

Н. Л. Максимів, Л. П. Олійник  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра загальної хімії

## ЗАСТОСУВАННЯ УЛЬТРАЗВУКУ ДЛЯ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНОЇ ВОДИ У ХАРЧОВІЙ ПРОМИСЛОВОСТІ

© Максимів Н. Л., Олійник Л. П., 2016

Досліджено вплив ультразвуку на зменшення величини біологічного та хімічного забруднення стічної води. Наші результати показують, що окиснення органічних сполук, що виділяються в дисперсії під час обробки ультразвуком, відбувається за реакцією першого порядку. Дисперсія мікроорганізмів – гетерогенна система, і її окиснення відбувається за реакцією псевдодругого порядку, очевидно, тільки на поверхні клітин. Запропоновано математичну модель, яка описує процес руйнування агломератів клітин мікроорганізмів.

**Ключові слова:** акустична кавітація, водоочищення, кінетика реакції, біологічне забруднення, хімічне споживання кисню.

N. L. Maksymiv, L. P. Oliynyk

## THE USE OF ULTRASOUND FOR WASTEWATER TREATMENT IN THE FOOD INDUSTRY

© Maksymiv N. L., Oliynyk L. P., 2016

**Influence of ultrasound on a decrease of the biological and chemical impurities of wastewater was investigated. Our results shown that oxidation of organic compounds during sonication proceeds according to the pseudo first order reaction. Dispersion of microorganisms is heterogenic system and its oxidation proceeds only on the cell surface according to pseudo second order reaction. A mathematical model of ultrasonic degradation of microorganisms aggregate was proposed.**

**Key words:** acoustic cavitation, water purification, kinetic of reaction, biological impurities, chemical oxygen demand.

**Постановка проблеми та її зв'язок з важливими науковими завданнями.** За ступенем інтенсивності негативного впливу підприємств харчової промисловості на об'єкти навколишнього середовища перше місце займають водні ресурси. За витратою води на одиницю продукції, що випускається, харчова промисловість займає одне з перших місць серед галузей народного господарства. Високий рівень споживання зумовлює великий обсяг стічних вод на підприємствах, при цьому вони характеризуються значним забрудненням і становлять небезпеку для навколишнього середовища. Основний обсяг стічних вод утворюється під час гідротранспортування і миття сировини. Для стічних вод харчової галузі характерний високий показник вмісту завислих органічних речовин. Цей осад протягом багатьох років накопичується у відстійниках і на полях фільтрації, що призводить до перепоповнення карт полів фільтрації і потрапляння стічних вод до відкритих водойм. Як основну стадію очищення стоків харчової промисловості переважно використовують біологічне очищення. Залежно від концентрації забруднень у стічних водах можна вдаватися до анаеробного чи аеробного зброджування. В основу покладено окиснення забруднень мікроорганізмами, що знаходяться в активному мулі, з яким змішують стоки. Необхідність пошуку та розроблення нових технологій очищення стічних вод підприємств харчової промисловості обґрунтована низькою ефективністю роботи очисних споруд. Використання класичної технології біологічного очищення, що характеризується наявністю рециркуляційних потоків, пов'язано із порівняно високими витратами електроенергії на обробку стічних вод та утворенням значної кількості надлишкової біомаси. Необхідність стабілізації утворених осадів вимагає додаткових

витрат. Потреба у розробленні нових технологій очищення стічних вод обґрунтована також зміною характеру та фазово-дисперсного стану забруднень стічних вод підприємств.

Альтернативою існуючим методам водоочищення може стати застосування ультразвукової технології. Переважна більшість літературних даних демонструє ефективність застосування ультразвуку для прискорення окиснення органічних сполук або позитивний вплив на руйнування мікроорганізмів. Узагальнених даних щодо одночасного очищення води від хімічного та біологічного забруднення практично немає, тому в цій статті розглянуто питання встановлення оптимальних умов очищення води від різних типів забруднень.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Багато дослідників пояснюють бактерицидну дію УЗ механічним руйнуванням мікроорганізмів в УЗ-полі [1, 2]. Цитологічне дослідження *Saccharomyces cerevisiae*, оброблених за допомогою ультразвуку, показало [3], що основні зміни спостерігались всередині клітин: механічна деформація та часткова деструкція ядра протягом нетривалого озвучування, структуризація вакуолі. Стінки клітини руйнувались, і вміст клітини вимивався на другому етапі ультразвукової обробки [4]. Флокули активного мулу руйнуються за невеликої тривалості озвучування з утворенням частинок невеликого розміру, стабільних у воді [5]. Збільшення кількості мікроорганізмів в одиниці об'єму дисперсії інтенсифікує утворення метану в анаеробній обробці активного мулу [6, 7] або двоокису вуглецю в аеробних умовах. Тому у воді зростає концентрація живих мікроорганізмів протягом їхньої обробки та розчиненого органічного субстрату.

Ефективність бактерицидної дії УЗ-коливань залежить від форми мікроорганізмів, міцності і хімічного складу стінки клітини, інтенсивності озвучення, частоти УЗ-коливань і тривалості озвучення [8]. Змінюючи інтенсивність і тривалість озвучення, можна впливати практично на всі види мікроорганізмів [8, 9]. В УЗ-полі піддаються дезінтеграції грампозитивні і грамнегативні, аеробні і анаеробні бактерії, паличкоподібні, кокові та інші форми мікробів. Найчутливіші до дії УЗ ниткоподібні форми мікроорганізмів, а найменш чутливі – кулеподібні [8]. Дослідження показали, що частоти 20, 26, 30 кГц за бактерицидною дією рівноцінні; основна маса бактерій гине за 2–5 с [10, 11]. Визначення закономірностей дії ультразвуку на клітини мікроорганізмів є важливим завданням в процесах вирощування мікроорганізмів і очищення води від хімічних та біологічних забруднень. Однак в літературі ці питання висвітлено недостатньо. Саме тому необхідно встановити закономірності зміни кількості колоній мікроорганізмів та вегетуючих мікроорганізмів в системі за дії УЗ.

Узагальнюючи літературні дані, можна виокремити основну проблему для встановлення ефективності застосування ультразвуку у процесах очищення води підприємств харчової промисловості: здатність ультразвукової кавітації ефективно знешкоджувати мікробіологічні домішки для отримання необхідних показників якості води.

**Мета роботи** – встановлення кінетичних закономірностей впливу акустичної кавітації та кисню на процес очищення води.

**Експериментальна частина та обговорення одержаних результатів.** Для експериментів використовували глюкозу, сухі дріжджі *Saccharomyces cerevisiae*, дистильовану воду. Застосовували ультразвуковий генератор УЗДН-2Т з робочою частотою 22 кГц та потужністю 40 Вт $\cdot$ хв<sup>-1</sup>. Сухі дріжджі диспергували в 1 л дистильованої води за допомогою перемішування при 8 хв<sup>-1</sup> протягом 1 год за кімнатної температури. Потім 125 мл зразка готували, змішуючи 8 % дисперсії дріжджів з дистильованою водою. Отримана дисперсія містила 1–8 % сухих дріжджів *Saccharomyces cerevisiae*. ХСК та МЧ досліджували для кожного зразка за стандартним методом. МЧ визначали до і після обробки з допомогою поверхневого висівання на м'ясопептонному агарі.

Вплив ультразвуку вимірювали для 4-х різних концентрацій клітин дріжджів за різної тривалості обробки та температури 36<sup>0</sup>С.

Дослідження концентрації живих мікроорганізмів після диспергування сухих *Saccharomyces cerevisiae* протягом озвучування показує (табл. 1), що їхня концентрація зростає протягом перших 30 хв до максимуму. Потім їхня кількість різко зменшилась порівняно з необробленими зразками.

Таблиця 1

**Зміна в часі кількості живих мікроорганізмів в одиниці об'єму дисперсії, обробленої ультразвуком і без озвучування. Початкова концентрація дріжджів 1,6 г/л**

Час озвучування, хв.	МЧ без озвучування, кл/мл	МЧ з озвучуванням, кл/мл
0	400000	400000
15	400000	800000
30	400000	1800000
45	400000	1000000
60	400000	600000

Дослідження розміру агрегату показало (рис. 1), що середній радіус агрегатів  $R$ , знайдений за седиментаційним методом, зменшується протягом 30 хв озвучування.

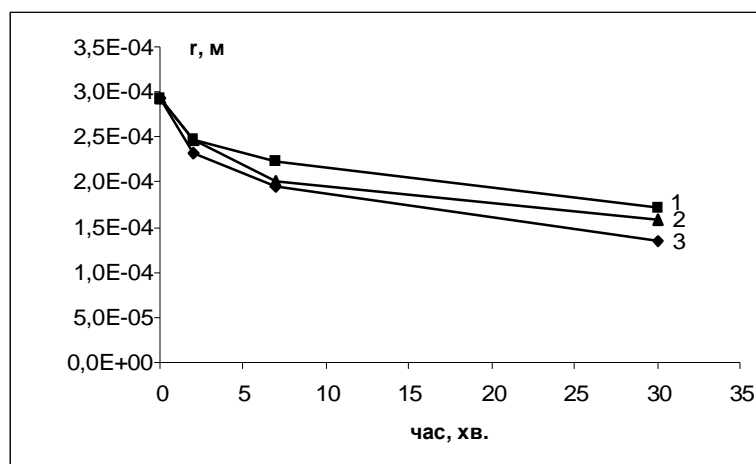


Рис. 1. Залежність радіуса колоній від тривалості озвучування для дисперсій з початковими концентраціями дріжджів 8 (1), 4 (2) і 1,6 г/л (3)

Механізм руйнування клітинних агрегатів можна описати, припускаючи, що енергія ультразвуку витрачається на утворення нової поверхні контакту із середовищем, коли руйнується агрегат. Об'єм клітинного агрегату можна розраховувати відповідно до рівняння (1):

$$V = 4\pi R^3/3, \quad (1)$$

де  $R$  – радіус агрегату, знайдений з допомогою седиментаційного методу.

Число агрегатів в одиниці об'єму дисперсії дорівнює:

$$N = c/(V\rho), \quad (2)$$

де  $c$  – початкова концентрація *Saccharomyces cerevisiae* в дисперсії, (г/л);  $\rho$  – густина дисперсії мікроорганізмів.

На рис. 2 видно, що концентрація мікроорганізмів зростає практично лінійно в часі до 30 хв. Це збігається з мікробіологічними даними (табл. 1). Швидкість утворення агрегату зростає, коли зростає початкова концентрація *Saccharomyces cerevisiae* в дисперсії.

Припускаючи, що виділення енергії ультразвуку є постійним в часі, швидкість формування нової поверхні зруйнованого агрегату є пропорційна до області поверхні, яка бере участь у формуванні зв'язку між частинами в агрегаті:

$$dS_n/dt = -kS_nN, \quad (3)$$

де  $k$  – константа швидкості утворення нової поверхні;  $S_n$  – поверхня, яка бере участь в утворенні зв'язку між частинами в агрегаті в одиниці об'єму дисперсії.

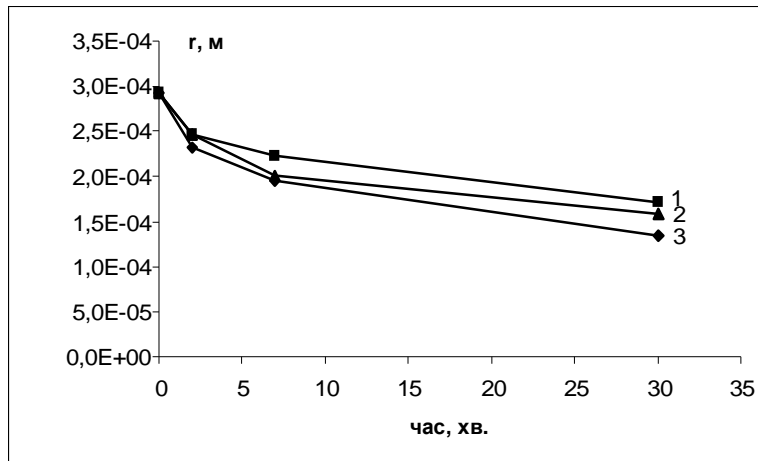


Рис. 2. Залежність числа агрегатів *Saccharomyces cerevisiae* в часі протягом обробки ультразвуком.  
Початкові концентрації дріжджів 1,6 (1) 4 (2) 8 (3) г/л

Рівняння (4) можна одержати, інтегруючи рівняння (3):

$$\ln(S_n/S_{n0}) = -kt, \quad (4)$$

де  $S_{n0}$  – початкова поверхня, яка бере участь у формуванні зв'язку між частинами в агрегаті в одиниці об'єму початкової дисперсії:

$$S_n = N_1 S_1 - N S_a, \quad (5)$$

де  $N_1$  – загальна кількість мікроорганізмів в агрегаті або окремих клітин;  $S_1$  – область поверхні однієї окремої клітини;  $S_a$  – зовнішня область поверхні агрегату.

$$S_a = 4\pi R^2. \quad (6)$$

З рівнянь (4) – (6) отримуємо рівняння:

$$\ln(1 - 4\pi N R^2 / (N_1 S_1)) = \ln(1 - 4\pi N_0 R_0^2 / (N_1 S_1)) - kt, \quad (7)$$

де  $N_0$  і  $R_0$  – початкова концентрація агрегатів в дисперсії та їхній радіус.

На рис. 3 видно, що експериментальні дані щодо концентрації агрегатів клітин та їхній радіус лежать на прямій лінії в координатах рівняння (7).

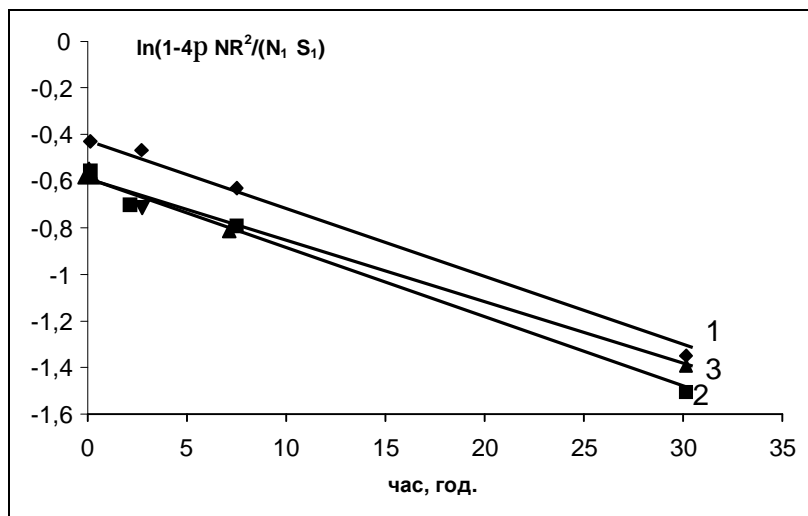


Рис. 3. Залежність числа агрегатів *Saccharomyces cerevisiae* в часі в координатах відповідно до рівняння (3.23).  
Початкова концентрація дріжджів 4(1), 1.6 (2) і 8 (3) г/л

Константи швидкості  $k$  (табл. 2) для різних концентрацій мікроорганізмів в дисперсії є близькі одна до однієї. Коефіцієнт кореляції є вищим за критичний (0.878). Отже, математична модель описує процес дисперсії агрегатів мікроорганізмів

Таблиця 2

**Коефіцієнти кореляції і константи швидкостей дисперсії агломератів мікроорганізмів**

$c$ , г/л	R	$\ln(1 - 4\pi N_0 R^2_0 / (N_1 S_1))$	$k$ , $s^{-1}$
8.0	0.988	$0.47 \pm 0.05$	$0.029 \pm 0.002$
4.0	0.961	$0.63 \pm 0.07$	$0,030 \pm 0.004$
1.6	0.987	$0.60 \pm 0.05$	$0,026 \pm 0.004$

Розчинні органічні речовини чи стінки клітин окиснюються під час озвучування на першому етапі процесу.

Дослідження окиснення мікроорганізмів за допомогою ультразвукової обробки показує (рис. 4), що ХСК практично не змінюється за відсутності кисню (анаеробні умови) (рис. 4, крива 1). За цей самий період часу зміна ХСК дисперсії мікроорганізмів є значною (рис. 4, крива 2). Барботування кисню через дисперсію мікроорганізмів протягом озвучування підвищує швидкість зміни ХСК порівняно з швидкістю в аеробних умовах (рис. 4, криві 2, 3). Отже, головним окиснювальним агентом є кисень;  $\cdot\text{OH}$ -радикали, які формуються з води протягом озвучування, відіграють другорядну роль. Енергія руйнування у воді О-Н зв'язку, близька до 420 кДж/кал, є більшою, ніж енергія руйнування С-Н або С-С зв'язку 360 або 260 кДж/кал відповідно.

Основними радикальними реакціями протягом озвучування в присутності кисню, очевидно, є такі:



Реакції (9) і (10) відбуваються переважно в розчині полімеру, оскільки швидкість руйнування полімеру протягом озвучування дуже висока. Цими радикалами ініціюється довголанцюгове радикальне окиснення в присутності кисню. Швидкість окиснення можна описати за допомогою рівняння (11) відповідно до відомої теорії [15, 16] окиснення органічних сполук у рідкій фазі:

$$d[\text{RH}]/dt = (k_1[\text{O}_2] - k_2)[\text{RH}]. \quad (11)$$

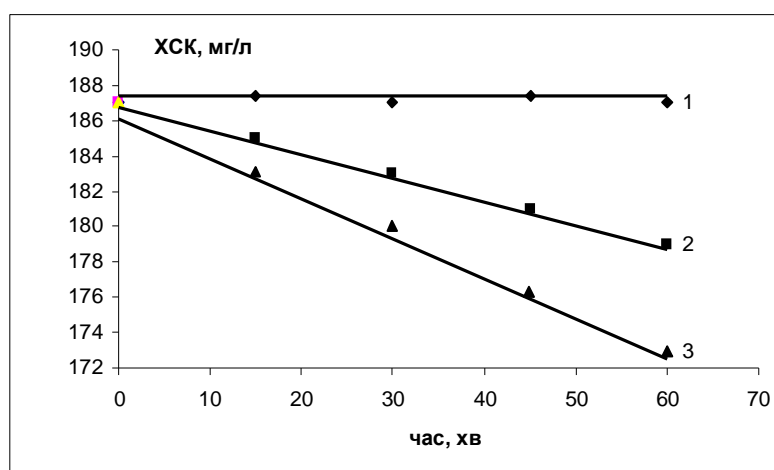


Рис. 4. Зміна ХСК дисперсії *Saccharomyces cerevisiae* в часі протягом ультразвукової обробки в анаеробних умовах (1), в присутності повітря (аеробні умови) (2) і при барботуванні кисню через дисперсію (3). Початкова концентрація 1,6 г/л

При постійній концентрації кисню в розчині залежність концентрації органічної речовини від часу описується рівнянням:

$$\ln[RH]/[RH_0] = -kt. \quad (12)$$

На рис. 5 видно, що експериментальні дані щодо окиснення глюкози протягом озвучування лежать на прямій лінії в координатах рівняння (12). Константа швидкості реакції першого порядку дорівнює 0,988. Перший порядок реакції спостерігався для ультразвукового окиснення інших розчинних органічних сполук [12]. Збільшення концентрації кисню може призводити до збільшення швидкості реакції відповідно до рівняння (7). На рис. 4 видно, що барботування кисню через дисперсію збільшує концентрацію в середовищі і спричиняє зростання швидкості реакції. Треба зазначити, що швидкість окислення глюкози є вищою, ніж швидкість перетворення розчинних органічних продуктів розпаду мікроорганізмів при однакових концентраціях.

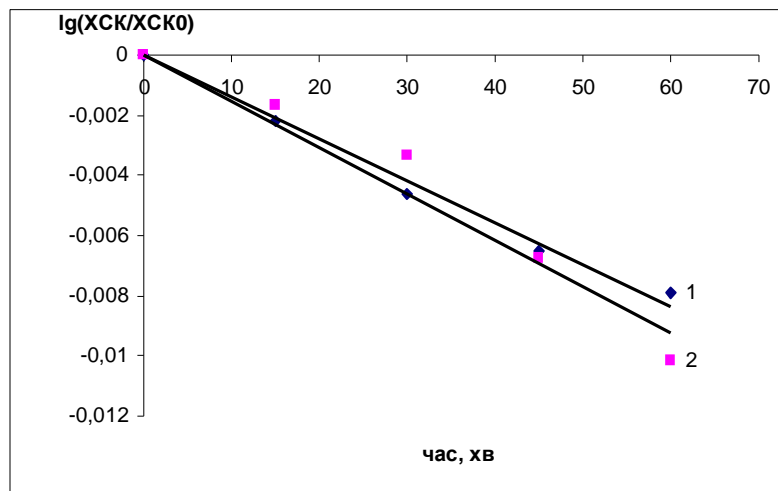


Рис. 5. Напівлогарифмічна залежність ХСК розчину глюкози в часі. Початкові концентрації глюкози 1.6 (1) і 160 г/л (2)

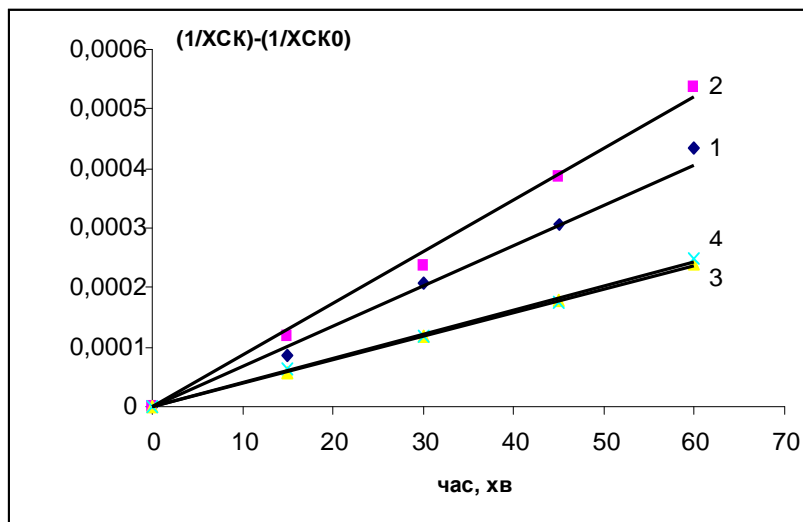


Рис. 6. Залежність ХСК дисперсії *Saccharomyces cerevisiae* в часі в координатах процесу псевдопершого порядку при барботуванні кисню (1, 2) та в аеробних умовах (3, 4).

Початкові концентрації дріжджів 1.6 (1, 3) і 8 г/л (2, 4)

Це може бути пов'язано з гетерогенним середовищем дисперсії мікроорганізмів. Окиснення мікроорганізмів відбувається, очевидно, на їхній поверхні, оскільки кисень всередині мікроорганізмів зв'язаний з металевим органічним комплексом і має низьку активність в радикальних процесах. Більше того, концентрація кисню всередині мікроорганізмів є нижчою, ніж навколо них. Дослідження окиснення клітин мікроорганізмів протягом озвучування показало, що цей процес відбувається відповідно до реакції псевдодругого порядку (рис. 6).

Коефіцієнт кореляції дорівнює 0,999, а константи швидкості реакції дорівнюють  $5,558 \cdot 10^{-9}$  і  $1,457 \cdot 10^{-8}$  при окисненні дисперсії мікроорганізмів в аеробних умовах та при барботуванні кисню відповідно (табл. 3).

Таблиця 3

**Коефіцієнти кореляції та константи швидкості процесу ультразвукової обробки дисперсії дріжджів при різних умовах проведення процесу**

с, г/л	умови	R	k
1.6	анаеробні	–	
1.6	аеробні	0.981	$6.767 \cdot 10^{-6}$
8	аеробні	0.994	$8.670 \cdot 10^{-6}$
1.6	барботування кисню	0.999	$3.954 \cdot 10^{-6}$
8	барботування кисню	0.998	$4.057 \cdot 10^{-6}$

Якщо початкова площа поверхні агломерату є постійною для різних концентрацій мікроорганізмів, то середня площа поверхні в одиниці об'єму дисперсії пропорційна кількості агрегатів і концентрації мікроорганізмів. Насправді залежність початкової швидкості окиснення від початкової концентрації мікроорганізмів в логарифмічних координатах можна описати за допомогою прямої лінії (рис. 7).

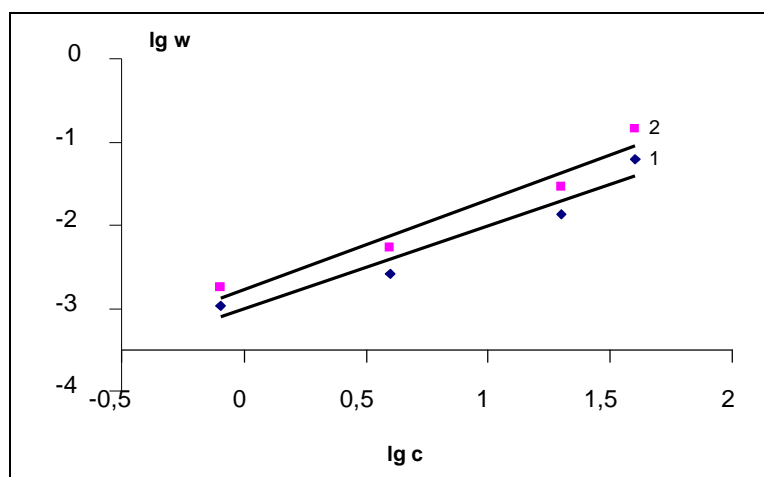


Рис. 7. Співвідношення між швидкістю зміни ХСК та початковою концентрацією сухих дріжджів у логарифмічних координатах в аеробних умовах (1) та при барботуванні кисню (2)

Насправді залежність початкової швидкості окиснення від початкової концентрації мікроорганізмів у логарифмічних координатах можна описати за допомогою прямої лінії (рис. 7)

**Висновки.** Ультразвукова технологія є ефективним методом для покращення руйнування агломератів мікроорганізмів і підвищення концентрації окремих клітин у дисперсії. Запропоновано математичну модель, яка описує руйнування агрегатів мікроорганізмів з утворенням окремих мікроорганізмів або невеликих клітинних агломератів під час обробки ультразвуком. Окиснюються органічні сполуки, що виділяються в дисперсії під час обробки ультразвуком, за реакцією першого

порядку. Дисперсія мікроорганізмів – гетерогенна система, і її окиснення відбувається за реакцією псевдодругого порядку, очевидно, тільки на поверхні клітин.

1. Rooze J. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2013, 20, 2. Avramovic J. *Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly*, 2012, 18, 115. 3. Kargar M.: *Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering*, 2012, 9, 32. 4. Chu C., Lee D.J. et al. *Water Resources*, 2012, 36, 2681. 5. Chu C., Chang B. V. et al.: *Water Resources*, 2011, 35, 1038. 6. Hogan F., Mormedi S. et al. *Water Science Technology*, 2008, 50, 25. 7. Gao S.: *Ultrasonics Sonochemistry*, 2014, 21, 454. 8. Jomdecha C. et al. *The research of low-ultrasonic energy affects to yeast growth in fermentation process. 12<sup>th</sup> A-PCNDT 2006 – Asia-Pacific Conference on NDT*, 2006, 6.. 9. Doosti M. *Proceedings of the International Academy of Ecology and Environmental Sciences*, 2012, 2, 96. 10. Tsukamoto I. et al. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2006, 11, 61. 11. Nam S. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2007, 10, 139

УДК 637.07+658.562

О. В. Малик<sup>1</sup>, Н. Ю. Голець, Ю. О. Малик  
Національний університет "Львівська політехніка",  
<sup>1</sup>кафедра метрології, стандартизації та сертифікації,  
кафедра екології та збалансованого природокористування

## АНАЛІЗ СУЧАСНИХ МЕТОДІВ ДОСЛІДЖЕНЬ ХАРАКТЕРИСТИК ЯКОСТІ МОЛОКА ДЛЯ ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ ЕКОЛОГІЧНОЇ БЕЗПЕКИ ХАРЧОВИХ ПРОДУКТІВ

© Малик О. В., Голець Н. Ю., Малик Ю. О., 2016

Сьогодні людина все менше довіряє якості вироблених продуктів. Це пов'язано з погіршенням умов навколишнього середовища, а також із низьким контролем якості в процесі виробництва продуктів харчування. У статті вивчено та проаналізовано різні методи визначення основних показників якості та безпечності молока для запобігання загрози життю та здоров'ю людей та довкіллю. Запропоновано заходи запобігання фальсифікації товарів та обману покупців під час продажу товарів та підвищення екологічної безпеки харчової продукції, оскільки це є одним з основних елементів добробуту населення країни.

**Ключові слова:** молоко, якість, аналіз, безпека, методи дослідження.

O. V. Malyk, N. Yu. Holets, Yu. O. Malyk

## RESEARCH AND DEVELOPMENT OF NEW PRODUCTS AND METHODS OF RAPID CONTROL CHARACTERISTICS OF QUALITY AND SAFETY PRODUCTS (SUBSTANCES)

© Malyk O. V., Holets N. Yu., Malyk Yu. O., 2016

In modern world people are less confident in the quality of manufactured products. This is due to the deteriorating environmental conditions and low quality control in the production of food. The paper studied and analyzed various methods of determining the basic quality and safety of milk to prevent danger to life and health and the environment. Measures to prevent falsification of products and prevent cheating customers when selling goods and increase environmental safety of food as it is a key element of the welfare of the population are proposed.

**Key words:** milk, quality, analysis, safety, research methods.

**Вступ.** Екологічна безпека продуктів харчування – глобальна проблема, оскільки зачіпає не лише здоров'я людини, але й впливає на всю економіку країни. Якість продуктів харчування впливає на рівень життя, соціальну активність людини, демографічний аспект його існування.