

РОЗДІЛ «ХІМІЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ. БІОТЕХНОЛОГІЇ»

УДК 631.632

ЛАРИЧЕВА Л.П., к. т.н., доцент
ВОЛОШИН М.Д. д.т.н, професор
ДУБИК О.С., студент

Дніпродзержинський державний технічний університет

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ТОНІНИ ПОМЕЛУ НА ПРОЦЕС КИСЛОТНОГО РОЗКЛАДАННЯ ФОСФОРИТІВ

Вступ. Фосфатні руди відрізняються умовами утворення і характеризуються великою різноманітністю хіміко-мінералогічного складу. Значна частина українських фосфоритів відноситься до «бідних» (6-12% P_2O_5), що містять значну кількість домішок, які по-різному впливають на процес кислотного розкладання, а значить, і на умови переробки їх в добрива. Розмелювання вихідної руди дозволяє вивільнити з міцних конгломератів мінерали, що входять до її складу. Враховуючи слабку розкristалізованість фосфатної складової фосфориту і надзвичайну дисперсність його включень у породотворюючі мінерали, представляло інтерес дослідити вплив тонини помелу сировини на повноту її кислотного розкладання.

Постановка задачі. Метою експерименту стало дослідження процесу розкладання низькоякісних фосфоритів фосфатною та сульфатною кислотами в залежності від ступеня їх подрібнення.

Результати роботи. Дослідження проводилися на зразку фосфоритної руди, хімічний склад якої наведено у табл.1.

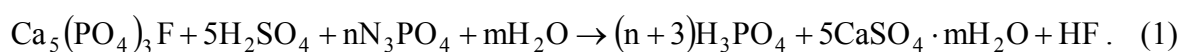
Таблиця 1 – Хімічний склад фосфориту

Хімічний склад, % мас.							
Компоненти	P_2O_5	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	CO_2	SiO_2
Зразок 1	14,9	1,75	1,36	34,9	2,99	18,4	13,5

Сульфатнокислотна екстракція у різних її варіантах є основним методом отримання фосфатної кислоти, яку використовують для виробництва концентрованих фосфорних та комплексних добрив.

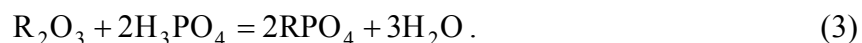
Виробництво фосфатної кислоти методом сульфатнокислотної екстракції зводиться до розкладання природних фосфатів сульфатною кислотою з наступною фільтрацією отриманої пульпи для відділення фосфатної кислоти від осаду, який являє собою нерозчинний сульфат кальцію. Частина основного фільтрату та фільтрат, що утворюється при промивці осаду на фільтрі, повертають у екстрактор для забезпечення достатньої рухомості пульпи при її перемішуванні та транспортуванні. Масове відношення між фазами (P : T) підтримують у межах 1,7:1-2,5:1 [1].

Розкладання природного фосфату з метою отримання екстракційної фосфатної кислоти проводять сумішню водних розчинів сульфатної та фосфатної кислот за сумарним рівнянням [1]:

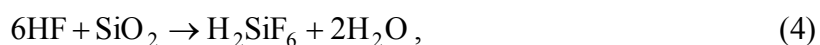


В залежності від температури та концентрації фосфатної кислоти сульфат кальцію осаджується у вигляді дигідрату ($m=2$) – $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (гіпс), напівгидрату ($m=0,5$) – $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$ або ангідриту ($m=0$) – $CaSO_4$.

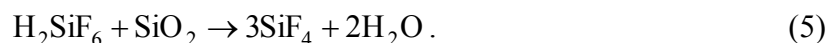
Домішки, які містяться в фосфоритах, також вступають в реакцію з кислотами. Сполуки заліза і алюмінію переходять у розчин, з якого повільно кристалізуються у вигляді комплексних солей. Алюміній утворює амоній фосфат, який перетворюється в комплексні фосфати кальцію і алюмінію ($(\text{CaAlH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}, \text{CaAl}_6\text{H}_4(\text{PO}_4)_8 \cdot 20\text{H}_2\text{O})$). Аморфний фосфат заліза FePO_4 утворюється тільки при високому вмісті Fe_2O_3 у рідкій фазі [1].



Одночасно з реакціями (1)-(3) відбувається кислотне розкладання нефеліну, глауконіту, каоліну та інших мінералів, які містяться у фосфориті, з утворенням сульфатів та двооксиду кремнію. Двооксид кремнію реагує з фторидом водню, що утворився за реакцією (1), з утворенням кремнефтористоводневої кислоти:



яка частково виділяється у газову фазу у вигляді евімолекулярної суміші $2\text{HF} + \text{SiF}_4$. Ступінь виділення фтору у газову фазу збільшується з підвищенням температури. Тетрафторид утворюється також при взаємодії H_2SiF_6 з SiO_2 (при надлишку SiO_2):



Швидкість розкладання природних фосфатів мінеральними кислотами є функцією багатьох факторів, зокрема, хіміко-мінералогічного складу і фізичної структури фосфатної сировини.

Досліди по розкладанню фосфориту проводилися у термостатованому стакані ємністю 500 см^3 , обладнаному мішалкою. Необхідна температура процесу підтримувалася за допомогою електричного нагрівального елемента. Контроль температури в реакційній зоні здійснювався за допомогою контактного та контрольного термометрів.

Методика проведення експерименту полягає в наступному. У термостатований стакан заливали наважку кислоти, нагрівали до заданої температури і при перемішуванні вводили 50 г досліджуваного зразка руди, отриманого шляхом розсіювання фосфориту на ситах.

Для визначення тонини помелу використовувалися сита з номерами: №1; №3; №3,5; №4,5; №5,5. Номер сита означає діаметр отворів сита. Фракція фосфориту, крупніша за номер сита, залишалася на ситі; більш дрібна – просіювалася скрізь отвори. Таким чином утворювалися фракції, тонина помелу яких відповідала номеру сита.

Протягом всього часу розкладання фосфориту періодично проводили відбір проб для аналізу рідкої фази на вміст P_2O_5 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 за відомими методиками [2].

Вивчення впливу тонини помелу на процес кислотного розкладання фосфоритів проводили при температурі $40-80^\circ\text{C}$, концентрації фосфатної кислоти 10-20% P_2O_5 , концентрації сульфатної кислоти 1-6% (в перерахунку на SO_3), тривалості процесу 10-300 хвилин.

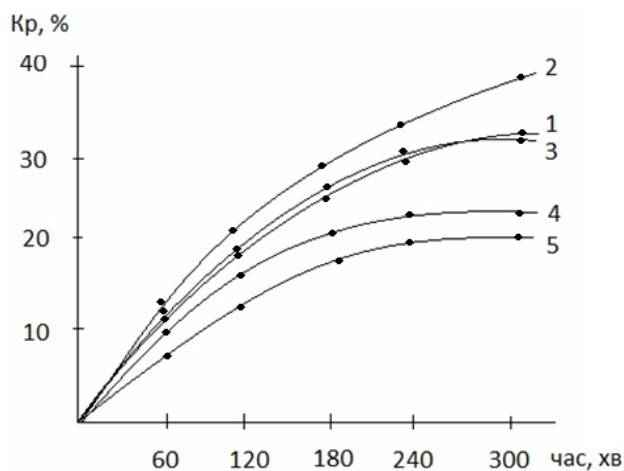
Досліди показали, що із збільшенням тонини помелу ступінь вилучення P_2O_5 фосфатною кислотою з домішкою 1-4% SO_3 (рис.1) зростає, як і у випадку застосування тільки сульфатної кислоти. Це є цілком логічним, тому що зі збільшенням ступеня подрібнення відбувається вивільнення фосфатовмісних мінералів, які представлені у фосфориті, в основному, фторгідроксидкарбонатапатитом та трикальцієвою сіллю фос-



Рисунок 1 – Залежність ступеня вилучення (Кр) P_2O_5 фосфориту від тонины помелу

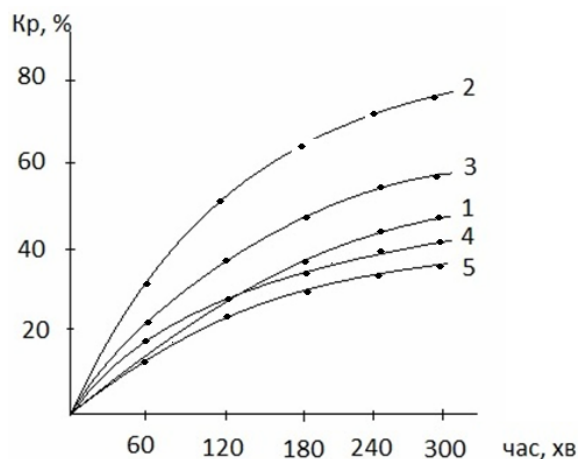
30 хвилин від тонины помелу представлена на рис.2-3.

У випадку розкладання домішкових мінералів, які містять залізо та алюміній у вигляді полоторних оксидів R_2O_3 , сумішшю фосфатної та сульфатної кислот результати не є однозначними. При розмелюванні зразка руди ступінь розкладання зростає тільки для зразка 2 (-0,25 + 0,16 см) при дослідженні ступеня вилучення Fe_2O_3 (рис.2) та зразків 2 (-0,25 + 0,16 см) і 3 (-0,16 + 0,10 см) при дослідженні ступеня вилучення Al_2O_3 (рис.3). Для зразків 4, 5 з тониною помелу менше ніж 0,10 мм ступінь розкладання зменшується.



1 – вихідна руда (-0,25 см),
2 – (-0,25 + 0,16 см), 3 – (-0,16 + 0,10 см),
4 – (-0,10 + 0,05 см), 5 – (-0,05 см)

Рисунок 2 – Залежність ступеня вилучення (Кр) Fe_2O_3 фосфориту від його гранулометричного складу



1 – вихідна руда (-0,25 см),
2 – (-0,25 + 0,16 см), 3 – (-0,16 + 0,10 см),
4 – (-0,10 + 0,05 см), 5 – (-0,05 см)

Рисунок 3 – Залежність ступеня вилучення (Кр) Al_2O_3 фосфориту від його гранулометричного складу

Зниження ступеня і швидкості розкладання залізо- і алюмовмісних мінералів в міру зменшення розміру часток пояснюється тим, що при розсіюванні зразка руди стала класифікація його мінералогічного складу. У більш великі класи потрапили тверді мінерали, але ті, що легко розкладаються у суміші кислот, а в дрібні – досить крихкі, але ті, що повільно розкладаються. В зразках 2-3 із залізовмісних мінералів переважають кислоторозчинні гідроксиди заліза, в зразках 4-5 – менш розчинний гематит. Алюмовмісні мінерали фосфориту представлені, в основному, глинистими матеріалами з групи гідролюд, які повільно розчиняються у фосфатній кислоті (зразки 4-5) на відмі-

фатної кислоти $Ca_3(PO_4)_2$, з міцно зцементованих конгломератів фосфатної складової з домішками, і збільшується їх доступність для кислот.

Залежність ступеня розкладання залізо- і алюмовмісних мінералів сумішшю фосфатної (17% P_2O_5) і сульфатної (2% SO_3) кислот при температурі $60^{\circ}C$ і тривалості процесу екстракції

ну від ліпше розчинених монтморилониту та каолініту, що присутні поряд з гідрослюдами у зразках 2-3.

Висновки. Показано, що в процесі кислотного розкладання низькоякісних фосфоритів ступінь вилучення P_2O_5 сумішшю фосфатної та сульфатної кислот зростає зі зменшенням тонины помелу, на відміну від характеру розкладання домішкових залізо- та алюмовмісних мінералів. При зменшенні тонины помелу нижче 1,6 мм відбувалося помітне зниження ступеня вилучення полуторних оксидів заліза та алюмінію в рідку фазу, що пояснюється тим, що при розсіюванні руди відбувалася класифікація мінералогічного складу останньої. У більш великі класи потрапили тверді мінерали, що легко розкладаються кислотами (гідроксиди заліза, монтморилонит, каолініт), в дрібні – крихкі, що розкладаються повільно (гематит, гідрослюди).

При створенні нових енергоефективних технологій переробки низькоякісних фосфоритів слід враховувати хіміко-мінералогічний склад руди для запобігання зайвих енергетичних втрат на її розмелювання.

ЛІТЕРАТУРА

1. Копылев Б.А. Технология экстракционной фосфорной кислоты / Б.А.Копылев. – Л.: Химия, 1981. – 222с.
2. Кельман Ф.Н. Методы анализа при контроле производства серной кислоты и фосфорных удобрений / Кельман Ф.Н., Бруцкус Е.Б., Ошерович Р.Х. – М.: Химия, 1965. – 392с.

Надійшла до редколегії 31.10.2016.

УДК 661.152.4

ІВАНЧЕНКО А.В., к.т.н., доцент
ВОЛОШИН М.Д., д.т.н., професор

Дніпровський державний технічний університет

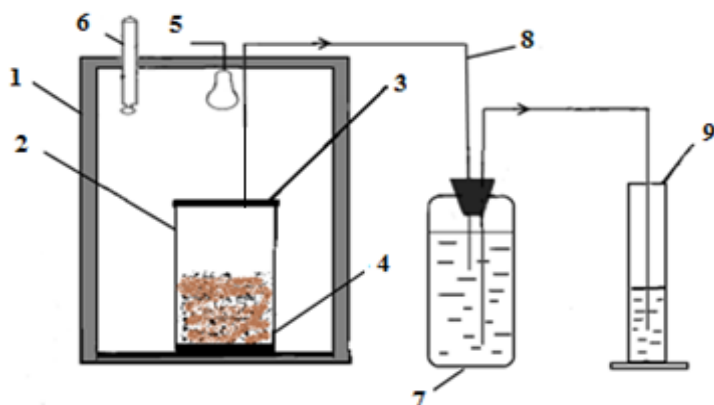
ДОСЛІДЖЕННЯ ТА РОЗРОБКА РЕСУРСОЗБЕРІГАЮЧОЇ ТЕХНОЛОГІЇ ОДЕРЖАННЯ БІОМІНЕРАЛЬНОГО ДОБРИВА З ВІДХОДІВ ОЧИСНИХ СПОРУД З ДОБАВКОЮ ОПАЛОГО ЛИСТЯ

Вступ. Вирішення проблеми утилізації відходів та підвищення ефективності роботи міських очисних споруд є одним з першочергових завдань екологічної безпеки не тільки України, але й багатьох інших провідних країн світу, зокрема Євросоюзу. Світовий досвід використання технології анаеробної переробки осадів стічних вод та інших органічних відходів для одержання біогазу свідчить про рентабельність і перспективність її впровадження [1, 2]. Проте одним з невирішених питань застосування біогазових установок в Україні є інтенсифікація процесу зброджування та збільшення виходу біогазу.

Анаеробне зброджування – складний мікробіологічний процес мінералізації, в ході якого органічна речовина без доступу повітря трансформується в газоподібний метан (CH_4) та діоксид вуглецю (CO_2). Цей процес умовно можна поділити на три основні стадії: гідроліз, утворення кислот (кислотогенна стадія) і утворення метану (метаногенна стадія). Продукти метаболізму кожної стадії є субстратом для наступної стадії [3].

Використання методу диспергування вихідної сировини, тобто тонкого подрібнення, призведе до утворення гомогенізованої маси, що сприятиме безперешкодному обміну речовин на поверхні розділу рідкої та твердої фази, є запорукою високої актив-

ності реакції зброджування та виділення біогазу і зробить ефективнішою вдвічі анаеробну переробку [4].



- 1 – герметичний теплоізолюючий ковпак;
 2 – біореактор; 3 – кришка герметична;
 4 – нагрівач з терморегулятором; 5 – джерело струму; 6 – термометр; 7 – герметична склянка для збору біогазу (приймач); 8 – трубопровід відводу газу; 9 – циліндр для вимірювання об'єму води

Рисунок 1 – Схема лабораторної установки анаеробного зброджування

ності збору біогазу та циліндр для вимірювання об'ємів витісненої біогазом води.

Постійну температуру (33°C) зброджування підтримували нагрівачем з терморегулятором. Для мінімізації теплових втрат біореактора використовували пінопластовий ковпак з товщиною стінки 20 мм. Дослідження проводили наступним чином. У реактор 2 завантажували досліджувану суміш, герметично закривали кришкою 3 з трубопроводом для відводу газу 8, що з'єднував реактор 2 та приймач біогазу 7. Приймач біогазу 7 заповнювали водою. До біореактора 2 приєднували нагрівач з терморегулятором 4 до джерела струму 5 та накривали герметичним теплоізолюючим ковпаком 1. Після цього всі з'єднувальні канали перевіряли на герметичність. Об'єм біогазу заміряли за обсягом витісненої води з приймача газу 7 у циліндр 9. Кожну добу в мірному циліндрі з водою контролювали об'єм біогазу, який утворився. У якості вхідної сировини використовували компоненти, занесені до табл.1.

Таблиця 1 – Вхідні компоненти, які завантажувалися у реактор анаеробного зброджування в перерахунку на 1 кг

Компонент	Вміст, %
Опале листя	52
Надлишковий активний мул, ущільнений шламом виробництва кальцієвої селітри	38
Осад після вилучення фосфатів шламом виробництва кальцієвої селітри	10

Результати роботи. При застосуванні активного мулу як компоненту біомінерального добрива його необхідно попередньо ущільнювати для зменшення вологості. Початкова вологість активного мулу становить 98%. В якості реагенту для ущільнення вико-

Постановка задачі.

Метою даної роботи є дослідження процесу переробки відходів з отриманням екологічно чистого біомінерального добрива та біогазу. Для проведення досліджень використовували лабораторну установку анаеробного зброджування (рис.1).

В досліді використовувався мезофільний (при температурі 33°C) режим зброджування, який є технологічно спрощеним та менш затратним.

Процес отримання добрив та біогазу проводили в скляному реакторі ємністю 1 дм³, щільно закритому гумовою пробкою, до якого приєднували герметичні єм-

ристовували шлам виробництва кальцієвої селітри, хімічний склад якого надано у табл.2.

Таблиця 2 – Хімічний склад шламу виробництва кальцієвої селітри, (% маси)

Показники	Значення
1. Вологість, %	39,6
2. рН водної витяжки	9,0
3. Нітрат кальцію $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, %	75,4
4. Вміст (у перерахунку на оксиди), %	
Al_2O_3	2,59
Fe_2O_3	2,39
CaO	27,9
K_2O	0,55
SiO_2	8,44

Результати експериментального дослідження відображає рис.2.

Встановлено, що шлам позитивно впливає на процес ущільнення активного мулу, а саме: при дозі шламу $0,5-2 \text{ г/дм}^3$ вологість активного мулу зменшується до показника 96,3-94,5% відповідно в порівнянні з відстоюванням без добавки шламу – 97,2%.

Наступним етапом експериментальних досліджень було одержання фосфоровмісного компонента добрив шляхом вилучення фосфатів з міських стічних вод шламом виробництва кальцієвої селітри.

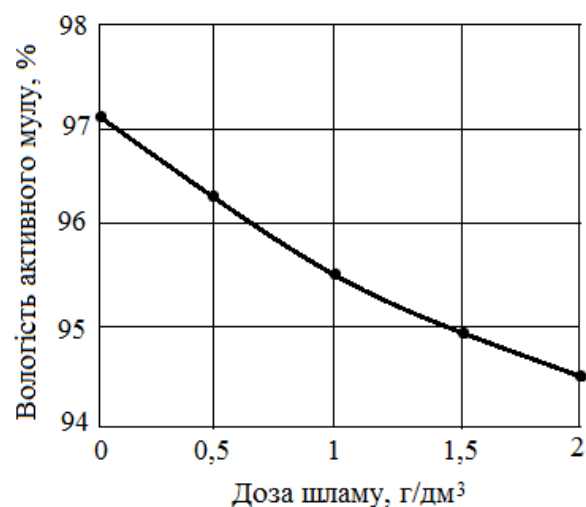
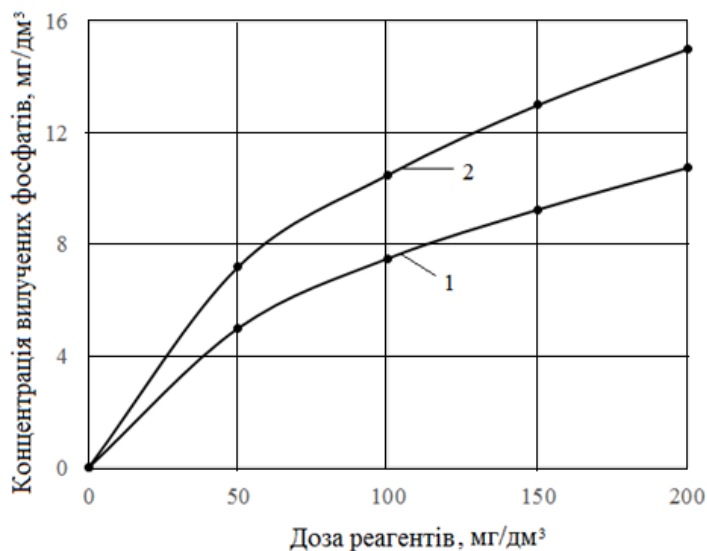


Рисунок 2 – Залежність залишкової вологості активного мулу від дози шламу виробництва кальцієвої селітри при часі контактування 30 хвилин

фосфатів разом зі шламом виробництва кальцієвої селітри для порівняння застосовували також вапно. Залежність кількості вилучених фосфатів зі стічної води від дози регентів при тривалості процесу 2 години представлено на рис.3.

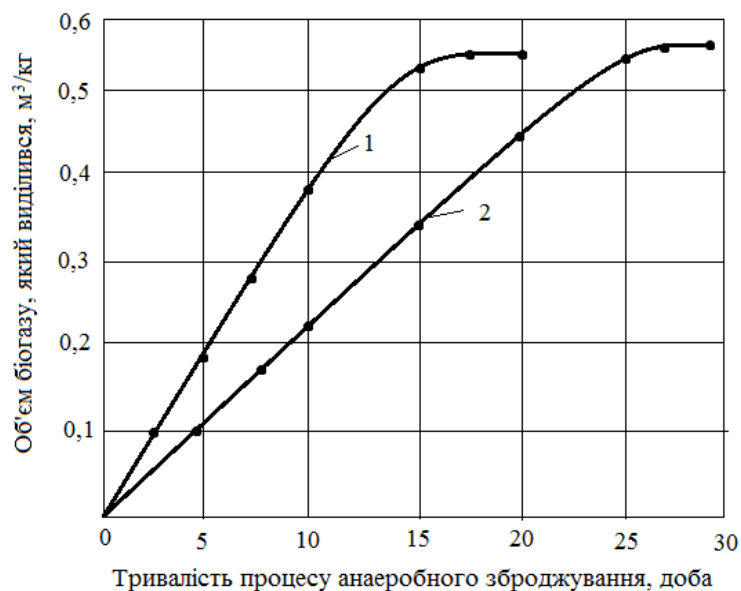
З рис.3 видно, що чим більша доза шламу виробництва кальцієвої селітри, тим менша концентрація фосфатів. У ході проведення експериментів визначено, що при дозі шламу виробництва кальцієвої селітри та вапна 100 мг/дм^3 концентрація вилучених фосфатів становить $7,75$ та $10,25 \text{ мг/дм}^3$, а при 200 мг/дм^3 – $15,5$ та $10,25 \text{ мг/дм}^3$. Осад після видалення фосфатів шламом рекомендовано використовувати як компонент біомінерального добрива.



1 – шлам виробництва кальцієвої селітри; 2 – вапно

Рисунок 3 – Залежність кількості вилучених фосфатів із стічної води від дози реагентів при тривалості процесу 2 години

Диспергування необхідне для пришвидшення процесу біорозкладання вихідної сировини та зменшення тривалості процесу [4]. Залежність об'єму накопичення біогазу, що виділився, від тривалості процесу анаеробного зброджування відходів очисних споруд з додавкою опалого листя при попередньому диспергуванні інтенсивністю 1000 об./хв. і без диспергування представлено на рис.4.



1 – при попередньому диспергуванні;
2 – без диспергування

Рисунок 4 – Залежність об'єму накопичення біогазу, що виділився від тривалості процесу анаеробного зброджування відходів очисних споруд з додавкою опалого листя

Наступним етапом експериментальних досліджень було встановлення закономірностей виходу біогазу від тривалості процесу анаеробного зброджування при використанні в якості вихідної сировини опалого листя, ущільненого надлишкового активного мулу та осаду після вилучення фосфатів шламом виробництва кальцієвої селітри.

Ущільнений активний мул, осад після видалення фосфатів шламом виробництва кальцієвої селітри та опале листя попередньо диспергували інтенсивністю 1000 об./хв. на протязі 10 хв., потім дисперговану суміш направляли у реактор анаеробного зброджування.

Встановлено, що попереднє диспергування вхідної сировини призводить до підвищення швидкості виходу біогазу і зменшення тривалості процесу зброджування з 28 діб до 17, тобто у 1,6 разів.

Крім того, використання процесу анаеробного зброджування дозволяє одержати біомінеральне добриво, компоненти якого (азот, фосфор та калій) краще засвоюються рослинами через те, що переходять в більш доступні для них форми.

Проаналізувавши якість одержаного добрива, встановлено, що вміст органічних речовин (С) у ньому 52%, мінеральних – 48%.

У табл.3 наведено хімічний склад біомінерально-

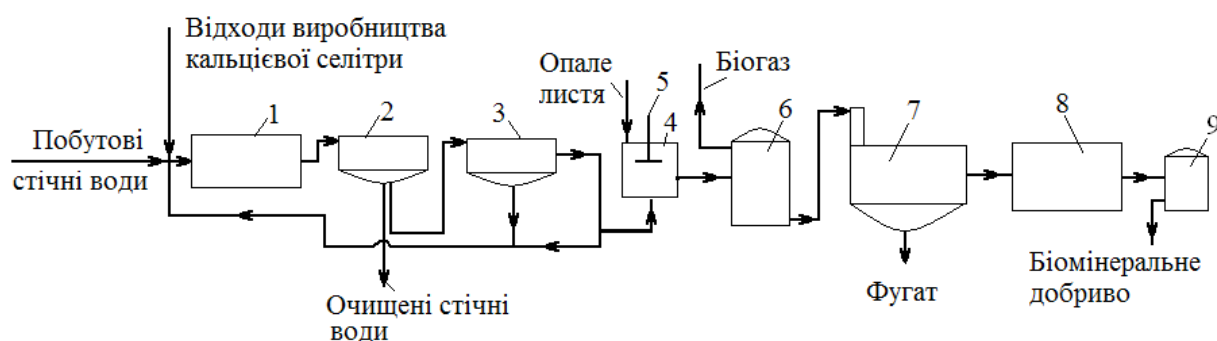
го добрива, отриманого з відходів очисних споруд з добавкою опалого листа.

Показано, що готове біомінеральне добриво містить широкий спектр поживних для рослин елементів, а саме: калію – 25,3%; кальцію – 9,8%; фосфору – 5,77%, а також мікроелементів, таких як залізо, марганець і цинк.

Таблиця 3 – Хімічний склад біомінерального добрива, отриманого з відходів очисних споруд з добавкою опалого листа

Елемент	Концентрація, %
C	52,0
N _{заг.}	3,80
P ₂ O ₅	5,77
K ₂ O	25,30
CaO	9,80
SiO ₂	0,30
SO ₃	0,095
Cl	0,21
TiO ₂	0,23
MnO ₂	0,68
Fe ₂ O ₃	1,32
CuO	0,085
ZnO	0,32
BrO	0,1
SrO	0,075
ZrO	0,015
MoO ₃	0,013
SnO	0,033
ReO	0,034

Спираючись на отримані результати досліджень, розроблено технологічну схему ресурсозберігаючої технології отримання біомінерального добрива з відходів очисних споруд з добавкою опалого листа (рис.5).



- 1 – аеротенк; 2 – вторинний відстійник; 3 – ущільнювач; 4 – ємність для диспергування;
 5 – диспергатор; 6 – біореактор; 7 – центрифуга; 8 – сушарка;
 9 – склад готового добрива

Рисунок 5 – Технологічна схема ресурсозберігаючої технології отримання біомінерального добрива з відходів очисних споруд з добавкою опалого листа

Схема функціонує наступним чином. Після завершення процесу механічного очищення (на схемі не показано) побутові стічні води направляються до аеротенку 1. До апарату 1 також подається шлам виробництва кальцієвої селітри для підвищення ефективності ущільнення активного мулу та вилучення фосфатів і переведення їх в осад. Після аеротенку 1 мулову суміш направляють у вторинний радіальний відстійник 2. Далі рециркуляційний активний мул безперервно перекачують в аеротенк 1 для підтримання необхідної концентрації, а решту, разом з осадженими фосфатами, направляють до ущільнювача 3.

Після ущільнювача 3 активний мул, подрібнене опале листя, а також осади після вилучення фосфатів зі стічних вод шламом виробництва кальцієвої селітри подають до ємності 4, де їх піддають обробці диспергатором 5 інтенсивністю 1000 об./хв. протягом 10 хвилин. Далі дисперговану суміш відходів направляють у біореактор 6, перемішують і підігрівають до температури 33⁰С. Таким чином, відбувається процес мінералізації органічної речовини відходів в анаеробних умовах, що супроводжується посиленням газовиділенням. Після реактора анаеробного зброджування 6 суміш подають до центрифуги 7 для остаточного зневоднення та до барабанної сушарки 8, де висушують, доводять до постійної ваги і, в результаті, готове біомінеральне добриво відправляють споживачеві.

Висновки. Встановлено, що попереднє диспергування вхідної сировини збільшує швидкість процесу анаеробного зброджування в 1,6 разів. Одержано залежності виходу біогазу від тривалості процесу анаеробного зброджування. Показано, що максимальний вихід біогазу 0,57 м³/кг можна отримати, використовуючи в якості вихідної сировини ущільнений активний мул, опале листя і осад після вилучення фосфатів шламом виробництва кальцієвої селітри. Зроблено хімічний аналіз одержаного біомінерального добрива. Показано, що добриво на основі відходів очисних споруд з добавкою опалого листя має наступний склад, %: С – 52,0; N_{заг.} – 3,80; P₂O₅ – 5,77; K₂O – 25,30; СаО – 9,8. Розроблено технологічну схему ресурсозберігаючої технології отримання біомінерального добрива з відходів, особливістю якої є застосування процесів осадження фосфатів, ущільнення активного мулу шламом виробництва кальцієвої селітри і диспергування вихідної сировини для збільшення швидкості процесу анаеробного зброджування.

ЛІТЕРАТУРА

1. Куріс Ю.В. Біоенергетичні установки. Обладнання та технології переробки органічних енергоресурсів: монографія / Ю.В.Куріс. – Запоріжжя: ЗДІА, 2012. – 348с.
2. Ружинская Л.И. Математическое моделирование процессов анаэробного сбраживания органического субстрата: обзор / Л.И.Ружинская, А.А.Фоменкова / Scientific Journal «Science Rise». –2014. – №4/2(4). – С.63-69.
3. Майстренко А.Ю. Эффективность способов повышения получения биоэнергетического топлива / А.Ю.Майстренко, Ю.В.Курис, В.Н.Власенко / Энергосбережение. Энергетика. Энергоаудит. –2010. – №4 (74). – С.48-55.
4. Іванченко А.В. Інтенсифікація технології одержання біогазу та комплексних добрив з осадів міських стічних вод / А.В.Іванченко, О.Р.Белянська// Вісник НТУ «ХП». – 2015. – № 30 (1139). – С.39-45.
5. Пат. 74350 Україна. С02F1/00. Спосіб глибокої доочистки стічних вод з високим вмістом фосфатів / Іванченко А.В., Шестозуб А.Б., Волошин М.Д., Очеретнюк О.Р.; заявник та патентовласник Дніпродзержинський державний технічний університет. – и 2012 04284; заявл. 06.04.2012; Опубл. 25.10.2012, Бюл. № 20.

Надійшла до редколегії 31.10.2016.

УДК 349:0,61.22.0521(100.2)

ВОЛОШИН М.Д., д.т.н., професор
ХАРИТОНОВА О.А., к.ф.-м.н., ст. викладач

Дніпродзержинський державний технічний університет

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ПРОЦЕСИ ВИДІЛЕННЯ РІДКОЗЕМЕЛЬНИХ ЕЛЕМЕНТІВ

Вступ. Незважаючи на той факт, що в Україні є великі родовища рідкоземельних елементів (РЗЕ), насамперед Новополтавське й Азовське [1], ті, що діють, серед них відсутні. Перше містить апатит-рідкоземельно-ніобієву мінералізацію, друге – флюорит-цирконій-рідкоземельну.

Разом з тим, у країні було створено й діяло в м. Кам'янському найбільше виробництво концентратів РЗЕ легкої й середньо важкої груп на базі фосфоритів півострова Мангишлак (вміст РЗМ=20%) з м. Шевченка (республіка Казахстан) потужністю до 1500т РЗЕ в рік. Паралельно в промислових умовах досліджувалася можливість витягу РЗЕ легкої групи з апатиту Кольського півострова (РФ) (вміст РЗЕ=1,0%). Вивчалася можливість застосування рідкоземельних металів (РЗМ) легкої групи у виробництві каталізатора для крекінгу нафтопродуктів.

Після 1991 р. поставки сировини з Росії й Казахстану в Україну було припинено, і єдиним джерелом РЗЕ залишився фосфогіпс, де вміст РЗЕ легкої групи не перевищує 0,5% ваг. [2]. Легка група РЗЕ містить чотири елементи: лантан, церій, неодим і празеодим, різний вміст яких у концентратах збагачення визначає їхню комерційну цінність. Для практики не обов'язкове одержання чистих індивідуальних РЗЕ, тому що здорожує продукцію, досить їхнього збагачення до рівня 70-95%, щоб зберегти споживчі властивості. Так, наприклад, сплав лантану з 10-15% церію цілком замінює чистий лантан у сплаві LaNi_5 , суміш церію з лантаном (у співвідношенні 3:1) як сплав використовується в якості модифікатора і розкислювача чавуну [3], як хімічна сполука (у співвідношенні 1:2) – у виробництві каталізатора для крекінгу нафтопродуктів. Суміш неодиму й празеодиму (дідиму) у вигляді сплаву зі співвідношенням 3:1 є вихідною сировиною для виробництва постійних магнітів і замінює чистий неодим [4].

У нафтопереробній промисловості РЗЕ використовують у виробництві цеолітних каталізаторів для крекінгу й гідрокрекінгу важких нафтопродуктів з метою підвищення активності й термічної стабільності, що дозволяє підвищити вихід легких фракцій до 90% і істотно знизити собівартість моторного палива. Перші відомості про розподіл церію й лантану сушінням на повітрі суміші гідроокису РЗЕ наведено в роботі [5].

У якості вихідних продуктів РЗЕ використовуються нітратні розчини церієвої групи, що містять 130-200 г/дм³ суми РЗЕ, у т.ч. 50% церію, 25% лантану, 20% неодиму й 5% празеодиму.

Каталізатор у церієвій формі найменш активний у порівнянні з іншими РЗЕ, особливо з лантаном. З іншого боку, лантан у сплаві церію природного складу, використовуваного в чорній металургії, є малокорисним металом. Таким чином, представляє лише практичний інтерес процес часткового поділу церію й лантану.

Переробка РЗЕ, що містяться у сировині в Україні, де є мільйони тон фосфогіпсу, продукту переробки апатиту у виробництві фосфорних добрив, не велася, фосфогіпс складавався. Основною умовою його переробки за умовами екології є комплексне використання всіх коштовних компонентів (S, Ca, РЗЕ, фтору, Sr) і повна утилізація реагентів для зниження собівартості виробництва.

У даній роботі викладені результати дослідження процесу переробки концентрату РЗЕ легкої групи з виділенням знецерованого концентрату лантану для нафтохімії й 85% церієвого концентрату як вихідної сировини для одержання сплавів РЗЕ широкої номенклатури, застосовуваних у виробництві чавуну й сталі.

Постановка задачі. Для виділення концентрату РЗЕ фосфогіпс піддають конверсії в середовищі карбонатів амонію або калію, одержують водорозчинні сульфати амонію й калію, використовувані як добрива, а також хімічно чисту крейду, що містить РЗЕ й стронцій. Виборче його розчинення в азотній кислоті дозволяє виділити основну кількість кальцію у вигляді нітрату кальцію й одержати 2% концентрат РЗЕ, що містить до 6% стронцію, який можна ви ділити відомими методами. Переробка цього концентрату за нітратнокислою схемою шляхом вилуговування його в 55% нітратній кислоті з наступною сорбцією РЗЕ на катіоніті КУ-2/8 дозволяє одержати 100% концентрат суми РЗЕ легкої групи у формі карбонату.

Для одержання розчину необхідної якості необхідно провести попереднє видалення церію, тому що вміст CeO_2 у рафінатах, використовуваних для одержання катализаторів, більш ніж удвічі перевищує необхідні кондиції й погіршує результати процесу крекінгу важких нафтопродуктів.

Відомо кілька методів поділу лантану й церію, заснованих на окислюванні Ce^{+3} в Ce^{+4} з наступним його відокремленням від інших РЗЕ. У промисловості набув застосування електрохімічний метод окислювання церію в електролізерах.

Церій можна окислити перекисом водню, манганом калію, персульфатом калію, озонуванням, електрофізичним методом і відокремити у вигляді концентрату.

Всі перераховані вище способи мають ряд недоліків: вимагають більшої витрати реагентів, значних виробничих площ, тобто досить затратні.

З огляду на вищевикладене, для відокремлення церію обрано метод окисного сушіння з наступним вилуговуванням 3-х валентних РЗЕ при мінімальній кислотності. Метод має ряд переваг: порівняно простий, не вимагає більших додаткових витрат реагентів і нестандартного устаткування. Сутність його полягає в наступному. Гідрооксиди або карбонати рідких земель сушать і прожарюють при певній температурі. В умовах вільного доступу повітря не менш 80% церію окислюється до 4-х валентного стану. Сухий або напівпрожарений продукт далі вилуговували нітратною кислотою при $\text{pH} = 2-3$.

У цих умовах у розчин переходила нецерієва частина, а 4-х валентний церій, будучи важко розчинним оксидом, залишався в осаді.

Лабораторні дослідження проводилися за гідратним і карбонатним варіантами.

Результати роботи. Вихідним продуктом для поділу лантану й церію служив нітратнокислий розчин, що містив 150 г/дм^3 РЗЕ (у т.ч. 50% Ce_2O_3), 350 г/дм^3 NH_4NO_3 і 25 г/дм^3 HNO_3 , одержуваний після розчинення карбонату РЗЕ в 45% нітратній кислоті.

Осадження РЗЕ проводилося 20% розчином аміаку при температурі $60-80^\circ\text{C}$ і $\text{pH} = 8-9$ протягом години. Отримані гідрооксиди промивали водою й піддавали окисному сушінню в муфельній печі з додатковим доступом повітря. Продукт розпулювався у воді при співвідношенні Т:Р=1:1 і оброблявся нітратною кислотою, при цьому 3-хвалентні рідкі землі переходили в розчин, а церій залишався в осаді.

Вивчено вплив температури окисного сушіння, концентрації нітратної кислоти й ступеня відмивання гідрооксидів від нітрат-іона на якість одержуваних розчинів.

У вимогах на розчини для нафтохімії, крім вмісту церію, особлива увага звертається на вміст нітрату амонію, якого повинно бути не більше 10% до R_2O_3 . Тому необхідно було відробити режим відмивання гідрооксидів від зазначеної домішки. Промивання проводилося на вакуумному фільтрі.

При розробці технології були використані розчини, отримані в ході лабораторних і напівпромислових випробувань процесу сорбційного поділу РЗЕ. Хімічний склад вихідних розчинів представлено у табл.1.

Таблиця 1 – Хімічний склад вихідних розчинів РЗЕ

Вміст РЗЕ у розчині, г/дм ³	Вміст оксидів окремих елементів, %			
	L ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	Pr ₆ O ₂	Nd ₂ O ₃
102	32,8	55,0	-	7,8
130	29,2	51,1	2,0	15,2
266	18,25	43,5	-	12,75

З розчину карбонату амонію (концентрація -300 г/дм³ (NH₄)₂CO₃ осаджувалися карбонати РЗЕ за наступних умов: рН= 8-8,5, температура – 80°C, часу – 2 год, витрати (NH₄)₂CO₃ – 1,14 т/т R₂O₃. Швидкість фільтрації складала 0,39 м³/(м²·год). Вологі карбонати піддавалися окисному сушінню – прожарюванню в муфельній печі.

Вивчалася залежність ступеня окислювання церію від температури процесу окисного сушіння, а також вплив співвідношення твердої і рідкої фаз Т:Р, витрати нітратної кислоти й часу вилуговування на якість одержуваних розчинів.

Установлено, що при зміні температури сушіння гідроксиду від 100 до 600°C витяг 3-хвалентних РЗЕ в розчин зростає від 30 до 78%, а витяг оксиду церію при розчиненні відповідно зменшується від 12 до 0,05%.

Концентрація нітратної кислоти істотно не впливала на витяг. Так, при розчиненні гідроксидів в 20% нітратній кислоті в розчин переходило до 83% РЗЕ, а у випадку використання 47% HNO₃ витяг РЗЕ⁺³ склав ~78% при концентрації РЗЕ 190 г/дм³. Було встановлено, що при промиванні гідроксиду на фільтрі з вакуумом при Т:Р=1:5,10,20 вміст NH₄NO₃ у розчині становив відповідно 8,3 і 18%. Промивання з репульпацією в аналогічних умовах також не дало необхідної чистоти за змістом нітрату амонію в знецерованому розчині. У вимогах на розчини для нафтохімії особлива увага, крім вмісту церію, звертається на вміст нітрату амонію, якого повинне бути не більше 10% від загальної кількості R₂O₃. Тому необхідно було відробити режим відмивання гідроксидів від зазначеної домішки. Промивання проводили на вакуум фільтрі шляхом репульпації, однак процес репульпації в аналогічних умовах не дав необхідної чистоти щодо вмісту нітрату амонію в знецерованому розчині.

Для рішення поставленого завдання був відпрацьований карбонатний варіант.

Було встановлено, що зі збільшенням температури сушіння карбонату РЗЕ ступінь витягу церію значно зростає. Так, при зміні температури сушіння від 290 до 600°C остаточний вміст церію в розчині зменшився до 0,05% від загальної кількості R₂O₃, а витяг 3-хвалентних РЗЕ зростає до 64%.

Таким чином, підвищення температури сушіння до 600°C призводить до підвищення якості розчину за церієм й одержання збагаченого концентрату, що містить до 85% Ce₂O₃.

При меншій витраті кислоти витяг 3-хвалентних РЗЕ падав, при більшій – у розчині зростає вміст оксиду церію до 20%, і помітно знижувалася швидкість фільтрації.

При вилуговуванні напівпрожарених при температурі 500°C карбонатів РЗЕ виявилася, що зі збільшенням температури розчинення від 40 до 80°C підвищується витяг РЗЕ в розчин з 35 до 96%. Якість церієвого концентрату поліпшується (вміст Ce₂O₃ в ньому підвищується з 53 до 80%) і, що важливо, зростає швидкість фільтрації до 1 м³/(м²·год).

При вивченні впливу Т:Р пульпи перед вилуговуванням на якість знецерованих розчинів було встановлено, що при зміні Т:Р від 1:1 до 1:1,9 підвищується витяг РЗЕ від 62 до 87%. Швидкість фільтрації поліпшується в 3 рази, однак концентрація РЗЕ знижується з 185 до 105 г/дм³. З метою підвищення концентрації РЗЕ в розчині при

T:P=1:1,9 проведено укрупнені дослідження, у яких для розпульповки напівпрожарених карбонатів застосовувалася оборотна вода, отримана при промиванні концентрату оксиду церію. Результати дослідів показали, що використання оборотної води дозволяє збільшити концентрацію РЗЕ до 130 г/дм³.

Збільшення часу прожарювання від 2 до 4 год. істотно не впливає на склад розчинів після розчинення продукту прожарювання в нітратній кислоті.

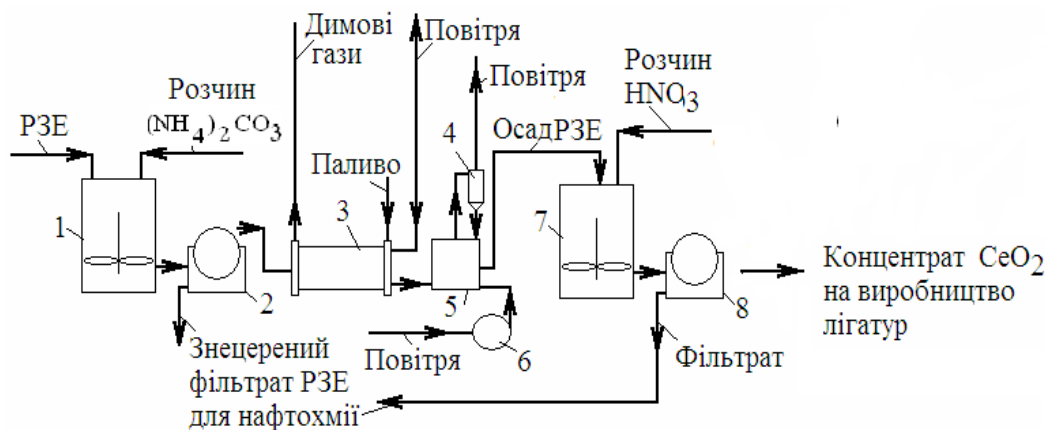
У результаті проведених досліджень визначено оптимальні умови (табл.2) отримання знецерованого розчину, який не містить нітрату амонію.

Таблиця 2 – Оптимальні умови отримання знецерованого розчину РЗЕ, який не містить нітрату амонію

Параметри процесу	Показники
Температура сушіння, °С	200
Час сушіння, год.	3,0
Питома витрата HNO ₃ при вилуговуванні R ₂ O ₃ , кг/кг	1,15
Температура розчинення, °С	60
Час розчинення, год.	1,0
РН розчинення R ₂ O ₃	3,0

На підставі виконаних досліджень розроблено технологічну схему одержання концентрату РЗЕ з низьким вмістом оксиду церію, наведену на рис.1.

Установка поділу концентрату РЗЕ на лантанову і збагачену оксидом церію фракції включає в себе реактор 1 для осадження карбонатів РЗЕ з нітратнокислих розчинів карбонатом амонію, його фільтрацію на нугч-фільтрі 2, сушку 3, окисну сушку в окиснювачі 5 для переводу Ce³⁺ в Ce⁴⁺, розчинення концентрату РЗЕ в слабкій нітратній кислоті в реакторі 7, фільтрацію нерозчинного осаду Ce⁴⁺ з промиванням його водою під вакуумом на перекидному фільтрі 8. Оксид церію з вологістю до 30% направляється на виробництво комплексних лігатур Ce – Al – Fe.



1, 7– реактор-мішалка; 2, 8– вакуумний фільтр; 3 – нагрівник;
4 – циклон; 5 – окиснювач РЗЕ; 6 – повітродувка

Рисунок 1 – Технологічна схема установки одержання концентрату РЗЕ з низьким вмістом оксиду церію

Установка дозволяє одержувати знецерований розчин РЗЕ легкої групи з концентраціями R₂O₃ 120 г/дм³.

Склад нітратного розчину наведено в табл.3.

Таблиця 3 – Склад нітратного розчину

Показники якості	Показники
Концентрація R_2O_3 , г/дм ³	170-200
Концентрація Se_2O_3 , г/дм ³	50,0
pH	3,0
Витяг РЗЕ	96,0
Концентрація NH_4NO_3 , %	1,0

Процес оксидної сушки дозволяє перевести церій з 3-х- в 4-хвалентну форму і, таким чином, істотно знизити його розчинність в слабкій нітратній кислоті. Вилуговування суми оксидів РЗЕ в слабкій нітратній кислоті підвищує вдвічі вміст лантану в нітратнокислому розчині, а концентрацію церію знижує з 55% до 25%. Нерозчинна при pH = 2-3 тверда фаза, збагачена церієм у 4-хвалентній формі, фільтрувалася і розчинялася в концентрованої нітратній кислоті. Вміст церію в нітратнокислому розчині підвищувався з 55% до 85%. Послідовне вилуговування в нітратній кислоті різної концентрації оксидів РЗЕ підтвердило можливість взаємного збагачення лантану і церію при рівному їх виході в готову продукцію. Результати експериментів з оптимального сушіння і нітратнокислого вилуговування твердої фази наведено в табл.4.

Таблиця 4 – Розподіл РЗЕ за концентратами

Елементи	Вихідний концентрат, %	Концентрат лантану, %	Концентрат церію, %
Лантан	25,0	50,0	2,0
Церій	55,0	25,0	85,0
Сума неодиму та празеодиму	19,0	24,0	13,0

Отримані результати дозволяють видати вихідні дані для проектування дослідно-промислової установки по розділенню і збагаченню РЗЕ легкої групи потужністю до 300 т / рік.

Висновки. Встановлено, що карбонатний варіант одержання концентрату РЗМ легкої групи дозволяє одержувати порошок карбонату РЗМ із високою швидкістю фільтрації й необхідним ступенем відмивання від розчинних домішок. Метод окисного сушіння карбонатів РЗЕ з наступним вилуговуванням при мінімальній кислотності дає гарний результат за розподілом лантану й церію.

Встановлено, що витяг концентратів РЗЕ із низьким вмістом церію в готову продукцію може досягти 96% при вмісті нітрату амонію менш 0,8%, а оксиду церію – менш 9%.

ЛІТЕРАТУРА

1. Волкова Т.П. Мінералого-геохімічні критерії рідкометальної спеціалізації докембрійських комплексів Приазов'я / Т.Волкова, С.Стрекозов. // Праці Дон.ГУ. Серія: гірничо-геол. – 2001.– Вип. 24. – С.120-126.
2. Фосфогипс и его использование / В.В.Иваницкий, П.В.Классен, А.А.Новиков и др.; под ред. С.Д.Эвенчика, А.А.Новикова. – М.: Химия, 1990. – 221с.
3. Савицкий Е.М. Редкие металлы и сплавы. Физико-химический анализ и металлоредение / Е.Савицкий, Г.Бурханов. – М.: Наука, 1980. – 255с.

4. Proceedings of the fifteenth international workshop [Rare-Earth Magnets and their Applications], (Dresden, Germany. 30 august – 3 september), 1998. – P.111-117.
5. Спеддинг Ф. Редкоземельные металлы / Ф.Спеддинг, А.Дааян. – М.: Металлургия, 1965. – 49с.

Надійшла до редколегії 30.11.2016

УДК547.757.547.466.757.158.344:31/611.81

ГУЛЯЄВ В.М., д.т.н., професор
КОРНІЄНКО І.М., к.т.н., доцент
ЧЕТВЕРИКОВА К.С., бакалавр
ТРІШИНА В.Ю., бакалавр
ГОЛОВЕЙ О.П., к.т.н., доцент

Дніпродзержинський державний технічний університет

АДАПТАЦІЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНОГО СПРОЩЕНОГО МЕТОДУ ВИДІЛЕННЯ АМІНОКИСЛОТИ ТРИПТОФАНУ ДО УЧБОВОГО ПРОЦЕСУ

Вступ. Триптофан – незамінна амінокислота. В невеликих кількостях міститься у багатьох природних білках. Приймає участь в утворенні ніотинової кислоти і серотоніну (у ссавців, в тому числі людини), пігментів очей оммахромів (у комах), гетероауксинів, індиго, ряду алкалоїдів (у рослин). Порушення обміну триптофану призводять до недоумства, а також можуть слугувати показниками таких захворювань, як туберкульоз, рак, діабет. Недолік триптофану в кормах та їжі може бути причиною функціональних і органічних розладів у тварин та людини [1].

Маючи на увазі все це, можна стверджувати, що споживання триптофану з їжею є досить актуальним питанням. Тому є необхідним здійснювати якісний та кількісний контроль за його вмістом у білковій їжі.

Запропонована в даній роботі методика кількісного визначення триптофану з успіхом може бути використана для такого роду контролю.

Авторами [2] показано, що вміст триптофану у білку казеїні складає від 1 до 1,7%. Нами було досліджено, що вміст триптофану складає 1,4%. Для отримання більш точних результатів казеїн брали свіжий, який самостійно готували.

Постановка задачі. Розробити покращену методику визначення амінокислоти триптофану, яка могла б бути використана для лабораторних досліджень у навчальних закладах.

Результати роботи. 1. *Наукове обґрунтування.* Триптофан – α -аміно- β -індолілпропіонова кислота, яка має структурну формулу, зображену на рис.1 [2].

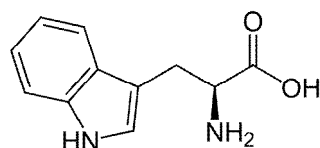


Рисунок 1 – Структурна формула триптофану

Триптофан належить до азотвмісних гетероциклічних ароматичних сполук.

Реакції на визначення триптофану обумовлені наявністю в його структурі індольного ядра. Переважна більшість таких реакцій являє собою взаємодію триптофану (фрагменту індолу) з різноманітними альдегідами (карбонільною компонентою) у кислому середовищі, причому реакція заміщення в індольному ядрі йде у положенні 2.

Продукт такої взаємодії представляє собою конденсовану сполуку двох молекул триптофану і молекули альдегіду [2] (рис.2).

Саме такого роду реакція використовувалася для дослідження методики визначення триптофану у даній науковій роботі.

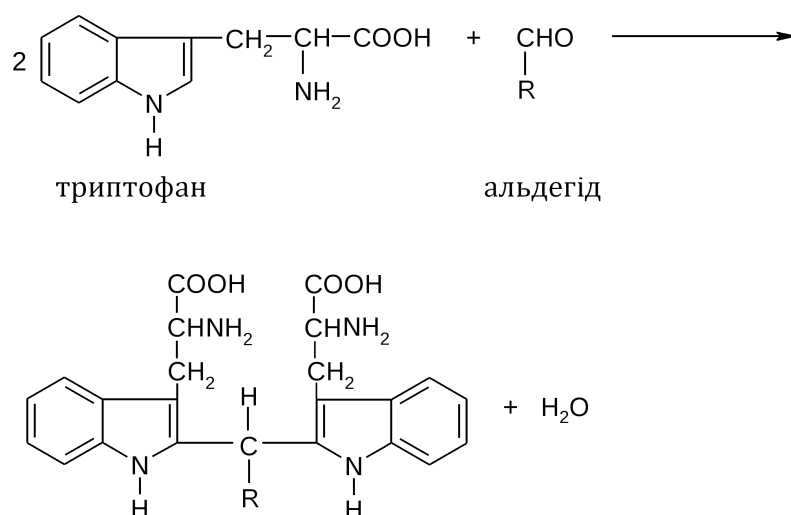


Рисунок 2 – Реакція триптофану з альдегідом

У якості альдегіду, на відміну від оригінальної методики, замість реактиву Ерліха (п-N,N-диметиламінобензальдегіда) використали ванілін, який являє собою 4-гідрокси-3-метоксибензальдегід. Замість соляної кислоти використали ортофосфорну кислоту з добавкою хлористого натрію. Така заміна є рівноцінною, оскільки під час нагрівання розчину фосфорної кислоти з хлористим натрієм виділяється хлористий водень.

Запропоновано проводити покращену методику визначення триптофану наступним чином:

1) приготування розчину гідролізату. Гідролізат готують з 1,35 г $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 2 г NaF, 400 мг казеїну, 100 мг панкреатину шляхом розведення у дистильованій воді і доведенням об'єму розчину до 100 мл. Розчин залишають на 7 діб у термостаті при 37°C . Далі його нагрівають до кипіння, охолоджують, додають 1,6 мл льодяної оцтової кислоти до слабкокислої реакції, знову нагрівають до кипіння, центрифугують 1 год. та декантують з осаду;

2) приготування розчину триптофану. У мірну колбу на 100 мл помістити 2 г NaF і 0,1 г L-триптофану і додати води, заповнивши колбу наполовину. Колбу закрити гумовою пробкою та інтенсивно струсити. Коли весь триптофан змочиться і частина його перейде у розчин, об'єм розчину довести до 100 мл і залишити до повного розчинення. 3 мл розчину триптофану помістити у мірну колбу на 100 мл і довести об'єм до 100 мл;

3) приготування 2%-го розчину ваніліну у 40%-й фосфорній кислоті. 2,7 мл 85%-ї ортофосфорної кислоти додати до 5,3 мл дистильованої води і у отриманому розчині розчинити 0,205 г ваніліну;

4) приготування досліджуваного розчину. До 10 мл розчину гідролізату додати 2 мл 2%-го розчину ваніліну у 40%-й ортофосфорній кислоті і довести об'єм розчину до 20 мл 85%-ю фосфорною кислотою;

5) приготування порівняльного розчину. Порівняльний розчин готується аналогічним чином, але замість гідролізату додають розчин триптофану у кількості 10 мл.

До досліджуваного і порівняльного розчинів додати по 1 г NaCl. Далі ці розчини нагрівати на слабо киплячій водяній бані, при цьому розчиняється увесь хлористий натрій.

Після 30 хв. нагрівання (від самого початку) розчини забрати з нагріву. Після охолодження розчини колориметрувати. Результати колориметрування наведено у табл.1.

3. Математичне обґрунтування результатів дослідження. Спочатку визначили молярні концентрації триптофану у порівняльному розчині на всіх етапах розведення, потім за законом Бугера-Ламберта-Бера та методом молярного коефіцієнта світлопоглинання знайшли молярні концентрації триптофану у досліджуваному розчині на всіх етапах розведення. Результати наведено в табл.2.

Оскільки продукт реакції має забарвлення, яке залежить від певного альдегіду, це дає можливість застосовувати колориметричні методи для кількісного визначення триптофану.

2. Методика експерименту. Прототипом для дослідження нової методики послужила методика Вуазене-Рода, видозмінена Томасом [2]. Це найбільш проста у здійсненні методика, тому її і взяли за основу.

Таблиця 1 – Оптична щільність розчинів триптофану в залежності від розведення

Розчин	Розведення							
	-	4:1	4:2	4:3	4:4	4:5	4:6	4:7
	Оптична щільність, нм							
Порівняльний	0,530	0,385	0,320	0,280	0,237	0,208	0,187	0,173
Досліджуваний	0,500	0,380	0,320	0,265	0,227	0,200	0,184	0,117

Таблиця 2 – Молярні концентрації триптофану у розчинах

Розчин	Розведення							
	-	4:1	4:2	4:3	4:4	4:5	4:6	4:7
	Концентрація, ммоль/л							
Порівняльний	0,073	0,059	0,049	0,042	0,037	0,033	0,029	0,027
Досліджуваний	0,069	0,058	0,049	0,040	0,035	0,031	0,029	0,026

Далі знайшли масові концентрації казеїну у досліджуваному розчині на всіх етапах розведення, припускаючи, якщо б не було гідролізу. Розрахували масові концентрації триптофану у цих розчинах та його масові частки у казеїні. Результати наведено у табл.3.

Таблиця 3 – Масова частка триптофану у казеїні та їх концентрація

Речовина	Розведення							
	-	4:1	4:2	4:3	4:4	4:5	4:6	4:7
	Масова концентрація, г/л							
Триптофан	0,014	0,012	0,010	0,008	0,007	0,006	0,006	0,005
Казеїн	1,000	0,800	0,667	0,571	0,500	0,444	0,400	0,364
	Масова частка, %							
Триптофан	1,400	1,500	1,499	1,401	1,400	1,351	1,500	1,374

Розрахунок середнього значення масової частки триптофану дав 1,428%.

Висновки. В ході дослідження було встановлено, що дана методика має ряд переваг у порівнянні з оригінальною. Окрім того, що в даній методиці не використовується прекурсор (соляна кислота), а також менш доступний і більш дорогий реактив Ерліха, слід відзначити, що інтенсивність забарвлення розчинів була більшою у порівнянні з оригінальною методикою. Також на проведення досліду не потрібно витратити 48 год. часу на настоювання розчину, а потрібно лише затратити 30 хв. на нагрівання, що є досить актуальним при проведенні досліду на уроці під час лабораторної роботи.

Запропоновано застосовувати дану методику для аналізу триптофану у білковій їжі. Також було встановлено, що дана методика може бути використана під час проведення лабораторних занять у навчально-освітніх закладах.

ЛІТЕРАТУРА

1. Биологический энциклопедический словарь / под ред. Гилярова М.С. – 2-е изд., исправл. – М.: Сов. Энциклопедия, 1986. – 831с.: ил., 29 л. ил.
2. Блок Р. Аминокислотный состав белков и пищевых продуктов / под ред. проф. Гаврилова Н.И., Боллинг Д. – М: ИИЛ, 1949. – 472с.

Надійшла до редколегії 28.12.06.2016.

Дніпродзержинський державний технічний університет

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ПРИГОТУВАННЯ ФУНКЦІОНАЛЬНОГО КВАСНОГО НАПОЮ З ДОДАВАННЯМ ФЕРМЕНТОВАНОЇ МОЛОЧНОЇ СИРОВАТКИ

Вступ. На сьогодні в раціоні харчування населення України гостро відчуються зміни складу продуктів і культури харчування. Широке використання штучних інгредієнтів-замінників природних біологічно-активних речовин, надмірне споживання легкозасвоюваних вуглеводів обумовлює появу чисельних захворювань шлунково-кишкового тракту людини, розладів фізіологічних та обмінних процесів. В зв'язку з цим актуальною є задача розробки функціональних харчових продуктів із використанням природної сировини, зокрема, продуктів переробки молока, на основі яких можна виготовляти широкий асортимент оздоровчих, лікувально-профілактичних засобів для щоденного вжитку. До числа таких продуктів відноситься молочна сироватка, що отримується при виробництві сирів та творогу, і характеризується високим вмістом біологічно-активних речовин (білків, вуглеводів, жирів, органічних кислот) [1].

Щорічно в Україні при переробці молока утворюється від 500.000 до 1 млн. літрів сироватки, однак поки що вона не знайшла належного застосування у харчових технологіях, вважається відходом виробництва і, фактично, не переробляється. Асортимент продуктів з додаванням сироватки налічує не більше десяти найменувань, які не користуються широким попитом серед споживачів. В зв'язку з цим для популяризації молочної сироватки як природного продукту з високою біологічною цінністю, розширення сфери застосування запропоновано використання сироватки при виготовленні хлібного квасу [2].

Хлібний квас є одним з найуживаніших населенням України напоїв зі стародавніми традиціями приготування і споживання. Популярність квасу пояснюється загальновідомими корисними властивостями, відмінними смаковими якість, невисокою вартістю складових компонентів, простотою виготовлення, навіть у домашніх умовах, гнучкістю рецептури, в яку можна вводити різноманітні інгредієнти для зміни складу, кольору, смаку, запаху квасу. Щорічне виробництво і споживання квасу вимірюється мільйонами декалітрів, тому доцільним є використання в технології його виробництва молочної сироватки. Це дозволить підвищити харчову і біологічну цінність готового продукту, скоротити витрату інших складових рецепту, переробляти значні обсяги сироватки, зменшуючи її скидання у навколишнє середовище, знизити собівартість виготовлених продуктів в технологіях переробки молока і виробництва квасу.

Постановка задачі. Мета роботи – дослідження умов приготування функціонального квасного напою з додаванням молочної сироватки.

Експериментальні дослідження проведено в лабораторних умовах на кафедрі промислової біотехнології та загальної хімії Дніпродзержинського державного технічного університету. Послідовність всіх етапів виконання дослідної роботи можна охарактеризувати наступним чином.

1. *Підготовка молочної сироватки до сквашуваннями* молочнокислими бактеріями полягала в її пастеризації (нагрівання до $65 \pm 1^{\circ}\text{C}$ з витримкою 30 хв.), наступному фільтруванню для виділення білків та охолодженні до температури сквашування ($38 \pm 1^{\circ}\text{C}$).

2. *Біологічна обробка сироватки* проводилась із застосуванням культури *Lactobacillus acidophilus* (препарат «Ацидолакт», 2 г на 0,5 л сироватки) при температурі $38 \pm 1^{\circ}\text{C}$. Тривалість бродіння становила 10 год. Упродовж ферментації кожні дві години визначали кислотність сироватки (титрування лугом), по закінченню бродіння – вміст бактерій у ферментованому напівфабрикаті (чашковим методом Коха) [3].

3. Фільтрування ферментованої сироватки здійснювали для її освітлення, видалення зависі з культур бактерій.

4. Приготування квасного сусла: в концентрат квасного сусла вводили ферментовану сироватку, отриману суміш пастеризували при температурі $75\pm 2^{\circ}\text{C}$ без витримки та охолоджували до температури $30\pm 1^{\circ}\text{C}$. Сироватку вносили у кількостях 25, 50, 75 см^3 на 100 см^3 сусла і в процесі подальшого бродіння визначали накопичення двоокису вуглецю (вимірюванням тиску у газовому просторі над напівфабрикатом в ємності для бродіння з наступним розрахунком масової частки двоокису вуглецю в залежності від виміряного тиску і температури напою [4]).

5. Приготування функціонального квасного напою: в отримане на попередньому етапі квасне сусло вносили наважку дріжджів *Saccharomyces cerevisiae* P-87 в кількості 5% від маси сусла і проводили ферментацію упродовж 24 годин при температурі $30\pm 1^{\circ}\text{C}$.

6. Фільтрування напівфабрикату для отримання готового напою.

7. Фізико-хімічна та органолептична характеристика квасного напою (вміст сухих речовин визначали методом рефрактометрії, кислотність – титруванням лугом, органолептичні показники – візуально та органолептично).

Контролем до дослідних зразків напою слугував квас, приготований за пп. 4-6 без додавання молочної сироватки.

Результати роботи. Упродовж біологічної обробки вихідної молочної сироватки препаратом «Ацидолакт» кислотність напівфабрикату рівномірно збільшувалась від початкового до кінцевого значення на 10°T (рис.1), що вказує на накопичення молочної кислоти при зброджуванні лактози культурою *Lactobacillus acidophilus* [5].

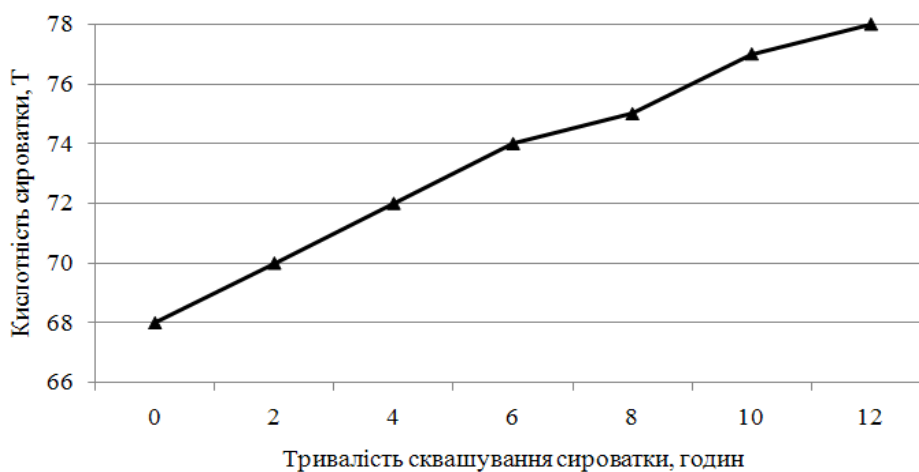
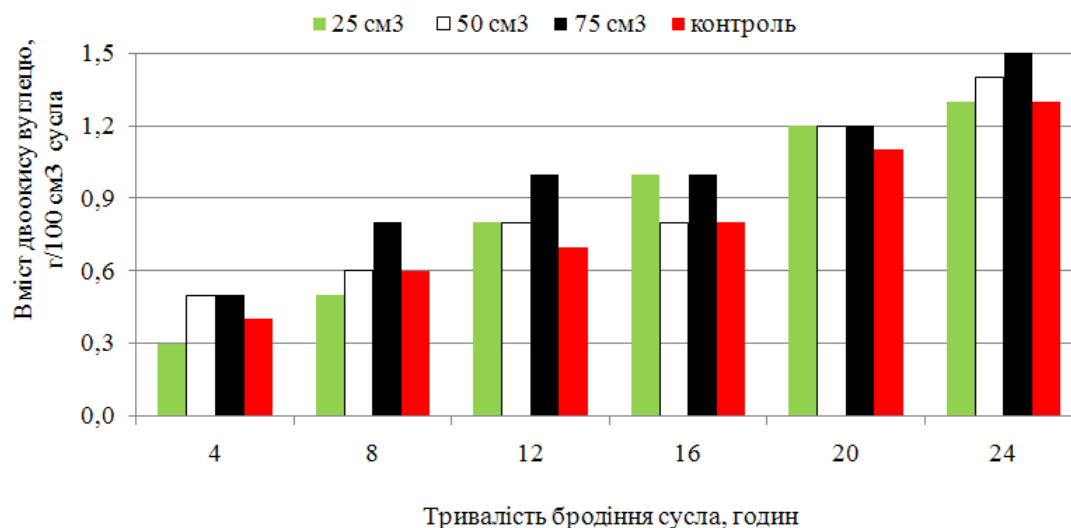


Рисунок 1 – Зміна кислотності молочної сироватки при її обробці «Ацидолактом»

У попередніх дослідженнях нами встановлено, що тривалість бродіння 10 год. є оптимальною і при її збільшенні кислотність сироватки в подальшому не змінюється.

Згідно з отриманими результатами (рис.2) внесення ферментованої сироватки у квасне сусло на початку його зброджування дріжджами позначилось на кількості утвореного в процесі бродіння двоокису вуглецю. Наприкінці бродіння (24 години) його вміст коливався в межах $1,3-1,5\text{ г}/100\text{ см}^3$ сусла, мінімальна кількість характерна для контрольного варіанту без додавання сироватки ($1,1\text{ г}/100\text{ см}^3$ сусла). Максимальний приріст концентрації CO_2 в контрольному зразку припав на 8-у годину бродіння, у дослідних варіантах – на 8-у і 16-у години процесу в залежності від кількості доданої сироватки, що пояснюється наявністю у ферментаційному середовищі додаткового субстрату для зброджування дріжджами. В цілому, з точки зору вмісту утвореного CO_2 , сироватка може бути використана у максимальній з досліджуваних кількостей.

Рисунок 2 – Накопичення CO₂ при бродінні квасного сусла з додаванням сироватки

Вирішальне значення для вибору оптимальної кількості внесеної сироватки матимуть органолептичні показники готового квасного напою (табл.1).

Таблиця 1 – Органолептичні і фізико-хімічні показники дослідних зразків напою

Показник	Зразки напою			
	1 (25 см ³ сироватки)	2 (50 см ³ сироватки)	3 (75 см ³ сироватки)	контроль (без сироватки)
Зовнішній вигляд, консистенція	Характерний для хлібного квасу з молочним відтінком	Характерний для хлібного квасу з молочним відтінком	Не характерний для хлібного квасу, присутні зависі	Характерний для хлібного квасу
Смак і запах	Кисло-солодкий. Аромат житнього хліба і молока	Кисло-солодкий. Аромат житнього хліба і молока	Кисло-солодкий з домінуванням кислого. Аромат молока	Кисло-солодкий, без сторонніх присмаків. Аромат житнього хліба
Сухі речовини, %, не менше	4,2	4,7	5,3	3,8
Кислотність, °Т, не більше	4,8	5,5	6,8	4,0

Порівняння отриманих зразків квасного напою дозволило встановити, що додавання ферментованої молочної сироватки до сусла обумовлює появу молочного відтінку квасу, аромату молока, зростання вмісту сухих речовин і кислотності напою порівняно з контрольним зразком, приготованим за стандартним рецептом хлібного квасу.

Всі дослідні зразки квасу відповідали нормативним значенням якості за вмістом сухих речовин і кислотністю. Додавання 75 см³ ферментованої сироватки на 100 см³ сусла погіршує органолептичні показники напою, тому зазначене дозування не може бути рекомендоване до застосування. Оптимальною є кількість 50 см³ сироватки, що відповідає співвідношенню сироватка: сусло 1:2.

Висновки.

1. Запропоновано використовувати молочну сироватку у складі рецептури при приготуванні хлібного квасу. Квас користується великим попитом серед населення, йо-

го споживання вимірюється мільйонами декалітрів на рік, тому при виробництві квасу можна переробити значну кількість молочної сироватки.

2. Першим етапом приготування квасного напою на основі сироватки є її підготовка, яка включає пастеризацію, фільтрування, бродіння молочнокислими бактеріями. Ці операції спрямовані на виділення білків з сироватки, пригнічення небажаних мікробіологічних процесів, зміну фізико-хімічних властивостей напівфабрикату для подальшого його зброджування дріжджами.

3. Встановлено, що додавання ферментованої сироватки до квасного суслу у співвідношенні 1:2 не погіршує органолептичні показники напою, не викликає зміну кислотності понад нормативне значення, обумовлює підвищення вмісту сухих речовин у квасі і може розглядатись як додаткове джерело вітамінів, макро- і мікроелементів, органічних кислот.

4. Результати досліджень можуть бути використані у промислових умовах при виробництві квасу.

ЛІТЕРАТУРА

1. Тамбовская М.В. Пищевая и биологическая ценность молочной сыворотки / Тамбовская М.В. – Барнаул: Ползуновский Альманах, 2009. – 319с.
2. Воронова Н.С. Разработка технологии функционального напитка на основе молочной сыворотки с овощными наполнителями / Воронова Н.С., Овчаров Д.В. // Научный журнал КубГАУ. – 2014. – №104 (10). – С.33-42.
3. Мікробіологія харчових виробництв / за ред. Т.П.Пирог. – Вінниця: Нова книга, 2007. – 464с.
4. Мелетьев А.Є. Технохімічний контроль виробництва солоду, пива і безалкогольних напоїв / А.Є.Мелетьев, С.Р.Тодосійчук, В.М.Кошова. – К.: Нова книга, 2007. – 385с.
5. Гаврилова Н.Б. Биотехнология комбинированных молочных продуктов / Н.Б.Гаврилова. – Омск: Вариант-Сибирь, 2004. – 224с.

Надійшла до редколегії 27.12.2016.

УДК 664.665

КОРНІЄНКО І.М., к.т.н., доцент
ГУЛЯЄВ В.М., д.т.н., професор
ГОЛОВЕЙ О.П., к.х.н., доцент
КРИШТАЛЬ Т.О., магістр

Дніпровський державний технічний університет

ДОСЛІДЖЕННЯ БІОЛОГІЧНОЇ АКТИВНОСТІ МІКРОБІОЛОГІЧНИХ ЗАКВАСОК У ВИПІЦІ БЕЗДРІЖДЖОВОГО ХЛІБА З ПІДВИЩЕНИМИ ДІЄТОЛОГІЧНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ

Вступ. Актуальністю обраного напрямку досліджень є розробка оптимальної рецептури дієтологічного бездріжджового хліба на основі заквасочних культур – симбіозу молочнокислих бактерій та диких рас грибків, дріжджів.

Дослідниками [1] наведено результати визначення доцільності застосування біологічних агентів в технології хлібопечення бездріжджового хліба.

У роботі [2] показана можливість використання різноманітних заквасочних культур в сучасній технології хлібопечення.

Постановка задачі. Метою роботи є розробка оптимальної рецептури бездріжджового хліба із застосуванням молочнокислих бактерій задля підвищення дієтологічних властивостей мучних виробів зі зниженням їх калорійності.

Для досягнення поставленої мети було вирішено наступні задачі:

- досліджено мікрофлору заквасок різних типів задля визначення найоптимальнішої і найкориснішої;
- досліджено мікробіологічну безпеку борошна різних видів;
- визначено загальну кількість мікроорганізмів в 1 г продукту.

Завданням дослідної роботи є визначення динаміки кількісного та видового різноманіття заквасочних культур та мікробіологічної безпеки борошна.

Результати роботи. У лабораторії мікробіологічного профілю проведено дослідження 5 зразків заквасок та 4 видів борошна а саме:

закваски: № 1 – закваска із пшеничного борошна; № 2 – закваска із пшеничного та житнього борошна; № 3 – закваска із пророщених зерен пшениці, жита, ячменю та вівса (відома торгівельна марка „Смак Життя”); № 4 – закваска із житнього борошна; № 5 – закваска із пресованих дріжджів на житньому борошні. Усі види заквасок крім № 3 було виготовлено власноруч;

досліджувані типи борошна: № 1 – вівсяне борошно; № 2 – пшеничне борошно; № 3 – житнє борошно; № 4 – борошно зі спельти.

Для встановлення мікробіологічної безпеки різноманітних типів борошна застосовували стандартні бактеріологічні методи дослідження :

- загальне і мікробне число (ЗМЧ);
- мікроскопічні дослідження (забарвлення за Грамом);
- визначення видового різноманіття заквасочних культур для приготування бездріжджового хліба, а саме: дріжджових, пліснявих та ацидофільних, молочнокислих бактерій.

Усі зазначені дослідження мікрофлори заквасок та борошна проводили шляхом розведень дослідного матеріалу для можливості кількісного визначення культур.

У якості основних поживних середовищ застосовували: МПА, Сабуро поживне середовище Блікфельдта щільного. Усі використані середовища готувалися за прописом [3].

Культивування мікроорганізмів проводили в температурних межах 30-37°C, 45°C на протязі 24-48 годин. По закінченню інкубації проводили підрахунок колоній, які виростили на чашках Петрі.

Після інкубації проведено мікроскопічні дослідження, а саме забарвлення за Грамом. Приготування пофарбованого препарату виконували наступним шляхом:

- 1) приготування мазка;
- 2) висушування мазка;
- 3) фіксацію мазка;
- 4) забарвлення;
- 5) висушування.

Після того, як провели забарвлення за Грамом, готовий мазок мікроскопіювали під імерсійною олією при збільшенні 90х.

При фарбуванні препаратів зазначеним методом грам-позитивні (G^+) бактерії утримують комплекс барвника – йод і не забарвлюються спиртом (фіолетовий, синій колір), грам-негативні (G^-) не володіють цією властивістю, тобто знебарвлюються спиртом і дофарбовуються фуксином в малиновий колір.

За результатами посіву на м'ясо-пептоновий агар (МПА) у зразках заквасок № 1, № 4, № 5 виявлено бактерії роду *Pseudomonas* у кількості 4 КУО/см³, 1x10 КУО/см³, 5 КУО/см³ відповідно у вигляді білих, слизових круглих колоній, колір живильного середовища навколо них має жовте забарвлення. Синьогнійна паличка може бути патогенною для людини. Часто зустрічається при запальних процесах (гнійні рани, абсцеси). Синьогнійну паличку можна виявити в дихальних шляхах людини, товстому кишечнику, зовнішньому слуховому проході, а також на поверхні шкіри. При нормальному імуніте-

ті синьогнійна паличка зустрічає конкурентний опір з боку представників нормальної флори, що пригнічують її зростання і викликають загибель (наприклад, у кишечнику).

Фактори патогенності синьогнійної палички – це:

- 1) рухливість за рахунок джгутиків;
- 2) здатність вироблення токсинів (ендотоксин, екзотоксин, ендогемолізін, фермент лейкоцидину), які викликають ураження еритроцитів, клітин печінки, запуск інтоксикації, загибель лейкоцитів у вогнищах;
- 3) висока стійкість до ряду антибактеріальних засобів за рахунок здатності утворювати навколо своїх колоній слизоподібну капсулу – глікокалікс (зокрема, стійка до бета-лактамів, аміноглікозидів, фторхінолонів), що ускладнює ефективність лікувальних заходів у таких хворих.

Джерело синьогнійної інфекції – людина і тварини, як хворі, так і носії синьогнійної палички.

Шляхи зараження – це контактно-побутовий, повітряно-крапельний, харчовий. Фактори передачі – харчові продукти (молоко, м'ясні продукти), вода, а також предмети навколишнього оточення (частіше лікарняного) – раковини, крани, ручки кранів, дверей, унітази, загальні рушники, руки медперсоналу і погано оброблений медичний інструментарій.

У зразках № 2, № 3 ріст колоній не виявлено, що свідчить про біобезпеку продукту.

Проведено мікробіологічні дослідження усіх зразків борошна, за якими виявлено бактерії роду *Micrococcus* у кількості відповідно до порядкового номеру зразка, КУО/см³: № 1 – 85, № 2 – 65, № 3 – 100, №4 – 150. При зростанні на поживному середовищі МПА колонії мають середню величину, круглі, забарвлені в білий або жовтий колір, колонії дрібні та мають середній розмір (діаметр 2-4 мкм). На поживному середовищі МПА колонії блискучі, опуклі та слизової консистенції. Клітини нерухомі, не утворюють ендоспор, грампозитивні.

Задля визначення присутності дріжджів у виготовлених зразках заквасок проведено засів на середовище Сабуро, в результаті чого було виявлено дріжджі *Saccharomyces cerevisiae* в незначній кількості та плівчасті (дикі) дріжджі *Mycoderma*. У всіх зразках досліджених заквасок було виявлено бактерій у вигляді білих колоній із соковитими краями у кількості, КУО/см³: № 1 – 300, № 2 – 350, № 3 – 385, № 4 – 400, № 5 – 400 відповідно. Під мікроскопом фіксуються грамнегативні колонії круглої та овальної форми, дикі культури *Saccharomyces cerevisiae* – в незначній кількості, для того щоб збільшити розпушувальні властивості тіста, щоб покращити органолептичні властивості хліба за рахунок органічних кислот (наприклад молочна кислота).

У дослідній роботі запропоновано введення до заквасочної культури спонтанного бродіння чистих культур молочнокислих бактерії видів: *Streptococcus salivarius subsp. thermophilus*, *Lactobacillus delbrueckii subsp. bulgaricus*, *Lactobacillus acidophilus*, *Lactococcus lactis subsp. lactis*, *Lactococcus lactis subsp. diacetylactis*, *Lactococcus lactis subsp. Cremoris*.

Saccharomyces cerevisiae зброджують цукри борошна і мальтозу, що утворюється з крохмалю. В процесі бродіння виділяються вуглекислий газ, що розпушує тісто, спирт і трохи інших речовин, що беруть участь у формуванні смаку і аромату.

При проведенні мікробіологічних досліджень борошна на елективному поживному середовищі Сабуро у зразку № 1, № 3 виявлено патогенний гриб *Aspergillusniger*, що утворює плоскі пухнасті колонії спочатку білого кольору, а потім, в залежності від виду, вони приймають різне забарвлення. У нашому випадку колонії мають чорне забарвлення. При підрахунку колоній у зразку № 1 встановлено кількість бактерій 200 КУО/см³, а в зразку № 3 – 50 КУО/см³. Бактерії цього виду відносяться до 4 класу небезпеки для людини. Факторами патогенності грибів роду *Aspergillus* є взаємодія па-

тогенних аспергилів зі сприйнятливим макроорганізмом, що веде до розвитку аспергильозу, обумовленого наявністю у грибів таких властивостей, як адгезія до епітеліальних клітин, здатність до їх колонізації, penetрація через епітелій, інвазія в підлеглі тканини, а також здатність протистояти факторам неспецифічного і специфічного захисту організму (агресія). Патогенність *Aspergillus spp.* пов'язана з їх гетеротрофністю і синтезом різноманітних ферментів: амілолітичних, протеолітичних, ліполітичних, і ферментів, руйнуючих рогове покриття (хітин, кератин), що сприяє заселенню ними найрізноманітніших органічних субстратів і активної колонізації живих організмів. Факторами патогенності аспергил є також еластази, здатні руйнувати еластичні волокна легенів при глибокому аспергильозі. Аспергильоз – мікоз, що викликається різними видами цвілевих грибів роду *Aspergillus* і протікає з хронічними токсикоз-алергічними проявами. Вплив пліснявих грибів на здоров'я людини багатоплановий. Вони здатні призводити до розвитку широкого діапазону хронічних, сапрофітних і алергічних станів. В деяких виробництвах, де культивують мікроміцетів, є можливість виникнення мікозів і микоалергозів на тлі респіраторної сенсibilізації людей фрагментами міцелію грибів.

Також при проведенні досліджень у зразках № 2, № 4 було виявлено бактерії роду *Bacillus subtilis* у кількості відповідно 150 КУО/см³ і 1200 КУО/см³, які на поживному середовищі Сабура утворюють бархатне покриття з дрібними зморшками та хвилястими краями із сіруватим відтінком. *Bacillus subtilis*. є бактерії, які не просто порушують бродіння, але і викликають помітне псування хліба. Перша і найвідоміша з них – картопляна хвороба, якої бояться всі пекарні та борошномельні комбінати. Викликає цю хворобу бактерія *Bacillus subtilis*, зараження якою може відбутися на різних стадіях. Але спочатку заражається зерно ще в процесі дозрівання. При помелі заражається і борошно, а з борошном ця хвороба потрапляє в тісто і хліб. Зараженість цільнозернового борошна звичайно набагато вища, ніж пшеничного, тому що найбільша кількість спор бактерій залишається на висівках. *Bacillus subtilis* має дуже активну ферментну систему і з легкістю руйнує білок, пектини, цукри тіста, при цьому вона не гине навіть під час випічки, витримуючи нагрівання до 121°C. Згідно з більшістю класифікацій сінна паличка вважається не патогенною для людини. Вона допомагає перетравлювати їжу, розщеплюючи білки і вуглеводи, бореться з патогенною мікрофлорою кишківника і шкірних покривів.

При дослідженні мікробіологічних зразків заквасок та борошна на поживному середовищі було виявлено молочнокислі бактерії роду *Lactobacillus* у зразках № 1, № 2, № 3, № 4 у кількості 200 КУО/см³, 201 КУО/см³, 210 КУО/см³, 220 КУО/см³ відповідно. На поживному середовищі Блікфельдта щільного було виявлено молочнокислі бактерії роду *Lactobacillus* грам-позитивні, неспороутворюючі короткі або довгі, нерухомі палички, колонії дрібні гладенькі або шорсткі.

Висновки.

1. Експериментами встановлено мікробіологічні показники якості досліджуваних зразків борошна та заквасок, призначених для випічки бездріжджового хліба.

2. Визначено, що досліджувані види борошна (вівсяне, житнє, пшеничне та спельтове) мають бактеріальне обсіменіння патогенною та умовно-патогенною мікрофлорою.

3. Встановлено кількісні показники бактеріального обсіменіння (КУО/см³):
 - вівсяне та житнє борошно забруднено патогенною культурою *Aspergillus niger* в кількості 200 та 50 відповідно;
 - пшеничне та спельтове борошно забруднене умовно патогенною культурою *Bacillus subtilis* у кількості відповідно 150, 1200.

4. Експериментами доведено позитивний вплив молочнокислих бактерій у складі

заквасок для випікання бездріжджового хліба, що підтверджується пригніченням росту патогенної мікрофлори на чашках Петрі.

ЛІТЕРАТУРА

1. Афанасьєва О.В. Микробиология хлебопекарного производства / О.В.Афанасьєва. – СПб.: Береста, 2003. – 220с.
2. Цыганова Т.Б. Биотехнологические основы производства хлеба: учебно-методический комплекс дисциплины / Цыганова Т.Б., Касаткина Г.Д. – М.: МГУТУ, 2012. – 376с.
3. Продукты пищевые. Методы определения молочнокислых микроорганизмов: ГОСТ 10444.11-89. – [Действующий от 1991-01-01]. – К.: Стандартиформ Москвы, 2010. – 14с.

Надійшла до редколегії 28.12.2016.

УДК 543.94+543.635.62+547.896.1/.8+547.96

ГУЛЯЄВ В. М., д.т.н., професор
КОРНІЄНКО І.М., к.т.н., доцент
ТРШИНА В.Ю., бакалавр
ЧЕТВЕРИКОВА К.С., бакалавр
ГОЛОВЕЙ О.П., к.т.н., доцент

Дніпродзержинський державний технічний університет

ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ БІОЛОГІЧНОЇ ОЧИСТКИ СТІЧНИХ ВОД В БІОСТАВКАХ

Вступ. Проблема захисту водних об'єктів від антропогенного забруднення зворотними водами ставить завдання вдосконалити технологію водоочистки від сполук азоту та фосфору, що призведе до звільнення NH_3 , який є токсичним для флори і фауни; нітриту які утворюються з амонію, здатні підвищити концентрацію метгемоглобіну у крові, знизити активність дегідрогенази та порушити центральну нервову систему у риби. У результаті окислення амонійного азоту знижується концентрація розчиненого кисню у водоймах, збільшується хлоропоглинання водою та знижується ефективність знезараження води для побутово-питних потреб [1].

Однією з головних причин забруднення поверхневих вод є скидання неочищених та недостатньо очищених комунально-побутових та промислових стічних вод. Одними з найбільш небезпечних є стічні води, що містять високотоксичні сполуки важких металів. Низька якість питної води зумовлюється неякісним очищенням стічної води від важких металів, що призводить до погіршення стану здоров'я людини. Відмічено значне збільшення концентрації кадмію та свинцю, цинку, ртуті та заліза в донних відкладеннях Дніпра.

Джерелами забруднення вод важкими металами служать стічні води гальванічних цехів, підприємств чорної і кольорової металургії, машинобудівних заводів. Важкі метали входять до складу добрив і пестицидів і можуть потрапляти у водойми разом зі стоками з сільськогосподарських угідь.

Постановка задачі. Метою роботи є визначення якісних показників біологічної очистки стічних вод відносно біогенних елементів та важких металів в умовах аеротенків та в біоставках.

Результати роботи. Для захисту водного басейну р. Дніпро від небезпечних компонентів – важких металів та азотовмісних сполук – проведено якісну характеристику властивостей вилученого біоценозу активного мулу та водної рослинності біоствавків.

Методика визначення кількості важких металів складається із декількох етапів: відбір проб досліджуваного матеріалу, підготовка матеріалу для аналізу, мінералізація проб згідно з ГОСТ 26657-85, екстракція важких металів атомно-абсорбційним методом на спектрометрі С-115 М 1. Також для визначення вмісту фосфатів використовують методику МВВ № 081/12-0005-01, яка базується на вимірюванні оптичної густини.

Визначення впливу водних рослин (рогозу, очерету, ряски, тростини) на зниження концентрацій найважливіших показників забруднень проводиться за стандартними методиками КНД та РНД.

Для покращення стану водного басейну р. Дніпро та ступеня очистки стічних вод від антропогенних забруднювачів у місті Кам'янське доцільно використовувати вищі водні рослини, такі як очерет, рогоз. Вони володіють здатністю видаляти з води забруднюючі речовини: біогенні елементи (азот, фосфор, калій, кальцій, магній, марганець, сірку), важкі метали (кадмій, мідь, свинець, цинк), феноли, сульфати, синтетичні поверхнево активні речовини (СПАР) і поліпшувати такі показники органічного забруднення середовища, як біологічне споживання кисню (БСК) і хімічне споживання кисню (ХСК) [2].

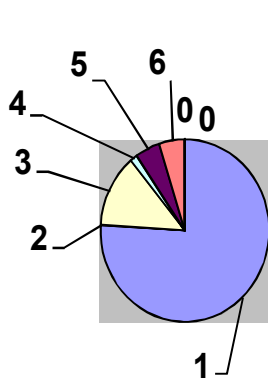
При надходженні стічних вод до біоствавків з подальшою очисткою вищою водною рослинністю спостерігається зниження концентрацій антропогенних забруднювачів та наближення до норми скиду (табл.1).

Таблиця 1 – Якісні показники очистки стічних вод на виході із біоствавків

Найменування досліджених показників	Вихід, мг/дм ³	ГДК культурно-побутового водокористування, мг/дм ³
Азот амонійний	2,3	2,0
Нітрити	1,5	3,3
Нітрати	46,0	45,0
БСК	6,3	6,0
рН	7,0	6,5 – 8,5
Фосфати	4,8	3,5
АПАР	0,14	0,4
Загальне залізо	0,33	0,3
Нафтопродукти	0,3	0,3
Завислі речовини	8,0	7,8
Сульфати	69,9	500
Розчинений кисень	5,0	н.м.4,0
Сухий залишок	400,0	1000,0
ХСК	42,9	40,0
Хлориди	90,2	350,0

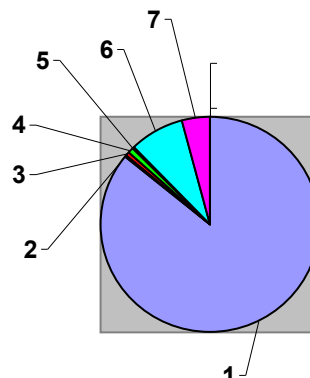
Накопичення важких металів, нітратів та нітритів у вищих водних рослин відбувається в кореневих системах. Коренева система складається з товстих кореневищ, що виконують роль органу, що накоплює поживні речовини, і товстих додаткових коренів, основною функцією яких є поглинання із зовнішнього середовища розчинних поживних речовин [3].

Для захисту водних об'єктів від важких металів визначено біоаккумуляційні властивості вищої водної рослинності – ряски, очерету та активного мулу. За показниками очистки стічних вод в біоставках від важких металів отримано дані, за якими побудовано діаграми (рис.1-3).



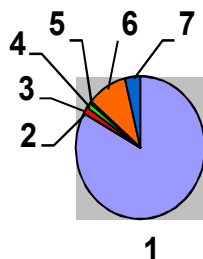
1 – залізо, 2 – кадмій, 3 – марганець,
4 – мідь, 5 – кобальт, 6 – цинк
у кількості 2590; 0,7; 440; 48; 160; 170
відповідно

Рисунок 1 – Розподіл біоаккумуляційних важких металів активним мулом, мг/кг



1 – залізо, 2 – кадмій, 3 – марганець,
4 – мідь, 5 – кобальт, 6 – цинк, 7 – свинець
у кількості 6335; 1,1; 58; 47; 19; 609; 300
відповідно

Рисунок 2 – Розподіл біоаккумуляційних важких металів ряскою, мг/кг



1 – залізо, 2 – кадмій, 3 – марганець,
4 – мідь, 5 – кобальт, 6 – цинк, 7 – свинець
у кількості 8487; 3,2; 162; 119; 43; 1012; 400
відповідно

Рисунок 3 – Розподіл біоаккумуляційних важких металів очеретом, мг/кг

Підводна частина рослин є також субстратом для розвитку різних видів прикріплених водоростей (діатомових, зелених та ін.).

Багато металів утворюють досить міцні комплекси з органікою; ці комплекси є однією з найважливіших форм міграції елементів у природних водах. Більшість органічних комплексів утворюються за хелатними циклами і є стійкими. Комплекси, утворені ґрунтовими кислотами із солями заліза, алюмінію, титану, урану, ванадію, міді, молібдену та інших важких металів, відносно добре розчинні в умовах нейтрального,

слабко кислого і слабко лужного середовищ. Тому металоорганічні комплекси здатні мігрувати в природних водах на досить значні відстані [3]. Особливо важливо це для мало мінералізованих і, в першу чергу, поверхневих вод, в яких утворення інших комплексів неможливе.

Важливими еколого-санітарними показниками загальної характеристики вмісту забруднюючих речовин є показники БСК і ХСК.

Біохімічне споживання кисню є кисневим еквівалентом ступеня забрудненості стічних вод біохімічно окисними органічними речовинами і дорівнює 150-250 мг/л вихідних господарсько-побутових стічних вод. Показник ХСК є кисневим еквівалентом загальної кількості у стічних водах органічних речовин. Величина ХСК вихідних господарсько-побутових стічних вод коливається в межах 300-600 мг/л, біологічно очищених – 10-20 мг/л (табл.2).

Таблиця 2 – Ефективність очистки стічних вод у біоствах м.Кам'янське

Метод очистки	Ефективність очистки			Механізм очистки
	БСК ₅ , мг/дм ³		% бактеріального самоочищення	
	до очистки	після очистки		
У біологічних ставках				Природне самоочищення водойм за рахунок фізичних факторів і наявності різних груп мікроорганізмів, водоростей, найпростіших
З природною аерацією	200	3-6	95,9-99,9	
Керовані біоства	500	6-15	94,8-99,8	

Результати досліджень показали, що очистка стічних вод не відповідає нормам, тому для подальшої доочистки стічних вод доцільно використовувати біоства з вищою водною рослинністю.

Будучи кінцевою ланкою в процесах очищення стоків, біологічні водойми остаточно формують якість води, що скидається у водні об'єкти: річки, озера, водосховища. Найчастіше біоства використовуються як самостійне спорудження для очищення стічних вод. На відміну від споруд штучної біологічної очистки біологічні ставки, крім очищення від мінеральних речовин і зважених часток, забезпечують високий рівень бактеріального самоочищення [4].

Висновки. Провівши аналіз очистки стічних вод за відомими наразі технологіями було встановлено що очистка стічних вод у м.Кам'янське недостатньо ефективна.

Встановлено, що очерет, рогіз, ірис і інші макрофіти здатні поглинати з води феноли, пестициди, нафту, нафтопродукти, якщо, звичайно, вони не перевищують летальних для рослин концентрацій.

Разом з водними рослинами в руйнуванні високотоксичних органічних сполук (зокрема, фенолів, нафти, пестицидів та ін.) беруть участь мікроорганізми, що мешкають на їх поверхні. При цьому відбувається інтенсивне споживання кисню аеробними мікроорганізмами.

Тому застосування ставків-відстійників біологічного способу очищення стічних вод з вищими водними рослинами є ефективним методом щодо більшості розчинених сполук у широкому діапазоні концентрацій.

ЛІТЕРАТУРА

1. Котенко Л.Н. Нормирование азотсодержащих соединений в сточных водах / Котенко Л.Н., Юрченко В.А. // Экологический интеллект – 2010: V Міжнар. наук. конф. молодих вчених, 9.10.2010 р.: Зб. наук. праць. – Дніпропетровськ, 2010. – С.52-53.
2. Дедков Ю.М. Методы доочистки сточных вод от фосфатов / Дедков Ю.М., Коничев М.А., Кельина С.Ю. // ВСТ. – 2003. – №11. – С.25-31.
3. Яковлев С.В. Очистка производственных сточных вод: учеб. пособие для вузов / Яковлев С.В. – 2-е изд. – М.: Стройиздат, 1985. – 335с.
4. Коваленко А.Н. Анализ методов очистки сточных вод от биогенных элементов / Коваленко А.Н., Благодарная Г.Н., Шевченко Т.А. // Коммунальное хозяйство городов: науч.-техн. сб. – 2008. – №74. – С.185-189.

Надійшла до редколегії 28.12.2016.

Дніпродзержинський державний технічний університет

МІКРОБІОЛОГІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ҐРУНТУ НА ПРЕДМЕТ ВІЯВЛЕННЯ ПАТОГЕННОЇ КУЛЬТУРИ *CL. PERFRINGENS* (НА ПРИКЛАДІ М. КАМ'ЯНСЬКОГО)

Вступ. Клостридії широко поширені в ґрунті (десятки тисяч збудників в 1 г ґрунту), у випорожненнях людей і тварин. Все це створює можливості для обмінення продуктів. У деяких країнах отруєння токсином *Cl. perfringens* реєструються досить часто, займаючи 3-є місце після харчових стафілококових отруєнь. *Cl. perfringens* в окультурених ґрунтах зберігаються не тільки у вигляді спор, але і активно вегетують, особливо при підвищеній (45°C) температурі. Разом з тим представники цього виду, мабуть, більше, ніж інші клостридії, екологічно пов'язані з кишечником людини і тварин. У людини вони визначаються в кількості 10^3 - 10^5 бактерій на 1 г фекалій. Для порівняння, зміст факультативно-анаеробних бактерій (насамперед кишкової палички та ентерококів) становить 10^6 - 10^7 /г, а бактероїдів і біфідобактерій, домінуючих у кишковому мікробіоценозі, – 10^9 - 10^{10} /г.

За спектром продукуючих токсинів розрізняють п'ять типів *Cl. Perfringens*: А, В, С, D, Е. Захворювання людини найчастіше пов'язані з типом А (газова гангрена, харчове отруєння) і зрідка – некротизуючий ентероколіт. В цілому поняття „токсин” у *Cl. perfringens* досить розпливчате, об'єднуючи не менше 14 факторів з летальною і гістолітичною активністю [1, 6].

Постановка задачі. Виходячи зі сказаного вище, сформульовано мету даної роботи, яка полягає у визначенні ступеня придатності ґрунтів для сільського господарства в місті Кам'янське.

Для досягнення поставленої мети сформульовано такі задачі:

- обґрунтовано точки дослідження ґрунтів м. Кам'янського;
- виконано мікробіологічні дослідження у визначених точках;
- проведено дослідження ґрунтів на предмет токсичності.

Задля вирішення поставленої задачі використано загальноприйняті методики мікробіологічного дослідження на предмет виявлення патогенної культури *Cl. perfringens*.

Результати роботи. Методика проведення досліду сформована зі стадій:

- рекомендовано для дослідження наступні проби ґрунту в таких районах:

1 – реакційна зона – використовується для організацій відпочинку населення, ділянки зелених зон; 2 – селітебна зона – використовується задля розміщення громадської та рекреаційної зон; 3 – промислова зона – використовується для розміщення промислових та житлових районів. Вибір здійснюється з екологічного навантаження промисловості на такі точки: №3 – набережна лівого берега, №10 – вул. Скаліка, 3, №11 – вул. Миколая Лисенка, 24, №12 – вул. Дорожня, 22, №17 – вул. Тритузна, р-н Цементного заводу, №18 – вул. Клари Цеткін, Яр Вовче Гирло, №19 – вул. Інститутська, р-н ДМК. На рис.1 наведено карту відбору проб ґрунту;

- проведено мікробіологічні дослідження обраних точок на предмет виявлення клостридій;
- обґрунтовано ступінь токсичності визначених точок.

Відбір, підготовка та посів ґрунтових розведень здійснено згідно з Методичними вказівками по санітарно-мікробіологічному дослідженню ґрунту [3, 4]. Задля підтвердження наявності патогенної культури *Cl. Perfringens* проведено засів точок ґрунту на




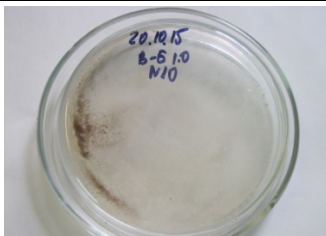

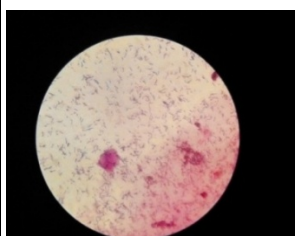
● – рекреаційна зона; ● – селітебна зона;
● – промислова зона

Рисунок 1 – Розміщення точок відбору проб згідно із зонами

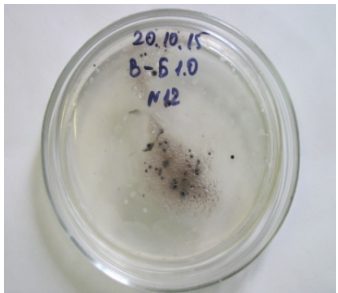
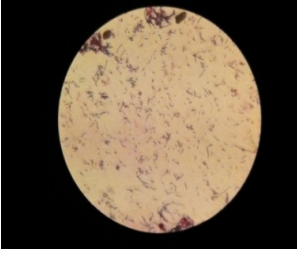

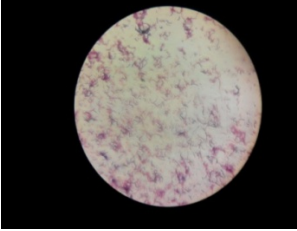
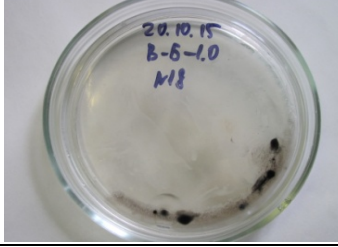
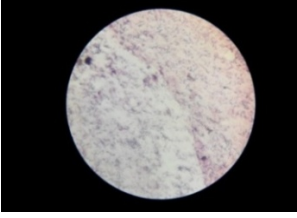

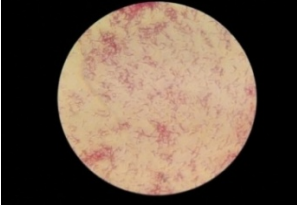
елективне середовище з наступним фарбуванням за Грамом. Фарбування за Грамом – одна з найважливіших фарбувальних процедур у лабораторних дослідженнях з мікробіології. Процедура широко використовується як інструмент для розрізнення Грам-негативних і Грам-позитивних бактерій, що звичайно є першим кроком у визначенні ідентичності специфічного бактерійного зразка. *Clostridium perfringens* – вид Грам-позитивних, суворо анаеробних (за винятком *C. perfringens* типу А) спороутворюючих бактерій роду клостридій. Результати дослідження занесено в табл. 1 [2, 5].

За представленими результатами досліджень виявлено лише 3 небезпечні контрольні точки – № 12, 17, 18 – по відношенню до патогенної мікрофлори. Тому для сільськогоспо-

Таблиця 1 – Результати мікробіологічного дослідження та забарвлення за Грамом ґрунтів м. Кам'янського на предмет виявлення *Cl. perfringens*

№ зразка	Посів на елективне середовище Вільсон-Блер	Кількість колоній в см ³ (КУО/см ³)	Забарвлення за Грамом	Результати забарвлення за Гр ⁻ , Гр ⁺
1	2	3	4	5
3 – набережна лівого берега		Відсутні колонії <i>Cl. perfringens</i>	–	–
10 – вул. Скалика, 3		Не виявлено колоній <i>Cl. perfringens</i>	–	–
11 – вул. Миколая Лисенка, 24		Виявлено більше 100 КУО/см ³ <i>Cl. perfringens</i> .		Гр ⁻

Продовження таблиці 1

1	2	3	4	5
12 – вул. Дорожня, 22		Виявлено 58 КУО/см ³ <i>Cl.perfrin-</i> <i>gens.</i>		Гр ⁺
17 – вул. Тригузна, р-н Цемент- ного заводу		Виявлено 71 КУО/см ³ <i>Cl.perfrin-</i> <i>gens.</i>		Гр ⁺ , Гр ⁻
18 – вул. Клари Цеткін, Яр Вовче Гирло		Виявлено 8 КУО/см ³ <i>Cl.perfrin-</i> <i>gens.</i>		Гр ⁺
19 – вул. Інститутська, р-н ДМК		Виявлено 3 КУО/см ³ <i>Cl.perfrin-</i> <i>gens.</i>		Гр ⁻

дарських потреб рекомендовано використовувати виключно їх. В інших зразках виявлено патогенну мікрофлору, що пояснюється створенням несприятливих екологічних умов внаслідок розташування промислових підприємств.

Висновки. За результатами досліджень можна зробити висновок, що в досліджуваних ґрунтах з контрольних точок м. Кам'янського, а саме №12 – вул. Дорожня, 22, №17 – вул. Тригузна, р-н Цементного заводу, №18 – вул. Клари Цеткін, Яр Вовче Гирло, були виявлені патогенні культури кластридій. Це зумовлено тим, що контрольні точки знаходяться в промисловій та селітебній зонах, що свідчить про неможливість їх використання в сільському господарстві. Задля покращення екологічного стану досліджених зразків ґрунту необхідно нормалізувати біоценоз шляхом збагачення нітрифікуючими бактеріями, які містяться в мікробіологічних добривах.

ЛІТЕРАТУРА

1. https://ru.wikipedia.org/wiki/Clostridium_perfringens.
2. Методичні вказівки до виконання лабораторних робіт з дисципліни „Загальна мікробіологія та вірусологія” для студентів напряму 6.051401 „Біотехнологія” / укл.: асист. Філімоненко О.Ю., ст. викладач Філімоненко Д.В. – Дніпродзержинськ: ДДТУ, 2009. – С.20-22.

3. Лабинская А.С. Микробиология с техникой микробиологических исследований / А.С.Лабинская. – Изд. 4-е, перераб. и доп. – М.: Медицина, 1978. – 394с.
4. Микрофлора почвы и ее санитарное значение / В.А.Горбов, В.Н.Рябов, А.С.Пероцкая, Т.Д.Чернаенков // Основные вопросы санитарной охраны почвы. – М.: Медицина, 1965. – С.94 - 110.
5. Мац Л.И. Справочник по микробиологическим и вирусологическим методам исследования / Л.И.Мац, М.И.Маркина-Перцовская; под ред. М.О.Биргера. – М.: Медицина, 1973. – С.394-404.
6. Перцовская М.И. Санитарная микробиология почвы / М.И.Перцовская // Санитарная микро-биология; под. ред. Г.П.Калины, Г.Н.Чистовича. – М.: Медицина, 1969. – 37с.

Надійшла до редколегії 27.12.2016.

УДК 579.846.1

ГУЛЯЄВ В.М., д.т.н., професор
КОРНІЄНКО І.М., к.т.н., доцент
АНАЦЬКИЙ А.С., к.т.н., доцент
ФІЛІМОНЕНКО О.Ю., ст. викладач
ГЕРАСИМОВ С.С., магістр

Дніпродзержинський державний технічний університет

ДОСЛІДЖЕННЯ ВМІСТУ НІТРИФІКУЮЧИХ БАКТЕРІЙ ЯК ПОКАЗНИКА ЧИСТОТИ ҐРУНТІВ

Вступ. На сьогоднішній день м. Дніпродзержинськ має дуже складний екологічний стан. Особливо забруднена правобережна частина міста, де в межах міста розташовані промислові підприємства металургійного, хімічного, коксохімічного комплексу. Також поблизу від населених пунктів розташовані хвостосховища – сховища відходів уранового виробництва ПХЗ (Придніпровського хімічного заводу). Розвиток промисловості негативно позначився на складі бактеріальної мікрофлори ґрунту, яка в свою чергу служить своєрідним показником його чистоти.

Основними елементами родючості ґрунту є вода і поживні речовини. Важливим показником родючості є наявність в ґрунті органічних речовин. Велика частина рослинних, тваринних і мікробних залишків мінералізується ґрунтовими мікроорганізмами [1, 2].

Розкладання органічних залишків і синтез нових сполук, які входять до складу ґрунту, протікають при впливі ферментів, що виділяються різними асоціаціями мікроорганізмів. Ні мінерали, ні органіка самі по собі не переходять у форму, яка легко засвоюється рослинами. Цю функцію виконують мікроорганізми. Мікробні асоціації не тільки розкладають органічні залишки на більш прості органічні і мінеральні сполуки, але і активно беруть участь в синтезі високомолекулярних сполук – перегнійних кислот, які утворюють запас поживних речовин в ґрунті.

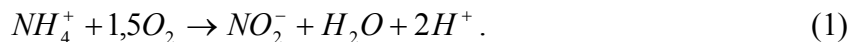
Величезне значення мають нітрифікуючі бактерії, які збагачують ґрунт нітратами і нітритами – формами азоту, що переважно засвоюється рослинами [3].

Постановка задачі. Метою даної роботи є дослідження вмісту нітрифікуючих бактерій в ґрунті м. Дніпродзержинська для оцінки його придатності до сільськогосподарських потреб. Для цього були поставлені наступні завдання:

- відбір проб ґрунту в різних точках міста;
- посів розведень ґрунтових суспензій;
- проведення якісної реакції на присутність нітрифікуючих бактерій.

Нітрифікуючі бактерії отримують енергію в результаті окислення відновлених сполук азоту (аміаку і азотної кислоти). Вперше чисті культури цих бактерій отримав

С.Н.Виноградський в 1892 р., який і встановив їх хемолітоавтотрофну природу. У IX виданні Визначника бактерій Берджі всі нітрифікуючі бактерії виділені в сімейство *Nitrobacteraceae* і розділені на дві групи в залежності від того, яку фазу процесу вони здійснюють [4]. Першу фазу – окислення солей амонію до солей азотної кислоти (нітритів) – здійснюють амонійоокислюючі бактерії (роди *Nitrosomonas*, *Nitrosococcus*, *Nitrosolobus* та ін.):



Другу фазу – окислення нітритів до нітратів – здійснюють нітритокислюючі бактерії, що відносяться до родів *Nitrobacter*, *Nitrococcus* та ін.:



Група нітрифікуючих бактерій представлена грамнегативними організмами, які відрізняються формою і розміром клітин, способами розмноження, типом джгутикування рухомих форм, особливостями клітинної структури, молярним вмістом ГЦ-основ ДНК, способами існування [2].

Результати роботи. Для проведення даного дослідження було обрано декілька точок із різних зон міста, а саме: рекреаційної (1), селітебної (2, 3, 4) і промислової (5, 6, 7).

До земель рекреаційного призначення належать землі, які використовуються для організації відпочинку населення, туризму та проведення спортивних заходів.

Селітебна територія – землі, призначені для будівництва житлових і громадських будівель, доріг, вулиць, площ у межах міст та селищ міського типу. Вона займає в середньому 50-60% території міста. У селітебній зоні можуть розміщуватися окремі комунальні та промислові об'єкти, які не потребують санітарно-захисних зон.

Промислову зону можна визначити так: підготовлена з метою передачі під промислові цілі ділянка землі, до якої підведено дороги, транспортні розв'язки та комунальні комунікації. На цій ділянці можуть бути розташовані збудовані промислові приміщення, або вона може бути порожньою. Назви та координати точок відбору дослідних проб сформовано у вигляді табл. 1.

Таблиця 1 – Назви і координати точок відбору проб

№ точки	Назва точки	Координати
1	Територія біля о. Кривець	48.56763, 34.55577
2	Територія 7 лікарні	48.51225, 34.57992
3	Територія цементного заводу	48.52277, 34.58817
4	Парк БК Горького	48.50066, 34.61645
5	Яр Вовче Гирло	48.52412, 34.59801
6	вул. Інститутська	48.52375, 34.60775
7	вул. Дальня	48.48925, 34.61758

У кожній точці було відібрано по 500 г ґрунту. Для цього в центрі вибраної ділянки землі площею 1 кв. м викопувався шурф розміром 20 см x 5 см x 3 см. Потім з кожного зразка видалялося каміння та інші сторонні предмети. Ґрунт просіювався через сито і розтирався в ступці.

Для приготування розведення 1 : 10 відміряли 1 г ґрунту і змішували його з 10 г дистильованої води в стерильній пробірці. Потім перемішували шляхом вертикального струшування до однорідної суспензії.

Визначення нітрифікуючих мікроорганізмів проводиться шляхом посіву розведень ґрунтової суспензії на щільних або рідких середовищах [3]. Для даного дослідження використовувалось мінеральне середовище Виноградського, яке готувалося наступним чином: на 250 мл дистильованої води додавалося 0,25 г сірчаноокислої амонії

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$); 0,25 г фосфорнокислого калію двохосновного (K_2HPO_4); 0,5 г хлористого натрію (NaCl); 0,125 г сірчаноокислого магнію ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$); сірчаноокисле залізо ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) до появи слідів; надлишок вуглекислого кальцію (CaCO_3). Середовище кип'ятилося до розчинення більшості солей, потім фільтрувалося через паперовий фільтр, знову кип'ятилося.

Посів проводився в стерильні пробірки з вищевказаним середовищем, після чого вони закупорювалися ватяно-марлевими пробками і ставилися в термостат. Інкубація відбувалася при 28°C протягом 14 діб.

В процесі розвитку нітрифікуючих бактерій в середовищі поступово з'являлися нітратна і нітритна кислоти, для ідентифікації яких використано якісну реакцію з дифеніламіном. Для цього пастерівською піпеткою кілька крапель середовища з кожного флакона переносилися на скляну пластинку. Потім додавалися 3 краплі розчину дифеніламіну. Поява синього забарвлення вказує на присутність в середовищі нітратів, які утворилися в результаті розмноження нітрифікуючих бактерій (рис. 1).

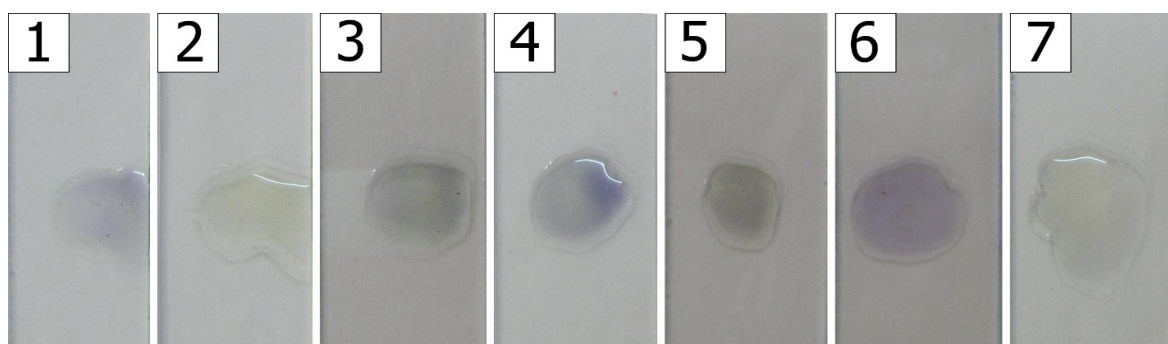


Рисунок 1 – Якісна реакція з дифеніламіном

Як видно з якісної реакції, нітрифікуючі бактерії повністю відсутні у 2 зразку. Це обумовлено тим, що точка розташована поблизу від Шамишеної балки, в якій знаходиться зона критичного забруднення свинцем (до 100 мкг/г) площею 3,5 кв. км., а також зони забруднення нікелем і міддю (рис.2) [5].

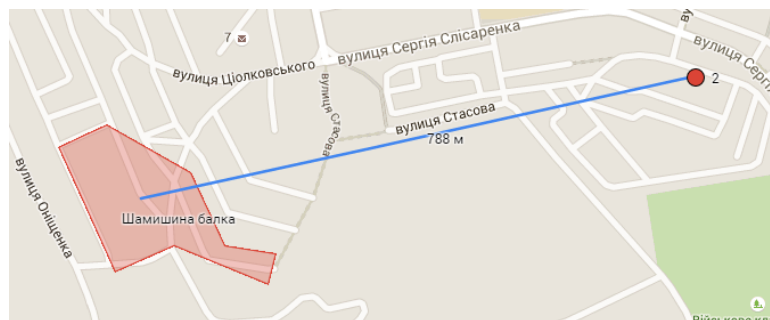


Рисунок 2 – Розташування 2 точки поблизу Шамишеної балки

У 7 зразку нітрифікуючі бактерії присутні в настільки незначній кількості, що середовище лише злегка посиніло. Такий результат пояснюється розташуванням поблизу коксохімічного заводу. При даному виробництві в атмосферу викидаються наступні сполуки: діоксид сірки, сірководень, сірковуглець, оксид вуглецю, оксид заліза, марганець та його сполуки, свинець та його сполуки, діоксид азоту, аміак, оксид азоту, ціаністий водень, сірчана кислота, сажа, зварювальний аерозоль, вуглеводні граничні, різні види пилу, вуглеводні ароматичні, оксид заліза, марганець та його сполуки, свинець та його сполуки і ін. Разом з опадами ці сполуки проникають в товщу ґрунту, порушуючи розвиток бактеріальної мікрофлори. Розташування дослідної точки представлено на рис.3.

Зразок 1 відібрано не з зони потенційного забруднення, однак поблизу розташована база відпочинку, до якої прокладені автомобільні дороги (рис.4.). Викиди забрудню-

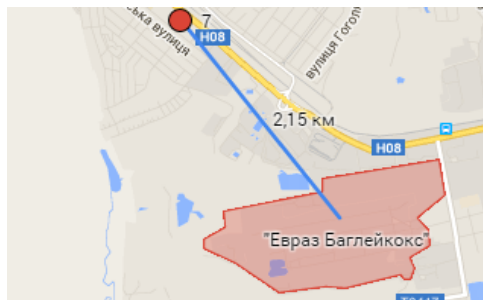


Рисунок 3 – Розташування 7 точки поблизу заводу «Метсплав»



Рисунок 4 – Розташування 1 точки поблизу автомобільних доріг

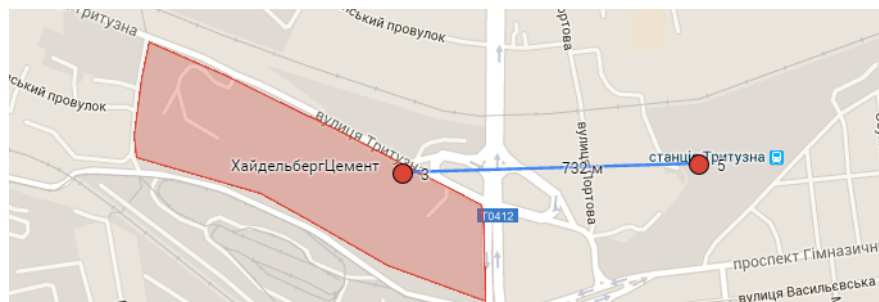


Рисунок 5 – Розташування 3 і 5 точок поблизу заводу «ХайделбергЦемент»

металургійного комбінату імені Ф.Е.Дзержинського (рис.7). Незважаючи на це, в даній пробі зафіксовано велику кількість нітрифікуючих бактерій в порівнянні з іншими пробами. Отже можна зробити висновок, що графітовий пил не є настільки сильним інгібітором розвитку мікрофлори ґрунту, як речовини, що потрапляють в ґрунт після викидів підприємств хімічної промисловості.

Висновки. Проведено дослідження вмісту нітрифікуючих бактерій в ґрунті м. Дніпродзержинська. На підставі отриманих даних можна підвести підсумок.

1. Досліджено ґрунти міста Кам'янське з визначенням екологічних зон відповідно до їх місця розташування.

2. Визначено інтенсивність скупчення нітрифікуючих мікроорганізмів, які є індикаторами забруднення відносно різних екологічних зон: рекреаційної (1), селітебної (2, 3, 4) і промислової (5, 6, 7).

ють повітря (в атмосфері з'являється вуглекислий газ, важкі метали, сполуки хлору, фтору, ртуті, миш'яку), які осідають і забруднюють ґрунт. Також варто відзначити прямий вплив людини – внесення органічних і неорганічних матеріалів (харчових відходів, паперу, металу, скла) на поверхню ґрунту.

Точки 3 (територія цементного заводу) і 5 (Яр Вовче Гирло) мають приблизно однаковий рівень забруднення. Це обумовлено тим, що під впливом цементного пилу в зоні викиду цементного заводу формується поверхневий те-

хногенний горизонт, забруднений важкими металами. У вигляді техногенного пилу в ґрунт надходить основна кількість важких металів (більше 95%). Цементний пил впливає на всі компоненти природного середовища [1] (рис.5).

Забарвлення 4 зразка (територія БК Горького) вказує на помірне забруднення, що пояснюється віддаленим розташуванням від джерел промислового забруднення: ДМК, КХЗ, заводу «ТехноНІКОЛЬ», ПХЗ, заводів ДніпроАЗОТ» і «Евраз Баглейкокс (рис.6).

6 точка розташована на відстані 1,83 км від Дніпровського ме-

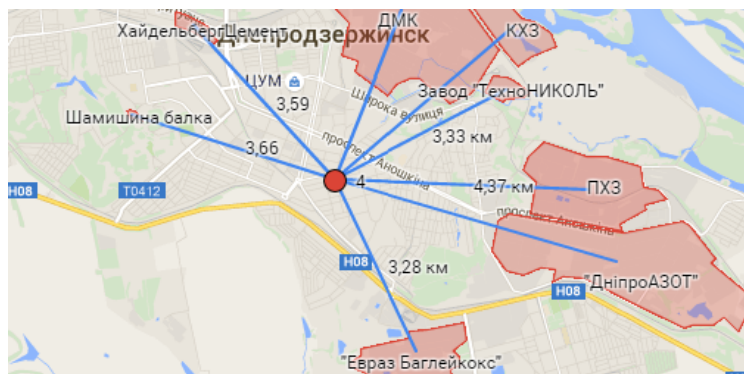


Рисунок 6 – Розташування 4 точки відносно оточуючих заводів

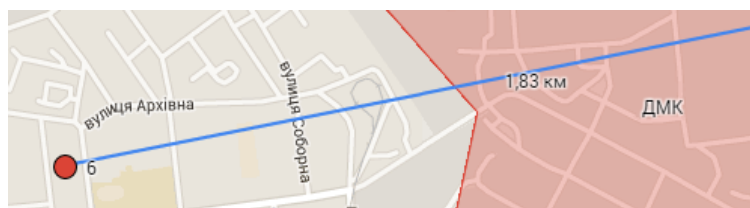


Рисунок 7 – Розташування 6 точки відносно ДМК

3. Експериментами встановлено, що найбільш екологічно чистою зоною з переважною кількістю нітрифікуючих мікроорганізмів можна вважати Парк БК Горького. До найбільш забруднених зон можна віднести територію, розташовану поблизу від Шамишеної балки, в якій знаходиться зона критичного забруднення свинцем (до 100 мкг/г).

ЛІТЕРАТУРА

1. Mortvedt J.J. Plant uptake of heavy metals in zinc fertilizers made from industrial byproduct / J.J.Mortvedt // J. Environ. Qual. – 1985. – V. 14. – P.424-427.
2. Медведев С.С. Физиология растений: учебник / Медведев С.С. – СПб.: БХВ-Петербург, 2012. – 235с.
3. Методические указания по санитарно-микробиологическому исследованию почвы, 1976.
4. Хоулт Дж. Определитель бактерий Берджи. Том 2 / Хоулт Дж., Криг Н. – М.: Мир, 1997. – 457с.
5. Швець В.Я. Екологічні проблеми м. Дніпродзержинська / Швець В.Я., Приходченко А.А. – Дніпродзержинськ: Виконавчий комітет Ради народних депутатів, 1997. – 66с.

Надійшла до редколегії 27.12.2016.

УДК 631.423.3

ГУЛЯЄВ В.М., д.т.н., професор
КОРНІЄНКО І.М., к.т.н., доцент
ГЕРАСИМОВ С.С., магістр
ФУРСЕВИЧ І.В., магістр

Дніпровський державний технічний університет

ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ АЗОТУ І ФОСФОРУ В ҐРУНТАХ М. КАМ'ЯНСЬКОГО

Вступ. Мінеральне живлення рослин – це сукупність процесів поглинання, міграції і засвоєння рослинами хімічних елементів, одержуваних з ґрунту у формі іонів мінеральних солей. До життєво важливих елементів відносяться: азот, фосфор, калій, кальцій, магній, залізо, сірка. Для різних рослин вони необхідні в різних кількостях. Повністю замінити одні елементи будь-якими іншими неможливо. Від ступеня їхньої присутності в ґрунті залежить врожайність сільськогосподарських рослин[1].

У ґрунті елементи знаходяться або у вигляді іонів, або зв'язані з ґрунтовими колоїдами. Доступність елементів залежить від багатьох факторів як екологічних: ґрунтової вологи, рН ґрунтового розчину, належності інших елементів, температури, так і біо-

побудові цитоплазми і ядра клітин. Він міститься у фосфатидах, сахарофосфатах, вітамінах і багатьох ферментах.

У тканинах рослин присутні в невеликих кількостях також неорганічні фосфати, які відіграють важливу роль у створенні буферної системи клітинного соку і служать резервом фосфору для утворення різних фосфорорганічних сполук.

У рослинній клітині фосфор грає важливу роль в енергетичному обміні, бере участь в різноманітних процесах обміну речовин, діленні і розмноженні. Особливо велика роль цього елемента в вуглеводному обміні, в процесах фотосинтезу, дихання і бродіння.

Результати роботи. Для проведення даного дослідження обрано декілька точок із різних зон міста, а саме: рекреаційної (1), селітебної (2, 3, 4) і промислової (5, 6, 7).

Рекреаційна зона використовуються для організації відпочинку населення, туризму та проведення спортивних заходів. Селітебна зона призначена для будівництва житлових і громадських будівель, доріг, вулиць, площ у межах міст та селищ міського типу. Промислова зона підготовлена з метою передачі під промисловість цілих ділянок земель, до яких підведено дороги, транспортні розв'язки та комунальні комунікації. Назви та координати точок відбору дослідних проб сформовано у вигляді табл.1.

Таблиця 1 – Назви і координати точок відбору проб

№ точки	Назва точки	Координати
1	Територія біля о. Кривець	48.56763, 34.55577
2	Територія 7 лікарні	48.51225, 34.57992
3	Територія цементного заводу	48.52277, 34.58817
4	Парк БК Горького	48.50066, 34.61645
5	Яр Вовче Гирло	48.52412, 34.59801
6	вул. Інститутська	48.52375, 34.60775
7	вул. Дальня	48.48925, 34.61758

Кількісний аналіз на визначення вмісту іонів азоту і фосфору виконувався спектрофотометричним методом.

Спектрофотометрія – метод аналізу, що базується на визначенні спектра поглинання або вимірюванні світлопоглинання при певній довжині хвилі, яка відповідає максимуму кривої поглинання досліджуваної речовини.

Визначення амоній іонів виконувалося наступним чином: 30 г ґрунту поміщали у конічні колби та додавали 75 см³ екстрагуючого розчину, залишали на 24 години. Отриману суспензію фільтрували крізь паперовий фільтр. Аналіз проводився на спектрофотометрі ULAB 102, довжина хвилі λ – 425 нм, оптична густина розчину порівняння – 0,007, кювета 10 мм. Результати занесено до табл.2.

Таблиця 2 – Визначення амоній іонів

№ проби	Оптична густина	Розрахункова формула	У, мг/дм ³	Х, мг/кг X=Y·75/30
1	0,007	$(0,137-0,007) \cdot 7,525-0,0076) \cdot 50/10$	4,85	12,13
2	0,137	$(0,125-0,007) \cdot 7,525-0,0076) \cdot 50/10$	4,40	11,00
3	0,125	$(0,103-0,007) \cdot 7,525-0,0076) \cdot 50/10$	3,57	8,93
4	0,103	$(0,116-0,007) \cdot 7,525-0,0076) \cdot 50/10$	4,06	10,15
5	0,116	$(0,242-0,007) \cdot 7,525-0,0076) \cdot 50/10$	8,80	22,00
6	0,242	$(0,161-0,007) \cdot 7,525-0,0076) \cdot 50/10$	5,76	14,40
7	0,161	$(0,354-0,007) \cdot 7,525-0,0076) \cdot 50/10$	13,02	32,55

Визначення нітрат іонів виконувалося наступним чином: 10 г ґрунту поміщали у конічні колби та додавали 50 см³ дистильованої води, залишали на 24 години. Отриману суспензію фільтрували крізь паперовий фільтр. Аналіз проводився на спектрофотометрі ULAB 102, довжина хвилі λ – 410 нм, оптична густина розчину порівняння – 0,020, кювета 20 мм. Результати занесено до табл.3.

Таблиця 3 – Визначення нітрат іонів

№ проби	Оптична густина	Розрахункова формула	У, мг/дм ³	Х, мг/кг X=Y·50/10
1	0,099	$(0,099-0,020) \cdot 0,160 + 0,00005 \cdot 1000/10$	1,27	6,53
2	0,093	$(0,093-0,020) \cdot 0,160 + 0,00005 \cdot 1000/10$	1,17	5,85
3	0,623	$(0,623-0,020) \cdot 0,160 + 0,00005 \cdot 1000/2$	48,20	241,00
4	0,508	$(0,508-0,020) \cdot 0,160 + 0,00005 \cdot 1000/5$	15,60	78,00
5	0,205	$(0,205-0,020) \cdot 0,160 + 0,00005 \cdot 1000/10$	2,97	14,85
6	0,365	$(0,365-0,020) \cdot 0,160 + 0,00005 \cdot 1000/10$	5,53	27,65
7	0,247	$(0,247-0,020) \cdot 0,160 + 0,00005 \cdot 1000/10$	3,64	18,20

За результатами дослідження вмісту амонійного і нітратного азоту можна сформулювати забезпеченість рослин мінеральним азотом ґрунту (за Гамзіковим Г.П) (табл.4).

Таблиця 4 – Забезпеченість рослин мінеральним азотом ґрунту

№ зразка	Сума амонійного і нітратного азоту, мг/кг	Інтервал значень для орного шару 0-20 см	Забезпеченість ґрунту азотом
1	18,48	15 - 30	низька
2	16,85	15 - 30	низька
3	249,93	>50	висока
4	88,15	>50	висока
5	36,85	30 - 50	середня
6	42,05	30 - 50	середня
7	50,75	>50	висока

Виходячи з представлених в табл.2-4 результатів досліджень, встановлено, що вирощування сільськогосподарських культур на ґрунтах зразків 1 і 2 потребує внесення високої кількості азотних добрив; для зразків 5 і 6 визначено середню необхідність в азотистих компонентах; а зразки 3, 4 і 7 добрив не потребують. ГДК нітратів становить 130 мг/кг, тому слід відмітити зразок № 3, в якому ГДК перевищено майже у 2 рази.

Визначення фосфору виконувалося наступним чином: 4 г ґрунту поміщали у конічні колби та додавали 100 см³ екстрагуючого розчину, залишали на 20 годин. Отриману суспензію фільтрували крізь паперовий фільтр. Аналіз проводився на спектрофотометрі ULAB 102, довжина хвилі λ – 710 нм, оптична густина розчину порівняння – 0,006, кювета 20 мм. Результати занесено до табл.5.

За результатами дослідження зразки 1 і 2 мають досить високий вміст фосфору, що робить використання добрив недоцільним. У зразках 3-7 спостерігається перевищення ГДК, яке становить 200 мг/кг. Це насамперед пояснюється розташуванням поблизу техногенних джерел забруднення: «ХайдельбергЦемент», «ДМК», «КХЗ», «ТехноНіколь», «ПХЗ», «ДніпроАзот», «Евраз Баглейкокс».

Незважаючи на високий загальний вміст фосфору, в ґрунтах він переважно знаходиться в малорухомих формах. Ступінь його використання рослинами з ґрунту стано-

Таблиця 5 – Визначення фосфору

№ проби	Оптична густина	Розрахункова формула	У, мг/дм ³	Х, мг/кг X=Y·100/4
1	0,618	$(0,618-0,005) \cdot 0,006 \cdot 250/250$	0,0037	92,50
2	0,966	$(0,966-0,005) \cdot 0,006 \cdot 250/250$	0,0058	145,00
3	1,522	$(1,522-0,005) \cdot 0,006 \cdot 250/100$	0,0228	570,00
4	1,529	$(1,529-0,005) \cdot 0,006 \cdot 250/250$	0,0091	227,50
5	1,033	$(1,033-0,005) \cdot 0,006 \cdot 250/100$	0,0154	385,00
6	0,972	$(0,972-0,005) \cdot 0,006 \cdot 250/100$	0,0145	362,50
7	1,067	$(1,067-0,005) \cdot 0,006 \cdot 250/100$	0,0159	397,50

виль лише 3-5%. Навіть фосфати, що вносять в ґрунт у вигляді добрив, засвоюються рослинами з низькою ефективністю. Це обумовлено здатністю окислів кальцію, заліза, алюмінію та інших елементів, а також глинистих мінералів не тільки пов'язувати іони фосфору, а й утримувати їх. Тому для відновлення балансу фосфору рекомендується використовувати мікроорганізми.

Мобілізувати фосфор з важкодоступних сполук заліза, алюмінію і кальцію здатні мікроорганізми багатьох видів: *Pseudomonas*, *Azotobacter*, *Enterbacter*, *Bacterium*, *Bacillus*, *Agrobacterium*, *Burkholderia*, *Aspergillus*, *Penicillium*, *Rhodotorula*, сульфатвідновлюючі бактерії роду *Desulfobacterium* та ін.

У ґрунті поширені мікроорганізми, здатні мобілізувати фосфор з органічних сполук. Значна роль в цьому процесі належить спороутворюючим бактеріям роду *Bacillus*. Органічні сполуки фосфору здатні розкласти бактерії родів *Pseudomonas*, мікроміцети родів *Aspergillus*, *Phizopus*, *Trichotecium*, *Alternaria*, дріжджі *Rhodotorula*, *Saccharomyces*, *Candida*, *Hansenula*. Це досягається завдяки здатності мікроорганізмів синтезувати фосфатази. Виходячи з вище вказаного, можливо зробити висновок про актуальність та необхідність використання мікробіологічних добрив, які містять чисті культури ґрунтових мікроорганізмів.

Висновки. Проведено дослідження вмісту азоту і фосфору в ґрунтах м. Кам'янського. На підставі отриманих даних зроблено наступний підсумок.

1. Практично все місто Кам'янське оточене підприємствами металургійної і хімічної промисловості, внаслідок чого спостерігається перевищення ГДК нітратів і фосфоровмісних сполук.

2. Експериментами встановлено, що зразки 1 і 2 мають досить високий вміст фосфору. У зразках 3-7 спостерігається перевищення ГДК, яке становить 200 мг/кг. Це насамперед пояснюється розташуванням поблизу техногенних джерел забруднення: «ХайдельбергЦемент», «ДМК», «КХЗ», «ТехноНіколь», «ПХЗ», «ДніпроАзот», «Євраз Баглейкокс». Перевищення концентрацій азоту і фосфору в досліджених точках ґрунтів робить використання мінеральних добрив недоцільним.

ЛІТЕРАТУРА

- Смирнов П.М. Агрохимия: учебник / Смирнов П.М., Муравин Э.А. – 2-е изд., перераб и доп. – М.: Колос, 1984. – С.98.
- Физиология растений: учебник для студ. вузов / Н.Д.Алехина, Ю.В.Балнокин. В.Ф.Гавриленко и др.; под ред. И.П.Ермакова. – М.: Издательский центр «Академия», 2005. – С.353.

Надійшла до редколегії 31.10.2016.