

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ**  
**КРИВОРІЗЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ПЕДАГОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ**

**Природничий факультет**

**Кафедра хімії та методики її викладання**

«Допущено до захисту»

Завідувач кафедри

\_\_\_\_\_

« \_\_\_ » \_\_\_\_\_ 20\_\_ р.

Реєстраційний № \_\_\_\_\_

« \_\_\_ » \_\_\_\_\_ 20\_\_ р.

**МОНІТОРИНГ ХАРЧОВИХ ПРОДУКТІВ НА ВМІСТ**  
**ФЕНОЛЬНИХ СПОЛУК ТИТРИМЕТРИЧНИМ МЕТОДОМ**

Кваліфікаційна робота студентки  
групи ХІм-17  
ступінь вищої освіти магістр  
спеціальності 014.06 Середня освіта (Хімія)  
Бісик Олександри Олександрівни  
Керівник: к.х.н., доцент  
Селіванова Т.В.

Оцінка:

Національна шкала \_\_\_\_\_

Шкала ECTS \_\_\_ Кількість балів \_\_\_

Голова ЕК \_\_\_\_\_

Члени ЕК \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

## ЗАПЕВНЕННЯ

Я, Бісик Олександра Олександрівна, розумію і підтримую політику Криворізького державного педагогічного університету з академічної доброчесності. Запевняю, що ця кваліфікаційна робота виконана самостійно, не містить академічного плагіату, фабрикації, фальсифікації. Я не надавала і не одержувала недозволену допомогу під час підготовки цієї роботи. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають покликання на відповідне джерело.

Із чинним Положенням про запобігання та виявлення академічного плагіату в роботах здобувачів вищої освіти Криворізького державного педагогічного університету ознайомена. Чітко усвідомлюю, що в разі виявлення у кваліфікаційній роботі порушення академічної доброчесності робота не допускається до захисту або оцінюється незадовільно.

## ЗМІСТ

Вступ .....	4
<b>РОЗДІЛ 1 ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ФЕНОЛЬНИХ СПОЛУК</b> .....	6
1.1. ФЕНОЛЬНІ СПОЛУКИ. БУДОВА ФЕНОЛЬНОЇ ГРУПИ, ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ .....	6
1.1.1. ФІЗИЧНІ ТА ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ФЕНОЛІВ .....	10
1.1.2. МЕТОДИ ЯКІСНОГО ВИЗНАЧЕННЯ ФЕНОЛІВ .....	17
1.1.3. МЕТОДИ КІЛЬКІСНОГО ВИЗНАЧЕННЯ ФЕНОЛІВ .....	19
1.2. ВМІСТ ФЕНОЛЬНИХ СПОЛУК В ПРИРОДНИХ ОБ'ЄКТАХ, ХАРЧОВИХ ПРОДУКТАХ ТА ЇХ БІОЛОГІЧНА РОЛЬ.....	24
Висновки до розділу 1 .....	31
<b>РОЗДІЛ 2 ДОСЛІДЖЕННЯ ВМІСТУ ПОЛІФЕНОЛЬНИХ СПОЛУК У РЕАЛЬНИХ ОБ'ЄКТАХ.....</b>	<b>33</b>
2.1. РЕАГЕНТИ, АПАРАТУРА ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	33
2.2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ФЕНОЛІВ ПЕРМАНГНАТОМЕТРИЧНИМ МЕТОДОМ У НАПОЯХ.....	34
2.3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ФЕНОЛІВ ПЕРМАНГНАТОМЕТРИЧНИМ МЕТОДОМ У КОВБАСНИХ ВИРОБАХ.....	37
Висновки до розділу 2 .....	40
ВИСНОВКИ .....	41
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ .....	43
ДОДАТКИ .....	46

## ВСТУП

**Актуальність теми.** На організм людини впливають так чи інакше хімічні сполуки, які містяться практично у всіх харчових продуктах та предметах у великій кількості. Головними «страшилками» сучасності є «хімія в харчових продуктах». Їсти натуральні продукти без додавання хімікатів – це бажання людей. Але те, що вони знають – це переважно міфи. Що стосується їжі, то в сучасності хімія сприймається як прокляття. Однак хімія – це основна риса нашого світу, все у світі складається з хімічних речовин, в тому числі й сама людина. І їжа не є винятком.

Однією з найбільш поширених токсичних речовин, які викликають побоювання в екологів є фенол. Однак молекули, що мають структуру схожу на фенол, але більш складну – фенольні сполуки – надзвичайно широко розповсюджені у живій природі. У багатьох випадках вони є життєво важливими сполуками для живих істот: структура молекули фенолу знаходиться у молекулах амінокислот, вітамінів, гормонів тощо. З давніх-давен фенольні сполуки у складі рослинної сировини використовувались як народна панацея через свою високу біологічну активність. Пізніше саме хімія розшифрувала їх хімічний склад та розкрила вплив на здоров'я людини багатьох лікарських засобів, напоїв та харчових продуктів. Безліч фенольних сполук є серед біологічно активних речовин і їх дослідження тривають.

З метою одержання екологічно безпечних препаратів натурального походження для сільськогосподарської, харчової та фармацевтичної промисловості проводяться доволі перспективні прикладні дослідження з аналізу антиоксидантних, антибактеріальних, цитотоксичних, нейротоксичних властивостей фенольних сполук

Вивчення нових джерел фенольних сполук рослинного походження має бути екологічно безпечною, ефективною та економічно вигідною альтернативою синтетичним речовинам та продуктам із подібними властивостями.

**Мета дослідження** експериментально визначити вміст фенольних сполук у харчових продуктах та напоях методом перманганатометричного титрування.

**Завдання роботи:**

1. Проаналізувати теоретичні відомості, загальні характеристики та особливості хімічних властивостей фенольних сполук, і методів якісного та кількісного визначення.
2. З'ясувати біологічну роль фенольних сполук та їх вміст у природних об'єктах.
3. Теоретично розглянути особливості методів визначення фенольних сполук у реальних об'єктах.
4. Експериментально дослідити вміст фенольних сполук у реальних об'єктах.

**Об'єктом** дослідження є визначення вмісту фенольних сполук.

**Предметом** дослідження є титриметричне визначення фенольних сполук у харчових продуктах та напоях.

**Методи дослідження.** Для розв'язання поставлених завдань було використано комплекс методів: індукція та дедукція, порівняння та аналогія, систематизація та узагальнення наукової, довідникової, науково-популярної літератури та Інтернет-джерел з проблеми дослідження, титриметрія.

**Структура роботи.** Дана робота складається із вступу, двох розділів з підрозділами, висновків до розділів, загальних висновків, списку використаних джерел, додатків.

## РОЗДІЛ 1

### ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ФЕНОЛЬНИХ СПОЛУК

#### 1.1.Фенольні сполуки. Будова фенольної групи, фізико-хімічні властивості

Відкриття фенолу відбулося в 1834 році Фрідріхом Фердинандом Рунге. Вченому вдалося шляхом перегонки виділити його з кам'яновугільної смоли. Щойно видобута речовина отримала назву карболова кислота [21].

Чистий фенол був отриманий в 1841 році Огюстом Лораном і був названий *фенолова кислота*. Згодом відбулось скорочення назви до *фенолу* Шарлем Фредеріком Жераром [21].

Встановлення будови сполуки відбулось у 1858 році Августом Кекуле [21].

У XIX столітті фенол використовували у медицині. З нього готували антисептики та дезінфектори. Таке відкриття було зроблено в 1860-х роках британським хірургом Джозефом Лістером. Завдяки тому, що він проводив фенолом дезінфекцію ран та інструментів під час операційних маніпуляцій, летальні випадки зустрічалися в меншій кількості [21].

Фенол – це ароматична сполука. Фенол у своїй структурі має бензенове кільце, яке пов'язане з однією або декількома гідроксильними групами. Має властивості слабкої кислоти. Також є токсичним та канцерогенним [2;28].

Випускається світовою промисловістю в обсязі мільйонів тон щорічно. Феноли – це побічний продукт коксохімічного виробництва, і разом з промисловими викидами вони можуть потрапляти у стічні води, тим самим згубно впливають на флору і фауну. Задля уникнення цього, промислові газы, які їх містять феноли, піддають каталітичному окисненню [2;28].

Разом з тим фенол виконує роль антисептика – у вигляді 5%-го водного розчину використовується в медицині. Також його використовують для виготовлення барвників, лікарських препаратів, пестицидів тощо [25].

Фенольні сполуки – це органічні речовини, що містять у своєму складі гідроксильну групу (або групи), поєднану з ароматичною структурою [25].

Якщо у молекулі налічується кілька фенольних груп, речовина має назву поліфенол [25].

Оскільки структури фенольних сполук дуже різноманітні, то для зручності роботи з ними використовується декілька класифікацій фенольних сполук:

1. За кількістю гідроксильних груп, приєднаних до ароматичного кільця, феноли поділяються на одно-, дво-, багатоатомні та нафтоли [25].

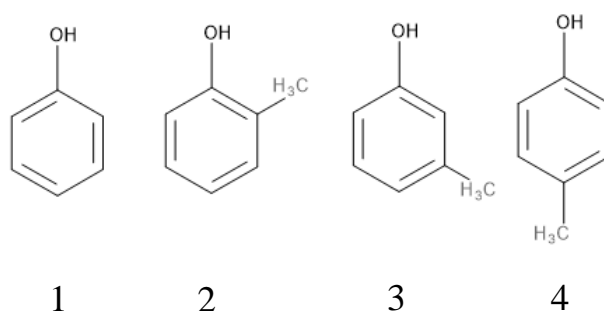


Рис. 1.1. Структурні формули одноатомних фенолів: 1 – фенол; 2 – 2-метилфенол (*o*-крезол); 3 – 3-метилфенол (*m*-крезол); 4 – 4-метилфенол (*p*-крезол).

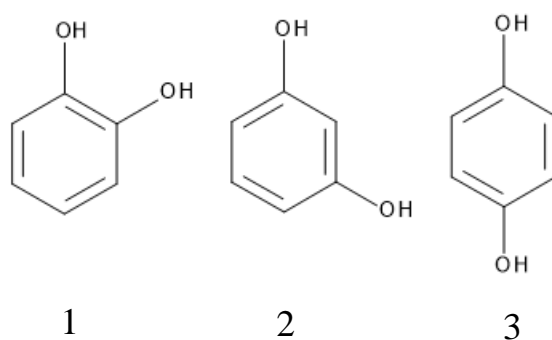


Рис. 1.2. Структурні формули двохатомних фенолів: 1 – 1,2-диоксибензол, *o*-диоксибензол, пірокатехін; 2 – 1,3-диоксибензол, *m*-диоксибензол, резорцин; 3 – 1,4-диоксибензол, *p*-диоксибензол, гідрохінон.

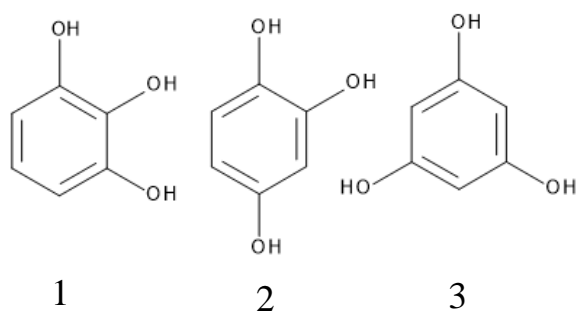


Рис. 1.3. Структурні формули багатоатомних фенолів: 1 – 1, 2, 3-триоксибензол, пірогалол; 2 – 1, 2, 4-триоксибензол, оксигідрохінон; 3 – 1, 3, 5-триоксибензол, флороглюцин.

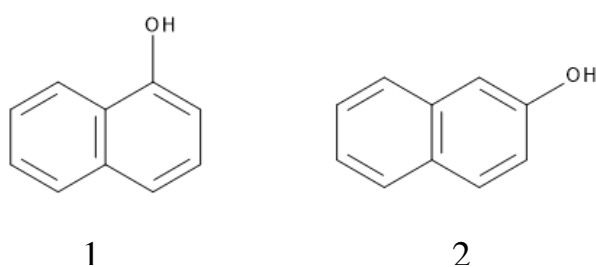


Рис. 1.4. Структурні формули нафтолів: 1 – 1-нафтол,  $\alpha$ -нафтол,  $\alpha$ -оксинафталін; 2 – 2-нафтол,  $\beta$ -нафтол,  $\beta$ -оксинафталін.

2. Класифікація за будовою карбонового скелету фенолу (див. табл. 1.1) [22].

Таблиця 1.1.

**Класифікація фенольних сполук за будовою карбонового скелету [22]**

Структура	Клас сполук
1	2
C <sub>6</sub>	Прості феноли
C <sub>6</sub> -C <sub>1</sub>	Фенольні кислоти, похідні бензойної кислоти, спирти та альдегіди
C <sub>6</sub> -C <sub>2</sub>	Ацетофенони, фенілоцтові кислоти
C <sub>6</sub> -C <sub>3</sub>	Гідроксикоричні кислоти, кумарини, фенілпропани, хромони та їх похідні
C <sub>6</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub>	Ксантони, бензофенони
C <sub>6</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>6</sub>	Стильбени



Продовж. табл. 1.1.

1	2
$C_6-C_3-C_6$	Флавоноїди, ізофлавоноїди
Хінони: $C_6$ $C_{10}$ $C_{14}$	Бензохінони Нафтохінони Антрахінони
$C_{30}$	Біфлавоноїди
$(C_6-C_3)_2$	Лігнани, неолігнани
$(C_6-C_3)_n$	Полімери (лігніни)
$(C_6)_n$	Катехіни, меланіни
$(C_6-C_3-C_6)_n$	Конденсовані дубильні речовини
Таніни	Олігомери або полімери поліфенольних сполук (катехинів, лейкоантоціанідинів, галової кислоти тощо).

Для всіх фенолів характерним є присутність функціональної групи, що має назву фенольної. Молекула фенолу пласка, кут Н-О-С у фенольній групі дорівнює  $109^\circ$  (рис. 1.5.) на відміну від зв'язків у ароматичній структурі ( $120^\circ$ ) [2].

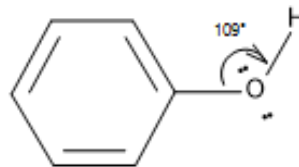


Рис. 1.5. Структура молекули фенолу

Фенол належить до полярних сполук. В його молекулі присутня неподілена пара електронів атому Оксигену, яка зміщується до бензенового ядра та взаємодіє з його електронною системою (рис. 1.6). Дана електронна система має назву – спряжена система [2].

Своєю чергою електронна густина зміщується від атома Гідрогену до атома Оксигену оскільки їх електронегативності відрізняються, а фігурні стрілки вказують на зміщення електронної густини внаслідок спряження [2].

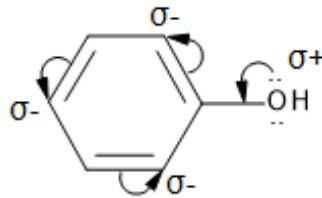


Рис. 1.6. Електронні взаємодії у молекулі фенолу

У результаті такого перерозподілу електронної густини в молекулі фенолу спостерігається:

1) Полярний зв'язок О-Н у молекулі фенолу більш виражений, ніж у молекулі одноатомних спиртів. Кислотні властивості більш виражені, ніж у спиртів (але слабше, ніж, наприклад, у карбонатної кислоти) завдяки витягнутості електронної хмари від гідроксильного атома Гідрогену, яка робить його ще більш рухливим. Його молекула у водному розчині дисоціює, та як наслідок утворює фенолят-іон (лакмус змінює свій колір на червоний) [2].

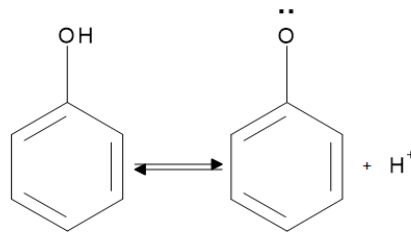


Рис. 1.7. Схема дисоціації фенолу

2) Збільшення електронної густини в орто- і пара-положеннях (положення 2, 4 і 6) бензенового ядра, де на атомах Карбону виникають часткові негативні заряди, а на відповідних атомах Гідрогену – позитивні, це робить їх значно рухливими, і вони легко вступають у реакції заміщення. Фенол у реакціях заміщення більш активний, ніж бензен [2].

### 1.1.1. Фізичні та хімічні властивості фенолів

Фенол – безбарвна речовина, яка має вигляд голчастих кристалів. На запах неприємна, асоціюється с запахом гуаші, тому як входить до її складу [26].

Зберігання фенолу на повітрі призводить до його окиснення та утворення рожевого забарвлення. В будь-яких співвідношеннях змішується з водою при температурі 65,3°C. При нижчій температурі під час розчинення фенолу утворюється два шари: фенольна та водна фаза. За кімнатної температури насичений розчин фенолу має концентрацію близько 7% (6,5 г фенолу у 100 мл води), а насичений розчин води у фенолі – 27% води. Крім того, фенол добре розчиняється у спирті, ефірі, ацетоні, лугах, хлороформі та інших органічних розчинниках [26].

Молярна маса фенолу – 94,11 г/моль, густина – 1,07 г/см<sup>3</sup>;  $t_{\text{плавлення}}$  – 40,9 °C,  $t_{\text{кипіння}}$  – 181,84 °C,  $t_{\text{спалаху}}$  – 79/85 °C (у закритому та відкритому тиглі, відповідно). [28]

*Фенольні кислоти* – тверді кристалічні речовини. Фенолокислоти майже не розчиняються у холодній воді, але розчинні в органічних розчинниках та теплій воді [26].

*Гідроксикорична кислота* – кристалічна безбарвна речовина із специфічним запахом, малорозчинна у воді, але розчиняється в спирті та діетиловому ефірі. Кислота є компонентом багатьох рослин, її використовують для поліпшення аромату продуктів, тому що для нього характерний медово-квітковий аромат, її етиловий ефір входить до кори кориці та інших ефірних олій рослин [26].

*Флавоноїди* – це жовті, коричневі пігменти рослин. Мають різну фітотерапевтичну дію. Вони зустрічаються у багатьох рослин у вигляді глікозидів, а також у чистому вигляді [26].

*Хінони* – речовини кристалічної будови, які мають переважно червоне забарвлення та різкий запах, дуже леткі [26].

*Катехіни* – поліфенольні сполуки кристалічні, безбарвні, розчинні у воді [24].

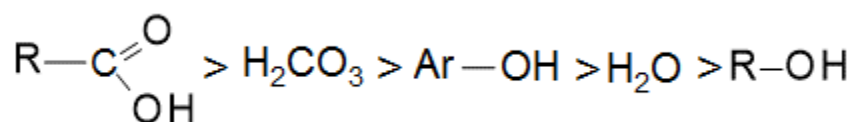
*Таніни* мають терпкий смак, розчинні у воді спирті та ацетоні. Також захищають шкірку від гниття та затвердіння [26];

Для фенольних сполук у плані хімічних властивостей характерні два напрямки хімічних взаємодій. Фенол має властивості й спиртів, і аренів, через те що у нього з одного боку присутнє ароматичне кільце, а з іншого – гідроксильна група [26].

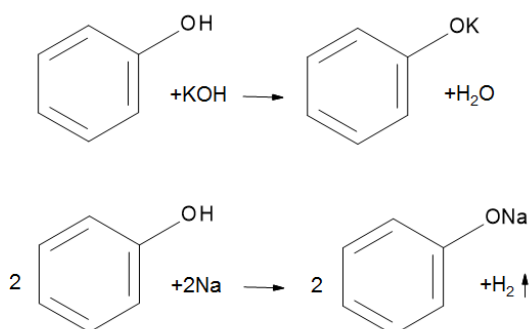
Реакції, обумовлені наявністю гідроксильної групи:

1) Утворення солей – фенолятів. Фенол має слабкі кислотні властивості, але сильніші, ніж у насичених одноатомних спиртів та води. Таке явище відбувається внаслідок існування індукційного ефекту фенольної групи і сполучення між киснем гідроксильної групи і ароматичним кільцем (див. рис. 6) [26].

Феноли – кислоти слабші за карбонатну, ціанідну та карбонові кислоти.

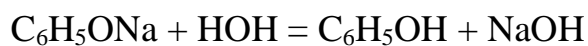


Реагує з сильними основами – лугами та бурхливо з лужними металами

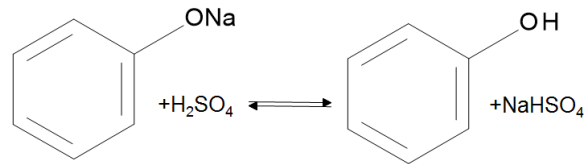


Зі слабкими основами такими як гідрокарбонати лужних металів не реагує [26].

Феноляти лужних металів так само, як і солі сильних основ і слабких кислот легко гідролізуються водою, і розчин проявляє сильнолужну реакцію [26].

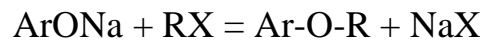


Більш швидке розкладання фенолятів характерно при дії сильних кислот, наприклад,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (сульфатної кислоти) [24]:

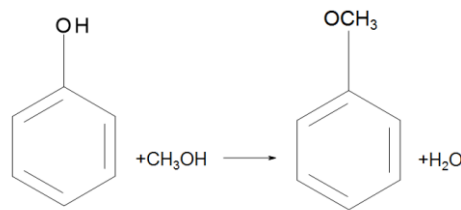


## 2) Утворення етерів.

Найбільш поширена реакція утворення етерів фенолів – це взаємодія феноляту з галогенопохідними [24].



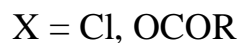
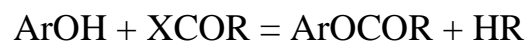
Отримати етер фенолу можна за участю протонних та апротонних кислот при температурі вищій за 100°C. Каталізатором реакції може слугувати сульфатна кислота, катіони, окис алюмінію [26].



Етери фенолів є стійкими сполуками, мають неприємний сильних запах. Майже не розчиняються у воді, стійкі при дії лугів. Розщеплюються при дії концентрованих кислот [26].

## 3) Утворення естерів

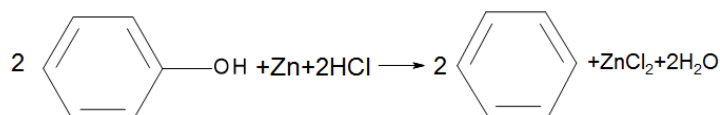
Естери отримують взаємодією ангідриду або хлорангідриду та фенолу [24].



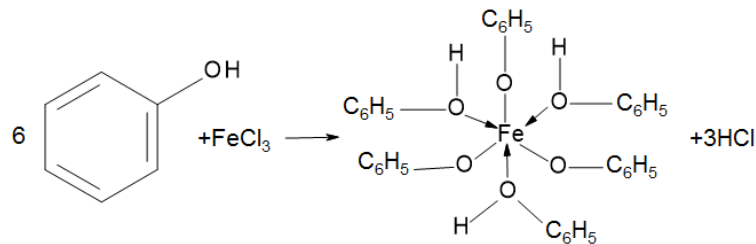
Естери стійкі у кислому середовищі та не стійкі до дії лугів [26].

## 4) Відщеплення фенольного гідроксилу

Ця реакція здатна протікати при нагріванні фенолів або з цинковим пилом у присутності кислот [26].



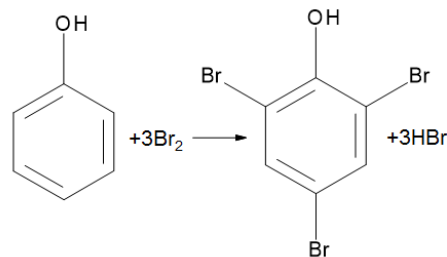
5) Реакція з солями феруму(III). Фенольні сполуки реагують з ферум(III) хлоридом. Це є якісна реакція на фенол: продукт реакції – комплексна сіль темно-фіолетового кольору) [26].



Реакції, які пов'язані із властивостями ароматичного кільця.

1) Реакції електрофільного заміщення по ароматичному кільцю. Гідроксильна група, будучи орієнтантом I роду, збільшує реакційну здатність кільця до цих реакцій, і направляє заміщення в орто- і пара-положення. Фенол досить легко вступає в реакції галогенування, нітрування та сульфування. Фенол також піддається формілюванню й ацилюванню [26].

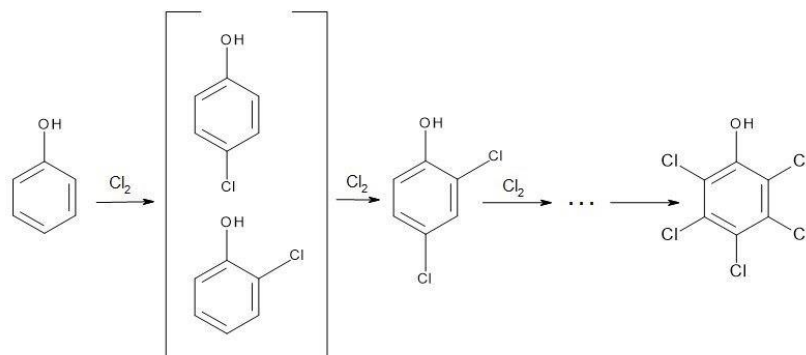
#### А) Галогенування



Галогенування фенолів не потребує кислот Льюїса, як при електрофільному заміщенні у молекулах бензену [26].

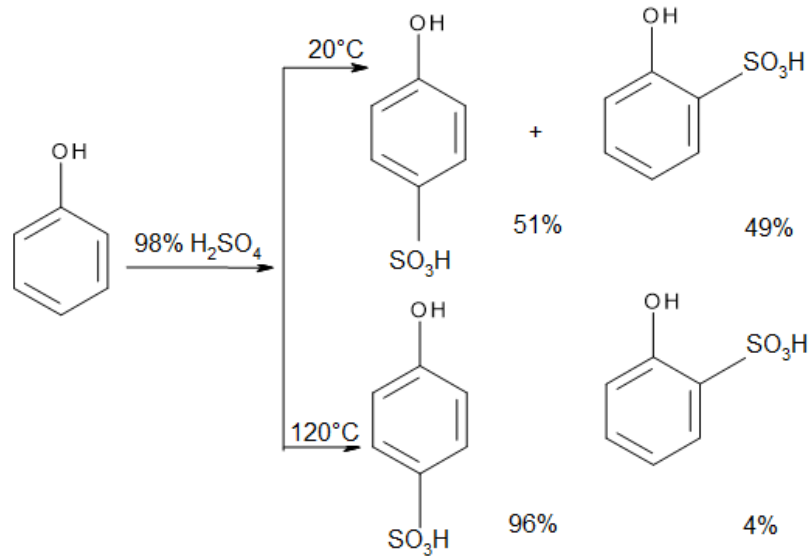
Ця реакція є якісною реакцією, тому що дуже чутлива. Продуктом цієї реакції буде 2,4,6-трибромфенол – нерозчинна у воді біла тверда речовина [26].

Унаслідок хлорування утворюються монохлорфенол, 2,4-дихлорфенол і далі, аж до пентахлорфенолу [26].



### Б) Сульфування

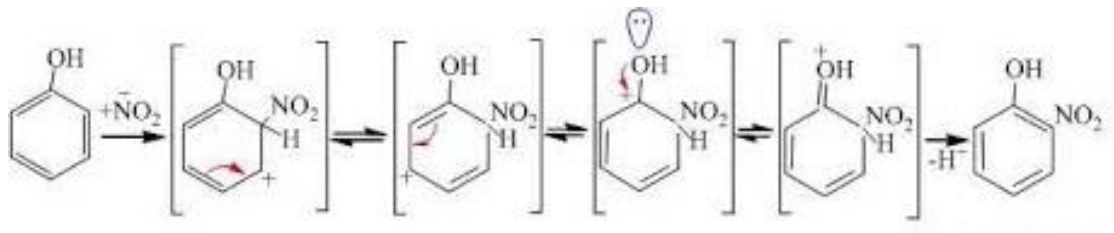
Сульфування фенолу відбувається при нагріванні і дії концентрованої сульфатної кислоти [26].



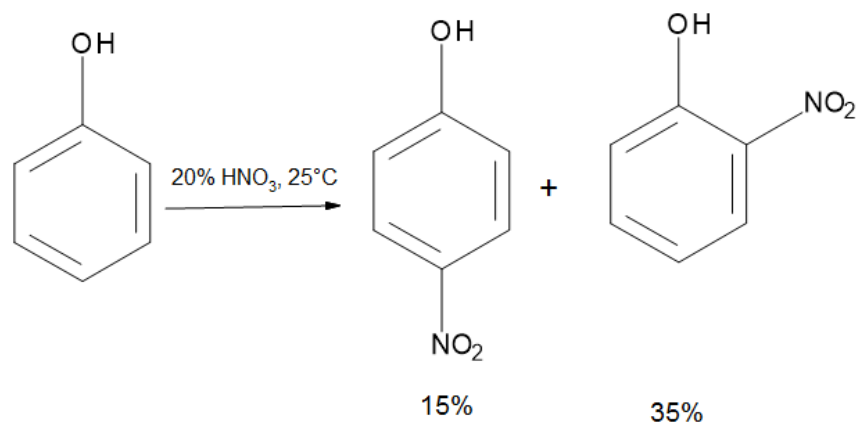
Концентрована сульфатна кислота відіграє роль як реагенту, так і каталізатору [26].

### В) Нітрування

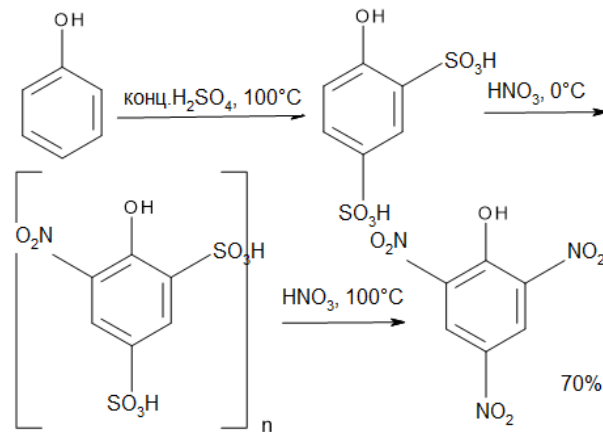
За наступним механізмом можна отримати орто-монопохідне фенолу [26]:



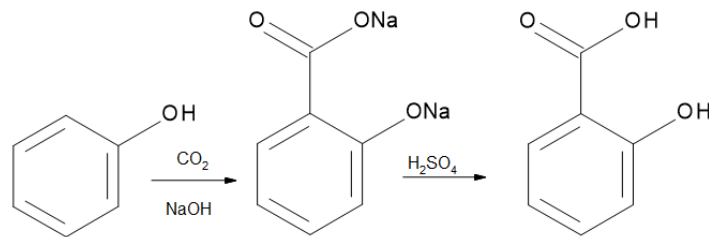
Діючи не концентрованою нітратною кислотою можна також отримати суміші орто-, пара-монопохідних [26]:



Послідовно додаючи концентровану сульфатну та розбавлену нітратну кислоту, отримують пікринову кислоту (2, 4, 6-тринітрофенол) [26]:

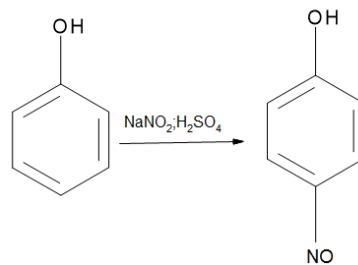


### Г) Карбоксилювання (реакція Кольбе-Шмітта)



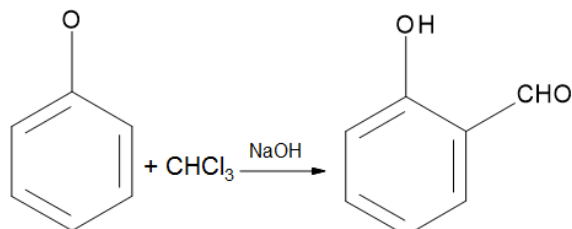
Цю реакцію застосовують для синтезу саліцилової кислоти, яка є прекурсором для аспірину [26].

### Д) Нітрування



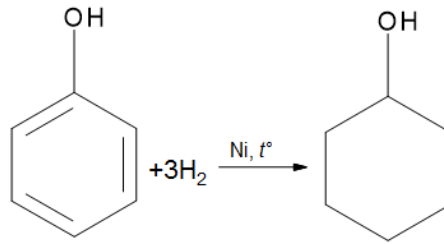
Утворюється *p*-нітрузофенол

Е) Карбонілювання (реакція Реймера – Тимана). При дії на натрій фенолят хлороформу утворюється саліциловий альдегід [26].





## Є) Гідрювання



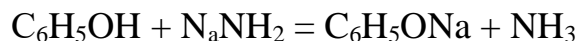
Реакція відбувається в присутності каталізатора Ni, а продуктом є циклогексанол [26].

## 1.1.2. Методи якісного визначення фенолів

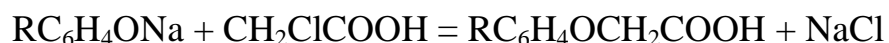
Для виявлення фенолів зазвичай застосовують їх специфічні реакції, які призводять до візуальних змін [25].

Феноли з вільними орто-, та пара-положеннями легко знебарвлюють бромну воду та утворюють продукти заміщення, що випадають в осад. Заважають виявленню фенолу такою реакцією аміни, гідрозини, які теж реагують з бромом [25].

Феноли можна виявити взаємодією з амідом натрію. В результаті реакції виділиться аміак [25].



Перед аналізом проба повинна бути ретельно висушена. Зазвичай виявлення фенолів проводять в розчині абсолютного бензену. При наявності в досліджуваній суміші будь-якого одного фенолу останній може бути, крім того, ідентифікований по температурі плавлення відповідної феноксиетанової кислоти, яка утворюється при взаємодії цього фенолу з монохлороетановою кислотою [25]:



Двохатомні феноли, а також трьохатомні феноли з гідроксильними групами в орто- і пара-положеннях можуть бути виявлені в присутності інших фенолів реакцією з аргентум нітратом. При цьому утворюються срібне «дзеркало» і забарвлені продукти окиснення. Мета-діоксисполуки, на відміну

від інших багатоатомних фенолів, можна виявити за утворенням азобарвників при сполученні з діазобенzenом. З фталевим ангідридом і сульфатною кислотою вони утворюють фталейни, які мають зелену флуоресценцію в лужних розчинах [25].

При дії ферум(III) хлориду на одно- і багатоатомні феноли з'являється характерне забарвлення. Так, наприклад, фенол, резорцин,  $\alpha$ -нафтол мають інтенсивне фіолетове забарвлення, крезолі, 2,4-ксиленол, гідрохінон – синє. Зелене забарвлення обумовлюється присутністю  $\beta$ -нафтолу, пірокатехіну. Кольорову реакцію доцільно проводити в розбавленому нейтральному або слабко кислому розчині, додаючи 1% -ний розчин  $\text{FeCl}_3$  [25].

Жовте забарвлення виникає при нагріванні водного розчину фенолів до кипіння в присутності кількох крапель реактиву Міллона (розчину меркурій(II) нітрату у нітратній кислоті) [25].

В якості інших реактивів, що дозволяють виявляти феноли, можуть бути використані: діазосполуки, 4-аміноантипін, *m*-хлоріміно-2,6-діхлорхінон, натрій нітрит, молібдат і ванадат амонію. Кольорові реакції на феноли, як правило, дуже чутливі, причому деякі з них, наприклад, реакція Гіббса (з *m*-хлоріміно-2,6-діхлорхінон), дозволяють виявляти фенол в розчині з концентрацією  $1 \cdot 10^{-5}$  г/л. В ряду реактивів, чутливість реакції підвищується в присутності безбарвних йонообмінних смол. У деяких випадках, використовуючи декілька реагентів, можна провести ідентифікацію фенолів в нескладних за складом сумішах. З цією ж метою в якісному аналізі фенолів використовують спектроскопію, хроматографію і деякі інші методи [25].

Існує велика кількість якісних реакцій на феноли та поліфеноли (див. табл.1.2) [9;12;13;19;24].

Таблиця 1.2.

### Якісні реакції на поліфеноли [9;12;13;19;24].

Поліфеноли	Реактив	Аналітичний ефект
Ізофлавонони, флавонони Флаванони	$\text{HCl}_{\text{конц}}$	Жовте забарвлення, іноді – червоне.

		Від малинового до яскраво-червоного.
Феноли	$\text{NaNO}_2$	Жовте забарвлення
5-оксифлаволи, 5-оксифлаваноли	Борна кислота у присутності оксалатної або лимонної кислоти	Комплекс яскраво-жовтого кольору з жовто-зеленою флуоресценцією.
Флаванони Халкони	$\text{H}_2\text{SO}_4$	Червоне забарвлення. Від червоного до малинового забарвлення.
Кумарини та фенольні кислоти Прості та складні поліфеноли	$\text{AgNO}_3$ з $\text{NaOH}$	Не дають забарвлення. Змінюють забарвлення.
Деякі флавоноїди, резорцин та флороглюцин та похідні ідолів Поліфеноли та деякі флавоноїди	Реактив Ерліха (диметиламіно-(N,N)- <i>n</i> -бензальдегід)	Змінюють забарвлення.  Не дають забарвлення.
Катехіни  Флаванони  Халкони, аурони Флаволи, флаваноли	Розбавлені розчини $\text{NaOH}$ , $\text{KOH}$	Жовте або червоне забарвлення. Безбарвні або жовтуваті забарвлення, з часом червоне або яскраво-жовте. Червоне забарвлення. Жовте забарвлення.
Катехіни	Розчин ваніліну + $\text{HCl}_{\text{конц.}}$	Червоно-малинове забарвлення.
Флаванони	$\text{HNO}_3$	Яскраво-синє забарвлення.
Антоціани  Флаволи Аурони	$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	Осад червоного або синього кольору. Осад помаранчевого кольору. Осад червоного кольору.
Дубильні речовини	1% ванілін + $\text{HCl}_{\text{конц.}}$ або 70% $\text{H}_2\text{SO}_4$	Жовто-червоне або малинове забарвлення.
Лігнін	$\text{Cl}_2$ або $\text{HClO}$	Жовтий колір.
Лігнан	$\text{FeCl}_3$	Зелене забарвлення.

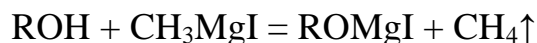
### 1.1.3. Методи кількісного визначення фенолів

Кількісне визначення фенолів можна проводити суто хімічними та різними фізико-хімічними методами. Усі методи, що застосовуються в лабораторній практиці, вимагають перевірки та вдосконалення.

Більшість *хімічних методів* аналізу ґрунтуються на визначенні вмісту гідроксильної групи (функціональний аналіз) і тому знаходять застосування в аналізі вузьких (фенольних, крезольних, ксиленолових тощо) фракцій.

Зазвичай для цього використовують: реакції ацилювання (кислотні ангідриди), реакції з металоорганічними сполуками, а також кислото-основне титрування у неводному середовищі.

Визначення гідроксильних груп за допомогою реакції з органічними сполуками магнію (реакція Гріньяра) засноване на вимірюванні об'єму виділеного метану (за реакцією Чугаєва-Церевітінова) [25]:



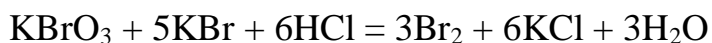
Метод надає можливість визначити більшість органічних сполук, що містять активний атом Гідрогену (здатний до заміщення або обміну). Карбоксильна, амідна, сульфідна та аміногрупи реагують аналогічно з гідроксильною групою з реактивом Гріньяра [25].

Деякі хінони та активні поліконденсовані вуглеводні також беруть участь у реакції Гріньяра. Моно- та двохатомні феноли реагують кількісно. Щоб уникнути похибки результатів аналізу, дуже важливо виключити потрапляння вологи. Цей метод має декілька модифікацій, заснований на використанні алюмогідриду літію замість реактиву Гріньяра, з одного боку, та на різних методах вимірювання об'єму метану, з іншого. В одній з модифікацій пропонується визначити утворений метан хроматографічно [25].

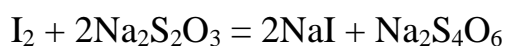
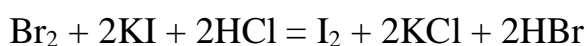
Кількісне визначення вмісту фенольних гідроксильних груп шляхом титрування в неводних розчинниках широко поширене в аналітичній практиці. Диметилформамід, ацетонітрил, піридин, етилендіамін, бутиламін, ацетон та суміші бензолу з метанолом, ізопропанолом або ізобутанолом зазвичай використовуються в якості розчинників. Титрування проводять за допомогою розчинів лугів або алкоголятів лужних металів з візуальним визначенням точки еквівалентності, потенціометрично або з використанням струмів високої частоти. Цей метод дає змогу визначити загальний вміст фенолу в присутності спиртів (крім гліколів) з точністю 0,5-1%, а також розрізнити моно- та багатоатомні феноли в суміші [25].

Бромування багатьох фенолів відбувається кількісно, що дозволяє використовувати цю реакцію для кількісного аналізу. Через леткість бром

краще працювати з розчином броміду-бромату, який являє собою суміш  $\text{KBrO}_3$  та  $\text{KBr}$ . Бром виділяється безпосередньо під час аналізу на підкислення розчину броміду та бромату [25]:



Надлишок розчину бромід-бромату (титрування залишку) зазвичай використовується для повного перетворення фенолів. Бром, який не прореагував, визначають йодометрично. Для цього він перетворюється в гідроген бромід дією калій йодиду, а еквівалентну кількість йоду, що вивільняється, титрують тіосульфатом у присутності крохмалю [25]:



Бромовання фенолів відбувається через проміжне утворення бромідної кислоти, тому аналіз слід проводити у водному розчині [25].

Для визначення вмісту фенольних сполук використовуються різні типи хроматографії (адсорбційна, розподільна, газо-рідинна та інші), а також їх поєднання з різними методами спектрального та хімічного аналізу [25].

Один з найпоширеніших варіантів розподільної хроматографії – це паперова хроматографія. Він використовується для аналізу сумішей багатьох фенолів, обчислення структури та ізомерного складу. Метод цілком підходить для аналізу фенольних стічних вод. Диметилфталат, етиленгліколь, діетиленгліколь та поліаміди рекомендуються як нерухомі фази. Рухомою фазою може служити циклогексан, етилацетат, толуол або ксилоли. Відокремлені феноли від паперу позначаються колориметрично. Згідно з деякими методами, феноли попередньо перетворюються на похідні бромю або безпосередньо в барвники і лише потім відокремлюються на папері [25].

Рідше зустрічаються непрямі газові хроматографічні методи, які застосовуються, зокрема, для фракцій сланцевих та бромованих висококиплячих вуглеводнів [25].

Інший метод аналізу – каталітичне дегідроксилювання фенолів на паладієвому каталізаторі за допомогою мікрореакторної газової

хроматографії. Склад фенолів оцінюють тут шляхом аналізу ароматичних вуглеводнів, що утворюються. Однак у цього методу є ряд недоліків: не завжди можливо визначити розташування гідроксильних груп у молекулі; в умовах аналізу (325–340°C) спостерігається нестабільність розгалужених алкільних бічних груп [25].

Інфрачервона та ультрафіолетова спектроскопія використовуються як самостійні методи аналізу простих сумішей, що містять понад 4-6 компонентів, зокрема сумішей ізомерних крезолів та ксиленолів, деяких вузьких фракцій висококиплячих фенолів. Відомі також методи визначення загального вмісту фенолу в бензині, оліях, рафінатах [25].

Для аналізу фенолів методом ІЧ-спектроскопії зазвичай використовують характерне поглинання в області коливань валентності групи ОН 3540–3420  $\text{см}^{-1}$  або в області коливань деформацій СН-зв'язків 1200–700  $\text{см}^{-1}$  [25].

Діапазон коливань зав'язків групи ОН можна використовувати для визначення всіх фенолів незалежно від їх структури. Необхідною умовою аналізу в цьому випадку є відсутність інших гідроксильних сполук у досліджуваних зразках. Тут як розчинники використовують діоксан, карбон тетрахлорид, сірководень та анізол [25].

При дослідженні суміші фенолів використовують деформаційні коливання СН-зв'язків. Для кількісного аналізу ізомерних крезолів найбільш переважними є смуги поглинання, що відповідають непласким коливанням групи СН ароматичного кільця: 756  $\text{см}^{-1}$  для о-крезолу, 778  $\text{см}^{-1}$  для м-крезолу та 816  $\text{см}^{-1}$  для п-крезолу. Кількісний розрахунок проводиться відповідно до калібрувальних графіків. Відносна похибка визначення – 1% [25].

Характер поглинання УФ визначається кількістю та положенням алкільних замісників у кільці і майже не залежить від їх будови. Тому ультрафіолетова ідентифікація частіше використовується для визначення ізомерного складу фенолів [25].

УФ-спектроскопія дає хороші результати в аналізі фенолу разом з алкілфенолами. Однак наявність ксилолу у зразках спотворює результати і вимагає розділення суміші на вузькі фракції [25].

Найбільш поширеними методами для кількісного визначення флавоноїдів є вагові, об'ємні (потенціометричне та комплексометричне титрування), фотоколориметричні та спектрофотометричні. Останній метод ґрунтується на комплексоутворенні з йонами різних металів з визначенням оптичної густини в УФ-світлі [24].

Для визначення дубильних речовин використовують гравіметричні, титрометричні (окисно-відновні методи), фотоколориметричні методи [9].

Для визначення таніну в природних об'єктах ДСТУ 4564-79 використовується комплексометричний метод, в якому дубильні речовини осаджують цинк сульфатом, осад промивають, розчиняють і титрують розчином трилону Б у присутності індикатора ксиленолового оранжевого [9].

Кількісно визначити феноли можливо і у ковбасних виробках.

Загальне виявлення вмісту фенолу засноване на вимірюванні оптичної густини забарвленого розчину, колір якого утворюється в результаті якісної реакції.

Одним із колориметричних методів визначення загального вмісту фенолу у ковбасних виробках є виділення нітрозосполук при взаємодії фенолу з нітритом натрію. Нітрозосполуки з надлишком аміаку утворюють жовті продукти реакції, які легко визначаються фотоколориметричним методом [4].

Кількісно визначити катехіни у листях чаю можна фотоколориметричним методом розробленим М. М. Запроцьотом за допомогою 1% розчину ваніліну в концентрованій хлоридній кислоті [9].

Перманганатометричний метод (метод Левенталія) широко розповсюджений для виявлення поліфенольних сполук у рослинній сировині (зокрема в чаї), заснований на реакції окиснення поліфенолів калій перманганатом в кислому середовищі за наявності індикатора та каталізатора індігосульфенової кислоти, який змінює колір із синього на золотисто-жовтий

у точці еквівалентності. Метод Левенталя не зовсім точний, тому що окислюються не тільки дубильні речовини, а і інші поліфенольні сполуки. Таким чином, метод дає до певної міри завищені результати, але шляхом урахування інших поліфенольних сполук [8].

Також цей метод можна пристосувати для визначення поліфенолів у ковбасних виробках.

## **1.2. Вміст фенольних сполук в природних об'єктах, харчових продуктах та їх біологічна роль**

Фенольні сполуки – один з основних класів вторинних метаболітів рослин [14].

За біологічною активністю, поширенням, перспективністю застосування серед фенолів виділено три групи сполук – фенольні кислоти, флавоноїди, поліфеноли [5].

У вільному стані прості феноли рідко зустрічаються в природних об'єктах. Фенол присутній у листках та шишках сосни, гідрохінон – у листках та насінні груш, тимол виділений із трави чебрецю. Похідні фенолу набагато важливіші. Фрагменти фенолу містяться в біофлавоноїдах (кверцетин), амінокислотах (тирозин), вітамінах ( $\alpha$ -токоферол) [25].

Фенольні речовини відіграють важливу роль у створенні смаку і кольору їжі і беруть участь в окисно-відновних реакціях. Наприклад, ванільна кислота та ванілін – звичайні ароматизатори; саліцилова кислота присутня в деяких ягодах і є природним консервантом [5;11].

Кавова кислота взаємодіє з хініновою кислотою з утворенням хлорогенової кислоти. Ця сполука бере участь у процесі дихання та білкового обміну, впливає на проростання ячменю. Хлорогенова кислота пов'язана зі стійкістю сировини під час зберігання. Хлорогенова кислота - це біологічно активна сполука, яка підвищує харчову цінність фруктів, соків тощо. Вона поширена у рослинному світі, зокрема вона виявлена в яблуках, грушах,



баклажанах, артишоку, гречці тощо. Вміст кавової кислоти та хлорогенової у кавових зернах складає до 6%, листках тютюну – до 8%, листках гірчиці кавказької – до 15%. Кавова кислота входить є у складі майже усіх рослин, оскільки це проміжний продукт біосинтезу лігніну. Також ця кислота є однією з основних гідроксикоричних кислот, присутніх у вині [5;11].

Ферулова кислота забезпечує збереження цілісності клітини при дії ультрафіолетового випромінювання, тому що є сильним антиоксидантом. Ферулова кислота має високий рівень флуоресценції. У однодольних рослин: кукурудзі, пшениці, вівса – виявлено високий вміст ферулової кислоти, яка дає інтенсивну синьо-зелену флуоресценцію. У рослин соняшнику, гарбуза, тютюну, в клітинних стінках яких ферулова кислота відсутня, встановлено дуже низький рівень флуоресценції у синьо-зеленому спектрі [5;11].

Найбільш поширена група фенольних сполук – це флавоноїди. Флавоноїди – непластидні пігменти рослин жовтого, помаранчевого, червоного, синього та фіолетового кольору [16].

У рослинному світі флавоноїди знаходяться у вільному стані, тобто у вигляді агліконів та у стані, пов'язаному з вуглеводами, тобто у вигляді глікозидів. Глікозиди мають біологічну активність під назвою Р-вітаміни. Р-вітаміни впливають на еластичність судин, їх активність збільшується при наявності вітаміну С. Фізіологічна потреба людини в Р-вітамінах становить 200 мг/добу [16].

Флавоноїди окислюються ферментом поліфенолоксидазою до темних сполук – меланінів, які надають продуктам та сировині в'язкого смаку та викликають потемніння напівфабрикатів та готових продуктів [16].

Катехін бере участь у процесі дихання рослин, його використовують як замітник енергетичного матеріалу в несприятливих умовах. Катехін утворює вітамін Р при взаємодії з вуглеводами. Катехін міститься в чайному листі, в яблуках, брусниці, журавлині. У зеленому чаї катехіну більше, ніж у чорному та оолонг, на це впливає обробка чайних листків після збору врожаю [16].

Лейкоантоціанідини утворюють Р-вітамін, перетворюються на антоціан в кислому середовищі, але на відміну від останнього, це безбарвна частина дубильних речовин. Обліпіха, чорна смородина, агрус, виноград містять 200 – 250 мг% лейкоантоціаніду [16].

Антоціанін – головний барвник рослин, з іонами металів він утворює сполуки синього кольору, а з кислотами – червоного. Забарвлює квіти в червоний колір. Антоціани найчастіше зустрічаються у вигляді глікозидів або Р-вітамінів. Антоціани здатні зв'язувати іони важких металів та радіоактивні речовини та виводити їх з організму. Зокрема, багато антоціанів в чорноплідній горобині - 5000 мг%. Значна кількість антоціанів міститься у темних плодах та ягодах: у чорній смородині - 600 мг%, у вишні - 250 мг%, у брусниці – 380 мг% [16].

Флавоноли та флаволи являють собою жовті барвники. У природі налічується близько 120 видів флавонолів та флавонів. Найпоширеніший флавонол – кверцетин та його глікозид – рутин, який має високу активність Р-вітаміну [16].

Дубильні речовини (таніни) – знаходяться в корі та деревині дуба, каштані, евкаліпті, хурмі, яблуках, щавлі [16].

Конденсовані дубильні речовини при кип'ятінні у слабкокислих розчинах піддаються ущільненню та конденсації. До складу конденсованих дубильних речовин входять катехіни, лейкоантоціанідини та їх кополімери, пов'язані карбон-карбоновим зв'язком. Конденсація великої кількості катехінів і лейкоантоціанідинів виробляє флобафени або "червоні дубильні речовини". Ці похідні таніну суттєво впливають на колоїдну стійкість пива, вина та соків.

Присутність дубильних речовин сприяє кращому збереженню сировини під час зберігання, запобігає передчасному проростанню зерна [16].

120-250 мг на дм<sup>3</sup> поліфенолів та 60-100 мг на дм<sup>3</sup> антоціанів виявлено у пиві [16].

Нині в їстівних рослинах знаходиться понад 500 з одинадцяти тисяч відомих поліфенолів. Найвідоміші групи речовин, що належать до

поліфенолів – це флавоноїди та дубильні речовини. Флавоноїди поділяються на чотири основні групи: флавони, до яких належать кверцетин (найбільш вивчені флавоноїди), флавоноїди, флавоноли (включаючи катехіни) та антоціани. Ресвератрол, який належить до стилібенів, також є добре вивченим поліфенолом завдяки його використанню в косметології та особливо завдяки тому, що цей поліфенол міститься у червоному вині [16].

Продукти, багаті поліфенолами: чай (зелений і чорний), виноград, соя, дикі та домашні ягоди (смородина, чорниця, вишня тощо) [16].

Продукти, найбагатші на кверцетин: каперси (181 мг / 100 г), сирий жовтий перець (51 мг / 100 г), какао-порошок і сирий червоний лук (20 мг / 100 г), чорниця дика (18 мг / 100 г) , смородина (6 мг / 100 г), шкірка сирого яблука (4,4 мг / 100 г), брокколі сира (3,2 мг / 100 г) [16].

Продукти, найбагатші на катехіни: зелений чай (65,7 мг / 100 мл), чорний чай (49,5 мг / 100 мл) [16].

Продукти харчування, найбільш багаті антоціанинами: баклажани (750 мг / 100 г), вишня (350-400 мг / 100 г), чорниця і червона смородина (80-420 мг / 100 г), ожина (115 мг / 100 г), червоний виноград (30-750 мг / 100 г) [16].

Продукти харчування, найбільш багаті ресвератролом: виноград сорту «Піно-нуар» (до 11,9 мг / мл і в середньому 5,4 мг / мл) [16].

Чемпіоном по вмісту поліфенолів є хурма (1 г поліфенолів на 100 г фрукта) [16].

Існує позитивна і негативна біологічна роль фенольних сполук.

Позитивна полягає у їх застосування у якості:

- лікарських препаратів (парацетамол, пурген, аспірин);
- антисептичних засобів (фенол, тимол);
- ефірних масел (стимулюють імунну систему, мають бактерицидні та противірусні властивості, підвищують артеріальний тиск).
- пестициди, гербіциди [3].

Негативна роль полягає у неконтрольованому та необґрунтованому використанні перелічених вище фенольних сполук, забрудненні стічних вод фенольними відходами тощо [3].

Хлорогенова кислота застосовується у медичній практиці та різних галузях промисловості. Її додають до напоїв, чаю, продуктів харчування, вона входить до складу косметичних засобів та медичних препаратів. Хлорогенова кислота має жовчогінну, сечогінну, капіляррозміцнюючу, протизапальну, антибактеріальну та антивірусну дію. Хлорогенову кислоту застосовують для хіміопрофілактики онкологічних захворювань [3;11;16].

Ферулова кислота є антиоксидантом, це забезпечує збереження цілісності клітини при дії активного ультрафіолетового випромінювання. Її використовують як харчову добавку з антиоксидантними, протизапальними, капіляррозміцнюючими властивостями [3;11;16].

Ферулова кислота впливає на пригнічення розвитку ішемічної хвороби серця, знижує рівень холестерину. Також має фотозахисні властивості, тому застосовується в косметичній промисловості [3;11;16].

Ванілінова кислота відома гепатопротекторною дією. Вона пригнічує розвиток фіброзу печінки, при її хронічному ураженні. Також ванілінова кислота інгібує фермент зміїної отрути [3;11;16].

Флавоноїди, зокрема катехіни, мають високий рівень антиоксидантних властивостей. Найвідоміше джерело катехінів – це чорний та зелений чай [3;11;16].

Своєю чергою в природі поліфеноли мають чітку біологічну роль: вони захищають рослини від агресивних впливів (ультрафіолетового випромінювання, комах, грибків, захворювань тощо) і надають рослинам гарний відтінок, сильні антиоксиданти, вони більш стійкі, ніж вітаміни. В їстівних рослинах було виявлено більше, ніж 500 поліфенолів [3;11;16].

Поліфеноли – це група водорозчинних речовин, широко поширених у рослинному світі. Молекули поліфенолу характеризуються наявністю декількох фенольних груп, об'єднаних у структури, які зазвичай мають високу

молекулярну масу. Ці активні речовини рослинного походження корисні рослинам, вони захищають їх від агресивних зовнішніх впливів [3;11;16].

Вони також мають ряд корисних ефектів на організм людини. Їх природні джерела дуже різні. Якщо, наприклад, кверцетин присутній у всіх рослинах, то деякі інші поліфеноли є лише частиною деяких продуктів. Це стосується, зокрема, антоціанів, що містяться в червоних ягодах, та індолів, якими багата капуста [3;11;16].

Дана група речовин доволі велика і різноманітна, тому всі корисні властивості поліфенолів ще невідомі. Проте вчені знають, що більшість поліфенолів є потужними антиоксидантами. Вони допомагають боротися з пошкодженням клітин, спричиненим вільними радикалами. Завдяки цій захисній функції клітини отримують захист від окислення та старіння. Поліфеноли мають профілактичну дію, яка допомагає захистити організм від деяких форм раку, а також від запальних, серцево-судинних та нейродегенеративних захворювань [3;11;16].

На зовнішній вигляд та смак продуктів також впливають саме поліфеноли. Наприклад, за гіркий смак грейпфрута відповідають флавоноїди, що належать до флавоноїдів, терпкість притаманна деяким фруктам до складу яких входять таніни (наприклад, шкірки і кісточок винограду), а червоний колір ягід забезпечують антоціаніни [3;11;16].

В середньому людина споживає близько 1 г поліфенолів в день, що в 10 разів більше вітаміну С і в 100 разів більше, ніж каротиноїдів або вітаміну Е [3;11;16].

Окрім природних об'єктів, фенольні сполуки та похідні фенолу можуть також накопичуватись і в копчених харчових продуктах таких як ковбаси, м'ясо, риба та ін.

М'ясні копченості вищої якості отримують, застосувавши довготривале копчення коптільним димом. Деревина, яка застосовується для одержання коптільного диму, містить лігнін, який своєю чергою під дією температури розкладається на гваякол та фенол. Завдяки цим речовинам копчені продукти

мають певні ароматичні та смакові властивості. Феноли під час копчення активно накопичуються у верхньому шарі. Згодом йде сповільнене проникнення цих сполук у ковбасу. Паралельно відбувається процес дифузії фенольних компонентів диму у внутрішні прошарки ковбаси. Зменшення числа фенольних сполук майже наполовину у поверхневому шарі та зростання у всіх внутрішніх шарах ковбаси відбувається тільки на останньому етапі копчення і сушіння. Якість копчення та фронт проникнення фенольних сполук у ковбасний виріб пов'язаний з хімічним складом сировини і технологічними режимами про-виробництва копчених продуктів. Як відомо, розчинність фенолів у жирі висока, а тому у жировій тканині їх в 1,5 рази більше, ніж в м'язовій. В копчених харчових продуктах накопичується близько 15 мг% (9-24 мг%) фенолів у процесі копчення.

Фенольні сполуки мають токсичну і навіть канцерогенну дію, але їх вміст у м'ясних копченостях не нормується. Нагромадження фенольних сполук у копченостях має бути зведене до мінімуму, тому що їх підвищений вміст несе небезпеку для здоров'я людини. Вміст фенольних сполук повинен суворо контролюватись для гарантії екологічної чистоти харчових продуктів. [1;4]

## Висновки до розділу 1

Фенольні сполуки — це біологічно активні речовини, які містять ароматичне кільце з однією або декількома гідроксильними групами. Поліфеноли мають у молекулі дві та більше гідроксильних груп.

Фенольні сполуки зазвичай кристалічні речовини, помірно розчинні у воді. Їх колір, запах та смак залежать від структури молекул, а тому дуже різняться у різних представників цих сполук.

Фенольні сполуки мають, зазвичай, два реакційних центри – бензенове ядро та гідроксильну групу, що пов'язана з ним (фенольна група). Обидва реакційні центри обумовлюють хімічні властивості фенольних сполук та підґрунтя для їх визначення.

За числом гідроксильних груп, приєднаних до кільця, феноли поділяються на одно-, дво-, багатоатомні та нафтоли. За будовою карбонового скелету феноли поділяють на: фенольні кислоти, стильбени, флавоноїди, ксантони, дубильні речовини, таніни, катехіни та інші.

Для якісного визначення фенольних сполук застосовують їх специфічні реакції, які призводять до візуальних змін. Про такі зміни може говорити наявність осаду, виділення газу, зміна кольору.

Для кількісного визначення фенольних сполук використовується, кислотно-основне титрування (алкаліметрія) та окисно-відновне титрування (йодометрія, броматометрія), фотоколориметричні методи, хроматографія тощо.

З точки зору біологічної активності та перспектив використання серед фенолів було виділено три групи сполук: фенольні кислоти, флавоноїди та поліфеноли. Але у вільному стані феноли рідко зустрічаються в природних об'єктах. Набагато важливішими є похідні фенолу, які містяться у вітамінах, амінокислотах та біофлавоноїдах

Щодо біологічної ролі, фенольні речовини входять до складу антисептиків, ліків, ефірних масел тощо. Також вони відіграють важливу роль

у створенні смаку і кольору їжі, а більшість з них є потужними антиоксидантами. Велика кількість фенольних сполук знаходиться в рослинах та продуктах харчування. Ці активні речовини рослинного походження корисні рослинам, вони захищають їх від агресивних зовнішніх впливів.

Окрім природних об'єктів, фенольні сполуки та похідні фенолу можуть також накопичуватись і в копчених харчових продуктах таких як ковбаси, м'ясо, риба та ін.

Визначення полі фенольних сполук у природних об'єктах ґрунтується переважно на їх фізико-хімічних властивостях. Тому з цією метою переважно застосовуються спектрофотометричні та хроматографічні методи. Ці методи вимагають наявності специфічного і коштовного обладнання, матеріалів, реактивів тощо, тому не можуть бути реалізовані нами у практичній частині нашого дослідження.

Хімічні методи застосовуються для визначення поліфенольних сполук значно рідше, що пов'язано з їх меншою вибірковістю та точністю. Проте деякі з них застосовуються досить широко, як правило для визначення цілих груп поліфенолів або їх загального вмісту у об'єкті.

Одним із хімічних методів визначення вмісту поліфенольних сполук є метод Левенталя, в основі якого лежить реакція окиснення поліфенольних сполук перманганат-йонами.



## РОЗДІЛ 2

### ДОСЛІДЖЕННЯ ВМІСТУ ПОЛІФЕНОЛЬНИХ СПОЛУК У РЕАЛЬНИХ ОБ'ЄКТАХ.

#### 2.1. Реагенти, апаратура та методики дослідження

Для проведення експериментального дослідження використовують таку апаратуру, реактиви та розчини: колби плоскодонні місткістю 250см<sup>3</sup> та 200 см<sup>3</sup>, колби для фільтрування під вакуумом місткістю 500см<sup>3</sup>; циліндри вимірювальні місткістю 250см<sup>3</sup> та 100см<sup>3</sup>; випарювальні чаші місткістю 850см<sup>3</sup>; бюретка місткістю 25см<sup>3</sup>; піпетки місткістю 25 та 10 см<sup>3</sup>; скляні палички; водяна баня; водострумний насос; воронка Бюхнера; калій перманганат (KMnO<sub>4</sub>), 0,1н розчин; лабораторний фільтрований папір; сульфатна кислота; дистильована вода; розчин індігосульфонової кислоти; лабораторні терези; оксалатна кислота; вода проточна; наважки природних об'єктів [7].

Розчини готувалися за наступними методиками:

*Приготування розчину індігокарміну:* 0,05 г індігокарміну треба розчинити у 2,5 мл конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, додавати дистильовану воду до об'єму 50 мл. Отриманий розчин необхідно фільтрувати [8].

Отримання 0,1 моль-екв./л розчину оксалатної кислоти (для стандартизації розчину калій перманганату): треба зважити точну порцію H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O вагою близько 0,63 г на аналітичних терезах і після охолодження відрегулювати об'єм до 100 мл [8]

*Приготування розчину перманганату калію:* 3,16 г KMnO<sub>4</sub> необхідно розчинити у невеликій кількості дистильованої води і об'єм доводити до 1000 мл. Розчин зберігати в темній ємності для запобігання утворення MnO<sub>2</sub> [8]

Стандартизація розчину KMnO<sub>4</sub> розчином H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: до 10 мл щойно приготовленого розчину оксалатної кислоти додати 10 мл 2 н. розчину H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,

розчин нагріти до 70°C і титрувати. Кінцеву точку титрування визначають без індикаторним методом – за появою рожевого забарвлення розчину, що не зникає протягом 30 секунд [8].

Методика перманганатометричного визначення поліфенольних сполук у рослинній сировині:

Порядок проведення роботи: відбирають 10мл проби у колбу місткістю 1000 мл (нею ми замінили відсутню випарювальну чашку об'ємом 850 см<sup>3</sup>), додають 25мл індигокармінового індикатору та 750мл води з крана (на нашу думку, така велика кількість води потрібна для розбавлення власного кольору напою та для окиснення калій перманганатом саме дубильних речовин, які з поміж усіх органічних речовин, присутніх у рослинній сировині є найсильнішими відновниками і тому реагують швидко навіть за значного розбавлення). Титрують 0,1 н розчином калій перманганату до зміни кольору з синього у яскраво-жовтий у точці еквівалентності. Титрування проводять 3-5 разів [7].

## **2.2. Експериментальне визначення фенолів перманганатометричним методом у напоях.**

В якості природнього об'єкту виступали чаї різних сортів та марок і червоне вино.

Для проведення досліджень було взято такі зразки чаю різних сортів: – чорний чай ТМ Curtis «Curtis», чай зелений ТОВ «ОПІМІ Україна» «Greenfeeld», чай зелений ТМ Curtis «Curtis», трав'яний чай ромашковий, трав'яний чай причепи, вино червоне домашнє.

Дані досліджень, що проводились, порівнювались із даними, що повинні бути характерними для доброякісного чаю, згідно зі стандартами якості [6;15;19;27].

Пробопідготовка. 1 г наважки природної рослинної сировини (чаю) з похибкою 0,0002 г помістили в колбу об'ємом 250см<sup>3</sup>, далі долили 100 см<sup>3</sup>

киплячої дистильованої води та поставили на водяну баню. Екстракцію дубильних речовин чаю ведуть кип'ятінням протягом 45 хвилин. Потім екстракт фільтрують під вакуумом крізь воронку Бюхнера в колбу місткістю 500 см<sup>3</sup>, фільтрат переносять в мірну колбу місткістю 100см<sup>3</sup>, охолоджують та доводять до мітки дистильованою водою.

Далі виконували титрометричне дослідження, описане у розділі 2.1.

Для того, щоб перевірити, скільки перманганату йде на окислення чайного таніну, паралельно робиться паралельний контрольний дослід. Замість екстракту беруть 10мл дистильованої води, а усі інші реактиви використовуються у тих же кількостях [15].

Для визначення вмісту поліфенольних сполук у вині відбирали аліквоту 10 см<sup>3</sup> його і далі проводили визначення аналогічно до інших об'єктів.

Оброблення результатів: вміст таніну у природних об'єктах розраховували за формулою:

$$A = \frac{(a - a_1) \cdot 0,004157 \cdot v \cdot 100}{v_1 \cdot m}$$

де  $a$  – кількість 0,1н розчину калій перманганату, витраченого на окиснення поліфенольних речовин;

$a_1$  – кількість 0,1н розчину калій перманганату, витраченого на титрування холостої проби (води та індигокарміну);

0,004147 – кількість дубильних речовин, окислюється 1 см<sup>3</sup> 0,1 н розчину калій перманганату, г;

$v$  – об'єм отриманого екстракту природного об'єкту.

$v_1$  – об'єм аліквоти екстракту природного об'єкту.

$m$  – маса наважки сухого природного об'єкту [7].

Дослідження проводились два дні. Дослідження першого дня показали такі результати:

Стандартизація розчину  $\text{KMnO}_4$  розчином  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$   $V_{\text{сер.}} = 21,89 \text{ см}^3$

$$C_{\text{екв.}}(\text{KMnO}_4) = 0,091 \text{ моль/дм}^3$$

$$V_{\text{сер.хол.проби}} = 3,4 \text{ см}^3$$

Результати дослідження першого дня наведені у таблиці 2.1.

*Таблиця 2.1.*

### Вміст поліфенолів у природніх об'єктах – чаях.

№ з/п	Досліджуваний продукт	V, см <sup>3</sup>	A, %
1	Чай зелений «Greenfeeld»	9,6	23,5
2	Чай трави ромашки «Ключи здоров'я»	4,36	3,63
3	Чай зелений «Curtis»	9,1	21,56

Дослідження другого дня показали такі результати:

$$\text{Стандартизація розчину KMnO}_4 \text{ розчином H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \quad V_{\text{сер.}} = 15,4 \text{ см}^3$$

$$C_{\text{екв.}}(\text{KMnO}_4) = 0,123 \text{ моль/дм}^3$$

$$V_{\text{сер.хол.проби}} = 2,05 \text{ см}^3$$

Результати дослідження другого дня наведені у таблиці 2.2.

*Таблиця 2.2.*

### Вміст поліфенолів у напоях.

№ з/п	Досліджуваний продукт	V, см <sup>3</sup>	A, %
4	Вино червоне	9,6	0,38
5	Чай трави причепи	2,57	2,66
6	Чай чорний «Curtis»	6,4	22,2

Таким чином, дослідивши вміст поліфенолів у різних об'єктах, бачимо, що найбільшу кількість даних сполук мають листя чаю. Листя інших лікарських рослин, а також червоне вино, поступаються чайним листкам.

Хоча слід зазначити, що розрахунок вмісту поліфенольних сполук у чаї здійснювався на одиницю сухої маси листя, а у випадку вина – на масу уже готового напою. Для адекватного порівняння вмісту цих речовин, необхідно оцінити вміст поліфенолів у чаї-напої, для чого необхідно розділити вміст поліфенольних сполук на 100 (оскільки з 1 г чаю утворювалось 100 см<sup>3</sup> екстракту). Тоді вміст поліфенольних сполук у обох напоях стає співставним, навіть із перевагою вина.

У цілому, результати отримані нами при використанні методу Левенталя для виявлення поліфенолів досить непогано корелюють із літературними даними щодо вмісту цих сполук у природних об'єктах. Лише результати, отримані у другій частині дослідження, можливо, є дещо завищеними через неочікувану зміну концентрації робочого розчину.

### **2.3. Експериментальне визначення фенолів перманганатометричним методом у ковбасних виробках**

В якості харчових продуктів виступали копчені ковбаси різних сортів.

Для проведення досліджень було взято такі зразки ковбас різних сортів: – ковбаски мисливські ТМ «Михайлівські ковбаси», ковбаса варено-копчена «Сервелат»), напівкопчена ковбаса «Віденська» Стовпинські ковбаси.

Пробопідготовка. 15 г наважки ковбасного виробу помістили в колбу об'ємом 250 см<sup>3</sup>, далі долили 100 см<sup>3</sup> киплячої дистильованої води та поставили на водяну баню. Екстракцію поліфенольних речовин ковбаси ведуть кип'ятінням протягом 45 хвилин. Потім екстракт фільтрують під вакуумом крізь воронку Бюхнера в колбу місткістю 500 см<sup>3</sup>, фільтрат переносять в мірну колбу місткістю 100 см<sup>3</sup>, охолоджують та доводять до мітки дистильованою водою.

Порядок проведення роботи: відбирають 10 мл проби у колбу місткістю 200 мл, додають 2,5 мл індигокармінового індикатора та 75 мл дистильованої води (великої кількості води не потрібно, власний колір не яскраво виражений). Титрують 0,1 н розчином калій перманганату до зміни кольору з синього у яскраво-жовтий у точці еквівалентності. Титрування проводять 3-5 разів [7].

Для того, щоб перевірити, скільки перманганату йде на окислення поліфенолів у ковбасі, паралельно робиться паралельний контрольний дослід. Замість екстракту беруть 10 мл дистильованої води, а усі інші реактиви використовуються у тих же кількостях [15].

Оброблення результатів: вміст поліфенольних сполук у ковбасних виробках розраховували за формулою:

$$A = \frac{(a - a_1) \cdot 0,004157 \cdot v \cdot 100}{v_1 \cdot m}$$

де  $a$  – кількість 0,1н розчину калій перманганату, витраченого на окиснення поліфенольних речовин;

$a_1$  – кількість 0,1н розчину калій перманганату, витраченого на титрування холостої проби (води та індигокарміну);

0,004147 – кількість поліфенольних речовин, окислюється 1 см<sup>3</sup> 0,1 н розчину калій перманганату, г;

$v$  – об'єм отриманого екстракту харчового продукту.

$v_1$  – об'єм аліквоти екстракту харчового продукту.

$m$  – маса наважки харчового продукту [7].

Дослідження показали такі результати:

Стандартизація розчину  $\text{KMnO}_4$  розчином  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$   $V_{\text{сер.}} = 69,89 \text{ см}^3$

$C_{\text{екв.}}(\text{KMnO}_4) = 0,091 \text{ моль/дм}^3$

$V_{\text{сер.хол.проби}} = 4,5 \text{ см}^3$

Результати дослідження першого дня наведені у таблиці 2.3.

Таблиця 2.3.

### Вміст поліфенолів у ковбасних виробках

№ з/п	Досліджуваний продукт	Перманганатометрія		Спектрофотометрія	
		V, см <sup>3</sup>	A, %	A <sub>x</sub>	W, %
1	Ковбаски мисливські ТМ «Михайлівські ковбаси»	21,6	0,06	0,135	0,071
2	Ковбаса варено-копчена «Сервелат»	25,7	0,03	0,836	0,035
3	Напівкопчена ковбаса «Віденська» Стовпинські ковбаси	23,6	0,02	0,085	0,026

Для перевірки достовірності перманганатометричного методу було використано стандартний спектрофотометричний метод визначення вмісту поліфенольних речовин у ковбасі.

Таким чином, дослідивши сумарний вміст поліфенолів у різних пробах ковбаси, бачимо, що ковбаси мають мінімальний вміст поліфенольних сполук. Можемо зробити висновок, що поліфенольні сполуки не виділяються під час копчення та не можуть міститись у копчених ковбасних виробках.

Але все ж таки мінімальний відсоток за результатами досліджень спостерігається. Поліфенольні сполуки потрапляють у копчені ковбасні вироби під час самого процесу копчення, так як у деревині, яку використовують для утворення коптільного диму містяться лігнін, який розкладається під час копчення на гваякол і фенол. Також вміст поліфенолів може збільшуватись у ковбасних виробках за рахунок навмисного внесення їх як консервантів.

Дану методику я пропоную до використання в межах факультативних занять в 10 класі при вивченні в темі «Феноли» з розділу «Оксигеновмісні органічні речовини».

Конспект уроку подану в додатку А.

## Висновки до розділу 2

Для дослідження якості природних об'єктів нами був вибраний кількісний метод Левенталю. Він базується на перманганатометричному окисненні поліфенолів в присутності індигосульфонової кислоти.

Метод Левенталю є достатньо простим і зручним у виконанні, що компенсує його можливі вади у вигляді недостатньої точності визначення (переважно у бік завищення результатів).

Результати проведених експериментальних досліджень напоїв показали, що найбільша кількість поліфенолів містяться в усіх листках чаю та вині і входять до складу цінних частин цих речовин.

За нормами вміст поліфенолів в чорному чаї знаходиться в межах 18%, в зеленому – 12-25%, що і було підтверджено результатами експерименту.

Вміст поліфенольних сполук у вині може сягати 0,2% від його маси, а експериментальне визначення показало вміст на рівні 0,38%, що можна пояснити або певною неточністю у роботі з робочим розчином, або побічними реакціями інших компонентів вина, що могли призвести до одержання завищеного результату.

Також нами було проведено визначення наявності поліфенолів у ковбасних виробів із застосуванням того ж методом перманганатометричного титрування. Сумарний вміст поліфенольних сполук мінімальний.



## ВИСНОВКИ

Фенольні сполуки – це органічні речовини, містять у своїй структурі гідроксильну групу (або декілька груп), яка поєднана з ароматичною структурою. Якщо молекула має декілька фенольних груп, речовина має назву поліфенол. Фенольні сполуки – велика і різноманітна група органічних речовин, більшість з яких мають високу фізіологічну активність і поширені у живій природі.

Класифікують фенольні сполуки за кількістю гідроксильних груп, приєднаних до ароматичного кільця (одно-, дво-, багатоатомні та нафтоли) та за будовою карбонового скелету (фенольні кислоти, стильбени, флавоноїди, ксантони, дубильні речовини, таніни, катехіни та інші).

Для фенольних сполук характерна висока хімічна активність як за рахунок гідроксильної групи (кислотні властивості), так і за рахунок ароматичного ядра (реакції заміщення, обумовлені індукційним ефектом гідроксильної групи). Також усі фенольні сполуки – активні органічні відновники.

Кількісне визначення фенольних сполук частіш за все ґрунтується на кислотно-основному та окисно-відновному титруванні, фотоколориметричних методах та інших. Якісна ідентифікація фенольних сполук, як правило, відбувається за допомогою неселективних реагентів.

Феноли за біологічною активністю поділяються на фенольні кислоти, флавоноїди та поліфеноли. Фенольні сполуки у природних об'єктах є антиоксидантами, також відіграють роль у створенні кольору, смаку, захищають рослини від агресивних зовнішніх впливів. Структурні фрагменти фенолу входять до складу великої кількості біологічно активних сполук як у рослинних, так і у тваринних організмах.

Для визначення поліфенольних сполук у різних об'єктах застосовуються переважно фізико-хімічні методи аналізу: спектрофотометричний та хроматографічний. Інші методи застосовуються дещо рідше.

Для дослідження поліфенолів в напоях та ковбасних виробках ми вибрали кількісний метод Левенталя – перманганатометричне титрування в присутності індигосульфонової кислоти у якості каталізатору та індикатору. Цей метод досить простий та зручний у виконанні, проте йому властива певна неточність у бік завищення результатів, що пов'язане із можливістю перманганат-йонів вступати у побічні реакції з іншими органічними речовинами, що містяться у пробі.

Метод Левенталя ми апробували на кількох об'єктах, серед яких були чай (зелений та чорний), трав'яні чаї (ромашки аптечної та причепи) та червоне вино. Отримані результати непогано збігаються із знайденими за літературними джерелами показниками. Зокрема, вміст поліфенольних сполук у чаї виявився значно вищим за вміст у лікарських травах. У свою чергу зелений чай містив більше полі фенольних сполук, ніж чорний, що пояснюється різницею у процесі виробництва та сировиною, яку використовують різні виробники.

Вміст поліфенолів у червоному вині виявився вище за теоретично передбачуване значення, можливо через присутність у вині речовин, що вступали у побічні реакції з перманганат-йонами.

Що стосується ковбасних виробів, експериментальні дослідження показали мінімальний вміст поліфенолів.

Метод Левенталя виявився досить зручним і простим у використанні, а також досить точним у випадку з напоями чайного характеру і харчових продуктів.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Балджи Ю. А., Майканом Б. С., Жанабаева Д. К. Ветеринарно-санітарна експертиза продуктів тваринництва при контамінації сторонніми речовинами, 2009. URL: <http://medbib.in.ua/opredelenie-fenolov-benzapirena-nitratov.html>. (дата звернення: 22.02.2022).
2. Березан О. Хімія. Комплексна підготовка до ЗНО. Тернопіль: Підручники і посібники, 2015. – 384 с. 286-288.
3. Биологическая роль соединений фенола. URL: <http://900igr.net/prezentacija/khimija/fenoly-266404/biologicheskaja-rol-soedinenij-fenola-37.html>. (дата звернення: 18.05.2022).
4. Визначення вмісту фенолів у копчених виробах методом спектрофотометрії, 2020. URL: <https://kc.pnu.edu.ua/wp-content/uploads/sites/11/2020/09/Lab-8-meat-phenol.pdf>. (дата звернення: 18.05.2022).
5. Войцехівська О. В., Ситар О. В., Таран Н. Ю. Фенольні сполуки: різноманіття, біологічна активність, перспективи застосування, // Вісник Харківського національного аграрного університету. Серія : Біологія. - 2015. - Вип. 1. – 2015. – С. 104–119.
6. ГОСТ 1939-90. Чай зеленый байховый фасованный. Технические условия. URL: <http://docs.cntd.ru/document/gost-1939-90>. (дата звернення: 17.05.2022).
7. ГОСТ 19885-74 Чай. Методы определения содержания танина и кофеина (с Изменениями N 1, 2). URL: <http://docs.cntd.ru/document/1200022763/>. (дата звернення: 11.06.2022).
8. Денисенко Т. О. Спектрофотометричне визначення поліфенолів з використанням гетерополікомплексів структури Доусона : дис. канд. хім. наук : 02.00.02 – аналітична хімія / Т. О. Денисенко. – Одеса, 2016. – 161 с.

9. Дубильні речовини. URL: <https://www.pharmencyclopedia.com.ua/article/2595/dubilni-rechovini>. (дата звернення: 20.06.2022).
10. Иванов В. В. Количественное определение дубильных веществ в траве горца сахалинского, интродуцированного в условиях кавказских минеральных вод, различными аналитическими методами / В. В. Иванов, О. В. Денисенко. // Современные проблемы науки и образования. – 2014.
11. Классификация фенольных веществ. URL: <https://studfile.net/preview/5063908/page:21/>. (дата звернення: 18.05.2022).
12. Лигнин. Качественные реакции на лигнин. URL: <https://chem21.info/info/1794011/>. (дата звернення: 19.05.2022).
13. Лігнани. URL: [https://studopedia.su/7\\_38026\\_lignani.html](https://studopedia.su/7_38026_lignani.html). (дата звернення: 19.05.2022).
14. Методичні вказівки до проведення лабораторних занять з курсу «Біомолекули живого організму: вітаміни та поліфеноли» / під заг. ред. Н. М. Мосійчук // Методичні вказівки. 2015. – 16 с.
15. Погребняк В. Г., Федоркіна І. А. Дослідження мікробіологічних і фізико-хімічних показників якості різних видів чаю, 2013. URL: <http://foodind.donnuet.education/download/ua/2013/30/Ofilenko.pdf>. (дата звернення: 12.01.2022).
16. Полифенолы. URL: <https://www.fondation-louisbonduelle.org/ru/nutrient/полифенолы/>. (дата звернення: 16.09.2022).
17. Попова О. И. Применение различных методов при определении дубильных веществ в листьях скумпии кожевенной (*Cotinus coggygia* Scop. ) / О. И. Попова, А. И. Гриценко, Л. Б. Губанова. // Современные проблемы науки и образования. – 2015.
18. Про якість та безпеку харчових продуктів та продовольчої сировини: Закон України: [від 23.12.97 р. № 771/97-ВР].

19. Ракитин Ю. В. Методы определения фитогормонов, ингибиторов роста, дефолиантов и гербицидов / Ю. В. Ракитин. – Москва: Наука, 1973. – 202 с.
20. Тыжигирова, В. В. Анализ лекарственных веществ по функциональным группам. Фенолы : учеб. пособие / Тыжигирова В. В. ; ГБОУ ВПО ИГМУ Минздрава России. – Иркутск, 2013. – 40 с.
21. Фенол. URL: <https://uk.wikipedia.org/wiki/Фенол>. (дата звернення 12.01.2022).
22. Фенольні сполуки. URL: <https://cnc.nuph.edu.ua/wp-content/uploads/2020/03/Прості-феноли.pdf>.
23. Фенолы. URL: [http://www.chimfak.sfedu.ru/images/files/Organic\\_Chemistry/phenoles/phenoles-1.htm](http://www.chimfak.sfedu.ru/images/files/Organic_Chemistry/phenoles/phenoles-1.htm) (дата звернення: 12.01.2022).
24. Флавоноїди. URL: <https://www.pharmencyclopedia.com.ua/article/408/flavonoidi>. (дата звернення: 12.01.2022).
25. Харлампович Г. Д. Фенолы / Г. Д. Харлампович, Ю. В. Чуркин. – Москва: Химия, 1974. – 367 с.
26. Химические свойства фенола. URL: <https://foxford.ru/wiki/himiya/himicheskie-svoystva-fenola>. (дата звернення: 12.01.2022).
27. Чай чорний байховий фасований. Технічні вимоги: ДСТУ 7174:2010. – К., 2011.
28. Что такое фенол? Свойства и применение. URL: <https://www.systopt.com.ua/ru/что-такое-fenol-svoystva-y-prymeneniye/>. (дата звернення 12.01.2022).

## ДОДАТКИ

### Додаток А

Враховуючи програму шкільного курсу хімії 10-го класу нами було розроблено план-конспект факультативного заняття при вивченні в темі «Феноли» з розділу «Оксигеновмісні органічні речовини».

**Тема:** Виявлення фенолу в екстракті чаю титриметричним методом.

(10 клас *рівень стандарт*).

**Навчальна мета:** узагальнити уявлення здобувачів освіти про оксигеновмісні органічні сполуки на прикладі фенолів; ознайомити поняттям про феноли; ознайомити з перманганатометричний метод виявлення фенолів у чаях;

**Розвильна мета:** розвинути в учнів вміння працювати з схемами, таблицями; розвивати самостійність учнів, логічне мислення, пам'ять, уміння порівнювати, розвивати загально навчальні вміння та навички.

**Виховна мета:** сформувати комунікативну компетентність учнів; виховувати культуру праці, використовувати позитивний емоційний фон для підвищення інтересу учнів до вивчення предмету;

**Обладнання та реактиви:** різні сорти чаю, колби плоскодонні місткістю 250см<sup>3</sup> та 200 см<sup>3</sup>, колби для фільтрування під вакуумом місткістю 500см<sup>3</sup>; циліндри вимірювальні місткістю 250см<sup>3</sup> та 100см<sup>3</sup>; випарювальні чаші місткістю 850см<sup>3</sup>; бюретка місткістю 25см<sup>3</sup>; піпетки місткістю 25 та 10 см<sup>3</sup>; скляні палички; водяна баня; водострумний насос; воронка Бюхнера; калій перманганат (KMnO<sub>4</sub>), 0,1н розчин; лабораторний фільтрований папір; сульфатна кислота; дистильована вода; розчин індигосульфонової кислоти; лабораторні терези; оксалатна кислота; вода проточна; наважки природних об'єктів [7].

### Хід заняття

#### I. Організаційний етап.

#### II. Актуалізація і корекція опорних знань

*Фронтальна бесіда.*

- 1) Які сполуки називаються спиртами?
- 2) Як впливає функціональна група спиртів на їхні властивості?
- 3) Як впливає вуглеводневий радикал спиртів на їхні властивості?
- 4) За якими ознаками можна класифікувати спирти?
- 5) Як класифікують спирти за будовою вуглеводневого радикалу?
- 6) Як класифікують спирти за кількістю гідроксильних груп?

**III. Ознайомлення з ключовими поняттями теми.**

1. Поняття про феноли.

Фенол – безбарвна речовина, яка має вигляд голчастих кристалів. Містить одну або декілька ОН-груп, які сполучені з бензеновим кільцем. Запах фенолу неприємний, асоціюється з запахом гуаші, тому як входить до її складу [26].

Має властивості слабкої кислоти. Також є токсичним та канцерогенним [2;28].

Якщо у молекулі налічується кілька фенольних груп, речовина має назву поліфенол [25].

Разом з тим фенол виконує роль антисептика – у вигляді 5%-го водного розчину використовується в медицині. Також його використовують для виготовлення барвників, лікарських препаратів, пестицидів тощо [25].

2. Перманганатометричний метод виявлення фенолів у чаях.

Перманганатометричний метод – є кількісним ме (метод Левенталія) широко розповсюджений для виявлення поліфенольних сполук у рослинній сировині (зокрема в чаї), заснований на реакції окиснення поліфенолів калій перманганатом в кислому середовищі за наявності індикатора та каталізатора індігосульфенової кислоти, який змінює колір із синього на золотисто-жовтий у точці еквівалентності.

Для проведення експериментального дослідження використовують таку апаратуру, реактиви та розчини: колби плоскодонні місткістю 250см<sup>3</sup> та 200 см<sup>3</sup>, колби для фільтрування під вакуумом місткістю 500см<sup>3</sup>; циліндри

вимірювальні місткістю  $250\text{см}^3$  та  $100\text{см}^3$ ; випарювальні чаші місткістю  $850\text{см}^3$ ; бюретка місткістю  $25\text{см}^3$ ; піпетки місткістю 25 та  $10\text{ см}^3$ ; скляні палички; водяна баня; водоструминний насос; воронка Бюхнера; калій перманганат ( $\text{KMnO}_4$ ), 0,1н розчин; лабораторний фільтрований папір; сульфатна кислота; дистильована вода; розчин індігосульфонової кислоти; лабораторні терези; оксалатна кислота; вода проточна; наважки природних об'єктів [7].

Для проведення досліджень беруть чаї різних сортів.

Розчини готувалися за наступними методиками:

*Приготування розчину індігокарміну:* 0,05 г індігокарміну треба розчинити у 2,5 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , додавати дистильовану воду до об'єму 50 мл. Отриманий розчин необхідно фільтрувати [8].

Отримання 0,1 моль -екв. /л розчину оксалатної кислоти (для стандартизації розчину калій перманганату): треба зважити точну порцію  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  вагою близько 0,63 г на аналітичних терезах і після охолодження відрегулювати об'єм до 100 мл [8]

*Приготування розчину перманганату калію:* 3,16 г  $\text{KMnO}_4$  необхідно розчинити у невеликій кількості дистильованої води і об'єм доводити до 1000 мл. Розчин зберігати в темній ємності для запобігання утворення  $\text{MnO}_2$  [8].

Стандартизація розчину  $\text{KMnO}_4$  розчином  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ : до 10 мл щойно приготовленого розчину оксалатної кислоти додати 10 мл 2 н. розчину  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , розчин нагріти до  $70^\circ\text{C}$  і титрувати. Кінцеву точку титрування визначають без індикаторним методом – за появою рожевого забарвлення розчину, що не зникає протягом 30 секунд [8].

Методика перманганатометричного визначення поліфенольних сполук у рослинній сировині:

Пробопідготовка. 1 г наважки природної рослинної сировини (чаю) з похибкою 0,0002 г помістили в колбу об'ємом  $250\text{см}^3$ , далі долили  $100\text{ см}^3$  киплячої дистильованої води та поставили на водяну баню. Екстракцію



дубильних речовин чаю ведуть кип'ятінням протягом 45 хвилин. Потім екстракт фільтрують під вакуумом крізь воронку Бюхнера в колбу місткістю 500 см<sup>3</sup>, фільтрат переносять в мірну колбу місткістю 100см<sup>3</sup>, охолоджують та доводять до мітки дистильованою водою.

Порядок проведення роботи: відбирають 10мл проби у колбу місткістю 1000 мл (нею ми замінили відсутню випарювальну чашку об'ємом 850 см<sup>3</sup>), додають 25мл індигокармінового індикатору та 750мл води з крана (на нашу думку, така велика кількість води потрібна для розбавлення власного кольору напою та для окиснення калій перманганатом саме дубильних речовин, які з поміж усіх органічних речовин, присутніх у рослинній сировині є найсильнішими відновниками і тому реагують швидко навіть за значного розбавлення). Титрують 0,1 н розчином калій перманганату до зміни кольору з синього у яскраво-жовтий у точці еквівалентності. Титрування проводять 3-5 разів [7].

Для того, щоб перевірити, скільки перманганату йде на окиснення чайного таніну, паралельно робиться паралельний контрольний дослід. Замість екстракту беруть 10мл дистильованої води, а усі інші реактиви використовуються у тих же кількостях [9].

Для визначення вмісту дубильних сполук у вині відбирали аліквоту 10 см<sup>3</sup> його і далі проводили визначення аналогічно до інших об'єктів.

Оброблення результатів: вміст таніну у природних об'єктах розраховували за формулою:

$$A = \frac{(a - a_1) \cdot 0,004157 \cdot v \cdot 100}{v_1 \cdot m}$$

де  $a$  – кількість 0,1н розчину калій перманганату, витраченого на окиснення поліфенольних речовин;

$a_1$  – кількість 0,1н розчину калій перманганату, витраченого на титрування холостої проби (води та індигокарміну);

0,004147 – кількість дубильних речовин, окислюється 1 см<sup>3</sup> 0,1 н розчину калій перманганату, г;

$v$  – об'єм отриманого екстракту природного об'єкту.

$v_1$  – об'єм аліквоти екстракту природного об'єкту.

$m$  – маса наважки сухого природного об'єкту [7].

#### **IV. Робота у групах**

Результати дослідження необхідно розрахувати та записати у таблицю

1.1.

*Таблиця 1.1.*

№ з/п	Досліджуваний продукт	$V, \text{см}^3$	$A, \%$
1			
2			
3			

#### **V. Звіт про виконання роботи. Узагальнення й систематизація результатів роботи.**

По закінченню уроку кожен здобувач освіти повинен мати в наявності оформлену таблицю.

#### **VI. Підбиття підсумків заняття**

Що ви винесли з заняття? Чи корисно було?

Що вам сподобалося на факультативі?

Чи справилися із завданнями легко? Що викликало труднощі?