

Х.О. Дерейко, М.С. Мальований, В.В. Дячок, Я.М. Сахневич
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра екології та охорони навколишнього середовища

ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД ХАРЧОВОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ

© Дерейко Х.О., Мальований М.С., Дячок В.В., Сахневич Я.М., 2011

Метою роботи є оцінювання стану стічних вод виробництв харчових олій та розроблення ефективного і малозатратного методу очищення стічних вод та утилізації відходів виробництв харчової олії з метою досягнення вимог екологічної безпеки.

Ключові слова: стічні води виробництва харчових олій; фосфоліпіди; тонкошарова хроматографія.

The purpose of the present study is to assess the condition of wastewaters pertaining to the production of cooking oil and to develop an effective and low-cost method for purification of wastewaters and utilisation of other oil production-related wastes which would comply with environmental safety requirements.

Key words: cooking oil production wastewater; phospholipids; thin-layer chromatography.

Однією з основних тенденцій розвитку харчової промисловості ХХІ ст. є створення здорових, так званих, функціональних продуктів харчування. Такі продукти відрізняються наявністю в своєму складі інгредієнтів, які виконують, крім традиційної харчово-енергетичної, ще інші специфічні фізіологічні функції, допомагають організму людини протистояти негативному впливу цивілізації.

Харчова промисловість належить до найматеріалоемніших галузей, тому раціональне використання сировини має особливо важливе значення. У переробних галузях агропромислового комплексу, де в собівартості продукції частка матеріальних й енергетичних витрат становить понад 80 відсотків, особливої актуальності набуває необхідність зниження матеріаломісткості. Цього можна досягти завдяки широкому впровадженню безвідходних технологій, комплексному використанню сировини й вторинних ресурсів у комбінованому виробництві. Ще один важливий аспект проблеми – гарантування екологічної безпеки заводів виробництва харчових продуктів, усунення шкідливого впливу відходів на навколишнє середовище. Проблема утилізації стоків – одна з найважливіших, що постають перед підприємствами харчової промисловості. В Україні підприємства харчової промисловості зосереджені переважно в західних та південно-східних регіонах, що характеризуються густою мережею водних об'єктів. Це свідчить про нагальну потребу контролю за скидом стічних вод підприємств харчової промисловості у цих регіонах для попередження забруднення водойм.

Україна – одна з п'яти основних країн-виробників соняшника. Обсяги виробництва цієї культури в нинішньому році перевищили 4 млн. тонн. Випереджає нас лише Аргентина з її 6,4 млн. тонн.

Останніми роками взаємозв'язок українського і світового ринків олійних культур та продуктів їх перероблення стає все тіснішим, що пов'язано з поглибленням процесів міжнародного поділу праці та входженням України до числа світових лідерів з виробництва насіння соняшника, соняшникової олії та шроту.

Однак виробництво соняшника споконвічно орієнтовано на внутрішнє споживання. Сумарна потужність наших заводів при 100-процентному завантаженні дозволяє переробити 3,2 млн. тонн насіння на рік (а саме такий звичайний врожай) і одержати з них близько 1,4 млн. тонн олії. Рівень

споживання становить 1,3–1,4 млн. тонн. Отже, ми виготовляємо приблизно стільки, скільки з'їдаємо. Нині в Україні працюють близько 80 підприємств, що випускають соняшникову олію та її похідні (рослинні жири і майонез). Найбільші з них розташовані на півдні країни, там, де і вирощують самі соняшники.

Отже, докладніший розгляд особливостей такого цінного продукту, як соняшникова олія, наближення цього виробництва до екологічно чистих технологій, мінімізація відходів виробництва є актуальним завданням. Соняшникова олія, поряд з іншими рослинними оліями, має багато корисних властивостей, що роблять її споживання набагато переважніше за використання тваринних жирів.

В останні роки в Україні спостерігається процес технічного переоснащення підприємств харчової промисловості, і зокрема виробництв харчової олії. Зміна технології спричиняє зміну якості стічних вод, що утворюються.

З метою подальшого вивчення екологічного впливу виробництв харчової олії, оцінювання стану стічних вод розглянемо технологію виробництва олії.

Назву оліям надають за назвою рослин, з насіння частин або тканин яких їх виробляють. У межах кожної назви залежно від способу виділення (пресовий, екстракційний) і очищення (рафінація) формуються види олії. У світовій практиці відомо два способи виробництва олії: механічний, або пресовий, і спосіб розчинення олії в летких органічних розчинниках, або екстракції. У виробництві рослинної олії ці два способи використовуються окремо або сумісно.

Пресовий спосіб. Насіння звільняють від лузги, плівок, розмелюють і одержують м'ятку, яку зволожують і нагрівають до 80° С, що сприяє кращому виділенню жиру. Такий спосіб називають «гарячим пресуванням», а без підігрівання м'ятки – «холодним пресуванням». Після вилучення олії з сировини залишається макуха, шрот тощо, в яких міститься багато білкових речовин. Із залишків знежиреної сировини виготовляють соняшкове борошно, соняшкові білкові концентрати, що містять 67,1–71,0% білків; білкові ізоляти – містять 85–97 % білків.

Екстракційний спосіб ґрунтується на розчинності жиру в органічних ефірах, гексані, пентані. З жирів, отриманих цим способом, необхідно обов'язково вилучати розчинники, рафінувати жир.

Олію, виділену пресовим способом, можна не рафінувати. Але у зв'язку з хімізацією сільського господарства, погіршенням екології навколишнього середовища в сировині і олії можуть міститися пестициди, токсичні метали, мікотоксини, канцерогенний бензопірен. З цих причин вчені і фахівці вважають, що усі види олії повинні підлягати обов'язковому рафінуванню, а сировина — санітарно-гігієнічному контролю на вміст цих речовин.

Рафінування олії призводить до повного або максимального видалення шкідливих речовин.

Залежно від глибини очищення виготовляють олії нерафіновані (очищені від механічних домішок), гідратовані (очищені від фосфатидів), рафіновані недезодоровані (очищені від фосфатидів, вільних жирних кислот, барвників), рафіновані дезодоровані (рафіновані олії, очищені від ароматичних та смакових речовин, пестицидів і канцерогенів). Нерафінована олія після вилучення з сировини підлягає фільтруванню або відстоюванню, до того ж видаляється лушпиння, частинки оболонки насіння, м'ятки тощо. Нерафінована олія має колір, смак і запах, притаманні сировині, і усі супутні речовини (зокрема біологічно активні).

На більшості підприємств олійного виробництва в Україні промислові стоки не очищують і сотні тонн забруднювальних речовин скидають у водойми. Очисні споруди, як правило, побудовані давно і їх проектували за вимогами очищення побутових стічних вод. Такі споруди, в кращому випадку, частково знижують величину БСК загального (біохімічного споживання кисню), чи просто транзитом пропускають крізь себе стічні води, а у гіршому стічна вода в них загниває і додатково отруєється під час скидання у водойми. Такі промислові стічні води здебільшого забруднені, особливо органічними речовинами, внаслідок чого діючі очисні споруди не спроможні очистити їх до рівня санітарних вимог. Значну екологічну небезпеку створює забруднення поверхневих вод органічними речовинами із стоків виробництв харчової олії. Ці речовини, потрапляючи у водойми,

сприяють розвитку в них гниттю, зараженню хвороботворними бактеріями, цвітінню води, створюють негативний вплив на фауну та флору. Для багатьох підприємств галузі відповідне очищення стічних вод становить серйозну проблему.

Усе частіше перед підприємствами постають проблеми пошуку ефективних, надійних в експлуатації очисних споруд, які гарантують стабільну високу якість очищення, а в переважно – реконструкції і розширення вже наявних. Збільшення вартості паливно-енергетичних ресурсів змушує українських виробників замислитися і про раціональне використання енергоресурсів, ефективне розпорядження відходами виробництва, одним із яких є стічні води.

Метою роботи є оцінювання стану стічних вод виробництв харчових олій та розроблення ефективного і малозатратного методу очищення стічних вод та утилізації відходів виробництв харчової олії з метою досягнення вимог екологічної безпеки.

За основу наших досліджень було взято стічні води підприємств з виробництва харчових олій на Україні, очисні споруди яких практично не експлуатуються через технічну недосконалість. Внаслідок цього у відкриті водойми скидаються забруднені стічні води, характеристика яких не відповідає вимогам Закону України “Про охорону навколишнього середовища” та “Правилам охорони поверхневих вод від забруднення стічними водами”. Основною проблемою таких об’єктів на сьогоднішній день є велика кількість стічних вод, які є стоками виробничого процесу. Ці стічні води цехів екстракції та рафінації сильно забруднені органічними речовинами (нейтральними жирами, фосфоліпідами, органічними кислотами та ін.), які знаходяться у розчиненому вигляді, а також у вигляді завислих речовин та емульсій. Скид таких стічних вод без попереднього очищення у відкриті водойми є неможливим. Нейтралізація стоків за допомогою гідроксиду натрію підприємством визнано як економічно не вигідним через необхідність великої його кількості та додаткового забруднення водойми. Стічні води характеризуються високою мутністю, виглядають як збівтана емульсія завислих речовин у вигляді дрібних пластівців і відрізняються різким неприємним запахом прогірклого жиру та процесів гниття.

Експериментальна частина. Для розроблення методу очищення вищезгаданих стічних вод було здійснено експериментальні дослідження. Оцінено якість (вміст забруднювальних речовин) стічної води виробництва харчової олії за допомогою фізико-хімічних інструментальних методів аналізу. Встановлено ступінь забруднення стічної води за такими показниками (див. табл. 1).

Таблиця 1

Показники якості стічних вод досліджуваної оліярні

№ з/п	Показник якості стічних вод	Одиниця виміру, мг/куб. дм	Значення (дійсні дані)	Значення (норма)
1	Залізо (загальне)		1,62	0,3
2	аміак		10,0	2,0
3	фосфати		102,79	3,5
4	завислі речовини		104,4	15
5	сухий залишок		1571,0	200
6	СПАР (аніонні)		0,88	0,5
7	Жири		13,0	1,0
8	БСК-5		36,5	15
9	Водневий показник рН		2,1	6,5–8,5

Під час визначення БСК здійснювали нейтралізацію досліджуваної проби води та її розбавлення спеціально підготовленою насиченою киснем водою з поживними речовинами; інкубацію проби на протязі певного періоду (5 днів) при температурі (20±1) °С без доступу повітря та світла у повністю заповненій та закоркованій склянці; визначення концентрації розчиненого

кисню до і після інкубаційного періоду методом об'ємного йодометричного титрування; мутність проби води визначали фотометричним методом аналізу (турбідиметричним методом).

Для ідентифікації жирового складу стічних вод було використано метод тонко-шарової хроматографії з використанням пластин силікагелю "Н" фірми "Мерк" товщиною шару 0,3мм. Хроматографію здійснювали в таких системах:

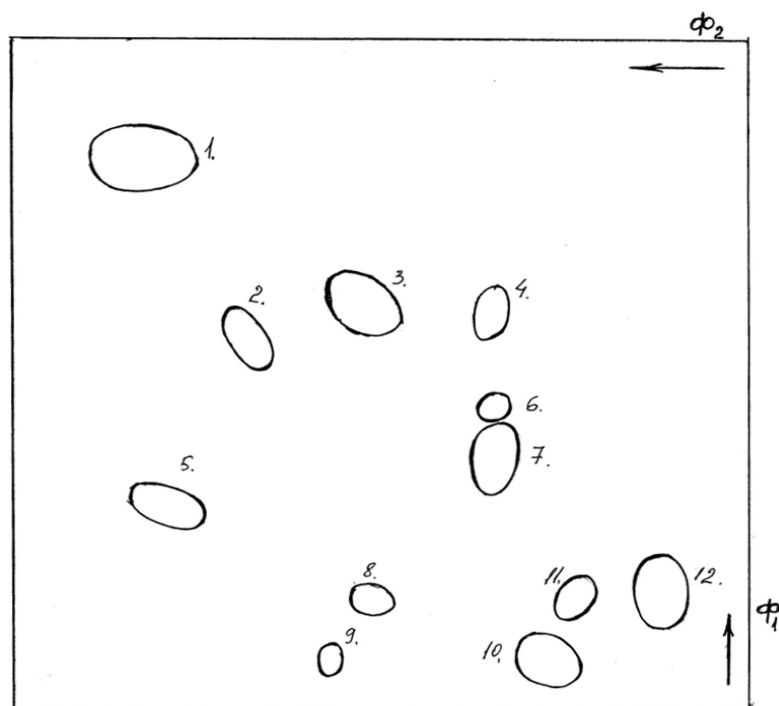
1-й напрям: хлороформ: метанол : 25 % водний розчин аміаку в наступних співвідношеннях 65-25-2.

2-й напрям: хлороформ: метанол: оцтова кислота :вода у співвідношеннях 85-15-10-3.

Стічну воду після попередньої нейтралізації та осадження сульфатів в кількості 50мкл нанесли на пластину в правому нижньому куті. Після висушування пластину вносили в хроматографічну камеру заповненою системою розчинників для 1-го напрямку. Після проходження фронту розчинників ϕ_1 пластину виймали, сушили на повітрі. Тоді повернувши її на 90° відносно першого положення по годинниковій стрілці, знову вносили в хроматографічну камеру, заповнену системою розчинників для 2-го напрямку. Після проходження фронту розчинників ϕ_2 пластину виймали, сушили на повітрі. Проявляли в ексікаторі насиченому паром йоду приблизно 15 хв. Фосфоліпіди проявлялись на хроматограмі у вигляді жовтих плям.

Для ідентифікації використовували свідки (індивідуальні фосфоліпіди та літературні дані) [5].

У складі стічних вод виробництва олії соняшникової ідентифіковані такі фосфоліпіди (рисунок):



Хроматограма фосфоліпідів у стічних водах виробництва олії:

- 1 – нейтральні ліпіди; 2 – фосфатидилетаноламін; 3 – фосфатидилгліцерол;
4 – фосфатидилінозитол; 5 – фосфатидні кислоти; 6, 7 – лізофосфатидилхолін;
8 – сфінгомієліні; 9 – фосфатидилсерин; 10 – лізофосфатидилінозитол;
11, 12 – лізофосфатидилсерин

На стадії первинного оброблення води використано реагентні методи, що полягають у здійсненні процесу нейтралізації стічних вод олійної промисловості за допомогою карбонату кальцію (крейди), перевагою якого є його дешевизна і доступність. Технологія очищення води хімічним осадженням полягає в попередньому очищенні її від колоїдно-дисперсних і завислих речовин коагуляцією з подальшим відокремленням осаду фільтруванням, відстоюванням або флотацією. Внаслідок внесення крейди – по 0,5 г у стічну воду ($V=50$ мл) спостерігається

інтенсивне виділення вуглекислого газу з утворенням товстого пінистого шару та випадання у осад солей сульфатної кислоти, яка використовується у виробничому процесі. Під час нагрівання суміші спостерігається ще бурхливіший перебіг процесу, що говорить про можливість внесення нейтралізатора у стічну воду, яку одержуємо одразу після виробництва без попереднього її охолодження, що також має свої переваги в питаннях раціонального використання чистої води для технологічних потреб. Внаслідок здійснення вищеописаного процесу нами було досягнуто значення $pH = 5,1$ у разі внесення 1,5 г карбонату кальцію на 50 мл стічної води.

На стадії дослідження очищення стічних вод від органічної фракції нами запропоновано застосування окисників, зокрема пероксиду водню H_2O_2 , кисню O_2 , озону O_3 та гіпохлориту натрію, який є багатотоннажним відходом виробництва магнію на ВАТ «Лукор» (м. Калуш). Завданням експериментальних досліджень є встановлення витрати окисників, за якої здійснюється повне очищення стічних вод. Це необхідно для того, щоб з одного боку забезпечити найбільш повне очищення стоків від органічних забруднень, а з іншого, не допустити перевитрати окисників. Для цього проводили серію досліджень, ціллю яких було очищення стоків із різним дозуванням в них окисників. Критерієм ефективності очищення служать показники якості води.

Проведені дослідження показали, що із всіх застосовуваних окисників найефективнішим є гіпохлорит натрію. Отже, в основі запропонованого методу очищення стічних вод лежить попереднє розділення освітленої і нейтралізованої стічної води за допомогою карбонату кальцію, а в подальшому для освітлення води та її додаткової нейтралізації використано гіпохлорит натрію. Це найбільш простий і технологічно доступний метод. Метод має переваги, а саме:

- легкий у виконанні, недорогий за реагентним забезпеченням;
- доступний реагент (гіпохлорит натрію), який може постачатись із м. Калуша, де він отримується як побічний продукт виробництва;
- невеликі затрати реагенту, невелика кількість відходів, що утворюються (тільки окислені, дезінфіковані органічні забрудники);
- можливість використання після модернізації існуючих очисних споруд;
- можливість використання відходів як ефективного органо-мінерального добрива.

На пробах відібраної стічної води проведені експерименти з метою очищення її від органічних речовин з допомогою активного хлору, що вводився з гіпохлоритом натрію. До початкової стічної води ($V=100$ мл) з $pH=2,3$ по краплях додавали гіпохлорит натрію, до зміни забарвлення з темно-коричневого до солом'яно-жовтого, необхідний об'єм $V(NaClO) = 9,2$ мл з концентрацією $C(NaClO) = 10$ об. %. Також спостерігається утворення пластівців, як наслідок проходження процесу на поверхні суміші, які з часом осідають на дно. При додаванні гіпохлориту натрію до попередньо нейтралізованої карбонатом кальцію води pH досягає необхідного нейтрального значення.

Після того, як ми провели нейтралізацію з досягненням необхідного pH стічної води і здійснили її освітлення згідно з вищенаведеним, наступним кроком було відокремлення одержаного осаду з подальшою ідентифікацією речовин, зокрема фосфоліпідів, що входять до складу жирів, які можливо перейшли у осад чи залишились у освітленому шарі. Цей процес визначення фосфоліпідів у осаді здійснювали за допомогою хроматографічного методу аналізу. Одержаний відфільтрований осад розчинили у 2 мл етилового спирту і в кількості 50 мкл нанесли його на пластину в правому нижньому куті, потім висушили на повітрі і внесли у хроматографічну камеру.

Отже, після проведеного очищення за допомогою гіпохлориту натрію і здійснення хроматографічного аналізу фосфоліпідів в одержаному осаді можна зробити висновок, що жировий склад осаду подібний до жирового складу вихідної стічної води. Це засвідчує ефективність запропонованої технології вилучення органічних забруднень.

Висновки. Отже, як бачимо, сьогодні наявні технології очищення стічних вод дають можливість усунути з них будь-яке забруднення, але при цьому також дуже важливо враховувати вартість такого очищення, тим більше беручи до уваги економічний стан в країні. Саме тому,

вибираючи цей метод очищення, ми керувались не лише ефективністю очищення стічних вод, але також і відповідною його дешевизною. Адже, аналізуючи одержані експериментальні дані, бачимо, що забруднювальні речовини найбільше зосередились у осаді, одержаному шляхом нейтралізації і освітлення води. Надалі цей осад може бути поданий на утилізацію з подальшим його використанням в якості органомінерального добрива, що містить N, P, K, Na. Освітлена вода надходить на наступну стадію доочищення. Вищеописане дає змогу говорити про те, що цей метод дозволяє досягнути високого ступеня очищення стічних вод, тобто є ефективним та малозатратним.

1. *Захист довкілля від антропогенних чинників: проблеми попередження забруднення та мінімізація відходів виробництва / Семінар 20–21 лютого 1997 року. – Львів, 1997. – 97 с.* 2. Кошель М. Шматко Т та ін. *Ефективне очищення стічних вод // Харчова і переробна промисловість. – 1998. – № 6. – С. 27.* 3. Рашевська Т. *Переробка органічних відходів // Харчова і переробна промисловість. – 1998. – № 5. – С. 20.* 4. Созанський С. *Двоступеневе очищення стічних вод // Харчова і переробна промисловість. – 1998. – № 2. – С. 23–24.* 5. *Биологические мембраны. Методы / Под ред. Дж. Финдлея, У. Эванза. Перевод с англ. – М.: Мир, 1990. – 423 с.* 6. Койфман Т.М., Волотовская С.Н. и др. *Изучение фракционного состава фосфолипидов льняных семян и масла // Труды ВНИИЖа. – 1974. – № 2. – С. 86–90.* 7. Яцик А.В. *Водні ресурси в контексті екологічної безпеки та збалансованого розвитку держави // Екологічний вісник. – Листопад–грудень 2007. – С. 21–24.* 8. Боєчко Ф.Ф., Боєчко Л.О. *Основні біохімічні поняття, визначення і терміни. – К.: Вища шк., 1993. – 528 с.* 9. Муравйова Д.А. *Фармакогнозия. – М.: Медицина, 1978. – 656 с.* 10. Плешков Б.П. *Практикум по биохимии растений. – М.: Колос, 1985. – 255 с.* 11. Строев Е.А. *Биологическая химия. – М.: Высш. шк., 1986. – 479 с.* 12. Эзау К. *Анатомия семенных растений. Т. 2 / Пер. с англ. – М.: Мир, 1980. – 558 с.* 13. Друга Львівсько-Lubielska конференція біохімічна та експериментальної клініки, Lublin, 2002 / V. Dyachok, O. Ivankiv. *Kinetic equilibrium of phospholipids extraction from the organic substances. Vol. XV. – P. 371–373. University of Marie Curie Skłodowska, Pharmacia. Lublin, 2002.*