

## ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПРИРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ В СПИРТОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

**А. Н. Мельник, В. В. Манк –**

Национальный университет пищевых технологий, г. Киев

**В. Ю. Третинник –**

Институт коллоидной химии и химии воды НАНУ, г. Киев

Досліджена можливість використання природного мінералу палігорськіту для очищення спиртових розчинів від важких металів. За допомогою термопрограмованої десорбції з мас-спектрометричним аналізом доведена екологічна безпека адсорбенту.

A possibility of natural mineral paligorskite utilization for purification of spirit solutions from heavy metals was investigated. With the help of thermo-program desorption, applying the mass spectrometric analysis, ecological safety of an adsorbent was proved.

Одним из важных факторов, обеспечивающих конкурентоспособность пищевой продукции, является ее качество, которое можно повышать путем дополнительной очистки. Важное место в этом направлении отводится адсорбционной очистке пищевых продуктов природными дисперсионными минералами, залежи которых в Украине огромные.

При разработке технологий очистки пищевого сырья природными минералами необходимо также учитывать перечень требований, которые обеспечивают экологическую безопасность самих технологий, а также пищевых продуктов, что контактируют с минералами. Адсорбенты не должны служить источником патогенной микрофлоры, вирусов, токсинов, которые будут способствовать заболеванию людей или уменьшению пищевой ценности сырья, а также не загрязнять продукты тяжелыми металлами и радионуклидами, не вносить посторонних запахов и вкусов, которые снизили бы органолептические показатели готовой продукции, производимой из этилового спирта. Водно-спиртовые растворы концентрацией 40 % об., из которых производят водку, именуется сортаками. Поэтому адсорбенты, используемые для очистки сортов, должны отвечать санитарно-техническим условиям, которые предусмотрены государственными стандартами, техническими условиями, инструкциями органов санитарного досмотра [1, 2].

В спиртовой промышленности Украины, особенно в ее ликеро-водочной отрасли, существуют устаревшие ГОСТы, которыми определены допустимые уровни содержания тяжелых металлов и арсена (показатели безопасности), не более (мг/кг): свинца – 0,300 (ГОСТ 26932-86); кадмия – 0,030 (ГОСТ 26933-86); ртути – 0,005 (ГОСТ 26927-86); цинка – 4,000 (ГОСТ 26934-86); арсена – 0,200 (ГОСТ 26930-86) [3].

Серия опытов по оценке эффективности адсорбционной очистки спиртовых растворов разными дисперсионными минералами показала, что наиболее эффективным из них оказался палыгорскит [1]. Палыгорскит и другие глинистые минералы несколько столетий используются в производстве терапевтических, желудочных, адсорбционных препаратов. Некоторые авторы [6–8] приводят примеры использования палыгорскита для получения систем мазеподобной консистенции, зубных порошков, присыпок, порошков для внутреннего использования. Медикаменты, изготовленные в гранулах и таблетках с использованием палыгорскита, не меняют своего состава при длительном хранении. Положительные результаты получены при использовании этого адсорбента в роли клеящих и разрыхляющих агентов в таблетках, но шире всего он используется при изготовлении жидких и мягких лекарств, как стабилизатор твердых нерастворимых веществ

в фармацевтических суспензиях и зубных пастах, для приготовления гидрофильных мазевых основ и других лекарств.

Цель данной работы состоит в исследовании вероятности загрязнения сортовок вредными примесями неорганического и органического происхождения, а именно тяжелыми металлами и токсическими углеводородами при контакте спиртовых растворов с палыгорскитом в процессе их адсорбционной очистки.

В экспериментах использовали лабораторный адсорбер, который заполнялся 4 г палыгорскита фракции 3,0–2,0 мм, предварительно высушенного при 190 °С на протяжении 5–6 часов и охлажденного до комнатной температуры. Сортовку, в количестве 0,2 л, пропускали через шар сорбента высотой 0,12 м и проводили исследования на содержание тяжелых металлов в очищенном растворе с помощью атомно-адсорбционного спектрофотометра С-115-М по методике [4] и присутствие углеводородов на поверхности палыгорскита методом термопрограммированной десорбции с мас-спектроскопическим анализом (ТПД МС) на мас-спектрометре МХ-7304 А. Сущность ТПД МС состоит в анализе летучих продуктов десорбции, извлекаемых с поверхности минерала в процессе нагревания образца в вакууме по соответствующей программе, методом мас-спектроскопии [5].

Проверка безопасности использования палыгорскита касательно вредных органических примесей методом ТПД МС выполнена по следующей методике: дисперсионные образцы массой 1 мг поместили в кварц-молибденовую кювету мас-спектромера, в которой было создано давление  $5 \cdot 10^{-1}$  Па.

Для достижения поставленной цели адсорбционной очистке палыгорскитом подвергали зерновые и меласные сортовки, потом их анализировали на содержание тяжелых металлов. Усредненные данные по содержанию тяжелых металлов в сортовках представлены в таблице.

Из анализа полученных результатов видно, что содержание свинца в зерновых сортовках уменьшается более чем в десять раз, цинка и железа – почти в два раза, что свидетельствует о перспективности использования палыгорскита, как сорбента тяжелых металлов из спиртовых растворов. Следует отметить незначительное повышение содержания кадмия и меди, но оно не выходит за пределы требований ГОСТа.

В меласных сортовках увеличивается содержание кадмия и меди, уменьшается количество свинца, цинка, а содержание железа остается неизменным после адсорбционной очистки палыгорскитом.

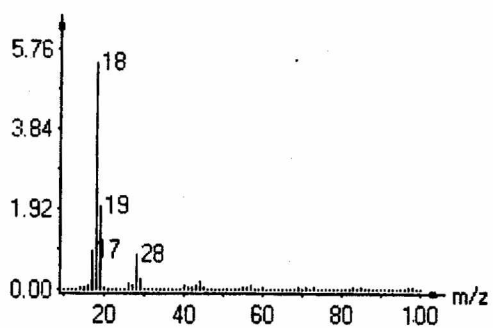
Характерная мас-спектрограмма палыгорскита приведена на рис. 1. Она демонстрирует четко выраженные пики заряженных фрагментов молекул ( $m/z$ , где  $m$  – масса фрагмента,  $z$  – его заряд), которые удаляются с поверхности палыгорскита в процессе термопрограммированной десорбции. Каждому пику соответствует остаток органического соединения определенной молекулярной массы. По соотношению этих пиков можно рассуждать об относительном количестве соответствующих фрагментов молекул.

Зависимость интенсивности пиков отдельных фрагментов молекул от температуры представлена на термомаспектрограммах (ТМС), приведенных на рис. 2, А, Б, для молекулярных масс 17, 28, 44, 57. Как видно, максимумы десорбции фрагментов молекул наблюдаются в низко- (60–180 °С) и высокотемпературных областях (250–500 °С). Низкотемпературным адсорбционным максимумам соответствуют выделение адсорбционно связанной воды и растворенных в ней углеводородов ( $m/z = 57, 27, 29, 43, 71, 85$ ) с поверхностного шара палыгорскита. Присутствие последних объясняется наличием в минерале органических кислот, особенно гуминовых, значительное количество которых находится в почве, контактирующей с минералами в природе. Следует отметить, что предвари-

**Таблица. Содержание тяжелых металлов (мг/л) в меласной (М) и зерновой (З) сортовке до (1) и после (2) очистки палыгорскитом**

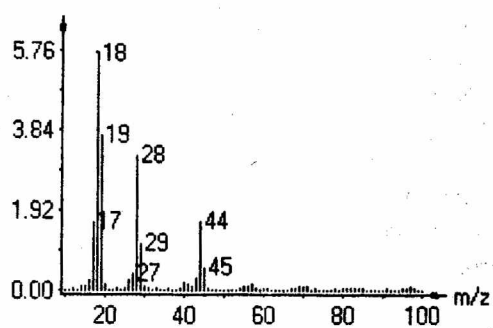
	Pb	Cd	Cu	Zn	Fe
М <sub>1</sub>	0,05	0,001	0,017	0,06	0,1
М <sub>2</sub>	0,005	0,006	0,020	0,06	0,11
З <sub>1</sub>	0,3	0,001	0,01	0,16	0,040
З <sub>2</sub>	0,018	0,004	0,02	0,08	0,028

I, отн. ед.



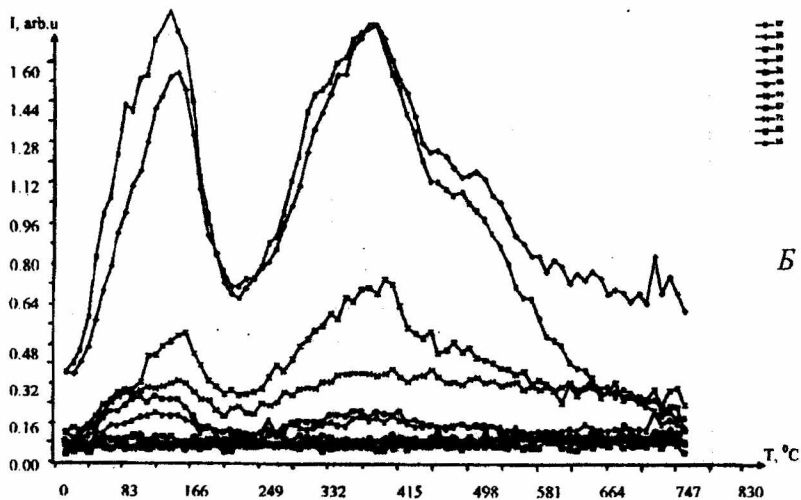
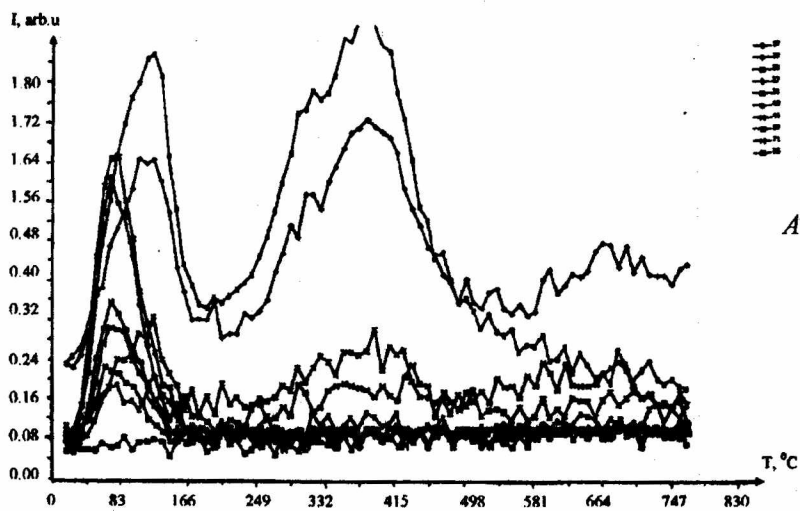
а

I, отн. ед.



б

**Рис. 1.** Масс-спектрограммы температурно-программированной десорбции палыгорскита, полученные при температурах, °С: а - 19; б - 613



**Рис. 2.** Термомас-спектрограмма программированной десорбции палыгорскита А - исходного, Б - после сорбции

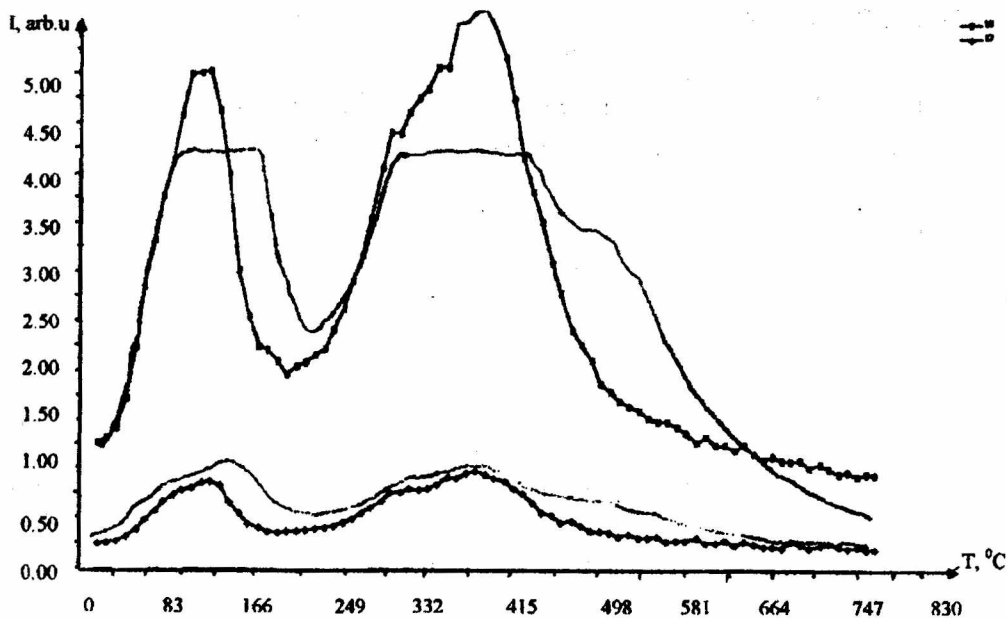


Рис. 3. Термомас-спектрограмма программированной десорбции палыгорскита при температуре 330 и 400°C

тельная обработка палыгорскита при  $t = 190^\circ\text{C}$  перед контактом со спиртовым раствором приводит к выделению этих углеводов с поверхностного шара минерала (рис. 2, Б).

Выделение фрагментов молекул в высокотемпературной области объясняется разложением гидроксильного покрова минералов, а также сильно связанной в тонких порах воды и некоторых остатков углеводов. Следует отметить, что ТМС в этой области тоже разделяются на 2 пика при температуре 330 °C и 400 °C (рис. 3), что указывает на сложный характер разложения минерала, причем характер пиков повторяется для всех фрагментов молекул, которые удаляются.

Таким образом, предварительная термообработка палыгорскита способствует удалению из его поверхности остатков органических веществ, которые в процессе очистки спиртовых растворов минералами не переходят в раствор и не загрязняют его.

Таким образом, проведенные исследования продемонстрировали эффективную адсорбционную способность палыгорскита касательно некоторых тяжелых металлов. В процессе адсорбционной очистки палыгорскитом канцерогенных веществ не определено, что подтверждает отсутствие загрязнения водно-спиртовых растворов дополнительными вредными примесями. На основе литературных источников и результатов исследований можно с уверенностью сделать вывод, что палыгорскит – безопасный адсорбент и его практическое использование для адсорбционной очистки водно-спиртовых рас-

творов не вызывает сомнений. На использование палыгорскита в пищевой промышленности существуют ОСТ и ГОСТ [9, 10].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Очищення харчових продуктів природними цеолітами / Л.М. Мельник, В.В. Манк, В.О. Маринченко та ін. // Матеріали міжнар. конф. – К., УДУХТ, 2001. С. 61–62.
2. Таран Н.Г. Адсорбенты и иониты в пищевой промышленности. – М.: Легкая и пищевая промышленность, 1983.
3. Міхненко Є.О., Кизюн Г.О., Міщенко О.С. та ін. Нові державні стандарти на спирт етиловий ректифікований // Наукові праці. – К., НУХТ, 2002. – № 12. – С. 62.
4. Межгосударственный стандарт ГОСТ 30178-96. Метод определения токсичных элементов в сырье и пищевых продуктах.
5. Pokrovskiy V.A. Temperature – programmed desorption mass spectrometry // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2000. – V. 62. – P. 407 – 415.
6. Сало Д.П., Овчаренко Ф.Д., Кулеш А.А. Палыгорскит, как склеивающий и бентонитовый агент в таблетках и гранулах // Фарм. ж. – 5, 9. – 1965.
7. Сало Д.П., Овчаренко Ф.Д., Круглицкий Н.Н. Высокодисперсные минералы в фармации и медицине. – К.: Наукова думка, 1969. – 228 с.
8. Гримм Р.Э. Минералогия и практическое использование глин. – М.: Мир, 1967. – С. 510.
9. ГОСТ 18.49.71. Бентониты для винодельческой промышленности.
10. ГОСТ 30233-95. Палыгорскит для винодельческой промышленности Виносорб.