

УДК : 691

Мацуська О.В., аспірант, Параняк Р.П., д-р с.-г. наук, професор,
Гумницький Я.М., д-р т. наук, професор[©]

Львівський національний університет ветеринарної медицини та
біотехнологій імені С.З. Гжицького

ОЧИЩЕННЯ СТОКІВ ВІД БІЛКІВ ПРИРОДНИМИ СОРБЕНТАМИ

Досліджено адсорбцію альбуміну на природних сорбентах при різних значеннях рН розчинів. Побудовано відповідні ізотерми сорбції при температурі 20°C. Експериментально досліджено статистику та кінетику поглинання білка на цеоліті у періодичних умовах. Встановлено вплив сполук азоту та фосфатів на рівновагу та швидкість сорбції альбуміну на клиноптилоліті.

Ключові слова: білок, цеоліт, глинисті мінерали, рівновага, стічні води.

М'ясопереробні підприємства для своєї діяльності потребують значної кількості свіжої води, 95% якої скидається із виробничих цехів у вигляді сильно забруднених промислових стоків. Витрати на забій і обробку однієї туші дорослої рогатої худоби становить 1500 л, свиней – 880 л, телят – 550 л. На технологічні потреби на 1 тонну яловичини затрачається 4900л води, а для свинини – 1100 л. При цьому утворюється близько 40 млн. м³ стічних вод у рік, що за кількістю забруднень відповідає приблизно 400 млн. м³ міських стоків [1].

Стічні води даних підприємств характеризується високим вмістом механічних домішок, містять ряд хімічних сполук органічного (жири, білки, вуглеводи) та мінерального (амоніак, нітрити, нітрати, фосфати, сульфати, хлориди та ін.) походження [2,3].

Близько 95% забруднюючих речовин стічних вод цих підприємств за біологічним споживанням кисню (БСК) складають білкові речовини. Відомо [4], що кількість білка у стоках сягає 0,9- 7 г/дм³. При недостатньому очищенні цих вод від білкових фракцій втрачається цінний продукт харчування, а також завдається велика шкода навколишньому середовищу, оскільки білкові речовини та жири є сприятливим середовищем для розвитку різноманітної гнилої мікрофлори. В результаті розкладу органічних азотистих речовин, які входять до складу стоків, утворюється аміак, а органічні білкові компоненти, що містять сірку, у процесі гниття утворюють сірководень [5]. При аеробному розкладі органічних речовин утворюються окиснені продукти – CO₂, HNO₃, H₂SO₄ та ін. В анаеробних умовах при гнитті білкових речовин утворюються пептони, амінокислоти, аміак, триетиламіни, сірководень, феноли та інші речовини [6].

В останні роки намітилась тенденція до розвитку фізико-хімічних методів очистки стічних вод від білкових фракцій з метою утилізації їх як

кормової добавки до корму тварин. Існують способи вилучення білків із стоків у процесі сорбції за допомогою глинистих мінералів, які є ефективними високопористими сорбентами у технологіях очищення води [4].

Проте, беручи до уваги, що очищенню підлягають значні об'єми стоків, на нашу думку, доцільним є застосування природних сорбентів цеолітової породи, які після процесу очищення можна використовувати як добриво для потреб сільського господарства [7]. Виходячи із цього, як сорбент нами використовувався цеоліт, основною складовою частиною якого є кліноптилоліт у натрієвій формі.

Матеріал і методи. Для очищення стічних вод від білків використано такі природні мінеральні сорбенти – Сокирницький кліноптилоліт, Язівська глина та палигорскіт.

1а) статика сорбції білка на цеоліті

Для визначення адсорбційної ємності білка на цеоліті у скляні колби відміряли по 100 мл розчину альбуміну приготовленого у дистильованій воді різних початкових концентрацій (Споч 0,015-0,15 мг*екв/дм³) і додавали однакові наважки кліноптилоліту (~1г). Діапазон концентрацій відповідав концентраціям білка у реальних стічних водах. Колби герметично закривали і залишали при періодичному перемішуванні на дві доби при температурі +(20±0,5)°С. Величина рН розчинів у межах 5,6-5,74. Сорбент відділяли від розчину, який аналізували на вміст білка на фотоелектроколориметрі за відомою методикою з біуретовим реактивом [8].

Наступним етапом було дослідження адсорбційної ємності цеоліту щодо відношення до білків у присутності в розчині трьох забруднюючих компонентів одночасно. Серед цих забрудників у воді присутні йони амонію із початковими концентраціями (Споч 0,55-3,33 мг*екв/дм³), фосфати (Споч 0,03-0,2 мг*екв/дм³) та альбумін (Споч 0,013-0,13 мг*екв/дм³). Співвідношення розчин: адсорбент - 100мл:1г. Діапазон концентрацій забрудників відповідав концентраціям даних сполук у реальних стічних водах. Величина рН розчинів у межах – 6,5-6,74. Умови здійснення процесу сорбції та визначення кінцевих концентрацій білку здійснювали аналогічно як у однокомпонентній системі.

1б) статика сорбції білка на бентонітових глинах

Досліджено сорбційні властивості палигорскіту та Язівського бентоніту до білкових фракцій порівняно з кліноптилолітом.

Для визначення адсорбційної ємності палигорскіту у скляні колби поміщали по 100 мл модельного розчину альбуміну, приготовленого у дистильованій воді з початковими концентраціями (Споч 0,018-0,14 мг*екв/дм³). Величина рН розчинів із даним сорбентом становить 6,17-7,16. До розчинів додавали однакові наважки сорбентів (~1г). Модельні розчини білка для адсорбції на Язівській глині були приготвлені на буферному розчині (рН-3.56) із наступними початковими концентраціями (Споч 0,014-0,14 мг*екв/дм³). рН розчинів – 3,7-3,85. Співвідношення розчин: адсорбент становило 100 мл: 2г. Умови здійснення процесу адсорбції на даних сорбентах

та визначення кінцевих концентрацій альбуміну у розчинах здійснювали аналогічно до процесу адсорбції на клиноптилоліті.

2) кінетика сорбції білку на цеоліті

Для визначення кінетики поглинання альбуміну із стоків на клиноптилоліті у дві скляні колби відміряли по 1 дм³ попередньо приготованих розчинів. У першій посудині містився модельний розчин із початковим вмістом альбуміну (Споч 0,077 мг*екв/дм³), фосфатів (Споч 0,213 мг*екв/дм³) та амонійного азоту (Споч 2,17 мг*екв/дм³). Величина рН трьохкомпонентного розчину – 6,6. До розчинів додавали однакові наважки сорбенту ~10 г. Колби закривали та за допомогою механічної мішалки здійснювали перемішування, відбираючи проби через певні проміжки часу контактування розчину з адсорбентом. Досліди проводились при температурі +(20±,5)°С. Відібрані проби розчину аналізували на вміст білка на фотоелектроколориметрі за методикою з біуретовим реактивом [8].

Даний сорбент було нами також перевірено на кінетику поглинання ним вищезгаданих забруднюючих компонентів із реальних стічних вод із наступним вмістом початкових концентрацій - білку (Споч 0,071 мг*екв/дм³), фосфатів (Споч 0,15 мг*екв/дм³) та йонів амонію (Споч 1,73 мг*екв/дм³). Методика проведення експерименту та аналіз вмісту фосфатів є аналогічним як і в модельному дослідженні. рН стічної води складає величину 7,68.

Результати досліджень. Ізотерми сорбції білка на природних сорбентах при температурі 20°С та різних значеннях рН середовища наведені на рис.1.

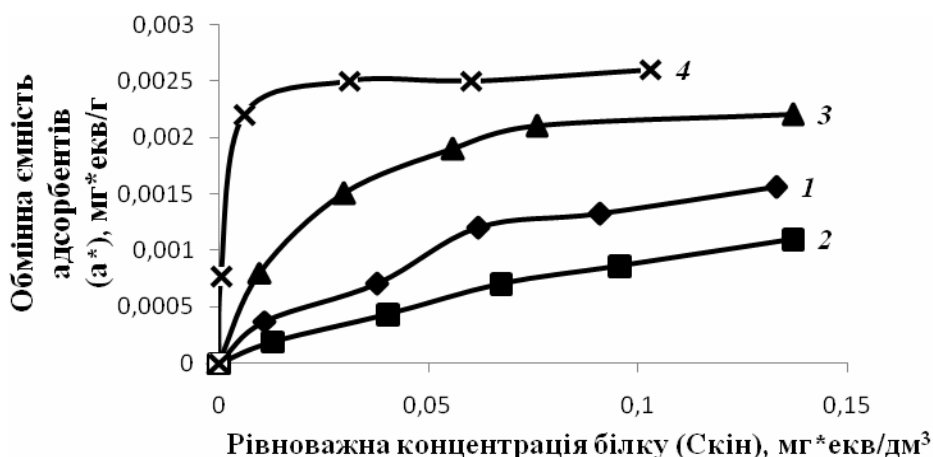


Рис 1. Ізотерми сорбції білку на природних сорбентах:

1♦ - ізотерма сорбції альбуміну на клиноптилоліті (рН 5,6-5,74); 2■ - ізотерма сорбції альбуміну на клиноптилоліті у присутності фосфатів та амонійного азоту (рН 6,6-6,74); 3▲ – ізотерма сорбції альбуміну на палигорскіті (рН 6,17-7,16); 4x - ізотерма сорбції альбуміну на Язівському бентоніті (рН 3,7-3,85).

1. Адсорбційну ємність сорбентів визначали за наступною формулою:

$$A = \frac{C_{\text{поч}} - C_{\text{кін}}}{n} * V, \quad (1)$$

де $C_{\text{поч}}$ – початкова концентрація білка в розчині, мг*екв/дм³;

$C_{\text{кін}}$ – кінцева концентрація білка в розчині, мг*екв/дм³;

n – наважка сорбенту, г;

V – об'єм розчину білка, дм³.

2. Результати досліджень рівноваги сорбції білка із розчинів, які моделюють стічні води м'ясопереробних підприємств, показують, що клиноптилоліт здатний вилучати даний органічний забрудник. У присутності йонів амонію та фосфатів, що є складовими забрудниками стічних вод агропромислових комплексів, адсорбційна здатність даного сорбенту до білкових фракцій знижується. Це говорить про зниження обмінної ємності цеоліту через конкуренцію за його активні адсорбційні центри. Аналізуючи ізотерми сорбції (рис.1, криві 1,2), бачимо, що криві ізотерм лежать в ділянці низьких концентрацій і є першими стадіями перебігу ізотерм Ленгмюра, які відповідають прямолінійним залежностям і описуються лінійним рівнянням Генрі [7], у межах концентрацій забрудника (мг*екв/дм³), $0 < C_6 < 0,13$:

$$a^*_6 = m * C_6, \quad a^*_6 = 0,271 * C_6; \quad (2)$$

де a^*_6 – рівновага адсорбції білка на цеоліті, мг*кв/г;

m – коефіцієнт пропорційності у рівнянні Генрі;

C_6 – концентрація білка у розчині, мг*екв/дм³.

Механізм сорбції сорбентів, особливо цеолітової структури, обумовлений взаємодією протилежно заряджених груп поверхні сорбенту та білка. Внутрішні пори таких сорбентів є практично не доступними для макромолекул білка. Тому, як видно із рисунка (рис.1 крива 1,3) адсорбційна здатність палигорскіту ($a^*=0,0022$ мг*екв/г) до білкових фракцій є вищою за адсорбційну здатність клиноптилоліту ($a^*=0,00156$ мг*екв/г). Слід відмітити, що палигорскіт належить до бентонітів і є широко-пористим сорбентом порівняно із цеолітом. Причому він належить до глинистих мінералів цеолітової структури, тому сорбційні властивості палигорскіту та клиноптилоліту є дещо подібними. Дані сорбенти характеризуються підвищеним вмістом поверхневих угруповань Al-OH, Mg-OH основного характеру, їх дисоціація у водному середовищі приводить до появи на бокових гранях сорбентів позитивно заряджених частин. На них і осаджуються від'ємно заряджені агрегати білкових фракцій при рН 6-8 [9].

Сорбція альбуміну значно залежить від величини рН розчину, оскільки відомо, що заряд білка залежить від рН середовища, який характеризує його ізоелектричну точку. При цьому значенні протилежно заряджені групи NH_3^+ та COO^- притягуються одна до одної, молекула закручується у спіраль і стає недоступною для вузько-пористих сорбентів. При зміщенні рН від

ізоелектричної точки одноіменно заряджені групи відштовхуються і молекула розпрямлюється (ізоелектрична точка гемоглобіну - 6,8). Розмір макромолекул білка у витягнутому стані може сягати довжини 1000 нмта поперечного перерізу -1 нм. [10].У такому вигляді білок є більш доступним для пор сорбентів, а особливо для широкопористих, якими є використані нами для досліджень бентоніти. Із рисунку (Рис.1 криві 3,4) видно, що ізотерми сорбції на даних сорбентах відповідають ізотермі Ленгмюра.

Найбільш ефективним сорбентом до альбуміну є Язівський бентоніт з адсорбційною здатністю - $a^*=0,0026$ мг*екв/г, оскільки у його складі міститься відносно висока кількість монморилоніту (до 50%), а також серед мінералів глинистих фракцій тут присутні каолінит, гідролюда, кварц, польовий шпат, кальцит, доломіт [13]. Високу адсорбційну здатність цього пояснює також проведення процесу сорбції у сильно кислому середовищі.

3.Вплив рН середовища на адсорбційну здатність сорбентів показують одержані дані проведених нами досліджень адсорбційної здатності сорбентів при різних значеннях водневого показника (Таблиця 1).

Таблиця 1.

Залежність адсорбційної здатності природних сорбентів від рН середовища

Назва сорбенту	Показник рН середовища	Споч альбуміну, мг*екв/дм ³	Скін альбуміну, мг*екв/дм ³	Адсорбційна здатність сорбентів, мг*екв,г
Клиноптилоліт	9,03	0,0784	0,0597	0,0019
Палигорскіт	9,03	0,0745	0,0717	0,00027
Клиноптилоліт	3,96	0,0745	0,0578	0,0018
Палигорскіт	3,96	0,0705	0,0319	0,0043

Аналізуючи одержані дані таблиці 1 та рисунку 1, бачимо, що при зміні рН середовища значно змінюється адсорбційна здатність альбуміну на сорбентах. Найефективнішими сорбентами для вилучення білка є бентоніти, проте для очищення стоків від білкових фракцій є застосування будь-якого досліджуваного сорбенту при оптимально підбраному рН середовищі.

4.Для наступних досліджень, у яких визначали кінетику поглинання білка із стоків, нами було обрано клиноптилоліт, хоч він із досліджуваних сорбентів має найнижчу ефективність до даного забрудника. При виборі сорбенту для подальших досліджень ми керувались тим, що:

1)сумарні запаси і прогнозуючі ресурси даного сорбенту є досить значними (у Закарпатському регіоні вони сягають близько 900 млн. т) [11];

2) даний сорбент є ефективним у вилученні із стоків сполук фосфору та амонійного азоту, що є нормованими забрудниками стічних вод м'ясокомбінатів [12];

3) склад даного сорбенту та адсорбовані ними компоненти стічних вод м'ясокомбінатів (азот амонійний, фосфати, білок) після процесу очищення можна використовувати як добриво для потреб сільського господарства [7].

Кінетика сорбції білкових фракцій на клиноптилоліті при температурі 20°C та різних значеннях рН середовища представлена на рисунку 2.

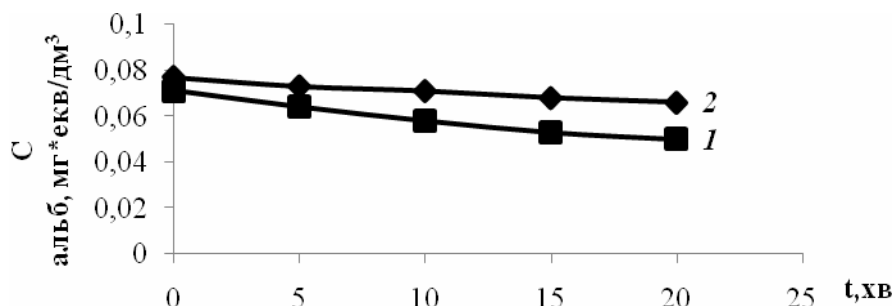


Рис. 2. Залежність зміни концентрації білка у розчині (Сальб) від часу сорбції (t):

1■- сорбція білка із стічних вод на клиноптилоліті (рН 7,68); 2◆ – сорбція білка із модельного розчину (присутні йони амонію та фосфати) на клиноптилоліті (рН 6,6).

Одержані залежності (рис. 2) можна апроксимувати прямими лініями (відносна похибка не перевищує $\pm 7\%$) та визначити середнє значення швидкості поглинання альбуміну $\frac{dC_{\text{альб}}}{dt}$. Для сорбції альбуміну клиноптилолітом з модельного розчину (крива 2) швидкість поглинання становить $9,17 \cdot 10^{-6}$ г/дм³*с, для реальної стічної води (крива 1) швидкість поглинання є рівною $14,17 \cdot 10^{-6}$ г/дм³*с. Одержані дані можуть бути використані при встановленні часу адсорбції альбуміну природним цеолітом (клиноптилолітом).

Висновки

- Перевірено сорбційні властивості природних сорбентів (Сокирницького клиноптилоліту, Язівського бентоніту та палигорскіту) до білка, що є забруднюючим компонентом стічних вод м'ясопереробних підприємств.
- Розраховано рівноважні значення адсорбційної ємності сорбентів до білка та побудовано відповідні ізотерми сорбції при температурі 20°C та різних значеннях рН середовища.
- Досліджено, що адсорбційна здатність сорбентів змінюється від зміни величини рН досліджуваного середовища.
- Представлено кінетичні криві адсорбції білка на клиноптилоліті.
- Встановлено, що кожен із досліджуваних сорбентів можна застосовувати у способах очищення стічних вод від білків.
- Відпрацьований сорбент може бути використаний для потреб сільського господарства як пожива для ґрунту.

Література

1.М.В.Демчук, М.В.Чорний, М.О.Захаренко, М.П.Високос. Гігієна тварин: Підр. Друге видання.–Харків: Еспада.-2006.–520с.

2. Н.А. Суясов, И.В. Шакир, В.И. Панфилов. Биоконверсия твердой фазы сточных вод мясокомбинатов// Мясная индустрия.-2005.-№ 10.-С.65-67.
3. Ковальчук В.А. Технология очистки стічних вод м'ясокомбінатів// Вісник РДТУ «Гідромеліорація та гідротехнічне будівництво»: Зб. наук. праць. Спецвипуск.-Рівне: РДТУ.-1999.-С.262-266.
4. Ю.И. Тарасевич. Природные сорбенты в проц. очистки сточных вод.- Киев, Наук. Думка.-1981.-208с.-С.129-134.
5. Савченко И.Л., Благодатный В.Н. Охрана среды от загрязнения отходами животноводства.-К.: Урожай.-1986.-128с.
6. Мироненко М.А., Ярмолик И.Ф., Коваленко А.В. Санитарная охрана внешней среды в районах промышленно-животноводческих комплексов// Гигиенические основы охраны окружающей среды.-М.: Медицина.-1978.-160с.
7. Природные цеолиты в народном хозяйстве// Тез. докл. Всесоюз. совещ. (Кемерово, 18-19 апреля 1990).-Новосибирск.-1990.-232с.
8. Визначення концентрації білків з біуретовим реактивом// Фізіолого-біохімічні методи досліджень у біології, тваринництві та ветеринарній медицині: [довідник / відп. ред. Влізло В. та ін.]-Львів.-2004.-399с.
9. Природные сорбенты цеолитовой структуры. Изд-во «Фан» УзССР.-1974.-108с.
10. Мороз А.С., Ковальова А.Г. Фізична та колоїдна хімія: Навч. посібник.-Львів: Світ.-1994.-280с.
11. У.Г. Дистанов, А.С. Михайлов, Т.П. Конюхова. Природные сорбенты СССР.-М.: Недра.-1990.-208с.
12. О.В. Мацуська, Р.П. Параняк, Я.М. Гумницький. Адсорбция компонентов сточных вод природными сорбентами// Химия и технология воды.-2010г.-Т.32.№4.-С.399-407.
13. М.С. Мальований, І.М. Кріп, О.В. Кириченко. Очищення води від нафтопродуктів природними сорбентами та модифікованими глинистими сорбентами// Екологія довкілля та безпека життєдіяльності.-2007.-№4.-С.61-65.

Summary

Matsuska O.V., Paranyak R.P., Humnytsky Y.M.

**Lviv National University of Veterinary Medicine and Biotechnology named
S. Z. Gzhytskeij**

PURIFICATION OF SEWAGES FROM PROTEINE BY NATURAL SORBENTS

Explored adsorption of albumen on natural sorbents at the different values pH solutions. The proper isotherms of sorption are built at the temperature of 20°C. Statics and kinetics of protein adsorption on natural zeolites were investigated experimentally under periodic conditions. The influence of phosphate compounds and ammonium ion on equilibrium and a rate of protein sorption was investigated on the clinoptilolite.

Стаття надійшла до редакції 21.04.2011