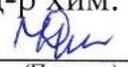


МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«КУБАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
(ФГБОУ ВО «КубГУ»)

Факультет Химии и Высоких технологий
Кафедра физической химии

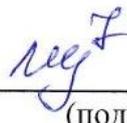
Допустить к защите
Заведующий кафедрой
д-р хим. наук, проф.

В. И. Заболоцкий
(Подпись)
14.06. 2019 г.

Руководитель ООП
д-р хим. наук, проф.

Н. Д. Письменская
(Подпись)
14.06. 2019 г.

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА
(МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ)

**ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ИОНООБМЕННЫХ
МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ АНТОЦИАНОВ ИЗ СТОЧНЫХ
ВОД ПИЩЕВЫХ ПРОИЗВОДСТВ**

Работу выполнила  14.06.19 А. В. Клевцова
(подпись)

Направление подготовки 20.04.01 Техносферная безопасность
(код, наименование)

Направленность (профиль) Безопасность технологических процессов
и производств

Научный руководитель
проф., д-р хим. наук, проф.  14.06.19 Н. Д. Письменская
(подпись)

Нормоконтролер
доц., канд. хим. наук  14.06.19 С. С. Мельников
(подпись)

Краснодар
2019

РЕФЕРАТ

Работа содержит 50 с., 21 рис., 2 табл., 67 источн.

ИОНООБМЕННЫЕ СМОЛЫ, pH – ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНАЯ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЯ, СОРБЦИЯ, ДЕСОРБЦИЯ, АНТОЦИАНЫ

Объекты исследования – ионообменные смолы КУ-2-8, АВ-17-2П, АВ-17-8, ЭДЭ-10П, растворы антоцианов, имитирующие состав сточных вод пищевых производств с pH = 3,00; 6,00; 9,00; растворы десорбентов 1 М NaCl (pH = 3 и pH = 11) и 90 % C₂H₅ОН (pH = 3 и pH = 11).

Цель работы – исследование возможности использования ионообменных материалов для извлечения антоцианов из сточных вод пищевых производств.

Проведена комплексная оценка возможности использования ионообменных материалов для процессов извлечения антоцианов из сточных вод пищевых производств методами спектрофотометрии, оптической микроскопии, цветовой визуализации; получены равновесные и кинетическими характеристики процессов сорбции/десорбции.

Установлено, что сорбция антоцианов компонентами ионообменных материалов обусловлена стэкинг взаимодействиями ароматических компонентов сорбируемых веществ и сорбентов, а также электростатическими взаимодействиями антоцианов с фиксированными группами ионообменных смол. Найдены оптимальные значения pH солевых растворов для эффективной сорбции и десорбции антоцианов.

По результатам проделанной работы опубликовано 14 тезисов в материалах конференций международного, всероссийского и регионального уровней, а также представлено 2 постерных и 2 устных доклада.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	4
1 Литературный обзор	6
1.1 Структура антоцианов и их свойства.....	6
1.2 Способы извлечения и концентрирования антоцианов	9
1.3 Взаимодействия антоцианов с ионообменными материалами	10
2 Экспериментальная часть.....	13
2.1 Объекты исследования	13
2.1.1 Ионообменные смолы	13
2.1.2 Подготовка ионообменных смол к проведению исследований.....	17
2.1.3 Исследуемые растворы.....	17
2.1.4 Вспомогательные растворы	18
2.2 Определение массовой концентрации суммы антоцианов.....	19
2.3 Изучение равновесных характеристик сорбционного процесса.....	20
2.4 Изучение кинетических характеристик сорбционного процесса	20
2.5 Метод оптической спектроскопии	21
2.6 Метод цветовой индикации антоцианов в ионообменных смолах.....	21
2.7 Кинетические характеристики процесса десорбции	22
2.8 Обработка результатов измерений.....	23
3 Результаты и обсуждения.....	25
3.1 Равновесные характеристики сорбции антоцианов ионитами.....	25
3.2 Кинетические зависимости сорбции антоцианов ионитами	25
3.3 Цветовая индикация антоцианов в растворе и ионитах.....	25
3.4 Оптические изображения ионитов после их контакта с антоцианами...	25
3.5 Кинетические зависимости десорбции антоцианов ионитами	25
Заключение	26
Список использованных источников	27

ВВЕДЕНИЕ

Использование возобновляемых источников энергии и сырья является одним из наиболее важных условий обеспечения устойчивого развития мирового сообщества, составной частью которого является Россия. Один из наиболее перспективных путей обеспечения этого условия - извлечении ценных компонентов из сточных вод и отходов пищевых производств. Краснодарский край является регионом с развитой перерабатывающей промышленностью продуктов сельскохозяйственного производства. Наиболее быстрыми темпами развивается виноделие, сточные воды которого являются многокомпонентной загрязняющей смесью с веществами различной химической природы, в том числе и с ценными компонентами, такими как антоцианы [1]. Эти вещества обладают антиоксидантной [2], антираковой активностью [3], используются как пищевые красители [4], входят в состав различных косметических средств.

С другой стороны, сточные воды и отходы виноделия представляют собой колоссальную нагрузку на очистные агрегаты, в том числе загрязняют ионообменные материалы. Антоцианы или их соединения с танинами и сахарами играют решающую роль в накоплении и увеличении доли необратимых загрязнителей на поверхности ионообменников не только в виноделии, но и в производстве других напитков. Таким образом, иониты становятся непригодными для дальнейших очистных мероприятий и превращаются в отходы. Как известно, ионообменные смолы, в зависимости от их применения в промышленности, могут относиться ко всем классам опасности по классификатору отходов производства и потребления. Например, ионообменная смола, отработанная при очистке кубовых остатков от непредельных углеводов в производстве фенола и ацетона относиться к четвертому классу опасности [5].

Российское законодательство предписывает сдавать на утилизацию отработанные ионообменные смолы в специализированные предприятия,

обладающие лицензиями на право обращения с опасными отходами [6,7]. На практике не все предприятия следуют данному указанию. Выбор пути «смериться и оплатить штраф» оказывается «выгодным», так как на сегодняшний момент затраты на переоборудование производства несоизмеримо больше по сравнению с суммами, предписанными органами Росприроднадзора. Таким образом, отработанные смолы способны оказать значительное воздействие на экологическую безопасность: загрязнить водоемы, убить их флору и фауну, отрицательно сказаться на экологии местности в целом. Во избежание вышеперечисленных последствий, важно повысить экологичность и эффективность процесса ионообменной очистки сточных вод винной промышленности за счет сокращения объема отработанных ионообменных материалов и извлечения ценного компонента – антоциана из них.

1 Литературный обзор

1.1 Структура антоцианов и их свойства

Что же делает прекрасными созревшую вишню, виноград, сливу и землянику, а великолепную малину? Кто виновник окрашивания столь нелюбимой красной свеклы и украшения овощей - краснокочанной капусты. Все вышеперечисленные фрукты и овощи с кладезем полезных веществ обязаны своей окраской антоцианам.

Антоцианы относятся к обширной группе водорастворимых растительных пигментов, содержащихся в растениях (плодах, листьях, лепестках), флавоноидам и представляют собой гликозиды антоцианидинов [8].

На рисунке 1 схематично представлена структура антоцианидинов [9]. Антоцианидины состоят из углеродного скелета (C6-C3-C6). Углеродный скелет содержит в себе хроман (C₉H₁₀O), к которому в положении 2 присоединено фенольное кольцо. Бензольное кольцо (A) непосредственно связано с пираном, фенольное кольцо (B), присоединено к бензопирану в положении 2 и пирановое кольцо (C) (рисунок 1). Антоцианины отличаются от других групп флавоноидов наличием формального положительного заряда на атоме кислорода пиранового кольца.

На сегодняшний день в природе было найдено более чем 500 антоцианов и около 23 антоцианидинов [10].

Наиболее распространены в растительном мире следующие шесть антоцианидинов: пеларгонидин (Pg), пеоинидин (Pn), цианидин (Cy), мальвидин (Mv), петунидин (Pt), дельфинидин (Dp) (рисунок 1). Гликозиды трех метилированных антоцианидинов (Cy, Dp и Pg) являются наиболее широко распространенными в природе: присутствуют в 80 % окрашенных листьев, 69 % фруктов, 50 % лепестков цветов [11].

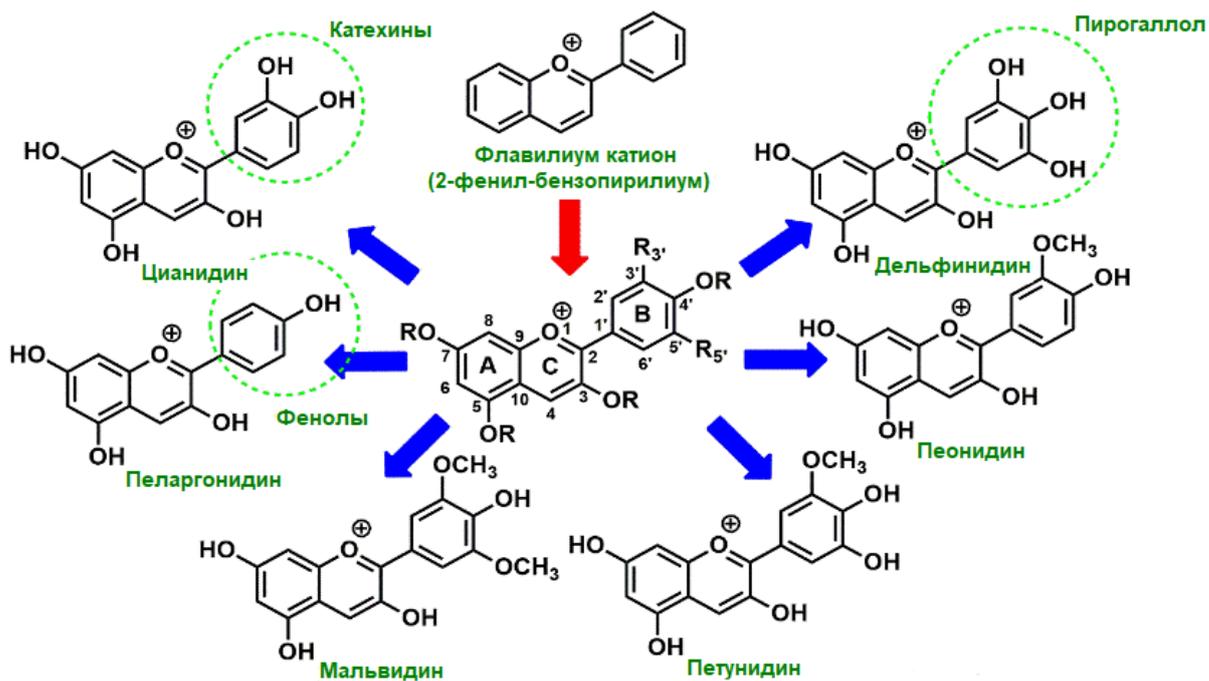


Рисунок 1 – Общая структура флавилиум катиона (AH^+) и основные антоцианидины

Известно, что данные растительные пигменты очень реакционноспособные и нестабильные соединения. Поэтому в зависимости от условий окружающей среды, таких как pH, температура, свет, растворитель, присутствия ионов металлов, антоцианы претерпевают структурные изменения, сопровождающиеся фотофизическими и химическими изменениями [12, 13].

Большое число исследований было направлено на изучения влияния pH среды на антоцианы [14, 15]. Было установлено, что все антоцианы содержат хромофорную группу, структура которой в значительной мере зависит от pH среды [16, 17]. Трансформация этой структуры приводит к изменению цвета антоциана с красного (кислые растворы) до желто-зеленого (щелочные растворы). Таким образом, в водных растворах существует пять молекулярных видов химического равновесия антоцианидинов: красная пирилиевая соль, бесцветное псевдооснование, синяя хиноидная форма, пурпурный фенолят хиноидной формы, жёлтый халкон (рисунок 2).

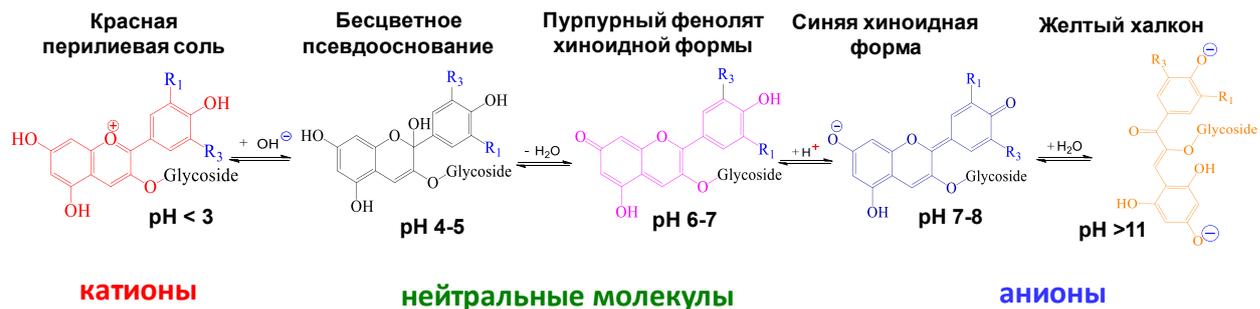


Рисунок 2 – Структурные трансформации антоцианов в водном растворе

Интерес к полифенолам, в частности к антоцианам, резко возрос после признания их потенциальной пользы для здоровья [18]. Эпидемиологические исследования обнаружили прямую связь между высоким потреблением полифенолов и уменьшением риска развития некоторых хронических болезней.

Антоцианы являются одними из самых распространенных полифенолов во фруктах и овощах и обладают мощными антиоксидантными свойствами [19, 20].

Исследования показывают, что антоцианины обладают и антиканцерогенным действием. К примеру, Ноу D.X. с соавторами изучал влияние шести антоцианидинов в виде агликонов на развитие раковых опухолей в клетках JB6 мышей. Оказалось, что антоцианидины способствуют подавлению генезиса опухоли [21].

Также есть основания полагать, что антоцианины являются диетическим веществом, которое способно положительно влиять на организм человека [22].

Эпидемиологическими исследованиями доказано, что включение в пищевой рацион продуктов, содержащих антоцианидины (черника, красное вино), снижает риск сердечно-сосудистых заболеваний и улучшает зрение [23, 24].

1.2 Способы извлечения и концентрирования антоцианов

В последние годы тренд на переработку, извлечение ценных компонентов из растительного сырья набирает обороты в научной среде [25].

К тому же больше десяти лет назад ученые начали рассматривать способы повторного использования полифенолов, высокоценных соединений, перерабатывая стоки пищевых производств в исходное сырье с высокой экономической ценностью [26].

Волфорд и соавторы привнесли способы получения проантоцианидин - содержащих растворов, порошков и напитков из отходов клюквенного растительного сырья [27].

В России группа ученых предложила метод извлечения антоцианов, который заключается в экстрагировании антоцианосодержащего шрота картофеля фиолетового, который получают после извлечения картофельного крахмала смесью водного раствора этилового спирта и соляной кислоты [28].

Бурный рост винной промышленности в нашей стране сподобил на создание следующей технологии. Способ получения антоцианинсодержащего вещества из листьев винограда, включающий измельчение растительного сырья, а именно листья винограда сорта Каберне красного цвета. Далее происходит экстракция водно-спиртовой смесью и концентрирование антоцианинсодержащих веществ [29].

Хассон совместно с коллегами, используя ультрафильтрационные мембранные модули в процессе электродиализа обогащал клюквенный сок антоцианами, что придавало напитку улучшенные органолептические показатели, а также повышало полезность сока для здоровья человека [30, 31].

Фаучер и соавторы исследовали полупромышленную электродиализную ячейку с биполярными мембранами для производства клюквенного сока с пониженным содержанием кислот, обогащенного антоцианами [32].

Еще одной, быстро развивающейся областью применения комбинированных мембранных технологий, в том числе сорбционных, является переработка сточных вод и создание систем оборотного водоснабжения в пищевой промышленности и индустрии производства алкогольных и безалкогольных напитков [33], а также извлечение антиоксидантов - антоцианов из отходов виноделия.

В научной литературе вполне обоснован факт, что сорбционные методы извлечения антоцианов в сочетании с мембранными методами их очистки демонстрируют более высокую эффективность по сравнению с традиционно применяемым методом экстракции [34]. В основном направление исследования в области извлечения антоцианов из фруктов и ягод сводится к применению пористых неполярных сорбентов и смол, которые имеют ароматическую матрицу [35, 36]. Ароматическая матрица сорбента способствует сепарации сахаров и полифенолов в растворах. Однако в литературе в основном делается упор на удельную площадь поверхности, размера пор и гранул сорбента, а также температуры ведения процесса, как основных факторов, влияющих на сорбционную способность.

Удалось найти некоторые работы, которые посвящены извлечению антоцианов смолами, которые имеют фиксированные группы с определенным зарядом [37].

1.3 Взаимодействия антоцианов с ионообменными материалами

Мембранные технологии, которые славятся своей экологической составляющей, интенсивно внедряются и вытесняют традиционные промышленные химические и физико-химические методы. На сегодняшний момент комбинированные мембранные технологии повсеместно применяются в водоподготовке [38, 39], переработке, концентрировании, очистки и разделении биомассы, пищевой [40] и фармацевтической промышленности [41, 42].

Одной из основных проблем мембранных технологий заключается в явлении отравления (фаулинг) мембран. Отравление представляет собой скопление растворенных или взвешенных частиц внутри пор или снаружи ионообменного материала, к тому же это происходит и за счет сорбции ионообменным материалом органических веществ [43, 44].

В итоге качество мембранных процессов заметно ухудшается, так как растет энергопотребление и падает производительность мембранных установок [45, 46].

Например, довольно большое гидравлическое сопротивление мембран и, как следствие, ухудшение производительности мембранных систем при обратном осмосе и ультрафильтрации возникает из-за отравления мембран [47, 48].

Таким образом, трудность процессов извлечения, концентрирования и очистки антоцианов заключается в том, что натуральные виноматериалы и соки содержат свыше 600 веществ, многие из которых склонны к самоассоциации или образованию соединений с другими компонентами обрабатываемой жидкой среды и/или материалами, из которых изготовлены сорбенты и мембраны.

Более широко рассмотрены и проанализированы механизмы отравления ионообменных материалов для микро- и ультрафильтрационных мембран [49, 50] при их взаимодействии с протеинами, полисахаридами и полифенолами [51, 52].

Отравление ионообменных материалов полифенолами может происходить из-за π - π (стэкинг) взаимодействий, так как гидрофобные ароматические структурные элементы полифенолов (антоцианы и танины) имеют химическое сродство к ионообменной матрице или потенциально могут взаимодействовать с фиксированными группами ионообменных материалов [53], а так же по ситовому механизму в результате загрязнения пор ультрафильтрационных мембран коллоидными частицами и (или) в результате электростатических (кулоновских) взаимодействий между

противоионами полифенолов (флавилиум катионами антоцианов) и фиксированными группами ионообменных материалов [54].

Знания, полученные при изучении механизмов отравления мембран полифенолами, могут быть применены при разработке сорбционных и мембранных методов извлечения, концентрирования и очистки антоцианов из растворов. Возможно повернуть негативный эффект от отравления мембран полифенолами в полезное свойство - селективного извлечения полифенолов, в том числе антоцианов, из сложных смесей.

Данное предположение находит свое подтверждение в работах, где изучались процессы сорбции близких по химической структуре веществ к антоцианам, например, ванилин (4-гидрокси-3-метоксибензальдегида) [55]. В этих исследованиях показано, что анионообменные смолы обеспечивают более высокую скорость сорбции ванилина по сравнению с не имеющим положительно заряженных фиксированных групп сорбентом, который изготовлен из того же ароматического полимера, что и полимерная матрица смолы. Сильноосновную макропористую АОС можно многократно использовать в последовательных циклах сорбции-десорбции без ухудшения количественных характеристик извлечения ванилина.

Таким образом, комбинированные мембранно-сорбционные технологии являются весьма многообещающими для извлечения антоцианов из отходов пищевой и винной промышленности. В настоящее время для этих целей в основном применяются неполярные пористые сорбенты, но имеются отдельные работы, в которых демонстрируется высокая эффективность анионообменных материалов. Степень изучения механизмов сорбции антоцианов этими и катионообменными материалами носит фрагментарный характер. Более хорошо изучены механизмы фаулинга (отравления) этих материалов, а также ультра-, нано- и ионообменных мембран полифенолами. Эти знания можно применить для уточнения механизмов сорбции антоцианов ионообменными материалами.

2 Экспериментальная часть

2.1 Объекты исследования

2.1.1 Ионообменные смолы

Для данной работы были выбраны ионообменные смолы для изучения процессов извлечения антоцианов. Именно ионообменные смолы используются в промышленности в качестве сорбентов [56, 57], к тому же известно, что гранулированные иониты лучше сорбируют компоненты [58, 59].

Были отобраны смолы российского производства: КУ-2-8 смола катионообменная и АВ-17-2, АВ-17-8, ЭДЭ-10П смолы анионообменные.

На рисунке 3 представлен катионит КУ-2-8. Он является многофункциональной сильнокислотной ионообменной смолой с гелевой структурой. КУ-2-8 изготавливается на основе полистирола, сшитого дивинилбензолом (ДВБ), является сополимеризационным катионитом, содержащим один вид фиксированных ионов – сульфогруппы ($-\text{SO}_3$), которые присоединены к ароматическим кольцам.

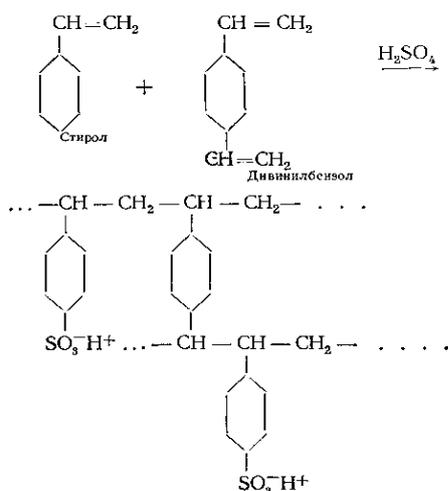


Рисунок 3 – Структура ионообменной смолы КУ-2-8

По внешнему виду смола КУ-2-8 представляет собой небольшие нерастворимые в воде гранулы (около 1 мм в диаметре) от светло-желтого до темно-коричневого цвета.

Стоит отметить, что катиониты, в том числе и КУ-2-8, невзрывоопасные и невоспламеняющиеся продукты, к тому же они не оказывают токсического воздействия на организм человека.

На рисунке 4 представлен анионит АВ-17-8. Данная ионообменная смола характеризуется сильной основностью. У анионита гелиевая структура полимеризационного типа. АВ-17-8 изготавливается хлорметилированием сополимера стирола с 8 % дивинилбензола и последующим аминированием триметиламином. Смола содержит четвертичные триметиламмониевые функциональные группы $(-N^+(CH_3)_3)$, которые присоединены к ароматическим кольцам.

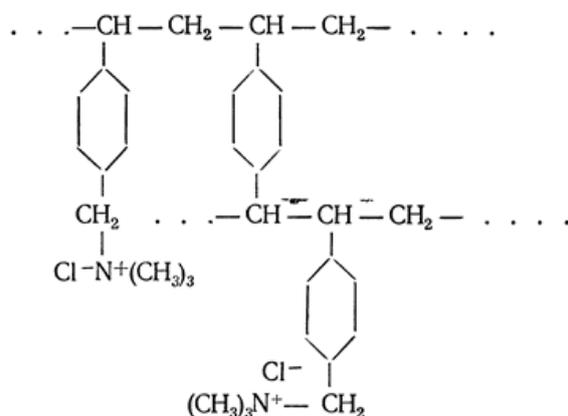


Рисунок 4 – Структура ионообменной смолы АВ-17-8

Как в случае со смолой КУ-2-8, анионит АВ-17-8 невзрывоопасен и не горит, для человека не несет токсического воздействия.

По внешнему виду анионит представляет собой сферические зерна от светло-желтого до насыщенного желтого-оранжевого цвета, размер зёрен которого варьируется от 0.315 до 1.25 мм.

Анионит АВ-17-2П – сильноосновная анионообменная смола макропористой структуры полимеризационного типа. Представляет собой

сополимер стирола и 2 % дивинилбензола (рисунок 4). Внешний вид - сферические зерна от белого до желтого цвета (от 0,4 - 1,6 мм).

На рисунке 5 представлен анионит ЭДЭ-10П. Данная ионообменная смола является полифункциональной и смешанной основности. В своем составе содержит вторичные, третичные и первичные аминогруппы. Анионит получают методом поликонденсации полиэтиленполиаминов с эпихлоргидрином. [60].

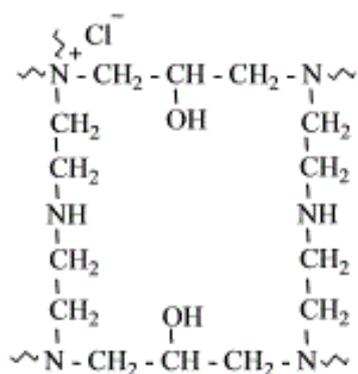


Рисунок 5 – Структура ионообменной смолы ЭДЭ-10П

Смола ЭДЭ-10П по внешнему виду представляет собой зерна неправильной формы, размер которых не превышает двух миллиметров. Цвет зерен тёмно-коричневый.

Исследование извлечения антоцианов ионообменными смолами имеет еще один неоспоримый плюс, в отличие от мембран. В случае ионообменных смол исключено влияние на процесс извлечения антоцианов компонентов и материалов, из которых состоят инертное связующее и армирующие ткани ионообменных мембран, так в ионообменных смолах их нет.

Некоторые из основополагающих характеристик вышеупомянутых катионообменных и анионообменных смол представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Некоторые характеристики исследуемых ионитов [61, 62]

Марки	Матрица	Функциональные группы	Обменная емкость (наб). мг-экв/см ³	Размер зерен, мм	Рекомендуемые области применения
КУ-2-8*	ПС + ДВБ (ароматическая)	-SO ₃ -	1,80	0,4 - 1,25	Водоподготовка, разделение веществ, получение особо чистых веществ в пищевой, медицинской и фармацевтической промышленности
АВ-17-2П*	ПС + ДВБ (ароматическая)	-N ⁺ (CH ₃) ₃		0,4-1,6	Очистка сахарных сиропов от посторонних красящих примесей, деминерализация окисляющих растворов, в процессах водоподготовки, при очистке сточных вод и возвратных вод, в гидрометаллургии, в химической промышленности
АВ-17-8*	ПС + ДВБ (ароматическая)	-N ⁺ (CH ₃) ₃ небольшое количество =NH, -NH ₂	1,20	0,4 - 1,25	Водоподготовка, химическая, фармацевтическая и пищевая промышленность
ЭДЭ-10П	ЭХГ (алифатическая)	=NH, -NH ₂	2,30	0.4 - 2.0	Водоподготовка, в производстве ионообменных мембран, в медицинской и пищевой промышленности, для очистки этилового спирта от примесей кислот и альдегидов.

* Процентное содержание сшивающего агента, дивинилбензола, в полистирольной матрице.

2.1.2 Подготовка ионообменных смол к проведению исследований

Используемые в данном исследовании ионообменные смолы перед непосредственной серией экспериментов подверглись предварительной подготовке, так как иониты следует отмыть от примесей низкомолекулярных органических соединений и неорганических ионов.

Навеску ионита (не больше 300 грамм) в сухом состоянии подвергают набуханию при помощи пятикратного количества насыщенного раствора хлористого натрия ($\text{NaCl}_{\text{p-p}}$). В таком состоянии ионит выдерживают сутки. После этого ионит отмывается дистиллированной водой, после чего аниониты переводят в OH -форму, а катиониты в H -форму. [63].

В среднем ионит отмывается около недели. Качество отмывки проверяется путем измерения pH и электропроводности раствора и раствора с ионитом. Разница данных измерений и составляет контрольное значение, по которому можно судить отмылась ионообменная смола или нет. Значение должно быть примерно равно значению электропроводности и pH , используемой дистиллированной воды ($\text{pH}=5,5$; электропроводность 0.5 мкСм см^{-1})

2.1.3 Исследуемые растворы

В исследованиях использовали раствор природной вытяжки антоцианов из виноградной мезги производства Словении в дистиллированной воде. В таблице 2 представлен состав природной вытяжки антоцианов ($\text{pH} = 2,95 \pm 0,05$). Он был определен с использованием метода жидкостной хроматографии коллегами из университета Лавалья в Квебеке, Канада – докторами наук в сфере пищевой промышленности Л. Базине и С. Михайлиным. Данные именитые ученые занимаются мембранными методами улучшения качества пищевой продукции [64,65].

Таблица 2 – Компонентный состав природной вытяжки антоцианов

Вещество	Концентрация, мг/дм ³
Цианидин-3-галактозид	105,580
Цианидин-3-глюкозид	20,802
Цианидин-3-арабинозид	102,000
Пеонидин-3-галактозид	51,771
Пеонидин-3-глюкозид	12,325
Пеонидин-3-арабинозид	280,306
Суммарная концентрация	572,784

Таким образом, исходная природная вытяжка антоцианов содержала в себе суммарную концентрацию антоцианов порядка 572 мг/дм³.

Рабочие растворы антоцианов, имитирующих сточные воды винной промышленности, готовились путем разбавления в дистиллированной воде искомой природной вытяжки антоцианов из виноградной мезги. Содержание антоцианов в исследуемых растворах варьировалось от 5 мг/дм³ до 100 мг/дм³. Растворы антоцианов доводили до значений pH 3,0±0,2; 6,0±0,2 и 9,0±0,2 путем добавления 1,0 М раствора NaOH или 1,0 М раствора HCl.

Контроль значений pH производили с помощью pH-метра Mettler Toledo FER20 (погрешность определения ±0.01 ед. pH).

2.1.4 Вспомогательные растворы

Путем изучения опыта работ по извлечению, концентрированию и разделению антоцианов в пищевой промышленности [29-30, 66] в роли десорбента в данном исследовании применили 90 % C₂H₅OH, который в зависимости от условий извлечения либо подкисляли, либо подщелачивали растворами 1,0 М HCl или 1,0 М NaOH.

В качестве более экологически направленной альтернативы было принято решение применить в качестве растворов десорбентов 1,0 М раствор NaCl, который также, либо подкисляли, либо подщелачивали.

Растворы хлорида натрия повсеместно применяют для регенерации ионообменных материалов от органических загрязнителей, таких как антоцианы. Поэтому вполне логично применить данный раствор для извлечения антоцианов.

2.2 Определение массовой концентрации суммы антоцианов

Суммарную массовую концентрацию антоцианов в растворе определяли рН - дифференциальным методом [67]. В данном методе суммарную массовую концентрацию антоцианинов в пересчете на цианидин-3-глюкозид определяют на основе изменения поглощения света с длиной волны 510 нм при изменении кислотности растворов с рН от 1 до 4,5.

Метод рН - дифференциальной спектрофотометрии основан на специфической для антоцианинов обратимой трансформации хромофора, и интенсивности поглощения света в зависимости от рН раствора.

На рисунке 6 можно увидеть, что при рН = 1 антоцианины представляют собой катион флавилия интенсивно красного цвета, а при рН = 4,5 антоцианины – это нейтрально заряженный карбинол бесцветный.

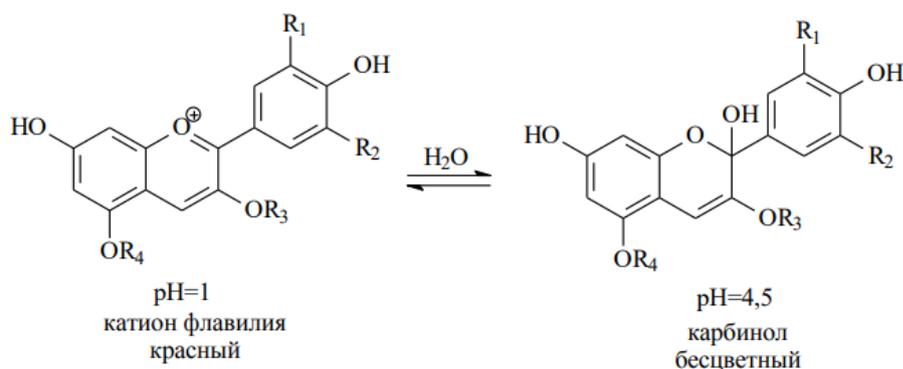


Рисунок 6 – Таутомерные переходы антоцианинов в буферных растворах с рН=1 и рН=4,5

2.3 Изучение равновесных характеристик сорбционного процесса

Были реализована следующая методика, которая позволила провести эксперимент по сорбции антоцианов ионообменными смолами и получить изотермы сорбции.

Навески влажной смолы, массой $1,0 \pm 0,1$ г вносили в конические колбы, заливали 20 см^3 модельными растворами антоцианов с концентрациями в диапазоне $10\text{-}100 \text{ мг/дм}^3$ ($0,0001\text{-}0,06 \text{ ммоль/дм}^3$) и перемешивали (120 об.) до установления состояния равновесия в системах раствор-смола.

Равновесное состояние определялось по отсутствию изменения концентрации контактирующего раствора со смолой. Это и является необходимой концентрацией исследуемых антоцианов.

Количество вещества внутри ионообменной смолы определялось по разнице между исходной концентрацией антоцианов в контактирующем со смолой раствором и концентрацией в равновесном с ионообменной смолой раствором.

Данный подход для изучения равновесных характеристик сорбции был реализован с растворами антоцианов при кислотном и щелочном значении pH.

2.4 Изучение кинетических характеристик сорбционного процесса

Для данной работы кинетические кривые сорбции получали в условиях постоянного объема.

Навески влажной смолы, которую предварительно подсушили при помощи фильтровальной бумаги, массой $1,0 \pm 0,1$ г вносили в конические колбы объемом 20 см^3 и заливали 20 мл исследуемого раствора антоцианов.

Определяли изменение концентрации антоцианов в растворе до момента наступления состояния равновесия в исследуемых системах раствор-смола. Интервал времени контакта исследуемых растворов и ионита

составлял от 10 до 180 мин. при постоянном перемешивании (120 об.). Затем отбирали 0,5 см³ пробы, вносили в колбы вместимостью 10 см³ и доводили объем до метки буферными растворами с рН = 1 и рН = 4,5. Выдерживали 15 мин и измеряли оптическую плотность растворов при двух длинах волн 510 нм и 700 нм в кювете с толщиной оптического слоя 1 см рН – дифференциальным методом. Использовался спектрофотометр марки LEKI SS 2107, Финляндия.

Данный эксперимент проводился с растворами антоцианов с разными значениями рН: три, шесть и девять.

Кинетические зависимости строились для всех четырех изучаемых ионообменных смол после их контакта с модельными растворами антоцианов со значениями рН равными трем, шести и девяти.

2.5 Метод оптической спектроскопии

Для наглядного подтверждения взаимодействий между ионообменными смолами и антоцианами применили метод оптической спектроскопии.

Для этого воспользовались оптическим микроскопом SOPTOP модели CX40M (Китай), снабжённый USB камерой TOUPCAM U3CMOS 18000KPA и окуляром SOPTOP LMPlan 10x/0.30 ∞/- WD12.2, увеличение объектива 10x. Далее применяли встроенную программу для обработки изображений TourView. Исходные образцы, прошедших солевую подготовку и образцы после контакта в растворе антоцианов, представлены в виде изображений срезов гранул ионообменных смол.

2.6 Метод цветовой индикации антоцианов в ионообменных смолах

В данном исследовании применялся метод цветовой индикации антоцианов из-за способности данных соединений менять свой цвет в зависимости от рН среды. То есть они ведут себя как рН-индикаторы.

На рисунке 7 представлена шкала для вышеописанного метода.



Рисунок 7 – Шкала цветовой индикации антоцианов в зависимости от значения рН

2.7 Кинетические характеристики процесса десорбции

После процесса сорбции антоцианов ионообменными материалами мы изучали процесс десорбции данных веществ из ионообменных смол. Кинетические кривые десорбции получали в условиях постоянного объема раствора.

Было отобраны навески смол КУ-2-8 и АВ-17-8, содержащих антоцианы, которые помещали в колбы с 1 М NaCl с рН=11 (для КУ-2-8) и с рН=3 (для АВ-17-8). В другом эксперименте раствором для десорбции служил этиловый спирт девяностопроцентный.

Навески влажной смолы, которую предварительно подсушили при помощи фильтровальной бумаги, массой $1,0 \pm 0,1$ г вносили в конические колбы объемом 20 см^3 и заливали 20 мл раствором десорбента.

Определяли изменение концентрации антоцианов в растворе и смоле до момента наступления состояния равновесия в исследуемых системах раствор-смола. Интервал времени контакта растворов десорбента и ионита составлял от 10 до 180 мин. при постоянном перемешивании (120 об.). Затем отбирали $0,5 \text{ см}^3$ пробы, вносили в колбы вместимостью 10 см^3 и доводили объем до метки буферными растворами с рН = 1 и рН = 4,5. Выдерживали 15 мин и измеряли оптическую плотность растворов при двух длинах волн 510 нм и 700 нм в кювете с толщиной оптического слоя 1 см рН – дифференциальным методом.

2.8 Обработка результатов измерений

Расчет оптической плотности (A), которая соответствует суммарной концентрации антоцианов в растворе, осуществляли по формуле:

$$A = (A_{510} - A_{700})_{pH = 1} - (A_{510} - A_{700})_{pH = 4,5}, \quad (1)$$

где

A – измеренная оптическая плотность суммы антоцианинов;

A_{510} – измеренная оптическая плотность при длине волны 510 нм;

A_{700} – измеренная оптической плотность при длине волны 700 нм.

Массовую концентрацию суммы антоцианов $C(x)$, мг/дм³, рассчитывали в пересчете на цианидин – 3 – глюкозид (С3G) по формуле:

$$C(x) = \frac{A * M(x) * V_1}{V_2 * E * L} * 10^3, \quad (2)$$

где

A – измеренная оптическая плотность суммы антоцианинов;

$M(x)$ – молекулярная масса С3G, равная 449,2 г/моль;

V_1 – вместимость мерной колбы, взятой для разбавления, см³;

V_2 – объем пробы, отобранный для анализа, см³;

E – молярный коэффициент экстинкции С3G, равный 26900 [моль*см/дм³]⁻¹;

L – длина оптического пути кюветы, равная 1 см.

Данные вычисления проводились с точностью до третьего десятичного знака. Расхождение между двумя параллельными определениями (в процентах от среднего значения), выполненными в условиях повторяемости, не должно превышать предела повторяемости (сходимости) при вероятности 0,95.

При расчёте значения массовой концентрации антоцианов, сорбируемых исследуемой ионообменной смолой ($C_{ц.смолы}$) использовали уравнение:

$$C_{ц.смолы} = \frac{(C_{ц.исх.} - C_{ц.текущ.}) * V_2}{V_{смолы}}, \quad (3)$$

$$V_{смолы} = m * \rho, \quad (4)$$

где

$C_{ц.исх.}$ – исходная концентрация антоцианов в смоле, мг/дм³;

$C_{ц.текущ.}$ – концентрация антоцианов в смоле текущая, мг/дм³;

$V_{смолы}$ – объем смолы, дм³;

m – масса смолы, г;

ρ – плотность смолы, г/дм³.

Правильность определения концентраций антоцианов была проверена методом «введено – получено».

Для экспериментального определения величины сорбции антоцианов ионообменными смолами применялась следующая формула:

$$Q = \frac{V * (C_0 - C)}{m}, \quad (5)$$

где

C_0 – начальная концентрация сорбата в растворе, ммоль/дм³;

C – равновесная концентрация антоцианов в растворе, ммоль/дм³;

V – объем раствора, взятого для процесса сорбции, дм³;

m – масса смолы, г.

3 Результаты и обсуждения

3.1 Равновесные характеристики сорбции антоцианов ионитами

Данный раздел изъят, поскольку представленные результаты имеют оригинальный характер.

3.2 Кинетические зависимости сорбции антоцианов ионитами

Данный раздел изъят, поскольку представленные результаты имеют оригинальный характер.

3.3 Цветовая индикация антоцианов в растворе и ионитах

Данный раздел изъят, поскольку представленные результаты имеют оригинальный характер.

3.4 Оптические изображения ионитов после их контакта с антоцианами

Данный раздел изъят, поскольку представленные результаты имеют оригинальный характер.

3.5 Кинетические зависимости десорбции антоцианов ионитами

Данный раздел изъят, поскольку представленные результаты имеют оригинальный характер.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием методов спектрофотометрии, оптической микроскопии, цветовой визуализации, и путем изучения равновесных и кинетических изотерм процессов сорбции/десорбции проведена оценка возможности использования ионообменных материалов и солевых растворов для извлечения антоцианов из сточных вод пищевых производств.

Показано, что структура антоцианов внутри ионообменных материалов отличается от их структуры в равновесных растворах.

Основными механизмами сорбции антоцианов ионообменными смолами являются стэкинг взаимодействия с ароматическими фрагментами ионообменной матрицы и электростатические взаимодействия с фиксированными группами.

Солевые растворы могут стать достойной альтернативой водно-спиртовым смесям для извлечения антоцианов из ионообменных смол при условии правильного подбора их pH.

Некоторые наиболее важные публикации по итогам проделанной работы представлены ниже:

1 Klevtsova A. Effect of ion exchange resin nature on sorption of anthocyanins from aqueous solutions at different pH / A. Klevtsova, O. Rybalkina, N. Pismenskaya // Proceedings of International conference “Ion transport in organic and inorganic membranes” (Sochi, 21-26 May 2018) – Краснодар: «BestPrint», 2018. – pg. 123-125.

2 Клевцова А.В. Использование ионообменных смол в качестве сорбентов для извлечения антоцианов из сточных вод / А.В. Клевцова, Н.Д. Письменская // Тезисы докладов краевой научно-практической конференции «Высшее Образование – Техносферной Безопасности Краснодарского Края» (Краснодар, 22 ноября 2017 г.) – Краснодар: Кубанский государственный университет, 2017. – с. 55-57.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Jackson, R.S. Wine science: principles and applications / R.S. Jackson. – 4 ed. – London: Academic Press, 2014. – P. 751.
- 2 Coklar, H. Anthocyanins and phenolic compounds of Mahonia aquifolium berries and their contributions to antioxidant activity / H. Coklar, M. Akbulut // Journal of Functional Foods. – 2017. – V. 35. – P. 166-174.
- 3 Raffa, D. Recent discoveries of anticancer flavonoids / D. Raffa, B. Maggio, M. V. Raimondi, F. Plescia, G. Daidone // European Journal of Medicinal Chemistry. – 2017. – V. 142. – P. 213-228.
- 4 Rodriguez-Amaya, B. D. Natural food pigments and colorants / B. D. Rodriguez-Amaya // Current Opinion in Food Science. – 2016. – V. 7 – P. 20 – 26.
- 5 Об утверждении Федерального классификационного каталога отходов: приказ Федеральной службы по надзору в сфере природопользования от 22 мая 2017 г. No 242 (ред. от 25.11.2018).
- 6 Об отходах производства и потребления: Федеральный закон от 24 мая 1998 г. No 89-ФЗ (ред. от 25.12.2018).
- 7 Об охране окружающей среды: Федеральный закон от 10 февраля 2002 г. No 7-ФЗ (ред. от 29.07.2018).
- 8 Sinopoli, A. Computational aspects of Anthocyanidins and Anthocyanins: a review / A. Sinopoli, G. Caloger, A. Bartolotta // Food Chemistry. – 2019. – V. 3 – P. 1-19.
- 9 Fang, J. Classification of fruits based on anthocyanin types and relevance to their health effects / J. Fang // Nutrition. – 2015. – V.31 – No. 11 – 12. – P. 1301 – 1306.
- 10 Sipahli, S. Stability and degradation kinetics of crude anthocyanin extracts from H. sabdariffa / S. Sipahli, V. Mohanlall, J.J. Mellem // Food Science and Technology. – 2017. – V. 37. – No. 2. – P. 209–215.

11 He, J. Anthocyanins: Natural Colorants with Health-Promoting Properties / J. He, M. M Giusti // *Annual Review of Food Science and Technology*. – 2010. – V. 1. – No. 1. – P. 163–187.

12 Delgado-Vargas, F. Natural pigments: carotenoids, anthocyanins, and betalains — characteristics, biosynthesis, processing, and stability / F. Delgado-Vargas, A. R. Jiménez, O. Paredes-López // *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. – 2000. – V. 40 – P. 173 – 289.

13 Roidoung, S. Estimation of kinetic parameters of anthocyanins and color degradation in vitamin C fortified cranberry juice during storage / S. Roidoung, K. D. Dolan, M. Siddiq // *Food Research International*. – 2017. – V. 94. – P. 29 – 35.

14 Leon-Carmona, J. R. Deprotonation routes of anthocyanidins in aqueous solution, pKa values, and speciation under physiological conditions / J. R. Leon-Carmona, A. Galano, J. R. Alvarez-Idaboy // *RSC Advances*. – 2016. – V. 58. – P. 53421-53429.

15 Tang, P. Black goji as a potential source of natural color in a wide pH range / P. Tang, M.M. Giusti // *Food Chemistry*. – 2018. – V. 269. – P. 419-426.

16 Pina, F. Chemistry and applications of flavylum compounds: a handful of colours / F. Pina, M. J. Melo, C.A. Laia, A. J. Parola, J.C. Lima // *Chemical Society Reviews*. – 2012. – V. 41– No. 2. – P. 869 – 908.

17 Fevrier, H. Polyphenol profile, PPO activity and pH variation in relation to colour changes in a series of red-fleshed apple juices / H. Fevrier, J. M. Le Quere, G. Le Bail, S. Guyot // *LWT - Food Science and Technology*. – 2017. – V. 85 – Part. B. – P. 353 – 362.

18 Scalbert, A. Dietary intake and bioavailability of polyphenols / A. Scalbert, G. Williamson // *The Journal of Nutrition*. – 2000. – V. 130 – P. 73 – 85.

19 Patro, B. S. Protective Activities of Some Phenolic 1,3-Diketones against Lipid Peroxidation: Possible Involvement of the 1,3-Diketone Moiety / B. S. Patro,

S. Rele, G. J. Chintalwar, S. Chattopadhyay, S. Adhikari, T. Mukherjee // *Chembiochem.* – 2002. – V. 3 – No. 3. – P. 364 – 370.

20 Viljanen, K. Protein – lipid interactions during liposome oxidation with added anthocyanin and other phenolic compounds. / K. Viljanen, R. Kivikari, M. Heinonen // *J. Agric. Food Chem.* – 2004. – V. 52 – No. 1. – P. 1104 – 1111.

21 Hou, D. X. Anthocyanidins inhibit activation protein 1 activity and cell transformation: structure-activity relationship and molecular mechanisms. / D. X. Hou, K. Kai, J. J. Li // *Carcinogenesis.* – 2004. – V. 25 – No. 1. – P. 29 – 36.

22 Galvano, F. Cyanidins: metabolism and biological properties. / F. Galvano, L. La Fauci, G. Lazzarino // *J. Nutr. Biochem.* – 2004. – V. 15 – No. 1. – P. 2 – 11.

23 Nielsen, I. L. Absorption and excretion of black currant anthocyanins in human and watanabe heritable hyperlipidemic rabbits. / I. L. Nielsen, L. O. Dragsted, G. Ravn – Harren // *J. Agric. Food Chem.* – 2003. – V. 51 – No. 9. – P. 2813 – 2820.

24 Ставицкая, Т. В. Применение экстракта черники в офтальмологии. / Ставицкая Т. В. // *Клинич. офтальмология.* – 2002. – Т. 3 – No. 2. – С. 86.

25 Kosseva, M. R. Science and Technology of Fruit Wine Production / M. R. Kosseva, V. K. Joshi, P. S. Panesar – Academic Press is an imprint of Elsevier, 2017, – P.1-758.

26 Russo, C. A new membrane process for the selective fractionation and total recovery of polyphenols, water and organic substances from vegetation waters (VW) / C.A. Russo // *Journal of Membrane Science* – 2007. – V. 288. – P. 239-246.

27 Process for Extracting Compound from Cranberry Leaves and Related Products: Patent US 2013/0090378 A1 / Woolford, et al. – 2013.

28 Способ получения антоцианов из растительного сырья: пат. 2672396 Рос. Федерация N 2018107289; заявл. 28.02.18; опубл. 14.11.18, Бюл. No. 32.

29 Способ получения средства, обладающего антиоксидантной активностью: пат. 2568908 Рос. Федерация N 2014134311/15; заявл. 22.08.14; опубл. 20.11.15, Бюл. N 32.

30 Husson, E. Selective anthocyanins enrichment of cranberry juice by electro dialysis with ultrafiltration membranes stacked / E. Husson, M. Araya-Farias, Y. Desjardins, L. Bazinet // Innovative Food Science and Emerging Technologies. –2013. – V. 17. – P. 153–162.

31 Husson, E. Selective anthocyanins enrichment of cranberry juice by electro dialysis with filtration membrane: Influence of membranes characteristics / E. Husson, M. Araya-Farias, Y. Desjardins, L. Bazinet // Journal of Membrane Science. – 2013. – V. 448. – P. 114–124.

32 Faucher, M. Drastic Energy Consumption Reduction and Ecoefficiency Improvement of Cranberry Juice Deacidification by Electro dialysis with Bipolar Membranes at Semi-industrial Scale: Reuse of the Recovery Solution / M. Faucher, E. Serre, S. Mikhaylin // Journal of Membrane Science. – 2018. – V. 555. – P. 105-114.

33 Cassano, A. Advances in Membrane Technologies for Water Treatment: Materials, Processes and Applications. Book chapter: Membrane technologies for water treatment and reuse in the food and beverage industries – Netherlands: Elsevier, 2015. – P. 551-580.

34 Kaushik, A. Recovery of antioxidants from sugarcane molasses distillery wastewater and its effect on biomethanation / A. Kaushik, S. Basu, S. Raturi, V. S. Batra, M. Balakrishnan // Journal of Water Process Engineering. – 2018. – V. 25. – P. 205-211.

35 Soto, M.L. Recovery, concentration and purification of phenolic compounds by adsorption: a review / M.L Soto, E. Conde, A. Moure, H. Domínguez, J.C. Parajo // Journal of Food Engineering. – 2011. – V. 105. – P. 1-27.

36 Buran, T. J. Adsorption/desorption characteristics and separation of anthocyanins and polyphenols from blueberries using macroporous adsorbent resins / T. J. Buran, A.K. Sandhu, Z. Li, C. R. Rock, W. W. Yang, L. Gu // *Journal of Food Engineering*. – V. 128. – 2014. – P. 167-173.

37 Taktak, F. Resin-loaded cationic hydrogel: A new sorbent for recovering of grapefruit polyphenols / F. Taktak, Z. Ciğeroğlu, Y. Ögen, Ş.İ. Kirbaşlar // *Chemical Engineering Communications*. – 2018. – V. 205. – P. 1442-1456.

38 Tawalbeh, M. Membrane separation as a pre-treatment process for oily saline water / M. Tawalbeh, A. Al Mojily, A. Al-Othman, N. Hilal // *Desalination*. – 2018. – V. 447. – P. 182-202.

39 Ding, Y. Effects of protein properties on ultrafiltration membrane fouling performance in water treatment / Y. Ding, B. Ma, H. Liu, J. Qu // *Journal of Environmental Sciences*. – 2019. – V. 77. – P. 273-281.

40 Cissé, M. Selecting ultrafiltration and nanofiltration membranes to concentrate anthocyanins from roselle extract (*Hibiscus sabdariffa* L.) / M. Cissé, F. Vaillant, D. Pallet, M. Dornier // *Food Res.* – 2011. – V. 44. – P. 2607-2614.

41 Gu, Y. Fate of pharmaceuticals during membrane bioreactor treatment: Status and perspectives / Y. Gu, J. Huang, G. Zeng, L. Shi, Y. Shi, K. Yi // *Bioresource Technology*. – 2018. – V. 268. – P. 733 – 748.

42 Javadi, M. PVDF membranes embedded with PVP functionalized nanodiamond for pharmaceutical wastewater treatment / M. Javadi, Y. Jafarzadeh, R. Yegani, S. Kazemi // *Chemical Engineering Research and Design*. – 2018. – V. 140. – P. 241 – 250.

43 Madaeni, S. S. Chemical cleaning of reverse osmosis membranes / S. S. Madaeni, T. Mohamamdi, M. K. Moghadam // *Desalination*. – 2001. – V. 134. – No. 1. – P. 77 – 82.

44 Palencia, M. Description of fouling, surface changes and heterogeneity of membranes by color-based digital image analysis / M. Palencia, T. Lerma, V. Palencia // *J. Membr. Sci.* – 2016. – V. 510. – P. 229 – 237.

45 Mulyati, S. Improvement of the antifouling potential of an anion exchange membrane by surface modification with a polyelectrolyte for an electro dialysis process / S. Mulyati, R. Takagi, A. Fujii, Y. Ohmukai, T. Maruyama, H. Matsuyama // *J. Membr. Sci.* – 2012. – V. 417. – P. 137 – 143.

46 Bukhovets, A. Fouling of anion-exchange membranes in electro dialysis of aromatic amino acid solution / A. Bukhovets, T. Eliseeva, Y. Oren // *J. Membr. Sci.* – 2010. – V. 364 – No. 1. – P. 339 – 343.

47 Belleville, M. P. Differential roles of red wine colloids in the fouling of a cross-flow microfiltration alumina membrane / M. P. Belleville, J. M. Brillouet, B. Tarodo de la Fuente, L. Saulnier, M. Moutounet // *Vitic. Enol. Sci.* – 1992. – V. 46. – P. 100 – 107.

48 Majeed, T. Understanding the risk of scaling and fouling in hollow fiber forward osmosis membrane application / T. Majeed, S. Phuntsho, S. Jeong, Y. Zhao, B. Gao, H. K. Shon // *Process Safety and Environmental Protection* – 2016. – V. 104 – Part B. – P. 452 – 464.

49 Vernhet, A. Fouling of organic microfiltration membranes by wine constituents: importance, relative impact of wine polysaccharides and polyphenols and incidence of membrane properties / A. Vernhet, M. Moutounet // *J. Membr. Sci.* – 2002. – V. 201. – P. 103 – 122.

50 Persico, M. How peptide physicochemical and structural characteristics affect anion-exchange membranes fouling by a tryptic whey protein hydrolysate / M. Persico, S. Mikhaylin, A. Doyen, L. Firdaous, R. Hammami, L. Bazinet // *J. Membr. Sci.* – 2016. – V. 520. – P. 914 – 923.

51 Steinhauer, T. Membrane fouling during ultra- and microfiltration of whey and whey proteins at different environmental conditions: The role of aggregated whey proteins as fouling initiators / T. Steinhauer, M. Marx, K. Bogendörfer, U. Kulozik // *J. Membr. Sci.* – 2015. – V. 489. – P. 20 – 27.

52 El Rayess, Y. Membrane Technologies in Wine Industry: An Overview / Y. El Rayess, M. Mietton-Peuchot // Crit. Rev. Food Sci. Nutr. – 2016. – V. 56 – No. 12. – P. 2005 – 2020.

53 Ulbricht, M. Fouling in microfiltration of wine: The influence of the membrane polymer on adsorption of polyphenols and polysaccharides / M. Ulbricht, W. Ansorge, I. Danielzik, M. König, O. Schuster // Separation and Purification Technology. – 2009. – V. 89 – No. 3. – P. 335 – 342.

54 Zator, M. Microfiltration of protein/dextran/polyphenol solutions: characterization of fouling and chemical cleaning efficiency using confocal microscopy / M. Zator, M. Ferrando, F. López, C. Güell // J. Membr. Sci. – 2009. – V. 344 – No.1. – P. 82 – 91.

55 Шолохова А. Ю. Сорбция ванилина сверхсшитым полистирольным сорбентом MN-202 / А. Ю. Шолохова, Ю. В. Патрушев, Т. В. Елисеева // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2018. – Т. 18. – Вып. 2. – С. 916-922.

56 Мальцева, В. С. Очистка сточных вод от катионных и прямых красителей ионообменными смолами / В. С. Мальцева, Ф. Ф. Ниязи, М. Г. Деменкова // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2002. – Т. 2 – No. 1. – С. 112 – 126.

57 Darracq, G. Kinetic and isotherm studies on perchlorate sorption by ion-exchange resins in drinking water treatment / G. Darracq, J. Baron, M. Joyeux // Journal of Water Process Engineering. – 2014. – V. 3. – P. 123 – 131.

58 Никитина, С. Ю. Применение ионообменных смол для очистки пищевого этанола от органических кислот / С. Ю. Никитина, Л. В. Рудакова, С. И. Карпов, О. Б. Рудаков // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2014. – Т. 14 – No. 4. – С. 642 – 647.

59 Тимофеев, К. Л. Кинетика сорбции ионов индия, железа и цинка слабокислотными катионитами / К. Л. Тимофеев, А. В. Усольцев,

С. А. Краюхин, Г. И. Мальцев // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2015. – Т. 15 – №. 5. – С. 720 – 729.

60 Акберова, Э. М. Структурные и физико-химические характеристики анионообменных мембран МА-40 и МА-41 после термохимического воздействия / Э. М. Акберова, М. Д. Малыхин // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2014. - Т. 14. – №. 2. – С. 232 – 239.

61 ГОСТ 20298-74. Смолы ионообменные. Катиониты. Технические условия. (с Изменениями N 1-5). Взамен ГОСТ 13505-68, ГОСТ 5.1428-72; введ. 1976-01-01. – М.: Издательство стандартов, 1991. – 23 с.

62 ГОСТ 20301-74. Смолы ионообменные. Аниониты. Технические условия (с Изменениями N 1-5). Взамен ГОСТ 13504-68, ГОСТ 5.1342-72; введ. 1974-25-11. – М.: Издательство стандартов, 1992. – 24 с.

63 Березина, Н. П. Физико-химические свойства ионообменных материалов / Н. П. Березина, Н. А. Кононенко, Г. А. Дворкина, Н. В. Шельдешов. – Краснодар: Изд-во Кубан. гос. ун-та, 1999. – 90 с.

64 Dufton, G. Positive Impact of Pulsed Electric Field on Lactic Acid Removal, Demineralization and Membrane Scaling during Acid Whey Electrodialysis / G. Dufton, S. Mikhaylin, S. Gaaloul, L. Bazinet // International Journal of Molecular Sciences. – 2019. – V. 20. – No. 797. – P. 1 – 17.

65 Mikhaylin, S. Milk protein production by a more environmentally sustainable process: Bipolar membrane electrodialysis coupled with ultrafiltration / S. Mikhaylin, L. Patouillard, M. Margni, L. Bazinet // Green Chemistry. – 2017. – V. 20. – No. 2. – P. 1 – 16.

66 Полина, С.А. Состав антоцианов плодов черники обыкновенной, брусники обыкновенной и клюквы обыкновенной Красноярского края по данным ВЭЖК / С.А. Полина, А.А. Ефремов // Химия растительного сырья. – 2014. – No. 2. – С. 103 – 110.

67 ГОСТ 32709-2014 Продукция соковая. Методы определения антоцианинов. Введен. 2016-01-01. М.: Стандартиформ, 2014.