезированных в условиях избытка ариламина. Результаты проведенных исследований планируется в дальнейшем использовать для разработки технологий получения синтетических сорбентов, активных в отношении связывания интенсивно окрашенных высокомолекулярных веществ с существенной ароматической структурной составляющей.

Ключевые слова: деколоризация, меланоидины, сорбция, синтетические сорбенты, ИК-Фурье спектроскопия, углеводы

ADSORPTIVE DECOLORIZATION OF AQUEOUS MELANOIDIN SOLUTIONS USING SYNTHETIC CARBON-SATURATED SORBENT

©2020

Cherepanov Igor Sergeevich, candidate of chemical sciences,
associate professor of Fundamental and applied chemistry department
Abdullina Gulyamza Minnullovna, undergraduate
Udmurt State University

(426034, Russia, Izhevsk, street Universitetskaya 1, e-mail: cherchem@mail.ru)

Abstract. Melanoidins - high molecular weight dark colored products of the final stages of the Maillard reaction, are currently being intensively studied, since they are of significant importance for the food industry and agriculture. They have antioxidant, antimicrobial, antiallergenic properties that determine their practical use, while the intense coloration of melanoidins when they enter water bodies causes negative consequences: their absorption of sunlight leads to degradation of aquatic ecosystems. Melanoidins with a high aromatic structural component can be toxic to the components of living systems, making the problem of their binding and removal from natural sources urgent. The paper presents the results of studying the decolonization of aqueous solutions of intensely colored Maillard reaction products, synthesized at different ratios of initial carbohydrate and aromatic amine. As adsorbent used a synthetic product, obtained as a result of glucose carbonation processes, characterized on the basis of spectral data and elemental analysis as a carbon-saturated material. Based on IR-Fourier transform spectroscopic data analysis, the possibility of concentrating melanoidins on the surface of a synthetic adsorbent due mainly to intermolecular hydrogen bonds and π - π -interactions is shown. Such interactions can be quite intense due to the melanoidin high molecular weight, while more intensive binding of melanoidins synthesized under conditions of excess aryl amine is quite logical. The results of studies presented are planned to be used for the development of technologies for the production of synthetic sorbents, active in binding intensively colored high-molecular substances with a significant aromatic structural component.

Keywords: decolorization, melanoidins, sorption, synthetic sorbents, IR Fourier transform spectroscopy, carbohydrates.

Введение. Меланоидины – высокомолекулярные темноокрашенные продукты конечных стадий реакции Майяра – в настоящее время интенсивно изучаются, поскольку имеют существенное значение для пищевой промышленности и сельского хозяйства. Они обладают антиоксидантными, антимикробными, антиаллергенными свойствами, определяющими их практическое применение [1], при этом интенсивная окраска пищевых меланоидинов при попадании их в водоемы вызывает негативные последствия: поглощение ими солнечных лучей приводит к разрушению экосистем [2-4]. Кроме того, продукты реакции Майяра на основе ароматических аминов могут быть токсичными по отношению к компонентам живых систем. К настоящему времени описано большое количество методов деколоризации растворов меланоидинов, наиболее часто используемыми из которых являются биологические, электрохимические и адсорбционные методы [1,2]. Биологическая деколоризация ограничивается природными факторами, электрохимические (электрокоагуляционные) методы являются достаточно сложными в аппаратном оформлении, а также энергозатратными. В связи с этим все большее распространение получают методы связывания красителей из растворов посредством адсорбции на развитых поверхностях [1,2].

Строение меланоидинов характеризуется широким спектром функциональных групп различного характера [4], включение в структуру которых определяется многими факторами, такими как природа исходных компонентов, их соотношение, характер растворителя и температурный режим процесса. Изучение структурно-группового состава меланоидинов является важным этапом изучения процессов адсорбционной деколоризации [1,2], поскольку взаимодействие функциональных групп адсорбента и адсорбата определяет возможность связывания красителя из раствора поверхностью носителя. Ранее нами было изучена адсорбционная деколоризация растворов углеводных карамелей на поверхности продуктов карбонизации, синтезированных в углевод-ариламинных системах [5]. Применение синтетических углерод-насыщенных материалов в качестве адсорбентов для связывания меланоидинов показало заметную эффективность, в том числе в сравнении с использованием адсорбентов, полученных из вторичного сырья, и представляется перспективным методом очистки [6,7]. В связи с чем целью настоящей работы являлось исследование процессов адсорбционной деколоризации водных растворов меланоидинов системы *D*-лактоза – *n*-толуидин в условиях их концентрирования на поверхности твердого синтетического углерод-насыщенного сорбента.

Материалы и методы исследований. Синтез модельных меланоидиновых продуктов осуществлялся нагреванием исходных реагентов (800°C) в водно-этанольных растворах (62% *EtOH* «Merck», 25 мл, НОАслед в качестве катализатора) в колбах с обратным холодильником в течение 3 часов при соотношениях *D*-лактозы и *n*-толуидина 5:1, 1:1 и 1:5.

По окончании термостатирования избыток растворителя удалялся, продукты дважды промывались безводным эфиром и высушивались в эксикаторе. Контроль за ходом реакции выполнялся методами УФ-спектрофотометрии (спектрофотометр СФ-2000) и тонкослойной хроматографии на пластинках «Silufol» (элюентная система бутанол:этанол:вода 4:5:1). Колебательные спектры снимались на ИК-Фурье спектрометре ФСМ-2201 в таблетках бромида калия (1:200) со спектральным разрешением 4 см^{-1} при 40 сканах, и обрабатывались в программе *FSpec*. Для возможности сравнительного анализа спектров поглощения проводилась базовая линия, которая аппроксимировалась полиномом 4-й степени по участкам с отсутствующими интенсивными полосами поглощения (коротковолновые границы δ_{OH} , C_H и ν_{OH}). Сорбент синтезировался по предложенной ранее методике [5] нагреванием эквимолярной (0.002 моль) смеси *D*-глюкозы с *n*-толуидином в 15 мл растворителя (99.5% *EtOH* «Merck») при термостатировании в течение 1 часа при 700°C в колбе с обратным холодильником. Динамика реакции контролировалась спектрофотометрически, массовое содержание углерода методом элементного анализа (элементный анализатор «Vario MICRO Cube»). Из основной реакционной массы удалялся растворитель, твердые продукты дважды промывались абсолютным эфиром для удаления остатков *n*-толуидина, затем дистиллированной водой на стеклянных фильтрах до получения бесцветного раствора над нерастворившимся осадком, использовавшимся в качестве адсорбента ($w_c = 65.2 \pm 0.5\%$). Эксперименты по адсорбционному связыванию меланоидинов проводились встряхиванием 0.04 г адсорбента в водном растворе 0.2 г/л меланоидина в течение 2 часов [1,4]. Отфильтрованный и высушенный адсорбент исследовался методом ИК-Фурье спектроскопии. Эффективность деколоризации (%) оценивалась спектрофотометрически по поглощению растворов при длине волны 420 нм до (A_{420}) и после (A'_{420}) сорбции в соответствии с методикой [2].

Результаты исследования. Методы колебательной спектроскопии являются наиболее информативными в изучении структурно-группового состава функционализированных высокомолекулярных продуктов [4,5]. Изучение синтезированных меланоидинов методами ИК-Фурье спектроскопии показывает различия в их функционализации в зависимости от соотношения исходных реагентов (рис. 1).

Сопоставление спектральных профилей позволяет сделать вывод об увеличении ароматической составляющей с ростом соотношения *n*-толуидин: *D*-лактоза, что выражается в существенном увеличении интенсивности полос 1510 см^{-1} ($\nu_{C=C}$) и 815 см^{-1} ($\nu=C-H$). Усиление широкой полосы 2600 см^{-1} (ν_{NH_2+}) и плеча при 3250 см^{-1} (ν_{NH}) низкочастотном крыле полосы $3000-3500\text{ см}^{-1}$ свидетельствует об увеличении содержания фрагментов ариламина в конечной структуре [5]. С другой стороны, в спектре продукта 3 четко фиксируется полоса 1710 см^{-1} ($\nu_{C=O}$), характерная для псевдомеланоидиновых структур, полученных в ус-

ловиях существенного избытка исходного углевода [4], тогда как для двух других составов данная полоса фиксируется в виде слабой инфлексии.

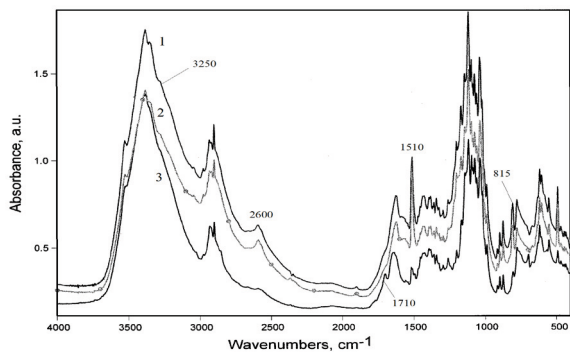


Рисунок 1 - ИК-Фурье спектры продуктов реакции Майяра в системе D-лактоза (Л) – n-толуидин (Т), синтезированные при различном соотношении исходных компонентов (Т:Л): 1. – 5:1 ; 2. – 1:1; 3. – 1:5

Традиционно для сорбции меланоидинов из водных растворов применяются углерод-насыщенные материалы, в частности различные модификации углей [1]. Для проведения экспериментов по деколоризации растворов меланоидинов нами были использованы твердые продукты карбонизации глюкозы, синтезированные и изученные нами ранее в качестве сорбента для извлечения углеводных карамелей из водных растворов [5]. Подобные продукты характеризуются повышенным в сравнении с классическими продуктами углевод-аминных конденсаций содержанием углерода (65-70%) за счет интенсивно протекающих процессов ароматизации [5]. Последнее происходит вследствие гетерогенности процессов углевод-аминных конденсаций при проведении реакций в безводном этаноле [8-10]; применение безводного растворителя может быть причиной интенсификации реакции Майяра вследствие протекания ранних стадий через интермедиаты с повышенной реакционной способностью [11], не способные к образованию в водных средах.

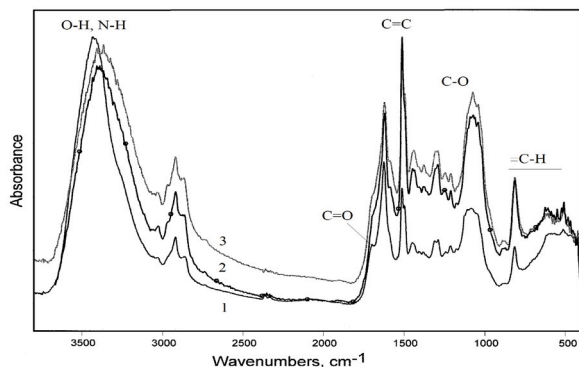


Рисунок 2 - ИК-Фурье спектры адсорбентов до (1) и после (2,3) адсорбционной деколоризации растворов меланоидинов: 2. – Т:Л = 5:1; 3. – Т:Л = 1:5

Структура адсорбента характеризуется, помимо наличия функциональных групп (рис. 2, спектр 1) [5,8], высокой степенью ароматичности, о чем свиде-

тельствуют данные элементного анализа, а также интенсивные полосы при 815 (внеплоскостные деформационные $=_{C-H}$ колебания), 1508 (валентные колебания C-C связей + плоскостная деформация углов CCC кольца) и 1608 (скелетные колебания ароматического кольца) cm^{-1} . Продукты аналогичного структурно-группового состава (меланины) успешно изучены в качестве адсорбентов [12].

На рисунке 3 представлены характеристики эффективности деколоризации растворов меланоидинов, синтезированных при различных исходных соотношениях n-толуидина и D-лактозы.

Как видно из представленных данных, увеличение содержания углевода в исходной смеси реагентов снижает эффективность связывания меланоидина. Косвенно оценить характер взаимодействия адсорбент – адсорбат позволяет анализ колебательных спектров (рис. 2).

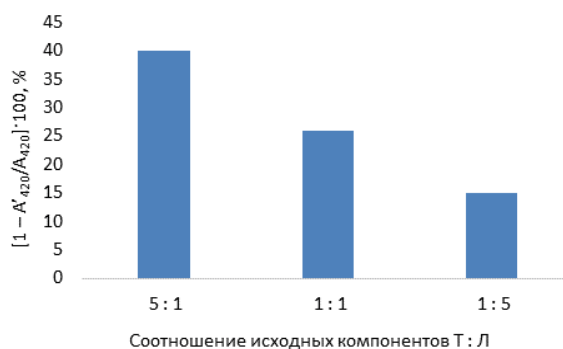


Рисунок 3 - Эффективность деколоризации растворов меланоидинов

Смещение характеристических полос относительно спектров исходного состояния компонентов системы и появление новых полос указывает химическое связывание функциональных групп меланоидинов с поверхностью [1], тогда как их неизменность свидетельствует о преобладании межмолекулярных электростатических сил [2]. Сопоставление спектральных полос чистого адсорбента с его спектрами после адсорбционных экспериментов показывает практически полное совпадение характеристических полос, что как уже отмечалось, указывает на преимущественно нековалентное связывание фрагментов меланоидинов с поверхностью адсорбента. Участие функциональных групп адсорбента во взаимодействии выражено слабо: плечо при $1720\text{ }cm^{-1}$ ($\nu_{C=O}$) сохраняет свое положение и интенсивность, аналогичный вывод можно сделать относительно полос ν_{C-O-H} в интервале $1000-1300\text{ }cm^{-1}$, способных к участию в связывании меланоидинов [6]. Можно предположить, что основной вклад вносят межмолекулярные связи функциональных групп меланоидинов, а также π - π -взаимодействия ароматических систем адсорбента и адсорбата [1,7,13]. Последнее может быть достаточно интенсивным вследствие высокой молекулярной массы меланоидинов [6,15-17], при этом оказывается

вполне логичным более интенсивное связывание меланоидинов, синтезированных в условиях избытка ариламина (рис. 3). Кроме того, в обоих случаях наблюдается некоторое уширение и сдвиг в низкочастотную область полосы валентных колебаний ОН-групп от значений 3480 см^{-1} (рис. 2, спектр 1) к значениям 3450 см^{-1} (рис. 2, спектры 2,3), что свидетельствует об образовании водородных связей между функциональными группами адсорбента и адсорбата [14]. Результаты проведенных исследований планируются в дальнейшем использовать для разработки технологий получения синтетических сорбентов, активных в отношении связывания высокомолекулярных веществ с существенной ароматической структурной составляющей [18-20].

Результаты проведенных исследований позволяют сформулировать следующие **выводы**:

1. На основании данных ИК-Фурье спектроскопического анализа показана возможность концентрирования меланоидинов на поверхности синтетического адсорбента за счет преимущественно межмолекулярных водородных связей и π - π -взаимодействий.

2. Неспецифические адсорбционные взаимодействия адсорбент-адсорбат в исследуемых системах достаточно интенсивны вследствие высокой молекулярной массы меланоидинов, при этом более полное связывание наблюдается для меланоидинов, синтезированных в условиях избытка ариламина.

3. Результаты проведенных исследований могут быть использованы для разработки технологий получения синтетических сорбентов, активных в отношении связывания интенсивно окрашенных высокомолекулярных веществ с существенной ароматической структурной составляющей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Liakos, T. Melanoidin removal from molasses effluents by adsorption / T. Liakos, N. Lazaridis // *J. Water Proc. Eng.* – 2016. – Vol. 10. – P. 156–164.
2. Dolphen, R. Adsorption of melanoidins by chitin nanofibers / R. Dolphen, P. Thiravetyan // *Chem. Eng. J.* – 2011. – Vol. 166. – P. 890–895.
3. Черепанов, И.С. Изучение диализуемых фракций меланоидинов водно-этанольных систем D-лактоза-ариаминов / И.С. Черепанов, Г.М. Абдуллина // *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология.* – 2017. – Т.21. – №2. – С. 181–184.
4. Rubinsztain, Y. Characterization of melanodins by IR spectroscopy II. Melanoidins of galactose with arginine, isoleucine, lysine and valine / Y. Rubinsztain, S. Yariv, P. Iselish, Z. Aizenshtat, R. Ikan // *Org. Geochem.* – 1986. – Vol. 9. – P. 371–374.
5. Cherepanov, I.S. Carbonization products in D-glucose – p-toluidine system as sorbents of carbohydrate caramels from aqueous solutions / I.S. Cherepanov // *IOP Conference Series: Environmental and Earth Science.* – 2019. – Vol. 315. – P. 062001. doi: 10.1088/1755-1315/315/6/062001
6. Nunes, D. Melanoidin removal mechanism in an aqueous adsorption system: an equilibrium, kinetic and thermodynamic study / D. Nunes, L. Oliveira, A. Franca // *Res. Pat. Food Nutr. Agric.* – 2015. – Vol. 7. – P. 36–46.
7. Sahiner, N. Synthesis, characterization, and use of carbon microspheres for removal of different dyes from aqueous environments / N. Sahiner., M. Farooq, S. Rehman, M. Sahiner // *Water Air Soil Pollut.* – 2017. – Vol. 227. – P. 382. Doi: 10.1017/s11270-017-3566-3
8. Cherepanov, I.S. Formation of humic substances in reaction of D-glucose with p-toluidine in anhydrous ethanol / I.S. Cherepanov, P.S. Kryukova // *Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology.* – 2020. – Vol. 10. – P. 188–195. doi: 10.21285/2227-2925-2020-10-2-118-195
9. Bouchard, A. Properties of sugars, polyol and polysaccharide water-ethanol solution / A. Bouchard, G. Holland, G. Witkamp // *J. Chem. Eng. Data* – 2007. – Vol. 52. – P. 1838–1842.
10. Shen, S.-C. Maillard reaction in ethanolic solution / S.-C. Shen, J.S.-B. Wu // *J. Food Sci.* – 2004. – Vol. 69. – P. 273–279.
11. Bruhns, P. Basic structure of melanoidins formed in the Maillard reaction of 3-deoxyglucosone and γ -aminobutyric acid / P. Bruhns, C. Kanzler, A. Degenhardt, T. Koch, L. Kroh // *J. Agric. Food Chem.* – 2019. – Vol. 67. – P. 5197–5203.
12. Gracheva, N. Sorption properties of sunflower husk melanins / N. Gracheva, V. Zheltobryukhov // *Pharm. Chem. J.* – 2019. – Vol. 54. – P. 337–341. doi: 10.1007/s11094-019-02002-2
13. Simaratanamongkol, A. Decolorization of melanoidin by activated carbon obtained from bagasse bottom ash / A. Simaratanamongkol., P. Thiravetya // *J. Food Eng.* – 2010. – Vol. 96. – P. 14–17. doi: 10.1016/j.jfoodchem.2009.06.033
14. Полуниин, К.Е. Исследование состава адсорбционных слоев стилибенов на TiO_2 методом ИК-спектроскопии / К.Е. Полуниин, Д.В. Дзарданов, Н.П. Соколова, А.М. Горбунов, Р.А. Булгакова, И.А. Полунина // *Сорбционные и хроматографические процессы.* – 2008. – Т.8. №5. – С. 796–806.
15. Urashima, T. The condensation of 5-(Hydroxymethyl)-2-Furfuraldehyde with some aldoses on heating / T. Urashima, K. Suyama, S. Adachi // *Food Chem.* – 1988. – Vol. 29. – P. 7–17.
16. Грачева, Н.В. Сорбция анионных азокрасителей на полимерном материале растительного происхождения / Н.В. Грачева, В.Ф. Желтобрюхов, Ю.Л. Беляева, Н.О. Сиволобова // *Известия ВолГТУ.* – 2017. – № 1. – С. 107–109.
17. Patil, S. Comparison of structural features of humins formed catalytically from glucose, fructose and 5-hydroxymethyl-furfuraldehyde / S. Patil, J. Heltzel, C. Lund // *Energy Fuels.* – 2012. – Vol. 26. – P. 5281 – 5293.
18. Bai, C.-X. Preparation of porous carbon directly from hydrothermal carbonization of fructose and phloroglucinol for adsorption of tetracycline / C.-X. Bai, F. Shen, X.-H. Qi // *Chin. Chem. Lett.* – 2017. – Vol. 28. – P. 960–962.
19. Serpen, A. Adsorption of Maillard reaction products from aqueous solutions and sugar syrups using adsorbent resin / A. Serpen, B. Atac, V. Gokmen // *J. Food Eng.* – 2007. – Vol. 82. – P. 342–350.
20. Uddin, M.T. Adsorptive removal of methylene blue by tea waste / M.T. Uddin, M.A. Islam, S. Mahmud, M. Rukkanuzaman // *J. Hazard. Mater.* – 2007. – Vol. 140. – P. 60–68.

Статья поступила в редакцию 09.08.2020

Статья принята к публикации 14.09.2020