

СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АНТИСЕПТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ТАБЛЕТОК МЕТАБИСУЛЬФИТА КАЛИЯ

Антисептическое действие сернистого газа было известно издавна и применялось для дезинфекции помещений и емкостей, в которых хранились вино, плоды, овощи, зерно и другие пищевые продукты. Этот способ консервирования пищевых запасов почти в неизменном виде широко применяется и в настоящее время. Существует в основном три вида получения сернистого газа: сжиганием порошкообразной серы, подачей в камеры хранения сернистого ангидрида из баллонов, сжиженного под давлением, и при самопроизвольном разложении нестойких химических соединений, с выделением сернистого ангидрида. Из таких соединений наиболее приемлемыми оказались пироксернисто-кислые соединения щелочных металлов-метабисульфиты натрия и калия. Эти препараты применяются, как в виде порошка, так и в растворенном в воде состоянии. В последнем случае жидкость разливается в подушечки из синтетических материалов, обладающих проницаемостью для сернистого газа. Наиболее современным методом применения этих препаратов является прессование порошкообразного метабисульфита с добавлением некоторых наполнителей и клеящих веществ в таблетки весом в 0,5 - 0,6 г. Указанные наполнители и связующие вещества удлиняют период активного выделения сернистого ангидрида. А покрытие поверхности таблеток жироподобным веществом исключает непосредственный контакт препарата с хранящимся продуктом.

Разработка и внедрение этого метода хранения и транспортировки винограда в нашей стране осуществлено сотрудниками Московского института народного хозяйства им. Г.В.Плеханова. Применение антисептика разрешено Министерством здравоохранения СССР (от 28 марта 1966г. письмо за № 123/172-6). Авторами разработана также методика применения и оптимальная дозировка таблеток (2,8 кг препарата на I тонну перевозимого или хранящегося винограда).

В зависимости от сорта и качества, виноград сохраняется от 3 до 7 месяцев в хорошем состоянии /Кочурова А.И., 1970; Короб-

кина З.В. с сотр., 1959; Джениев С.Ю., 1969/.

Однако на практике нередки случаи, когда применение таблеток метабисульфита калия оказывается неэффективным, в результате чего виноград подвергается плесневению. Для предупреждения порчи виноград дополнительно окуривают сернистым газом или же преждевременно реализуют. Причиной этого явления может послужить неправильное хранение таблеток до применения, слабое выделение сернистого газа из-за "истощения" таблеток и, наконец, из-за самой рецептуры технологии изготовления таблеток. Так, например, МИНХ им. Г.В.Плеханова сообщает, что новая партия таблеток вырабатывается из технического сырья, содержащего в своем составе не 95, а 90% основного вещества /письмо за № Р-1-15 от 22.УП. 1969г./.

Причиной неудовлетворительного действия таблеток метабисульфита калия могут быть также применяемые наполнители и связующие вещества, затрудняющие выделение сернистого газа.

Объективного метода оценки степени пригодности этих таблеток для использования при транспортировании и хранении винограда, а также для различных плодов, до настоящего времени не существует. Поэтому в зависимости от применяемого исходного сырья и технологии изготовления приходится экспериментально изыскивать оптимальные дозы антисептика. Существующая методика определения качества таблеток /ГОСТ 5713-65/ позволяет учитывать процентное содержание в таблетках пироксернистокислового калия после их измельчения и растворения в воде, без учета выделения ими действующего начала - сернистого газа. Поскольку, как указано выше, применение таблетированного метабисульфита калия для предупреждения порчи винограда при его транспортировке и особенно при длительном хранении является прогрессивным мероприятием, мы предприняли разработку нового, более точного способа определения их антисептической активности.

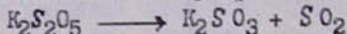
Разработанный нами метод определения пригодности таблеток для хранения винограда отличается от существующего тем, что антисептическая активность таблеток метабисульфита калия определяется в целых неразрушенных измельчением таблетках /т.е. в таком виде, как они применяются на практике/ и выражается количеством мг сернистого ангидрида, которые выделяют 50 г /100 шт./ таблеток при 20° при разрежении в системе 240 мм водяного столба в

течение одного часа.

Принцип осуществления метода. Чистый воздух с определенной скоростью /создаваемой водоструйным насосом, работающим под постоянным напором воды/ просасывается через сосуд, на дне которого насыпью помещается определенное количество, по весу и счету, целых испытуемых таблеток метабисульфита калия. Этот воздух без потерь непрерывно проходит через определенный слой 0,1 н раствора бихромата калия в двух поглотителях определенной формы и размера, в каждый из которых наливается точно определенное /известное/ количество этого раствора, и далее освобожденный от сернистого газа воздух удаляется из системы через водоструйный насос наружу. В поглотители наливается избыток 0,1 н раствора бихромата, так что за время активной фазы эксперимента /два часа/ только часть этого вещества восстанавливается за счет окисления сернистого ангидрида. Поскольку окисление сернистого газа протекает в кислой среде, в поглотители также добавляется определенное количество 4 н серной кислоты.

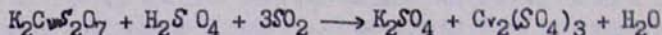
Химические реакции, протекающие на отдельных этапах определения.

а) На участках, где закладываются испытуемые таблетки, последние спонтанно и непрерывно выделяют сернистый ангидрид в результате разложения метабисульфита калия:



Интенсивность протекания этого процесса зависит от ряда факторов: от количества оставшегося неразложившимся метабисульфита калия /т. е. от упаковки, условий и сроков хранения препарата/, от рода и количества наполнителя, от вида, количества клея и давления прижимаемого при формовке, от концентрации сернистого газа в окружающей среде / т. е. от степени аэрации таблеток и др./.

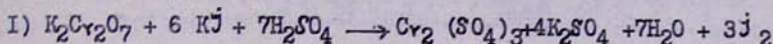
б) В сосудах, где определенное количество 0,1 н раствора бихромата калия в кислой среде поглощает и окисляет выделившийся сернистый газ.



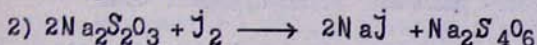
Из уравнения видно, что каждым 294,22 г бихромата калия соответствует 192,2 г сернистого ангидрида и следовательно каждому

мг точно 0,1н бихромата соответствует $294,22/6 \cdot 1000 = 0,04903$ г бихромата или $64,066/2 \cdot 1000 = 0,032$ г, т.е. 32 мг сернистого ангидрида.

в) Начальное до опыта остаточное содержание 0,1 н раствора бихромата калия определяется йодометрическим методом. Для этого к определенному количеству /например, к 20 мл/ начального раствора /до опыта/ и такому же количеству смеси растворов обоих поглотителей после опыта добавляет серную кислоту и химически чистый йодистый калий /без следов пожелтения, т.е. не содержащего свободного йода/ и через 5-7 минут после смешивания оттитровывают выделившийся йод 0,02н раствором гипосульфита /тиосульфита/ натрия с прибавлением к концу титрования 1,0 мл 1% раствора крахмала в качестве индикатора. При этом имеют место следующие химические реакции:



Для достижения полноты реакции в указанном направлении необходимы избыток йодистого калия в 4-5 раз и избыток серной или соляной кислоты в 10 раз больше против необходимых по расчету согласно уравнению:



По количеству мл израсходованного точно 0,1н раствора бихромата калия на окисление сернистого ангидрида, выделенного таблетками /соответствующего разности в содержании 0,1н раствора хромиза/ в обоих поглотителях до и после опыта, посредством умножения этого израсходованного количества мл на 32 находят количество выделенного таблетками за время опыта мг сернистого ангидрида.

Устройство прибора для определения активности таблеток метабисульфита калия

Установка для определения антисептической активности таблеток метабисульфита калия состоит из ультратермостата (1), главного сосуда, оттянутого снизу на конус (2), со стеклянной манжетой (3) и термометром (4). Водяной манометр (5) непрерывно

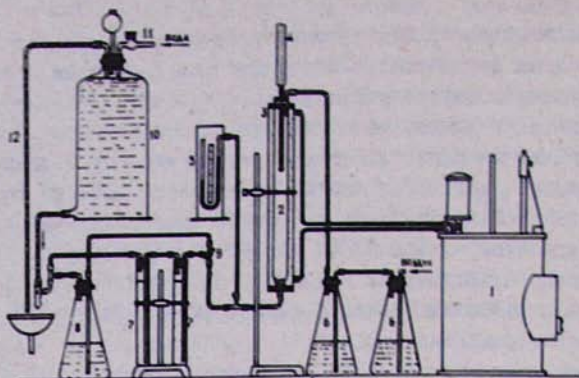


Схема устройства для определения антисептической активности таблеток метабисульфита калия

показывает разрежение в системе и для этой цели в капилляры его наливают подкрашенную дистиллированную воду. Сосуды (6) представляют собой конические колбы 0,5 - 0,6 л емкостью, куда наливают дистиллированную воду. Трехходовой кран (9) направляет поток воздуха либо через коническую колбу (8) с дистиллированной водой, либо через поглотители (7), в которые наливают точно определенное количество 0,1н раствора бихромата и серную кислоту. Разрежение в системе создается с помощью водоструйного насоса. Однако для обеспечения постоянного разрежения вода в насос подается из нижнего тубуса напорного баллона (10), уровень воды в котором постоянный. Вода в этот баллон подается из водопроводного крана (II). При этом излишек воды непрерывно удаляется сифоном (12).

Ультратермостат (I), снабженный гидравлическим насосом, имеет своим назначением непрерывно подавать в мантию (3) проточную дистиллированную воду, нагретую до нужной температуры. Сосуды (6)

предназначены для очистки воздуха, просасываемого через систему, от пыли и разных газов, особенно от сернистого ангидрида, которые могут оказаться в атмосфере помещения, где оперируют с таблетками метабисульфита калия. Поглотители (7) предназначены для полного поглощения и окисления паров сернистого ангидрида которые выделяются таблетками в сосуде (2) за время активного периода опыта.

Ход определения. В сосуды (6 и 8) наливают дистиллированную воду в количестве 200-250 мл в каждый. Вынимая термометр (4) с пробкой, в сосуд (2) закладывают 50 штук испытуемых таблеток метабисульфита калия, предварительно взвешенных на технических весах /навеска "а"/, таблетки при этом падают на коническое дно и располагаются так, чтобы отдельные из них соприкасались между собой не плоскостями, а по возможности ребрами. Следует избегать излишних встряхиваний, чтобы не уплотнить таблетки. После этого термометр ставят на место, герметизируя сосуд (2). Диаметр всех стеклянных соединительных трубок в том числе у нижнего колуна сосуда (2) равен 5-6 мм и вследствие этого таблетка может только частично застрять, но не упасть в эту трубку.

Отдельно готовится рабочая жидкость. Для этого в 250 мл мерную колбу наливают 200 мл 0,1N раствора бихромата калия, затем туда же добавляют 20 мл 4N соляной кислоты и водой доводят до метки. После этого отбирают мерными колбами на 100 мл две порции жидкости и наливают в поглотительные сосуды на 100 мл этого раствора, содержащего по 80 мл 0,1N раствора хромпика. Из оставшихся 50 мл раствора отбирают пипеткой 20 мл /содержащих 16 мл 0,1N хромпика/ для установления титра этого раствора по 0,02N гипосульфита.

Сосуды (7) герметизируют пробками и соединительными трубками. Одновременно проверяют герметизацию всех узлов установки, осуществляя при необходимости соответствующие исправления. Затем приводят в действие ультратермостат. (I), обеспечивая непрерывную циркуляцию воды через мантию (3). Устанавливают трехходовой кран (9) на обводную линию через сосуд (8), минуя сосуды (7). Одновременно открывают водопроводный кран (II) и после полного заполнения водой сосуда (10) и проверки действия сифона (12) пускают из тубуса воду в водоструйный насос в таком количестве,

чтобы обеспечить постоянное разрежение в системе по манометру (5) на уровне 240 мм водяного столба. Таким образом, установка должна работать не менее 30 минут. На этом этапе происходит удаление воздуха из всей системы и устанавливается стационарный режим, когда воздух, просасываемый через сосуд 2, насыщается сернистым ангидридом, выделяемым таблетками.

По истечении указанного срока трехходовой кран (9) переключают на поглощающие сосуды 7, отключая тем самым обводную линию. Начиная с этого момента /время которого строго фиксируется/ весь просасываемый через систему прибора воздух пузырьками последовательно проходит через жидкость /подкисленный раствор O_2In бихромата калия/, где содержащийся в воздухе сернистый газ поглощается и окисляется, эквивалентно восстанавливая шестивалентный хром в трехвалентный. Второй сосуд 7, в данном случае, устанавливается для гарантии полноты поглощения и окисления сернистого газа. Процесс длится один или более часов в зависимости от активности таблеток.

По истечении активного периода опыта прекращают подачу воды в водоструйный насос через кран (II) затем в сосуд (IO). Также останавливают ультратермостат (I). Открывая пробки сосудов (7), количественно, без потерь извлекают жидкость в мерную колбу на 250 мл. При необходимости ополаскивают эти сосуды и трубки, присоединяя эту воду к раствору, а затем водой доводят раствор в колбе до метки и тщательно смешивают. Все узлы разбирают, испытуемые таблетки удаляют. Сосуды (7 и 2) промывают, высушивают, после чего установку вновь собирают для нового определения.

Выше было указано, что до опыта в сосуды (7) наливают по 100 мл подкисленного раствора, содержащего по 80 мл, а всего 160 мл O_2In раствора бихромата. После опыта важно выяснить точно, сколько из этих 160 мл O_2In бихромата израсходовано на окисление сернистого газа. Для этого из мерной колбы, куда переведен после опыта раствор из обоих сосудов 7 отбирают пробу в 25 или 50 мл для титрования их O_2In раствором тиосульфата. При этом индикатором служат 1 - 2 мл 1% раствора крахмала. Титрование рабочего раствора из сосудов 7 до и после опыта производят по известным правилам объемного анализа. При этом, однако, надо

Таблица I

Пример вычисления антисептической активности
таблеток метабисульфита калия

Партия испытываемых таблеток	Навеска "а", г	Темпе- ратура, °С	Продол- житель- ность холосто- го хода	Экспо- зиция, "в", мин.	Расход 0,02н гипосульфита нат- рия на титрацию 20 мл рабочего раствора, содержащего 16 мл 0,1н оихромата калия, мл			
					до опыта	в пере- счете на 200 мл	после опыта	в пере- счете на 200 мл
Выработка 1972 года.	25	20	30	120	80	800	78	780
Таблетки хра- нились в герме- тической таре	25	20	30	120	80	800	78	780
Таблетки хранились	25	20	30	120	80	800	78,5	785
в открытой таре 10 суток	25	20	30	120	80	800	78,5	785

Продолжение таблицы I

Партия испытываемых таблеток	Разность рас- хода гипосуль- фита натрия на титрацию рабо- чего раствора до и после опыта, мл	Пересчет на 0,1н бихромат калия, "С", мл	Антисептическая активность таб- леток, $X = \frac{96000 \cdot C}{A \cdot B}$ мг / час
Выработка 1972 года. Таблетки хранились в герметичной таре	800 - 780 = 20 800 - 780 = 20	20 : 5 = 4 20 : 5 = 4	128 128
Таблетки хранились в открытой таре 10 суток	800 - 785 = 15 800 - 785 = 15	15 : 5 = 3 15 : 5 = 3	96 96

иметь виду, что до титрования к раствору необходимо добавить 4н серной или соляной кислоты из расчета не менее 20-25 мл и х/ч кристаллического йодистого калия, не менее 8 г на каждые 10 мл 0,1н раствора бихромата, подвергаемых титрованию. После смешивания испытуемого раствора с раствором кислоты и йодистым калием необходимо до титрования дать выдержку в течение 5-6 минут.

Расчет антисептической активности таблеток метабисульфита калия производится по формуле:

$$X = \frac{C \cdot 50 \cdot 60 \cdot 32}{A \cdot B} = 96000 \frac{C}{A \cdot B} \text{ мг}$$

Где X - количество мг сернистого ангидрида, выделенного 50 г таблеток в течение 1 часа;

C - число мл точно 0,1н раствора хромпика, израсходованного на окисление сернистого газа за время опыта и равно разности в количестве 0,1н раствора бихромата в обоих сосудах 7 до и после активного этапа опыта;

A - навеска таблеток метабисульфита калия (г);

B - продолжительность активного этапа опыта (мин);

32 - число мг сернистого ангидрида, которое окисляется 1 мл 0,1н раствора хромпика;

50 - количество таблеток метабисульфита калия, на которые условно распространяется определенная активность.

Ниже приводится пример вычисления активности таблеток (табл. I), изготовленных Донецким коксохимическим заводом в 1972 году. При чем часть таблеток была выдержана в открытой посуде в течение 10 суток при температуре 25-27°. Как видно из результатов определений, за столь короткий период времени активность таблеток из негерметичной посуды снизилась на 38 мг/час по сравнению с таблетками из герметической посуды.

Предлагаемый способ оценки антисептической активности в первую очередь сможет быть использован для определения качества и более правильного подбора дозировок таблеток метабисульфита калия при их употреблении для хранения и транспортировки винограда.

С помощью этого способа представляется возможность изучить влияние на активность таблеток различных факторов: технологии и

техники их приготовления, различных видов упаковки и продолжительности их хранения в различных условиях, а также температуры, относительной влажности и степени аэрации окружающей их среды.

Для недопущения непосредственного контакта таблеток с ягодами винограда некоторые авторы предлагают размещать их между двумя слоями полимерных пленок подобно тому, как это в ряде случаев делается при выпуске таблеток медикаментов. С помощью предлагаемого метода возможно подобрать для этой цели лучшие пленки и оптимальную их толщину.

Изучение этих вопросов даст возможность на научной основе повысить эффективность применения таблеток метабисульфита калия при хранении и транспортировании винограда.

Վ.ՅԱ. ԱՂԵՆԵՐԵՐԳ, Լ.Գ. ԱՂԻՂՅԱՆ, Գ.Գ. ՄՆԱՋՅԱՆ

ԿԱԼԻՈՒՄ ՄԵՏԱՔԻՍՈՒԼՖԻՏԻ ՀԱՔԵՐԻ ՀԱՆԱՆԵԼԻԶ
ԱՎՏԻՈԿՈՄԵԱՆ ՈՐՈՇՄԱՆ ՕՐԵՎՏԻԿ ԵՂԱՆԱԿ

/ Ամփոփում /

Կալիում մետաքսուլֆիդը սովորական պայմաններում, որպես անկայուն քիմիական միացություն, հեշտությամբ քայքայվելով, իրենից անջատում է ծծմբական անհիդրիդ, որի հականեխիչ հատկությունը հայտնի է շատ վաղուց: Պրեպարատի այդ հատկության շնորհիվ, այն վերջերս լայն կիրառություն է գտել մրգերի փոխադրման և ստանալանային պահպանման բնագավառում:

Հականեխիչի ակտիվության որոշման՝ զոյություն ունեցող միակ եղանակը լրիվ կերպով չի բացահայտում նրա ակտիվության ասիմետր:

Մեր կողմից մշակվել է կալիում մետաքսուլֆիդի հականեխիչ հատկության ակտիվության որոշման նոր եղանակ, որը նախկինից տարբերվում է նրանով, որ այս դեպքում որոշվում է ոչ միայն պրեպարատի մեջ եղած զործող նյութի քանակը, այլև միավոր ժամանակում պրեպարատից անջատվող ծծմբազազի քանակը:

Նոր եղանակի մեթոդիկան հիմնված է կալիում քիլերոմատի ծծմբական անհիդրիդ կլանող հատկության վրա: Այդ նպատակով մեր կողմից հավաքվել է լաբորատոր հատուկ սարք: