

О. Г. Чудакова, А. В. Желовицкая, Ю. А. Тунакова

ИЗУЧЕНИЕ КОЛИЧЕСТВЕННОГО И КАЧЕСТВЕННОГО СОСТАВА ВЫДЕЛЕНИЙ ПРИ ВЫПЕКАНИИ ХЛЕБОБУЛОЧНЫХ ИЗДЕЛИЙ НА НЕПОДВИЖНОЙ ПОЛИМЕТИЛСИЛОКСАНОВОЙ ФАЗЕ

Ключевые слова: газовая хроматография, хроматограмма, воздух рабочей зоны, концентрация, этиловый спирт, бензол, толуол, акролеин, этилацетат, выпекание.

С целью оценки экологического состояния воздушной среды были проведены исследования по определению содержания химических веществ, выбрасываемых в воздухе рабочей зоны от технологической схемы производства ООО «Лайшевском пищекомбинате». Экспериментальную часть работы проводили на газовом хроматографе ФГХ-1, в результате комплексного анализа в воздушной среде были найдены: этиловый спирт и ацетон. Концентрация этилового спирта на некоторых хроматограммах превышала норму ПДК рабочей зоны.

Key words: gas chromatography, chromatogram, air of a working zone, concentration, ethyl alcohol, benzene, toluene, akroleine, ethyl acetate, baking.

For the purpose of an assessment of an ecological condition of the air environment researches on definition of the content of the chemicals which are thrown out in air of a working zone from the technological scheme of production of «JSC Laishevskom pishchekombinate» were conducted. Experimental part of work carried out on the gas FGH-1 chromatograph, as a result of the complex analysis in the air environment were found: ethyl alcohol and acetone. Concentration of ethyl alcohol on some chromatograms exceeded norm of maximum concentration limit of a working zone.

Введение

При выпекании хлебобулочных изделий выделяются акриламид, канцерогенность которого доказана, и в больших количествах газы- продукты разложения карбоновых кислот. Но характер компонентного состава воздуха значительно отличается при штатной работе оборудования и при возникновении нештатных ситуаций. Целью нашего исследования было установление соответствия нормативам количественного состава выбросов при нештатной работе оборудования.

Экспериментальная часть

В течение трех недель нами на ООО «Лайшевском пищекомбинате» проводился отбор проб воздуха рабочей зоны несколько раз за день. За этот промежуток времени на предприятии несколько раз отмечались нештатные ситуации, связанные с перебоями в работе оборудования и нарушениями технологического процесса. В первые три дня исследования, характер хроматограмм был схож, и показан, в качестве примера на рис. 1.

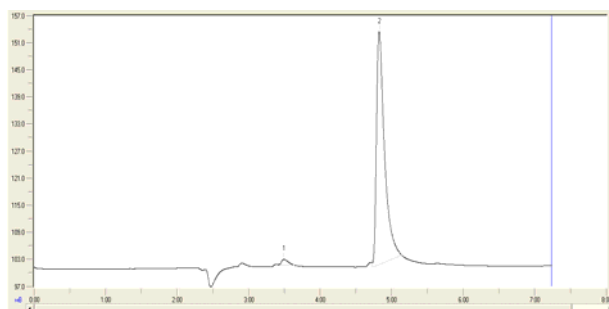


Рис. 1 - Пример хроматограммы выделений при выпекании в штатном режиме

Наблюдались идентичные пики, формируемые выделениями ацетона - продукта

окисления вторичного спирта после брожения дрожжей ($0,23-1,5 \text{ мг/м}^3$), и этилового спирта не превышающие концентрации ПДК рабочей зоны, в которых отсутствуют пики веществ не относящие к хлебопекарному производству [1].

Затем на предприятии произошла нештатная ситуация, которая резко изменила характер хроматограмм. На рис. 2 приведена хроматограмма, показывающая дублет из двух хроматографических пиков, состоящий из пиков этилового спирта и бензола. Дублет свидетельствует о перекрытии веществ, тем самым площадь бензола больше. Концентраций бензола составила $6,3 \text{ мг/м}^3$, что превышает концентрацию ПДК рабочей зоны в 1,5 раза.

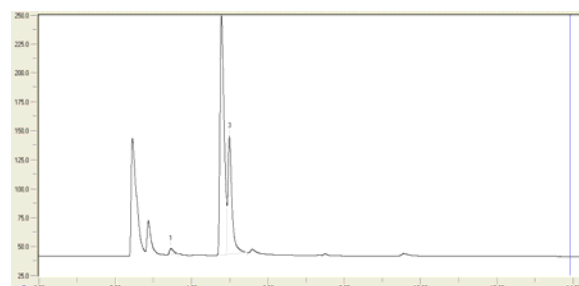


Рис. 2 - Пример хроматограммы выделений компонентов при нештатной ситуации

В дальнейшем произошло пригорание выпечки, что также изменило характер хроматограмм. При пригорании сдобного теста происходит реакции димиризации исходных продуктов, поэтому присутствуют пики акролеина, этилового спирта, бензола и толуола в пределах нормы. Наблюдается изобутиловый спирт, вероятно из-за использования некачественной воды, и реакцией дегидрирования с этиловым

спиртом приводит к нему. Опасный продукт как хлорбензол в воздухе рабочей зоны не поддается объяснению, потому что натрий хлор является слабым нуклеофилом и не сможет заместить атомы водорода в бензольном кольце [2]. Уширенный пик циклогексана превышает норму ПДК и также не поддается объяснению, так как для восстановления бензола, необходима платина. Концентрации выделяемых компонентов и площади получаемых пиков на хроматограммах приведены в табл. 1 и рис. 3.

Таблица 1 - Характеристика вредных выделений по нештатной ситуации

№	Название вещества	C, мг/м ³	S мВ*с
1	Ацетон	0,280	32,00
2	Акролеин	0,090	960,00
3	Этиловый спирт	56,000	960,000
4	Толуол	0,270	16,00
5	Изобутиловый спирт	0,120	9,20
6	Хлорбензол	0,120	22,00
7	Циклогексан	34,000	150,00

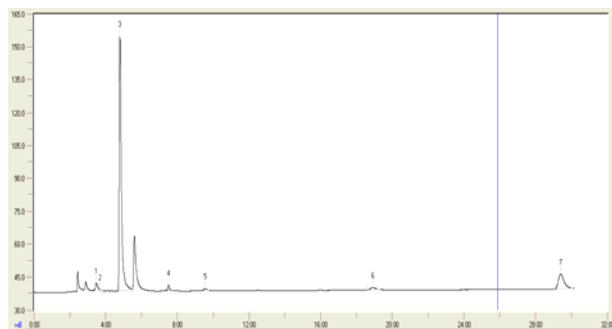


Рис. 3 - Пример хроматограммы воздуха рабочей зоны при длительном течении нештатной ситуации

По истечении времени вид хроматограмм не изменился, кроме небольшого уширенного пика соответствующий резонансным структурам этилацетата, который находится в пределах ПДК рабочей зоны. Его появление можно объяснить реакцией этерификации этилового спирта и уксусной кислоты [2], которая используется в качестве консерванта и разрыхлителя.

При выходе из строя оборудования были получены четкие хроматографические пики высокой площади, показывающие превышение ПДК рабочей зоны практически для всех компонентов в воздухе цеха Хлористый винил превышает 8,6 мг/м³, этиловый спирт - 2100 мг/м³, изобутиловый спирт - 4 мг/м³, акролеин - 1,2 мг/м³. Рабочие отмечали ухудшение самочувствия, появление сонливости, общий упадок сил. Наиболее тревожным является присутствие изопропилового спирта, который окисляется до ацетона, и не должны присутствовать при выпечке хлеба. Такой факт можно объяснить деструкцией «дешевого» пальмового масла [3]. Вероятнее всего образование толуола и бензола объясняется с этой точки зрения, так как кратная связь всегда легко может образовать цикл. Компонентный состав выделений и площади получаемых пиков показаны на рис. 4 и в табл. 2.

Таблица 2 - Характер выделений при сбое оборудования

№	Название вещества	C, мг/м ³	ПДК, р/з	S мВ*с
1	Хлористый винил	9,600	1,000	290,00
2	Ацетон	11,000	200,000	1300,00
3	Акролеин	1,400	0,200	9,30
4	Этилацетат	1,300	50,000	21,00
5	Изопропиловый спирт	0,130	10,000	16,00
6	Бензол	0,150	5,000	18,00
7	Изобутиловый спирт	4,100	10,000	330,00

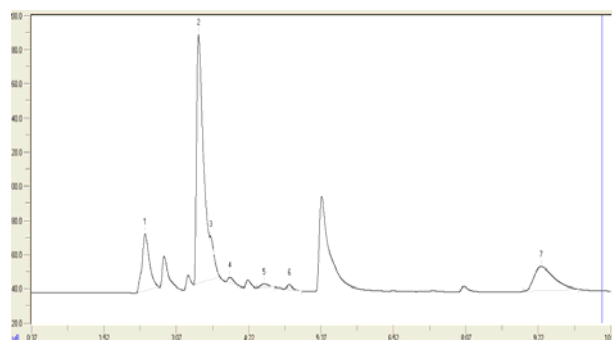


Рис. 4 - Пример хроматограммы при сбое оборудования

Через сутки характер хроматограмм соответствовал полученным ранее, при работе оборудования в штатном режиме. Таким образом, нами показана изменчивость количественного состава выделений при различных нештатных ситуациях, которые подтверждают необходимость систематического контроля качества воздуха рабочей зоны для принятия оперативных решений с целью обеспечения безопасности рабочих на производстве.

Экспериментальную часть работы проводили на газовом хроматографе ФГХ-1. Прибор зарегистрирован Государственным реестре средств измерений под №16615-07(сертификат RU.C.31.004.A №30175 от 23.01.2008). Все методики анализа аттестованы в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-6 [4] и внесены в Федеральный реестр. Эксперимент проводили в соответствии с методикой, применяемой для государственного экологического анализа промышленных выбросов. Разделение проводили на капиллярной колонке длиной 25 м (фаза ОВ-61) [1, 4]. В качестве газ-носителя использовали азот марки «о.ч.». Градуировку детектора хроматографа проводили по бензолу (аттестованная газовая смесь бензол в азоте) измеряли концентрации от 0,2 до 100 мг/м³.

Пробы воздуха были отобраны в пробоотборный пакет ПП-1-5,0 объемом 12 дм³ с помощью компрессора (электрического аспиратора) путем прокачивания воздуха в течение 20 минут со скоростью 0,6 дм³/мин. После прокачки аспиратор отключали и перекрывали оба зажима на концах газовой пипетки. В процессе

отбора пробы проводили измерение температуры окружающей среды и атмосферного давления с целью введения поправочных коэффициентов в формулу расчета массовой концентрации. Непосредственно перед проведением анализа газовые пипетки с анализируемыми пробами предварительного выдерживали в помещении лаборатории до комнатной температуры.

Для определения спиртов и кетонов пробу воздуха вытесняли в дозирующую петлю кран-дозатора газового хроматографа три раза. При этом кран-дозатор переводили в положение «отбор» пробы, подсоединяли к нему пробоотборный пакет и вытесняли часть пробы объемом 12 дм³ в дозирующую петлю газового хроматографа. После этого пробоотборный пакет отсоединяли от кран-дозатора для выравнивания в нем давления и через 1-2 сек. переводили кран-дозатор в положение «анализ».

Газовый хроматограф подключали к последовательному интерфейсу (com-порту) компьютера, который передает результаты анализа индивидуального состава анализируемой смеси в компьютерную программу. Вначале данные от хроматографа поступали в часть программы, где осуществляли управление аппаратурой, контролировали его техническое состояние в реальном режиме времени, проводили обработку полученных хроматограмм с возможностью вывода их на печать. Аналитические сигналы хроматографа обрабатывали в соответствии с базой данных хроматографической части программы, в которой находятся значения характеристик времен удерживания определенных веществ при использовании различных сорбентов и сорбатов, а также их физико-химические характеристики.

Компьютерная программа по результатам анализа проводила сравнение полученных экспериментальных данных с нормируемыми характеристиками в соответствии с базой данных. В

случае отклонения полученных значений от нормируемых показателей формируется сигнал на исполнительный механизм, величина которого определяется базой данных компьютерной программы.

Аналитический сигнал, сформированный компьютерной программой, перед поступлением на исполнительный механизм преобразовывается и усиливается, после чего газовый хроматограф проводит измерение концентрации спиртов и кетонов. Впоследствии через определенный промежуток времени проводится проверочный анализ произведенных ранее измерений концентраций. Если отклонение не будет обнаружено, то программа оставляет все без изменений и сигнал не формируется.

В результате проведенного исследования было установлено значительное отклонение от нормативных значений по ряду компонентов в воздушной среде рабочей зоны ООО «Лаишевского пищекомбината» с анализом возможных причин при возникновении различного рода нештатных ситуаций.

Литература

1. Методические указания по нормированию, учету и контролю выбросов загрязняющих веществ от хлебопекарных предприятий. М.: Росхлебпродукт, 1996, 13 с.
2. Гауптман З. Грефе Ю., Ремане Х. Органическая химия: учеб. пос.: Медиа Москва, 2012. 832 с.
3. Тарасова В.В., Николаева Ю.В., Рудакова М.Ю. Всерос.конф. Высокоэффективные пищевые технологии, методы и средства их реализации. Эффективное использование ресурсов отрасли. М. 2010, С. 117-119).
4. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике// ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002. М. 2002. 42 с.