

САНИТАРНО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АНИОНИТОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Исследованы санитарно-химические и органолептические показатели водных экстрактов из анионитов ИА-1 и ИА-3. Выявлено влияние температуры, времени экстракции и механических воздействий на интенсивность миграции примесей из анионитов. Показано, что по комплексу показателей анионит ИА-3 превосходит ИА-1 и может быть рекомендован для использования в процессах водоподготовки на предприятиях пищевой промышленности.

Ионообменные смолы нашли широкое применение в различных отраслях промышленности, в том числе и пищевой – для очистки воды, лимонной и молочной кислоты и для получения аминокислот, обработки свеклосахарных растворов [1]. Применение ионитов помимо экономической выгоды способствует улучшению условий труда, повышает качество получаемой продукции. Однако они могут служить источником загрязнения обрабатываемых сред, а в конечном итоге – готовых продуктов токсическими веществами -незаполимеризовавшимися мономерами, продуктами деструкции, загрязнителями исходного сырья и другими примесями, интенсивность миграции которых в значительной степени зависит от качества ионитов и от условий их применения.

Ионообменные смолы содержат в своем составе остаточные количества мономеров, катализаторов, сшивающих агентов и имеют в составе молекул активные группы со связями С=С, С-О, С-N. Последние легко подвергаются гидролитическому расщеплению, что особенно характерно для анионитов [2].

Дополнительным источником загрязнения пищевых сред органическими веществами в процессе эксплуатации ионитов является их разрушение.

Водоподготовка в пищевой, в частности ликеро-водочной, промышленности осуществляется с использованием пористых анионитов в качестве сорбентов органических веществ, содержащихся в исходной природной воде [3]. Согласно существующим требованиям применяемые аниониты должны иметь высокую химическую и термическую стойкость и не выделять в контактирующие пищевые среды и воду токсические вещества в количествах, которые могут оказать неблагоприятное воздействие на организм человека. Однако отмеченные выше особенности анионитов, мигрирующих из них примесей, а также неизвестный химический состав этих примесей не позволяют априори су-

дить об их безвредности. В связи с этим нами проведена санитарно-химическая оценка анионитов, применяемых или перспективных для использования в ликеро-водочной промышленности.

Для удаления органических примесей в водоподготовке на ликеро-водочных предприятиях используется анионит ИА-1 [4]. Анионит представляет собой продукт конденсации резорцина с метафенилендиамином и формальдегидом в солянокислой среде. Анионитом, сорбционные свойства которого относительно органических примесей воды выше, чем у ИА-1, является ИА-3, получаемый на основе метафенилендиамина, фенола, формальдегида и ароматических смол [2]. Использование для синтеза этих смол фенолов и особенно токсичного формальдегида требует тщательного исследования условий их безопасного применения.

Экспериментальная часть

Для исследования миграции примесей из анионитов использовались водные вытяжки из смол, полученные при различных температурах и временах контакта. В вытяжках определялись перманганатная окисляемость, характеризующая содержание восстанавливающих органических соединений, бромное число, обусловленное суммарным количеством непредельных соединений, рН и сухой остаток, соответствующий содержанию нелетучих соединений [5]. Анализу подвергались товарные смолы, кондиционированные согласно [6]. Механическая стойкость анионитов определялась встряхиванием в шюттель-аппарате при различном времени контакта. Органолептические показатели определялись согласно инструкции Минздрава РФ [7].

Результаты и их обсуждение

В таблице 1 показаны данные анализа водных вытяжек из товарных анионитов ИА-1, полученных при различных температурах и времени экстрагирования 24 часа.

Из величины перманганатной окисляемости вытяжек из анионита ИА-1 видно, что он содержал заметное количество органических примесей, среди которых, как следует из значения бромного числа, присутствуют непредельные соединения. С увеличением температуры количество извлекаемых примесей возрастает. Отмеченные особенности влияния температуры связаны с повышением степени гидролиза компонентов смолы и переходом продуктов гидролиза в водную среду, что подтверждается снижением рН с 1,95 до 1,75. Важным является малолетучесть примесей, так величина сухого остатка изменяется не очень сильно. Полученные при всех температурах экстракты не имеют запаха.

Определение механической стойкости встряхиванием в шоттель-аппарате в течение 1, 3, 5 часов при 20° С показало, что количество примесей возрастает с увеличением времени воздействия, однако общее количество их было в 2 раза меньше, а рН выше (2,0), чем при более высокой температуре, что указывает на меньшую интенсивность гидролиза (табл. 2). При этом характер вкуса и запаха не изменился.

Определяющим фактором, влияющим на процесс извлечения примесей из смолы в воду, является время контакта (табл. 3).

С увеличением времени воздействия количество вымываемых из смолы примесей возрастает, а величина рН снижается. Обращает на себя внимание, что при этом величина сухого остатка практически не изменяется. Это указывает на то, что с увеличением длительности экстракции общий прирост примесей осуществляется за счет летучих веществ. При этом органолептические показатели по-прежнему определяются кислым характером вымываемых примесей.

Исследование анионита ИА-3 проводили по аналогичной методике. О наличии в сорбенте ИА-3 примесей судили по водным вытяжкам (1:100) из товарного анионита при 20 и 80° С при экстрагировании в течение 24 часов (табл. 4).

Количественная оценка примесей в экстрактах говорит о значительном увеличении их с повышением температуры. Поэтому была проведена специальная очистка товарного анионита ИА-3 от примесей последовательным

Таблица 1. Показатели качества водных экстрактов из товарных анионитов ИА-1

Температура экстрагирования, °С	Перманганатная окисляемость, мг О ₂ /л	Бромное число, мг Вг ₂ /л	Сухой остаток мг/л	рН	Органолептические показатели	
					Запах (балл)	Вкус (балл)
40	5,64	2,40	312,8	1,95	отсутств.	5, кисл.
60	7,84	3,06	424,0	1,88	отсутств.	5, кисл.
80	9,40	3,84	463,2	1,75	отсутств.	5, кисл.

Таблица 2. Показатели качества водных экстрактов из товарного сорбента ИА-1 при механическом воздействии

Время действия, час	Перманганатная окисляемость, мг О ₂ /л	Бромное число, мг Вг ₂ /л	Сухой остаток мг/л	рН	Органолептические показатели	
					Запах (балл)	Вкус (балл)
1	2,12	0,96	278,8	2,1	отсутств.	5, кисл.
2	3,36	1,28	280,9	2,0	отсутств.	5, кисл.
3	4,00	1,60	284,0	2,0	отсутств.	5, кисл.

Таблица 3. Показатели качества водных экстрактов из товарного сорбента ИА-1 при различном времени контакта при 20° С

Время действия, час	Перманганатная окисляемость, мг О ₂ /л	Бромное число, мг Вг ₂ /л	Сухой остаток мг/л	рН	Органолептические показатели	
					Запах (балл)	Вкус (балл)
12	2,92	1,15	282,0	2,1	отсутств.	5, кисл.
24	3,76	1,44	284,4	2,0	отсутств.	5, кисл.
48	4,46	1,92	286,0	1,95	отсутств.	5, кисл.

Таблица 4. Показатели качества водных экстрактов из товарного анионита ИА-3

Температура экстрагирования, °С	Перманганатная окисляемость, мг О ₂ /л	Сухой остаток мг/л	рН	Органолептические показатели	
				Запах (балл)	Вкус (балл)
20	8,6	19,6	5,00	2, посторон.	1, вяжущ.
80	159,16	294,8	5,92	4, посторон.	2, вяжущ.

кондиционированием 0,25 н раствором HCl и 0,5 н раствором NaOH (1 объем смолы к 6 объемам раствора). Расход воды при отмывке от ионов хлора составил 100 объемов, а от OH-ионов – 150 объемов на объем смолы.

Аналогично вышеприведенным исследованиям для санитарно-химических исследований использовали вытяжки из отмытого анионита ИА-3 (1:100), в которых определялось содержание примесей.

Как следует из таблицы 5, повышение температуры от 40° С до 60° С не вызывает значительного увеличения перманганатной окисляемости. При 80° С интенсивность извлечения примесей и величина перманганатной окисляемости резко возрастает. Аналогичная закономерность наблюдается и в изменениях сухого остатка.

Изменения качества экстрактов с повышением температуры наблюдаются также при органолептических исследованиях. Запах экстрактов определен как посторонний, а интенсивность его максимальна при 80° С и составляет 3 балла. В экстракте, полученном при 80° С, наблюдается изменение цвета до зеленого по сравнению с бесцветными экстрактами при 40° С и 60° С, что недопустимо по гигиеническим нормам. Горьковатость и интенсивность вкусовых качеств также выходит за пределы гигиенических норм.

Выявление влияния механических факторов на интенсивность миграции примесей из анионита ИА-3 проводилось встряхиванием навески анионита в шюттель-аппарате с дистиллированной водой (20° С) (табл. 6).

Величина окисляемости и сухого остатка увеличивается по мере продолжительности встряхивания, хотя и в меньшей степени, чем при воздействии температуры, что говорит о менее выраженном влиянии механических факторов на интенсивность извлечения примесей из смолы. Тем не менее, по данным органолептических исследований вкус во всех экстрактах горьковатый, а интенсивность его 2 балла, что выше гигиенической нормы.

Таблица 7 иллюстрирует влияние времени выдержки на интенсивность миграции примесей при 20° С.

С увеличением времени экстрагирования происходит увеличение перманганатной окисляемости и сухого остатка, а рН несколько увеличивается. Запах отсутствует, интенсивность горьковатости 1-2 балла.

Сравнение способов подготовки анионитов к работе проводилось измерением их растворимости путем многократного экстрагирования водой при 100° С с оценкой качества через каждые два часа. Данные показаны в таблице 8. Обращает на себя внимание резкое отличие в величинах сухого остатка в экстрактах после первых двух часов процесса. Гораздо большая (в 20 раз) его величина для анионита ИА-1, чем для ИА-3, указывает на присутствие в нем легко вымываемых примесей и подтверждает данные таблиц 1-3.

Достаточно близкие значения перманганатной окисляемости экстрактов для обоих анионитов и очень большие различия в величине сухого остатка указывают на различия в характере соединений, извлекаемых из них. Вымываемые из анионита ИА-1 соединения имеют ароматический характер, т. к. не окисляются перманганатом. Это является негативным фактором, т. к. указывает на протекание процессов деструкции полимера, что подтверждается также достаточно большими величинами сухого остатка экстрактов при больших временах контакта. Что же касается анионита ИА-3, то, по-видимому, деструкция матрицы ионита невелика, а вымываемые из него вещества легко окисляются, что указывает на их алифатическую природу.

Различные условия кондиционирования анионитов определяют рН экстрактов, величина которых в свою очередь влияет на органолептические показатели. Повышение рН экстрактов из анионита ИА-1 с увеличением времени контакта приводит к появлению запаха и снижению вкусового балла. Понижение же рН со временем в экстрактах из анионита ИА-3 способствует устранению запаха, определяемого, по-видимому, наличием низших аминов, хотя вкусовой балл также снижается.

Таким образом, санитарно-химические исследования анионита ИА-1 показали, что товарный анионит содержит заметное количество извлекаемых органических примесей, величина которых повышается с ростом температуры обрабатываемой воды. Органолептические показатели при этом выходят за пределы нормы при необычно большой величине сухого остатка экстракта. При относительно небольшой величине перманганатной окисляемости это говорит о вымывании значительного количества трудноокисляющихся веществ ароматического характера. Полученные

Таблица 5. Показатели качества водных экстрактов из отмытого анионита ИА-3 при различной температуре контакта

Температура экстрагирования, °С.	Перманганатная окисляемость, мг О ₂ /л	Сухой остаток, мг/л	рН	Органолептические показатели	
				Запах (балл)	Вкус (балл)
40	4,31	13,6	7,65	1, посторонний	2, горьковатый
60	6,03	18,8	7,55	2, посторонний	4, горький
80	17,97	32,0	7,15	3, посторонний	4, горький

Таблица 6. Показатели качества водных экстрактов из отмытого анионита ИА-3 при механических воздействиях при 20° С

Время контакта, час	Перманганатная окисляемость, мг О ₂ /л	Сухой остаток, мг/л	рН	Органолептические показатели	
				Запах (балл)	Вкус (балл)
1	2,03	6,4	6,90	отсутствует	2, горьковатый
3	2,42	7,6	7,05	отсутствует	2, горьковатый
5	2,58	8,0	7,20	отсутствует	2, горьковатый

Таблица 7. Показатели качества водных экстрактов из отмытого анионита ИА-3 при различном времени контакта и 20° С

Время экстрагирования, час	Перманганатная окисляемость, мг О ₂ /л	Сухой остаток, мг/л	рН	Органолептические показатели	
				Запах (балл)	Вкус (балл)
12	1,40	4,8	7,06	отсутствует	1, горьковатый
24	1,64	6,0	7,15	отсутствует	2, горьковатый
48	2,50	8,8	7,46	отсутствует	2, горьковатый

Таблица 8. Показатели качества экстрактов из товарного сорбента ИА-1 и кондиционированного ИА-3 при 100° С

Анионит	Время действия, час	Перманганатная окисляемость, мг О ₂ /л	Сухой остаток, мг/л	рН	Органолептические показатели	
					Запах (балл)	Вкус (балл)
ИА-1	2	6,65	380,8	1,80	отсутствует	5, кислый
	4	4,38	43,2	3,07	отсутствует	5, кислый
	6	3,76	36,8	3,05	2, ароматич.	5, кислый
	8	3,13	34,8	2,53	2, ароматич.	5, кислый
	10	2,82	34,4	3,22	1, ароматич.	3, кислый
ИА-3	2	7,44	18,4	8,10	2, посторонний	4, горький
	4	5,25	12,5	7,45	1, посторонний	4, горький
	6	4,62	9,0	7,35	отсутствует	2, горький
	8	3,68	4,5	7,50	отсутствует	2, горько-вяж.
	10	4,15	5,5	7,30	отсутствует	2, вяжущий
	12	3,05	4,0	7,15	отсутствует	2, вяжущий

данные показывают, что использование анионита ИА-3 в пищевых производствах с санитарно-гигиенической точки зрения возможно лишь при температурах ниже 40° С, а при более высоких температурах требует обязательного санитарно-химического контроля, а также разработки специальных технологий предварительной обработки, одной из которых и

является использованная в данной работе. Однако по комплексу санитарно-химических и органолептических показателей, характеризующих безопасное применение, анионит ИА-3 превосходит ИА-1 и может быть рекомендован для использования в процессах водоподготовки на предприятиях пищевой промышленности.

Список использованной литературы:

1. Чикин Г.А., Мяжкой О.Н. Ионнообменные методы очистки веществ. – Воронеж: Изд-во Воронежского гос. ун-та. – 1984. – 371 с.
2. Курухалия Ц.С., Саладзе К.М. Химически активные полимеры и их применение. – Л., 1969. – 208 с.
3. Глянцев Н.И., Котов В.В., Стекольников Н.М. Ионитная водоподготовка в ликеро-водочной промышленности. – Воронеж. Изд-во Воронежского гос. аграрного ун-та, 2005. – 97 с.
4. Производственно-технологический регламент на производство водок. ТР 10-04-03-07-90. – Москва, 1990. – 152 с.
5. Мазо А.А. К очистке ионитов от посторонних органических примесей // Теория и практика сорбционных процессов, Воронеж, 1996. – С. 131.
6. Пашков А.Б. Устойчивость анионита АВ-17-2П // Теория и практика сорбционных процессов. Воронеж, 1966. – С. 131.
7. Методические указания по санитарно-химической оценке ионнообменных смол, применяемых при обработке воды. Киев, 1965. – 61с.