

РОЗДІЛ «ХІМІЯ. БІОТЕХНОЛОГІЇ. ЕКОЛОГІЯ»

УДК 547.822.1

ГРИЩЕНКО Г.О. *, аспірантка
НЕСТЕРОВА О.Ю. *, к.х.н., доцент
КОМПАНЕЦЬ М.О. **, наук. співробітник
ВИНОКУРОВА Т.К., к.б.н., доцент

* Дніпропетровський національний університет імені Олеся Гончара

** Інститут фізико-органічної хімії та вуглехімії імені Л.М.Литвиненко НАН У
Дніпродзержинський державний технічний університет

АВТООКИСНЕННЯ ТА КІНЕТИЧНІ АСПЕКТИ 1,4-ДИГІДРОПІРИДИНІВ У ПРИСУТНОСТІ СИСТЕМИ $C_{60}(II)/NHPI$

Вступ. Похідні 1,4-дигідропіридинів Ганчу (1,4-ДГП) – синтетичні аналоги природного коферменту NADH [1, 9, 18, 22], який бере участь у численних реакціях обміну речовин та процесах енергозабезпечення клітин у організмі. Звідси, похідні 1,4-ДГП представляють значний інтерес для фармакохімії при створенні фармацевтичних препаратів на їх основі [2, 18].

Останнім часом значно зріс інтерес до похідних окиснювальної ароматизації 1,4-ДГП, що пов'язаний з їх значною дією на організм людини та широким застосуванням у медицині [1-4, 18]. Вони проявляють спазмолітичну, судинорозширювальну, гіпотензивну, антиаритмічну [2, 6], антигіпоксичну та антиішемічну дію [1, 6]. Крім того, 1,4-ДГП мають антиоксидантну активність і радіопротекторні, кріопротекторні, бронходилатуючі, антиасматичні, антитромботичні, гепатопротекторні, антиепілептичні та біопротекторні властивості [3, 7, 18]. Ці сполуки показали себе також як потенційні протипухлинні речовини, блокатори ферментів, флуоресцентні зонти [3, 5, 18]. 1,4-ДГП є модуляторами транспорту іонів кальцію через клітинні мембрани [3, 8] та активними антагоністами [3, 4], які дають позитивний інотропний ефект.

В основі лікувальної радіопротекторної та антиоксидантної дії лежить відновлювальна здатність 1,4-ДГП у реакції відщеплення водню під дією окисників різної природи, в тому числі і кисню повітря [18-19].

Некаталітичне та каталітичне аеробне окиснення 1,4-ДГП детально вивчається дослідниками [1, 9, 11-18, 22], оскільки похідні використовуються у медицині та хімії.

У наш час велику увагу приділяють окиснювальній ароматизації ДГП (1) при застосуванні N-гідроксифталіміду (NHPI), який є нетоксичною та недорогою каталітичною органічною речовиною [9-10, 19]. Його використання в комплексі з невеликою кількістю висушеного ацетату кобальту (II) [19] в ацетонітрилі (CH_3CN) [1, 9] призводить до прискорення процесу окиснення похідних ДГП та високого виходу кінцевих продуктів реакції – відповідних піридинів (2) [19]. Сполуки (1) та (2) вказані на схемі.

Процес каталітичного аеробного окиснення 1,4-ДГП з NHPI, а також механізм відщеплення водню від молекули субстрату та приєднання фталімід-N-оксильного (PINO) радикалу, який перетворює 1,4-ДГП у відповідний ароматичний піридин раніш нами описані [19].

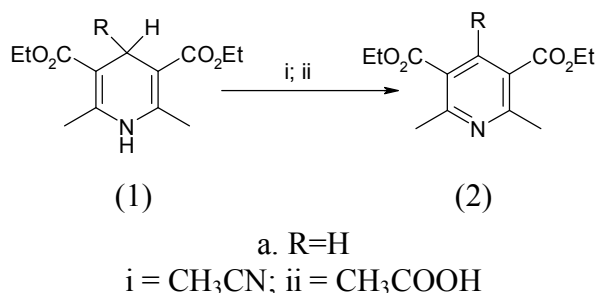
Постановка задачі. Мета даної роботи – дослідження каталітичної аеробної ароматизації 1,4-ДГП Ганчу в різних системах, вивчення окремих аспектів кінетичних закономірностей автоокиснення.

Результати роботи. Нами запропоновано для вивчення кінетичних закономірностей автоокиснення 1,4-ДГП титриметричний метод у нашій модифікації, за якою каталітичне окиснення сполуки (1) проводили в присутності NHPI та висушеного $(CH_3COO)_2Co$ [19] до відповідного піридину (2) у розчинниках – ацетонітрилі

(i = CH₃CN) та льодяній оцтовій кислоті (ii = CH₃COOH) при постійному перемішуванні та в інтервалі температур (18-60) °С.

Було показано вплив концентрації реагенту та розчинника на швидкість реакції.

Ароматизацію 1,4-ДГП здійснювали за загальною схемою [19]:



Вивчено кінетичні закономірності каталітичного автоокиснення 1,4-ДГП (1a) різної концентрації в системі каталізаторів Co(II)/NHPI титриметричним методом. Для порівняння реакція проводилася у двох розчинниках та при різних температурних умовах.

Методи та матеріали. Для реєстрації кінетики каталітичної реакції аеробного окиснення (1a) в гетерогенній системі було взято розчинник CH₃COOH у співвідношенні 1,4-ДГП-розчинник (1:7) відповідно. Вибір розчинника пов'язаний з уповільненим окисненням сполуки за часом, в порівнянні з CH₃CN, та таким же високим виходом кінцевого продукту (2a) [19].

Для реєстрації кінетики автоокиснення (1a) у гомогенній системі використовували тільки CH₃CN у співвідношенні 1,4-ДГП-розчинник (1:130) відповідно.

Під час аеробного окиснення через певний проміжок часу відбирали по 1 мл досліджуваного розчину, розчиняли в 10 мл льодяної оцтової кислоти та додавали 5 крапель кристалево-фіолетового індикатору. Визначення концентрації продукту реакції – піридину, проводили титруванням для гетеросистеми 0,1н, а гомосистеми 0,001н стандартним оцтовокислим розчином хлорної кислоти. Спостерігали зміну кольору з фіолетового на ізумрудно-зелений.

Визначення чистоти продуктів та контроль за ходом реакцій окиснення здійснювали методом ТШХ на пластинках Sorbfil ПТСХ-АФ-А, елюент – льодяна оцтова кислота, проявлення – пари йоду; проявлення УФ світлом [3, 19, 21].

Загальна методика каталітичної аеробної ароматизації ДГП Ганчу (1a):

для гетерогенної системи: до 1,05 г (1a) добавляли 0,067 г NHPI, 0,005 г висушеного (CH₃COO)₂Co та 7 мл розчинника (CH₃CN, CH₃COOH);

для гомогенної системи: до 0,1 г (1a) добавляли 0,0064 г NHPI, 0,00048 г висушеного (CH₃COO)₂Co та 13 мл CH₃CN.

Процес проводили при постійному перемішуванні на магнітній мішалці, температурному режимі (18-60) °С та атмосферному кисні. Виділення продукту (2) здійснювали шляхом упарювання окисненого розчину та подальшого його розчинення у слабкислому середовищі HCl÷H₂O (1÷10) відповідно. Нейтралізували середовище концентрованим розчином гідроксиду натрію (рН=11-13), білий осад фільтрували та висушували на повітрі [19].

Для титрування використовували 0,1 моль/л стандартний оцтовокислий розчин хлорної кислоти [20] та кристалево-фіолетовий індикатор на льодяній оцтовій кислоті.

Встановлено кінетичну залежність ароматизації (1a) 1,4-ДГП в присутності (CH₃COO)₂Co/NHPI в CH₃CN (рис.1, 2) та в CH₃COOH (рис.3) при різних температурних умовах.

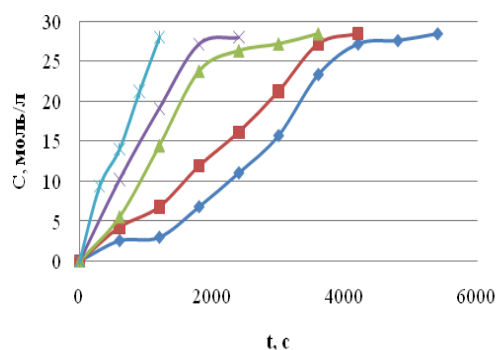


Рисунок 1 – Залежність концентрації (2а) від часу в гомосистемі CH_3CN при різних температурних умовах

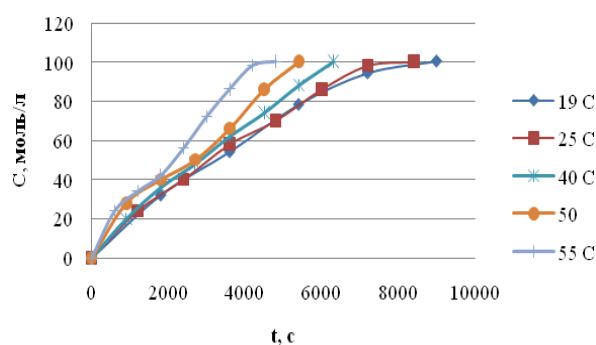


Рисунок 2 – Залежність концентрації (2а) від часу в гетеросистемі CH_3CN при різних температурних умовах

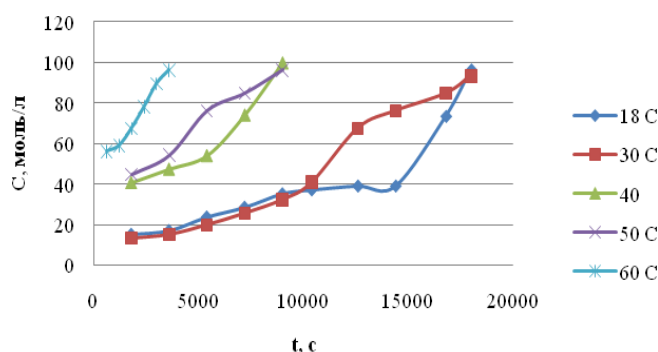


Рисунок 3 – Залежність концентрації (2а) від часу в гетеросистемі CH_3COOH при різних температурних умовах

При аналізі кривих в гомогенній системі (рис.1) спостерігається утворення активованого комплексу та різкого наростання концентрації піридину – 1200 секунд ароматизації при низьких температурах (20-25)⁰С. Концентрація сполуки (2а) складає за цих умов 3-5 моль/л. Вихід автоокиснення становить 28-30 моль/л через 4000-4200 секунд. При підвищенні температури до 50⁰С концентрація аеробного окиснення збільшується до 96-98 моль/л. Аналіз даних у гетерогенній системі (рис.2) свідчить про утворення активованого комплексу та різкого наростання концентрації піридину – 1500 секунд каталітичного окиснення при температурах (19-55)⁰С. Сполука (2а) за цих умов складає $C=20-30$ моль/л. Концентрація автоокиснення є близько 96-98 моль/л за 7500 секунд при температурі (19-25)⁰С, за 6200 секунд – 40⁰С, за 4200 секунд – (50-55)⁰С. Дані в гетерогенній системі (рис.3) показують утворення активованого комплексу та різкого наростання концентрації піридину – 10000-15000 секунд каталітичної аеробної ароматизації при температурах (18-30)⁰С. Сполука (2а) за цих умов складає $C=38-40$ моль/л. Концентрація автоокиснення є близько 96-98 моль/л за 18000-18500 секунд при температурі (18-30)⁰С, за 7500-8000 секунд – (40-50)⁰С, за 3500 секунд – 60⁰С.

В різних системах відмічається однакова тенденція: при підвищенні температури скорочується час утворення активованого комплексу [19] та максимального виходу продукту.

На основі температурної залежності розраховано значення енергії активації (E_a) ароматизації 1,4-ДГП. Дані константи швидкості каталітичного аеробного окиснення та E_a наведені в табл.1.

Таблиця 1 – Кінетичні показники каталітичного автоокиснення 1,4-ДГП

| Системи | | | | | | | | | | | |
|-----------|------|----------------------|--------------|--------------------|------|-----------------------|--------------|----------------------|------|----------------------|--------------|
| гомогенна | | | | гетерогенна | | | | | | | |
| | | | | CH ₃ CN | | | | CH ₃ COOH | | | |
| T, °C | T, K | k, моль/л | Ea, кДж/моль | T, °C | T, K | k, моль/л | Ea, кДж/моль | T, °C | T, K | k, моль/л | Ea, кДж/моль |
| 20 | 293 | 2,3·10 ⁻³ | 24,58 | 19 | 292 | 11,3·10 ⁻³ | 12,93 | 18 | 291 | 0,1·10 ⁻⁴ | 35,26 |
| 25 | 298 | 4,1·10 ⁻³ | | 25 | 298 | 12,2·10 ⁻³ | | 30 | 303 | 0,3·10 ⁻⁴ | |
| 30 | 303 | 4,6·10 ⁻³ | | 40 | 313 | 15,5·10 ⁻³ | | 40 | 313 | 0,5·10 ⁻⁴ | |
| 40 | 313 | 6,9·10 ⁻³ | | 50 | 323 | 17,6·10 ⁻³ | | 50 | 323 | 0,6·10 ⁻⁴ | |
| 50 | 323 | 7,1·10 ⁻³ | | 55 | 328 | 21,1·10 ⁻³ | | 60 | 333 | 0,8·10 ⁻⁴ | |

k – константа швидкості хімічної реакції, моль/л

Висновки. Нами раніш було встановлено, що на швидкість реакції окиснення, яка відбувається у присутності каталітичної системи (CH₃COO)₂Co/NHPI, впливає наявність кристалізаційної вологи в складі (CH₃COO)₂Co·4H₂O, яка гальмує каталіз цього процесу. Каталітична суміш (CH₃COO)₂Co/NHPI, що містить зневоднену сіль кобальту (II), призводить до підвищення швидкості реакції в 7-10 разів.

Знайдено, що на швидкість реакції окиснення впливає також полярність розчинника. При переході від полярної оцтової кислоти до менш полярного ацетонітрилу швидкість реакції суттєво збільшується. За рахунок утворення комплексу іону Co (II) з NHPI у якості ліганду, який значно підвищує каталітичну активність системи, та швидкість утворення якого гальмується присутністю полярних лігандів, таких як вода або оцтова кислота.

Показано вплив концентрації реагентів на процес ароматизації. Установлено, що Ea речовини при гетерогенній системі (CH₃CN) менша, звідси більша швидкість реакції каталітичного аеробного окиснення в порівнянні з гомогенною. Це пов'язано з основним законом хімічної кінетики щодо залежності швидкості реакції від концентрації реагуючих речовин.

Установлено, порівнюючи отримані нами кінетичні дані титрометричним методом із волюмометричним, що проходження енергетичного бар'єру за титрометричним методом в 2-5 разів нижче від волюмометричного. Звідси висока швидкість реакції каталітичного аеробного окиснення.

ЛІТЕРАТУРА

1. An efficient aerobic oxidative aromatization of Hantzsch 1,4-dihydropyridines and 1,3,5-trisubstituted pyrazolines / В.Нan, Zh.Liu, Q.Liu, L.Yang et al. // *Tetrahedron*. – 2006. – № 62. – P. 2492-2496.
2. Фармакологические эффекты и механизм действия препаратов 1,4-дигидропиридинового ряда на сердечно-сосудистую систему / А.Г.Одынец, Б.З.Симкович, А.А.Кименис, Г.Я.Дубур // *Хим. фарм. журн.* – 1986. – № 12. – С.1443-1455.
3. Саусиньш А.Э. Синтез 1,4-дигидропиридинов в реакциях циклоконденсации / А.Э.Саусиньш, Г.Я.Дубур // *Химия гетероциклических соединений*. – 1992. – № 4. – С.435-467.
4. Кастрон В.В. Синтез и фармакологическая активность 1,4-дигидропиридинов / В.В.Кастрон, Р.О.Витолинь, Г.Я.Дубур // *Хим. фарм. журн.* – 1990. – С.14-20.
5. Dihydropyridines: evaluation of their current and future pharmacological applications / N.Edraki, A.R.Mehdipour, M.Khoshneviszadeh, R.Miri // *Drug Discovery Today*. – 2009. – V. 14. – № 21-22. – P.1058-1066.
6. Antihypertensive and antiarrhythmic properties of a para-hydroxy[bis(orthomorpholinylmethyl)]phenyl-1,4-DHP compound: Comparison with other compounds of the same kind and relationship with logP values / V.H.Abrego, B.Martínez-Pérez,

- L.A.Torres, E.Ángeles et al. // European Journal of Medicinal Chemistry. – 2010. – V. 45. – № 10. – P.4622-4630.
7. Synthesis and biological evaluation of N-aryl-1,4-dihydropyridines as novel antidyslipidemic and antioxidant agents / A.Kumar, R.A.Maury, S.Sharm, M.Kumar, G.Bhatia // European Journal of Medicinal Chemistry. – 2010. – V. 45. – № 2. – P.501-509.
 8. Differential sensitivities of CaV1.2 IIS5-S6 mutants to 1,4-dihydropyridine analogs / K.Hui, Trevor C.Y. Kwok, W.Kostelecki, J.Leen, P.J.Roy, Z.-P. Feng // European Journal of Pharmacology. – 2009. – V. 602. – № 2-3. – P.255-261.
 9. A Metal-Free Catalytic Aerobic Aromatization of Hantzsch 1,4-Dihydropyridines by N-Hydroxyphthalimide / B.Han, Q.Liu, Zh.Liu, R.Mu et al. – 2005. – № 15. – P.2333-2334.
 10. Recupero F. Free Radical Functionalization of Organic Compounds Catalyzed by N- Hydroxyphthalimide / F.Recupero, C.Punta // Chem. Rev. – 2007. – № 107. – P.3800-3842.
 11. Синтез и фармакологическая активность дифуро-1,4-дигидропиридинов / И.П.Скрастиныш, В.В.Кастрон, Р.О.Витолинь[и др.] // Хим. фарм. журн. – 1989. – № 2. – С.176-178.
 12. Дубур Г.Я. Окисление 1,4-дигидропиридинов / Г.Я.Дубур, Я.Р.Улдрикус // Химия гетероциклических соединений. – 1970. – № 1. – С.83-88.
 13. Октадегидрокорриновый комплекс кобальта (II) и кобальтовые (III) комплексы ряда витамина В₁₂ как катализаторы прямого окисления НАН-Н кислородом воздуха / М.Е.Вольпин, В. М. Березовский, Г. Н. Новодарова [и др.] // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1977. – № 10. – С.2231.
 14. Металлопорфирины как катализаторы автоокисления дигидроникотинамидадениндинуклеотида (НАН-Н) / М.Е.Вольпин, А.Ф.Миронов, Г.Н.Новодарова [и др.] // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1980 – № 1 – С.175.
 15. Ингибирование каталитического автоокисления дигидроникотинамидадениндинуклеотида (НАД-Н) продуктами реакции / П.Стопка, Е.М.Колосова, М.Е.Вольпин, Г.Н.Новодарова // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1977. – № 12. – С.2793.
 16. N, N'-бис(салицилиден)этилендиаминатный комплекс кобальта как катализатор прямого окисления НАД-Н кислородом воздуха / М.Е.Вольпин, Л.В.Савицкий, Г.Н.Новодарова, Е.М.Колосова // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1976. – № 7. – С.1498.
 17. Вольпин М. Е. Комплексы переходных металлов как катализаторы прямого окисления НАД-Н кислородом воздуха / М.Е.Вольпин, Г.Н.Новодарова // Докл. АН СССР 216. – 1974. – С.558.
 18. Нестерова Е.Ю. Основные направления развития химии 1,4-дигидропиридинов / Е.Ю.Нестерова, А.А.Грищенко // ISSN 2306871X. Вестник Днепропетровского университета. Серия „Химия”. – 2013. – Вып. 19. – Т. 21. – С.61-79.
 19. Г.О.Грищенко. Аеробне окиснення та кінетичні аспекти 1,4-дигідропіридинів за присутності С_о(II) і NHPI / Г.О.Грищенко, О.Ю.Нестерова, М.О.Компанець // ISSN 9125 0912. Вісник Дніпропетровського університету. Серія „Ракетно-космічна техніка”. – 2013. – Вип.17. – Т. 2. – С.29-37.
 20. ГОСТ 30050-93 (ИСО 3771-77) Нефтепродукты. Общее щелочное число. Метод потенциометрического титрования хлорной кислотой. Введ. 01.07.1995. – М., 1993. – 20с.
 21. Пожарский А.Ф. Практические работы по химии гетероциклов / Пожарский А.Ф., Анисимова В.А., Цупак Е.Б. // Ростов. – 1988. – С.159.
 22. Матерн А.И. Прогресс в исследовании окисления дигидропиридинов и их аналогов / А.И.Матерн, В.Н.Чарушин, О.Н.Чупахин // Успехи химии. – 2007.– Т. 76, № 1 – С.27-45.

Надійшла до редколегії 17.06.2014.

Дніпродзержинський державний технічний університет

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ПРОПІОНОВОКИСЛИХ БАКТЕРІЙ НА РІСТ *ESCHERICHIA COLI* В КИСЛОМОЛОЧНОМУ ПРОДУКТІ

Вступ. Забезпечення нормального харчування є основною передумовою досягнення сформульованих у державних планах цілей соціально-економічного розвитку України. Для забезпечення нормального функціонування організму необхідно дотримуватись правил здорового харчування та вживати білки, жири та вуглеводи [1, 2].

Відомо, що одним з основних джерел білків для організму є молоко і молочна продукція. Такі продукти є дуже популярними серед споживачів, тому визначальне значення має саме їх якість [3, 4].

Саме молочні продукти частіше за все купують для вживання в сирому вигляді і проблеми з мікробною забрудненістю для них неприпустимі [5].

Проте часто фіксують випадки зараження молочних продуктів кишковою паличкою *Escherichia coli*. Подібні випадки контамінації знижують показники якості продукту та конкурентоспроможність товару.

Бактерії роду *Escherichia* є частою причиною діарей та порушень роботи шлунково-кишкового тракту. Серед захворювань, викликаних кишковою паличкою, поширені також інфекції, які виходять з печінки і жовчних проток черевної порожнини, шкіри і легенів. У деяких хворих часто спостерігаються неопластичні або гематологічні захворювання. Можуть спостерігатися також і інші дефекти резистентності макроорганізму, в тому числі цукровий діабет, цироз, серповидно-клітинна анемія або наслідки недавно перенесеного опромінення, застосування цитотоксичних препаратів або антибіотиків. Існують також епідеміологічні докази того, що кишкова паличка та інші ентеробактерії мають тенденцію заселяти шкіру і слизові оболонки ослаблених хворих, що, можливо, пояснює більш високу частоту цих інфекцій в осіб з прогресуючими захворюваннями.

Потрапляючи на харчові продукти, ці мікроби, розмножуючись, можуть викликати отруєння. Кишкова паличка належить до мікробів, які вражають багаті на білок продукти. В такому середовищі вона здатна швидко розмножуватися, не змінюючи при цьому зовнішнього вигляду та смаку продуктів [6].

Накопичення кишкової палички викликає отруєння, яке протікає подібно до отруєння сальмонелами, проте в легшій формі. На харчові продукти ці палички можуть потрапити через контакт із хворими людьми, при порушенні санітарно-гігієнічних правил.

Центром Експертиз „ТЕСТ” повідомлялось про проведення дослідження, за результатами якого всі взяті ними зразки молока були заражені кишковою паличкою [5].

Тому дуже важливо знайти спосіб вирішити проблему небезпеки зараження молочних продуктів кишковою паличкою.

Одним із способів є введення до складу основних заквасок кисломолочних продуктів бактерій, що можуть пригнічувати ріст кишкової палички або знищувати її. Однією із бактерій, що володіє такими властивостями, є *Propionibacterium*.

Такий рід бактерій, як *Propionibacterium*, володіє помірною кислотоутворюючою активністю, антагоністичною активністю, тобто має здатність пригнічувати збудників кишкових захворювань (*Staph. aureus*, *Sh. sonnei*, *E. coli*), стійкі до фенолу, жовчі, кухонної солі і продукують вітаміни групи В [3].

Постановка задачі. Метою даної роботи є дослідження здатності пропіоновокислих бактерій впливати та процес росту кишкової палички. Надати рекомендації щодо складу та умов культивування закваски, яка володіє здатністю пригнічувати або повністю припиняти ріст *E. coli*.

Об'єкт дослідження – кисломолочний продукт, штучно заражений кишковою паличкою.

Результати роботи. Для реалізації цієї мети в молоко, заквашене трьома видами бактеріальних заквасок, що використовуються на виробництві, було додано пропіоновокислі бактерії та внесено кишкову паличку. Контрольним зразком слугували ці самі три види бактеріальних заквасок, проте вже без внесення *Propionibacterium freudenreichii*. Склад заквашувальних культур наведено у табл. 1.

Таблиця 1 – Види молочнокислих бактерій, що входять до складу досліджуваних зразків

| Види мікроорганізмів | Зразок №1 | Зразок №2 | Зразок №3 |
|---|-----------|-----------|-----------|
| <i>Bifidobacterium bifidum</i> | + | + | + |
| <i>Bifidobacterium longum</i> | + | + | + |
| <i>Bifidobacterium infantis</i> | + | - | + |
| <i>Lactococcus lactis ssp. diacetylactis</i> | - | + | - |
| <i>Lactococcus lactis ssp. cremoris</i> | - | + | - |
| <i>Bifidobacterium breve</i> | + | - | + |
| <i>Bifidobacterium adolescentis</i> | + | - | + |
| <i>Lactobacillus acidophilus</i> | + | + | - |
| <i>Acetobacter ssp. aceti</i> | - | + | - |
| <i>Streptococcus salivarius subsp. thermophilus</i> | + | - | + |
| <i>Lactobacillus delbrueckii subsp. bulgaricus</i> | + | - | + |
| <i>Lactobacillus casei subsp. rhamnosus</i> | + | - | - |
| <i>Lactobacillus plantarum</i> | + | - | - |

На початку досліду в молоко було додано бактеріальну культуру у кількості 50 мг на 1 л молока. Одночасно із молочнокислими бактеріями було додано кишкову паличку. Процес культивування зразків молока протікав 6 годин при 40°C. Після виконання розведень та посіву зразки було поміщено в термостат на 48 годин при 37°C. Одночасно з цим деякі зразки було поміщено на культивування при світлі в 100 Вт.

Експериментальним шляхом було порівняно концентрацію кишкової палички на елективному середовищі Ендо, а також загальну кількість мікроорганізмів на універсальному середовищі „Поживний бульйон” з додаванням гідрогенізованого молока та крейди згідно з нормами ДСТУ. Для встановлення впливу світла проведено культивування тих самих зразків при світлі та без нього. Результати дослідів занесено до табл. 2.

Таблиця 2 – Кількість молочнокислих бактерій та бактерій груп кишкової палички в зразках продукту

| Предмет дослідження | Спосіб культивування | Кількість К.У.О. в 1 мл речовини, що вирости на поживному бульйоні | Кількість К.У.О. в 1 мл речовини, що вирости на середовищі Ендо |
|---------------------|---------------------------------------|--|---|
| Зразок №1 | контрольна проба | $6 \cdot 10^7$ | - |
| | з додаванням <i>E.coli</i> | $8 \cdot 10^7$ | 10^6 |
| | з додаванням <i>E.coli</i> при світлі | $8,5 \cdot 10^7$ | $9 \cdot 10^5$ |
| Зразок №2 | контрольна проба | $7 \cdot 10^7$ | - |
| | з додаванням <i>E.coli</i> | $8 \cdot 10^7$ | $8,3 \cdot 10^5$ |
| | з додаванням <i>E.coli</i> при світлі | $9 \cdot 10^7$ | $7,3 \cdot 10^5$ |
| Зразок №3 | без світла | $7 \cdot 10^7$ | - |
| | з додаванням <i>E.coli</i> | $7,1 \cdot 10^7$ | $1,25 \cdot 10^6$ |
| | з додаванням <i>E.coli</i> при світлі | $7,2 \cdot 10^7$ | $1,25 \cdot 10^6$ |

Для наочності дані представлено у вигляді діаграми на рис.1.

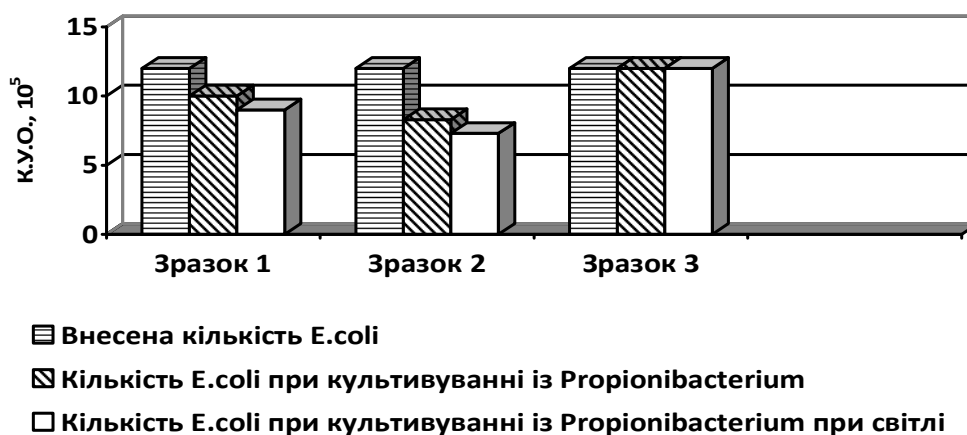


Рисунок 1 – Діаграма впливу пропіоновокислих бактерій та світла на ріст кишкової палички

З даних експериментів видно, що в складі закваски зразку №2 ріст кишкової палички пригнічено найбільше. Зразки, що містили пропіоновокислі бактерії, значно більше пригнітили ріст *E.coli*, ніж ті, що не містили, незалежно від свого складу. Також видно, що пригнічуюча здатність пропіоновокислих бактерій сильніше проявляється під впливом світла. В зразку №3 пригнічення не відбувається, отже пропіоновокислі бактерії краще ростуть у складі консорціумів зразків №1 та №2.

Було перевірено показники готового продукту. Результати дослідів занесено до табл.3.

Аналізуючи отримані результати, можна стверджувати, що пропіоновокислі бактерії володіють здатністю пригнічувати ріст кишкової палички у молочних продуктах,

тим самим знижуючи ризик контамінації готових молочнокислих виробів. Густина отриманих продуктів відповідала нормі, кислотність коливалась також в межах норми.

Таблиця 3 – Показники продукту

| Досліджуваний продукт | Умови культивування | Кислотність, °Т | Густина, кг/м ³ |
|-----------------------|---------------------------------------|-----------------|----------------------------|
| Зразок 1 | контрольна проба | 82 | 1001 |
| | з додаванням <i>E.coli</i> | 96 | 1032 |
| | з додаванням <i>E.coli</i> при світлі | 102 | 1075 |
| Зразок 2 | контрольна проба | 62 | 996 |
| | з додаванням <i>E.coli</i> | 72 | 1000 |
| | з додаванням <i>E.coli</i> при світлі | 84 | 1015 |
| Зразок 3 | контрольна проба | 65 | 1000 |
| | з додаванням <i>E.coli</i> | 71 | 1008 |
| | з додаванням <i>E.coli</i> при світлі | 87 | 1017 |

Висновки. Рекомендовано процес виробництва кисломолочних продуктів вести при світлі із додаванням бактерій роду *Propionibacterium*, що сприятиме значному зменшенню ризику контамінації продукту кишковою паличкою. Адже саме пропіоновокислі бактерії у поєднанні із бактеріями молочнокислими здатні утворювати середовище, що знищує патогенні мікроорганізми, продукуючи при цьому вітаміни, тим самим підвищуючи якість та конкурентоспроможність товару. Дані можуть бути використані для виробництва кисломолочного продукту.

ЛІТЕРАТУРА

1. Gautier A. Alimentation et les regimes chez l'homme sain et chez les maladies / Gautier A. – Paris: Masson et cie editeur, 1904. – 163p.
2. Герасименко С.С. Статистична характеристика споживання продуктів харчування населенням України / С.С.Герасименко, В.С.Герасименко
3. Пат. 2020829 Российская Федерация, МПК А 23 С 9/12, Молочные продукты; порошковое молоко или продукты из него/ Семенихина В.Ф.; заявл. 16.06.1992; опубл. 15.10.1994.
4. С. Michael Hogan. 2010. [Bacteria. Encyclopedia of Earth. eds. Sidney Draggan and C.J. Cleveland, National Council for Science and the Environment, Washington DC-280p.](#)
5. Новини ринку промислової біотехнології [Електронний ресурс]: ІКФ-сервіс: за даними компанії з продажу лабораторного обладнання. <http://www.ikf.com.ua/news/?view=862>.
6. Харчові отруєння. Медицина [Електронний ресурс]: 10.05.2008р. <http://ua.textreferat.com/referat-14975-2.html>.
7. Симптомы кишечной палочки. Болезни, вызываемые кишечной палочкой. [Електронний ресурс]: 2012г. http://www.zoonoz.ru/kishechnaya_palochka_simptomu.php.

Надійшла до редколегії 29.04.2014.

Дніпродзержинський державний технічний університет

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ СВІТЛА НА ЗДАТНІСТЬ ПРОПІОНОВОКИСЛИХ БАКТЕРІЙ СИНТЕЗУВАТИ ВІТАМІН В₁₂

Вступ. За даними медичних досліджень, більшість людей страждають від нестачі вітамінів групи В. При цьому, багато відчувають дефіцит в організмі вітаміну В₁₂, який вчені називають найпотужнішим джерелом енергії. Вітамін В₁₂ приймає участь в обміні білків, жирів і вуглеводів. Організм використовує даний вітамін на підтримання здоров'я нервової системи. Крім того, ця речовина використовується для поновлення запасів заліза, якого нерідко не вистачає, а також для забезпечення синтезу тканин і клітинних ядер, що містять спадкову інформацію. Однією із найважливіших функцій вітаміну В₁₂ є те, що він бере участь у виробництві амінокислоти – метіоніну, яка в відповідь за такі емоції, як любов, доброта, радість [1].

Вітамін В₁₂ (кобаламін) є водорозчинним вітаміном, який приймає участь в процесі кровотворення в кістковому мозку, а також у засвоєнні організмом амінокислот. Він стимулює ріст клітин як епітеліальних, так і клітин органів, приймає участь у ліпідному обміні в печінці, а також впливає на центральну нервову систему. Крім цього, вітамін В₁₂ необхідний при синтезі червоних кров'яних тілець і протеїну. При дефіциті вітаміну В₁₂ відзначається легка анемія, яка виникає через неправильне утворення клітин крові, зокрема, еритроцитів. Симптомами цього можуть бути печіння і поколювання язика, надмірна дратівливість і апатія. Можуть виникнути слабкість, швидка стомлюваність, легке запаморочення, тупий біль у тілі, головний біль, втрата апетиту, часте серцебиття, почуття мурашок і оніміння на шкірі. Дефіцит кобаламіну в організмі – це досить небезпечне явище. При гострій нестачі вітаміну В₁₂ у людини можуть розвинути багато захворювань, наприклад, важкі порушення психіки, такі як розсіяний склероз, який може призвести до паралічу і навіть до смерті. При цьому захворюванні захисний шар нервових клітин поступово руйнується. Завдяки вітаміну В₁₂ ростуть кістки і, якщо його вистачає, то жінки, навіть під час клімаксу, не втрачають кісткову масу і не страждають від такої недуги як остеопороз. Кобальт регулює процес утворення в організмі еритроцитів, регулює жировий і, особливо, енергетичний обмін [2].

Вітамін синтезують багато видів бактерій. Дріжджі і міцеліальні гриби не утворюють кориноїди. В організмі людини і тварин вітамін В₁₂ синтезується виключно бактеріальною мікрофлорою кишечника. Відомо про здатність пропіоновокіслих бактерій синтезувати кобаламін із найбільшим виходом. Тому в даний час для отримання вітаміну В₁₂ використовують такі мікроорганізми як *Propionibacterium freudenreichii* ATCC 6207, *Propionibacterium shermanii* ATCC 13673, *Propionibacterium shermanii* ВКМ-103 та їх варіанти і мутанти [3].

Відомо про здатність деяких мікроорганізмів до більш активного росту та розмноження при світлі. Тому одним із способів підвищення здатності пропіоновокіслих бактерій синтезувати кобаламін є ведення процесу культивування при змінених умовах [4].

Постановка задачі. Метою даної роботи є дослідження умов ведення процесу культивування *Propionibacterium freudenreichii* у складі консорціуму мікроорганізмів, а саме дослідження впливу світлового фактору на здатність мікроорганізмів продукувати вітамін В₁₂, надати рекомендації щодо умов ведення процесу культивування.

Об'єкт дослідження – кисломолочні закваски двох видів, що використовуються на виробництві.

Результати роботи. Для реалізації поставленої мети в закваски додавали мікроорганізми *Propionibacterium freudenreichii* та вели процес культивування при світлі та без нього. Контрольним слугував зразок, культивування якого проводилось без додавання пропіоновокислих бактерій та без світла. Склад заквасочних культур наведено у табл.1.

Таблиця 1 – Види молочнокислих бактерій, що входять до складу досліджуваних зразків

| Види мікроорганізмів | Зразок №1 | Зразок №2 |
|--|-----------|-----------|
| <i>Bifidobacterium bifidum</i> | + | + |
| <i>Bifidobacterium longum</i> | + | + |
| <i>Bifidobacterium infantis</i> | + | |
| <i>Lactococcus lactis</i> ssp. <i>diacetylactis</i> | - | + |
| <i>Lactococcus lactis</i> ssp. <i>cremoris</i> | - | + |
| <i>Bifidobacterium breve</i> | + | - |
| <i>Bifidobacterium adolescentis</i> | + | - |
| <i>Lactobacillus acidophilus</i> | + | + |
| <i>Acetobacter</i> ssp. <i>aceti</i> | - | + |
| <i>Streptococcus salivarius</i> ssp. <i>thermophilus</i> | + | - |
| <i>Lactobacillus delbrueckii</i> ssp. <i>bulgaricus</i> | + | - |
| <i>Lactobacillus casei</i> ssp. <i>rhamnosus</i> | + | - |
| <i>Lactobacillus plantarum</i> | + | - |
| <i>Propionibacterium freudenreichii</i> | + | + |

На початку досліду в молоко було додано бактеріальну культуру у кількості 50мг на 1л молока. Процес культивування зразків молока протікав 6 годин при 40°C. Одночасно з цим зразки було поміщено на культивування при світлі в 100 Вт. Після виконання розведень та посіву зразки було поміщено в термостат на 48 годин при 37°C.

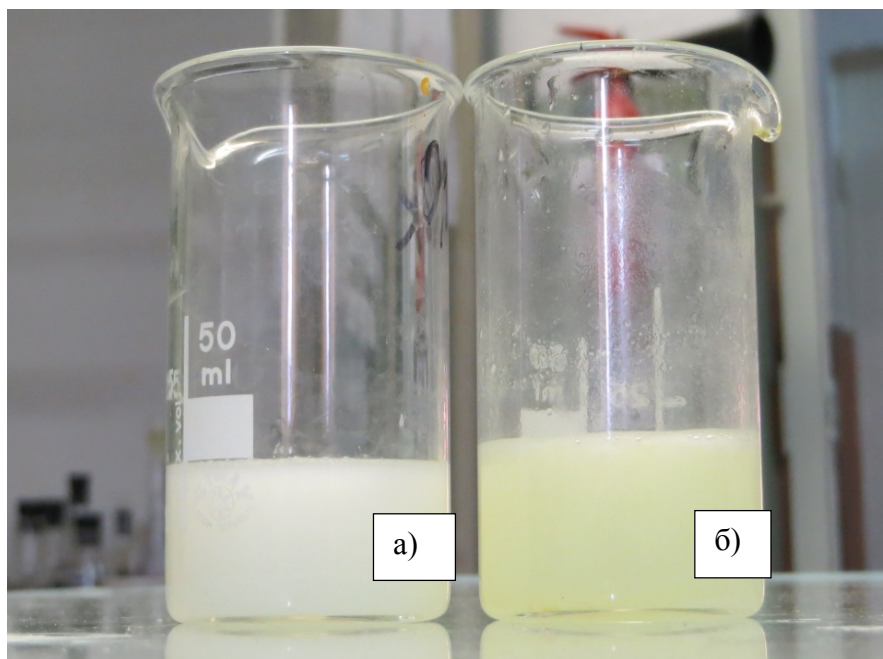
Виконано ряд дослідів по дослідженню впливу світла на накопичення біомаси бактерій роду *Propionibacterium*. Для встановлення впливу світла проведено культивування тих самих зразків при світлі та без. Після 6 годин культивування проби обох зразків, культивованих при світлі та без нього, було висіяно на елективне середовище. Результати дослідів занесено до табл.2.

Таблиця 2 – Кількість пропіоновокислих бактерій в зразках продукту

| Предмет дослідження | Спосіб культивування | Кількість К.У.О. в 1 мл речовини, що вирости на елективному середовищі |
|---------------------|----------------------|--|
| Зразок №1 | без світла | $6 \cdot 10^2$ |
| | при світлі | $7 \cdot 10^2$ |
| Зразок №2 | без світла | $7 \cdot 10^2$ |
| | при світлі | $8,1 \cdot 10^2$ |

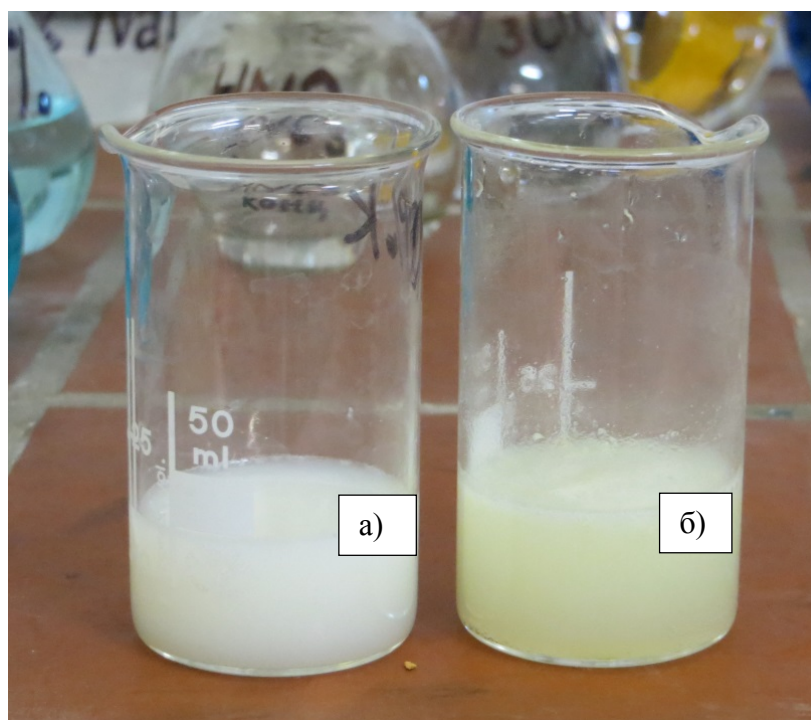
Для ідентифікації наявності вітаміну у зразку, що містить пропіоновокислі бактерії, та у зразку, що не містить, проведено якісну реакцію на кобальт, що міститься в кобаламіні. Катіони кобальту Co^{2+} з нітритом калію KNO_2 в оцтовокислому середовищі

утворюють (після окислення до C^{3+}) жовтий кристалічний осад гексанітрокобальтата. Результати досліду зображено на рис. 1, 2.



- а) до складу закваски не входили пропіоновокислі бактерії;
- б) до складу закваски входили пропіоновокислі бактерії

Рисунок 1 – Якісна реакція на кобальт у зразку №1



- а) до складу закваски не входили пропіоновокислі бактерії;
- б) до складу закваски входили пропіоновокислі бактерії

Рисунок 2 – Якісна реакція на кобальт у зразку №2

Колориметричним методом виміряно концентрації вітаміну у всіх зразках. Для зручності результати досліду зображено у вигляді діаграми на рис.3.

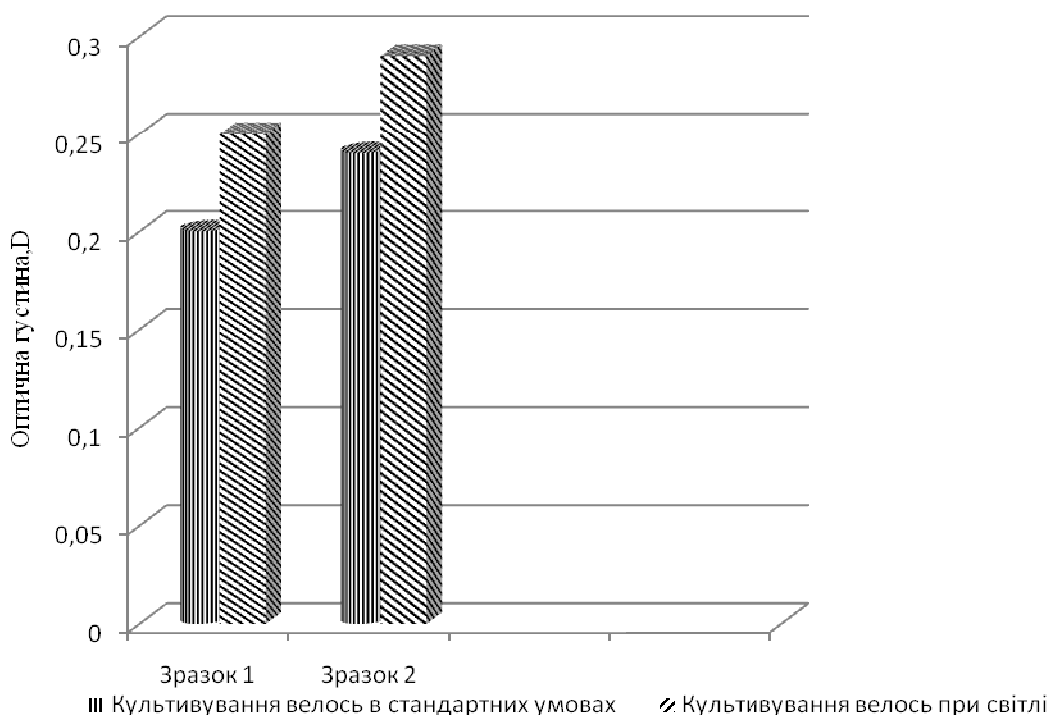


Рисунок 3 – Вплив умов культивування на концентрацію кобаламіну

Висновки. Із одержаних даних можна зробити висновок, що незалежно від складу консорціуму молочнокислих бактерій наявність вітаміну спостерігається лише при додаванні бактерій роду *Propionibacterium*.

Рекомендовано процес виробництва кисломолочних продуктів вести при світлі із додаванням бактерій роду *Propionibacterium*, що сприятиме значному збільшенню концентрації вітаміну B_{12} в готовому продукті. Адже саме пропіоновокислі бактерії у поєднанні із бактеріями молочнокислими здатні продукувати вітаміни, тим самим підвищуючи якість та конкурентоспроможність товару. Дані можуть бути використані для виробництва кисломолочного продукту.

ЛІТЕРАТУРА

1. Вітамін B_{12} – джерело енергії. [Електронний ресурс]: Поради для сучасних жінок – 2013р. <http://www.isb.kiev.ua/vitamin-v12-dzherelo-energii/>.
2. Користь вітаміну B_{12} – кобаламін, оксокобаламін і ціанокобаламін [Електронний ресурс]: Вітаміни – 2012р. <http://gerwoman.ru/page/korist-vitaminu-v12-kobalamin-oksokobalamin-i-cianokobalamin>.
3. Мосін О.В. Синтез вітаміну B_{12} / Мосін О.В. – Сер. V. – М., 2006.
4. Быховский В.Я. Микробиологический синтез витамина B_{12} / Быховский В.Я. – Сер. V. – М., 1984.
5. Bartschat and Samuelsson BMC Genomics 2010, 11:106.

Надійшла до редколегії 29.04.2014.

Дніпродзержинський державний технічний університет

МІКРОБІОЛОГІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ СИРОВИНИ ТА ГОТОВОГО ПРОДУКТУ – КОЗЯЧОГО СИЧУЖНОГО СИРУ СУЛУГУНІ

Вступ. Нажаль в останні 10 років в Україні знижується поголів'я корів. При цьому продуктивність стада зростає недостатньо швидко, тому в результаті скорочується валове виробництво молока в країні. Така тенденція спостерігається не лише в Україні, але і у всьому світі, при цьому вжиток молочної продукції, навпаки, збільшується. Тому для молочної промисловості визначена певна мета – зупинити падіння виробництва молока. Один із шляхів вирішення проблеми – технологічний, за допомогою вдосконаленого устаткування, новітніх технологій з метою забезпечення широким асортиментом якісної та корисної молочної продукції [1].

Останнім часом пильну увагу вчені починають приділяти козячому молоку як сировині для виробництва кисломолочних продуктів дитячого харчування. Важливу роль у харчуванні дітей відіграють кисломолочні продукти, виготовлені шляхом ферментації молока молочнокислими бактеріями. З кисломолочних продуктів найбільш широке використання одержав розсільний сир (сулугуні – Грузія), який не тільки стимулює секрецію травних соків, але й підсилює виділення жовчі. Традиційно сулугуні роблять із овечого молока або буйволиного молока [2].

У технології виробництва такого сиру існує багато окремих технологічних моментів, які впливають на якість та корисність продукту, тому на сьогодні дуже важливим є вдосконалення рецептури приготування сичужних сирів з метою надання лікувальних властивостей, направлених на профілактику сучасних захворювань – дисбактеріоз кишечника та алергійних проявів [3].

Метою роботи є мікробіологічне дослідження сировини та отриманого продукту – сичужного сиру сулугуні щодо доцільності використання у харчуванні дітей і дорослих.

Постановка задачі. Для підтвердження дієтологічних властивостей отриманого продукту за власною покращеною технологією, а саме збагачення сичужного сиру сулугуні пробіотиками, сформульовано та досліджено наступні задачі:

- визначення індексу бактерій групи кишечних паличок після введення комплексу молочнокислих бактерій в сировину;
- встановлення загального мікробного обсіменіння в зразках з підвищеною чисельністю молочнокислих бактерій;
- фарбування за Грамом з метою визначення чистоти культур;
- визначення оксидазної та редуцтазної активності;
- дослідження впливу молочнокислих бактерій на зниження титру *E.coli* „В”;
- визначення загальної засіяності готового продукту після введення пробіотиків [4].

Результати роботи. *Матеріали та методи дослідження.* Для надання сичужному сиру Сулугуні лікувально-профілактичних властивостей використано закваски торгівельної марки VIVO державного підприємства бактеріальних заквасок Технологічного інституту молока та м'яса (ТІММ, м. Київ): Біфівіт, Симбілакт, Стрептосан та фармпрепарати Лактобактерин-Біофарма та Біфідумбактерин-Біофарма, які складаються з комплексу біфідо-, лакто-, пропіоновокислих та оцтовокислих бактерій.

За розробленою власною методикою приготування сичужного сиру сулугуні бактеріальні закваски вносили в пастеризоване, охолоджене до 35-37°C молоко у розчи-

неному вигляді із розрахунку 1г сухої закваски на 1 л молока. Через декілька хвилин вносили сичужний фермент. Процес ферментації молока займав близько трьох годин.

Визначення загального мікробного числа. Загальне мікробне забруднення (ЗМЗ) визначається кількістю сапрофітних мікроорганізмів, що знаходяться в 1 см³ дослідженого зразка. При бактеріологічному дослідженні обраних зразків роблять посіви розведених проб. Десятикратні розведення готують наступним чином: беруть кілька пробірок, що містять по 9 см³ стерильної водопровідної води. Досліджуваний зразок об'ємом 1 см³ після ретельного перемішування вносять стерильною піпеткою в першу пробірку. Далі з кожної пробірки після перемішування переносять в наступні пробірки по 1 см³ попереднього розведення. Посів проводять шляхом виконання паралельних засівів. Відразу ж після внесення аліквоти підготовленого розведеного зразка в кожен чашку вливають 10-12 см³ розплавленого і остиглого до 45-46°C поживного агару після фламбування країв посуду. Чашки із застиглим середовищем поміщають у термостат кришками вниз і вирощують при температурі 37°C протягом 24 год.

Проба на редуктазу. Визначення наявності ферменту в досліджуваному зразку проводять за стандартною методикою із застосуванням фарбника (метиленовий блакитний). У пробірку (18-20 мл) наливають по 1 мл робочого розчину метиленового блакитного і по 20 мл досліджуваного молока, попередньо нагрітого до 38-40°C. Наповнені пробірки закривають гумовими пробками, змішують шляхом повільного триразового перевертання. Пробірки поміщають у редуктазник, водяну баню або термостат. Температура води в редуктазнику або в бані після занурення пробірок з молоком повинна підтримуватися протягом усього часу в межах 38-40°C. Момент занурення пробірок в баню вважають початком аналізу. Спостереження за зміною забарвлення ведуть через 20 хв., 2 год., 5 год. після початку аналізу.

Визначення індексу БГКП. Число лактозопозитивних кишкових паличок визначається титраційним методом. Аліквоту дослідженого матеріалу для посіву обирають з таким розрахунком, щоб у мінімальних обсягах або у найбільш високому розведенні отримати один або кілька негативних результатів. Кожен обсяг проби або її розведення засівається паралельно в дві чашки Петрі з лактозопептонним середовищем. Посіви інкубують в термостаті при температурі 37°C протягом 24 годин. Повна відсутність зміни кольору середовища або помутніння без утворення газу дозволяє підтвердити негативну реакцію. З посівів, де зазначено помутніння й газоутворення, проводиться висів на поверхню підтверджуючого щільного фуксинсульфітного середовища Ендо, розділеного на 3-4 сектори з таким розрахунком, щоб отримати ізольовані колонії. Посіви на середовищі Ендо інкубують при температурі 37°C протягом 16-18 годин. При наявності в середовищі інтенсивного помутніння та газоутворення з наступним пересівом на елективне середовище дають позитивну відповідь. Час проведення дослідження – 42 години. Колонії, які виростили на елективному середовищі Ендо, мікроскопіюють за Грамом, а потім засівають на напіврідке середовище з лактозою (Гіса) уколом, посіви інкубують при температурі 37°C 5-6 годин.

Фарбування за Грамом. Мазок на предметному склі фіксують трикратним проведнням через полум'я пальника. На препарат накладають смужку фільтрувального паперу і на нього наливають карболовий розчин генціану віолету, витримуючи 1 хв. Потім знімають використану смужку, наливають розчин Люголя (йодований розчин) на предметне скло, витримуючи 1 хв. По закінченні часу експозиції розчин Люголя змивають дистильованою водою, а потім етиловим спиртом, поки не перестане відходити фарба. По закінченні процедури скло ретельно промивають водою та фарбують фуксином Циля, розведеним у співвідношенні 1:10 дистильованою водою (час експозиції 1-2 хв.). По закінченні часу фарбування мазок промивають і підсушують. Підготовлений мазок підлягає мікроскопіюванню. Грампозитивні (Грамм (+)) мікроорганізми дають мі-

цне з'єднання з указаними фарбниками і йодом. При цьому вони не знебарвлюються при дії на них спиртом, унаслідок чого при додатковому забарвленні фуксином Грам (+) мікроорганізми не змінюють прийнятий фіолетовий колір. Грамнегативні (Грам (-)) мікроорганізми утворюють з основними фарбниками і йодом з'єднання, що легко руйнується під дією спирту. В результаті мікроби знебарвлюються, а потім зафарбовуються фуксином, набуваючи червоного кольору.

Визначення оксидазної активності. Використовують готові індикаторні системи промислового виготовлення, диски оксидази чи папірці, попередньо виготовлені за таким прописом: 30 мг альфа-нафтолу розчиняють в 2,5 см³ 96%-вого етилового спирту, додають 7,5 см³ дистильованої води з 50 мг фенілендіамінової сполуки. В отриманому розчині змочують фільтрувальні папірці, висушують і зберігають у темному місці в чорному папері не більше 6 місяців. Надійний результат оксидазного тесту може бути отриманий лише при використанні добової культури, вирощеної на неселективному поживному агарі.

Виходячи з літературного огляду, у якості сировини обрано козяче молоко, яке за своїми фізико-хімічними властивостями і смаком вигідно відрізняється від коров'ячого і від молока інших видів тварин.

Проведено дослідження якісного складу сулугуні за мікробіологічними показниками: визначення обсіменіння зразків бактеріальних заквасок, визначення загального мікробного числа сировини, заквашених зразків молока та продукту двома методами (одношаровим та двошаровим), виділення чистої культури *E.coli* „B” зі стічної води (СВ), визначення кількості патогенної мікрофлори (колі-титр) в сировині, фарбування за Грамом, визначення оксидазної активності, проба на редуктазу молока.

У результаті проробленої роботи отримано згустки, що вигідно відрізнялися від згустків звичайного сиру сулугуні, виготовленого за допомогою лише сичужного порошку (пепсину), за зовнішнім виглядом, запахом, смаковими особливостями. Поверхня згустків глянцева, без відстою сироватки; консистенція однорідна, злегка колеться; смак чистий, ніжний кисломолочний, злегка солодкуватий, без сторонніх присмаків; запах чистий, кисломолочний, без сторонніх запахів; колір білий, рівномірний по всій масі. Сулугуні, приготовлений за довершеною методикою, володіє низкою переваг – підвищеною антагоністичною активністю до збудників кишкових інфекцій та гнилісних бактерій при його вживанні. Продукт нормалізує обмін речовин, процес перетравлювання, роботу серцево-судинної системи, нервової та ендокринної систем, очищує кишечник від хвороботворної та гнилісної мікрофлори, володіє антисклеротичною дією, сповільняє процеси старіння організму. Встановлено ефективність використання бактеріальних заквасок торгівельної марки Vivo у порівнянні з фармацевтичними мікробними препаратами Лактобактерин-Біофарма, Біфідумбактерин-Біофарма та чистою сироваткою, тобто без внесення додаткових культур, після виробництва козиного розсільного сиру – сулугуні. Зразки наведено на рис.1.

Проба на редуктазу. Козине молоко не дало реакції впродовж зазначеного часу, а отже проба на редуктазу молока виявилася негативною.

Визначення ЗМЧ. Виходячи з отриманих даних, двошаровий метод визначення ЗМЧ виявився кращим, ніж одношаровий. Загальне мікробне число в зразках сулугуні значно більше, ніж в зразках заквашеного молока, тому що при виробництві сичужних сирів на прикладі сулугуні в згусток переходить більша частина корисних бактерій, а молочна сироватка залишається багата тільки на вітамінний склад.

Експериментально доведено, що в отриманих зразках сироватки після технології виробництва сулугуні (з додаванням комплексу молочнокислих бактерій Біфівіт, Симбілакт, Стрептосан та фармацевтичних мікробних препаратів Лактобактерин-Біофарма, Біфідумбактерин-Біофарма внаслідок концентрування казеїну молока вміст молочнокислих

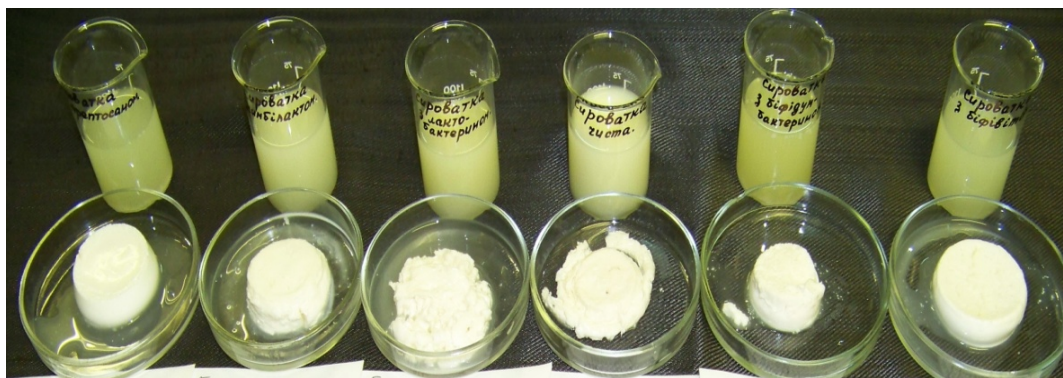


Рисунок 1 – Наглядний вигляд використаних зразків згустку та отриманої молочної сироватки

в сироватці дуже низький, що свідчить про 80%-вий перехід комплексу молочнокислих бактерій до згустку. Внаслідок цього запропоновано і підтверджено дослідями доцільність повторного введення вказаного комплексу молочнокислих бактерій до представлених зразків молочної сироватки, якщо є необхідність приготування нового продукту – сиреру. За допомогою комп'ютерної програми *Microsoft Excel* побудовано графічну залежність, на якій відображено порівняльну характеристику вмісту ЗМЧ в молочної сироватці після виробництва сулугуні, а також молочної сироватки вже як готового продукту, збагаченого симбіозом молочнокислих бактерій. Цю залежність представлено на рис.2.

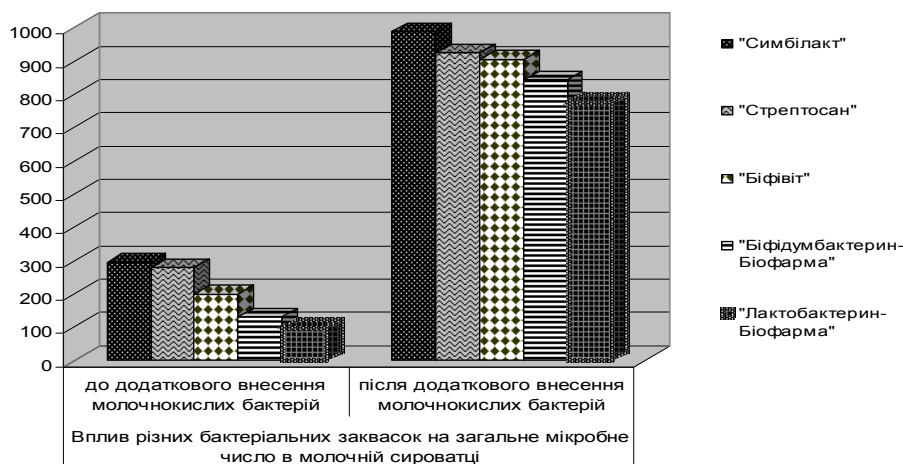


Рисунок 2 – Порівняльна характеристика різних видів бактеріальних заквасок до і після виробництва козиного сичужного сиру – сулугуні

Визначення впливу молочнокислих бактерій на зниження титру *E.coli* „В”. На МПБ бактерії дають рясний ріст при значному помутнінні середовища, осад невеликий, сіруватого кольору, що легко руйнується. Утворюють пристінкове кільце, плівка на поверхні бульйону зазвичай відсутня. Після підрощення бактерій на МПБ з глюкозою роблять пересів на елективне середовище Ендо штрихом та підраховують вирослі колонії. На середовищі Ендо бактерії утворюють плоскі червоні колонії середньої величини.

Фарбування за Грамом. Встановлено, що закваска Симбілакт та фармпрепарат Лактобактерин-Біофарма складаються з бактерій роду *Lactobacillus* та *Propionibacterium*. По морфології ці бактерії мають форму паличок, розташованих поодинокі, попарно, ланцюжками, грампозитивні, тобто за Грамом фарбуються в синій колір. Закваска

Стрептосан представлена бактеріями роду *Streptococcus*. Це грампозитивні бактерії, мають клітини кулястої форми, розташовуються короткими і довгими ланцюжками. За Грамом фарбуються в синій колір. Закваска Біфівіт та фармпрепарат Біфідумбактерин-Біофарма складаються з бактерій роду *Bifidobacterium*. Також встановлено наявність бактерій групи кишкової палички в зразках стічної води (СВ). Бактерії *Escherichia coli* представлені маленькими рухомими паличками, які розташовуються поодинокі, грам-негативні, за Грамом фарбуються у червоний колір.

Визначення загальної засіяності. Проведеними дослідженнями доведено ефективність використання бактеріальних заквасок різного типу сировини та від різних виробників для підвищення лікувально-профілактичної дії продукту. Бродильним методом та шляхом пересіву на селективні середовища Ендо та Гіса було встановлено, що всі бактеріальні закваски торгівельної марки VIVO пригнічують ріст *E.coli* „B” на відміну від фармацевтичних мікробних препаратів торгівельної марки Біофарма-Лактобактерин [5].

Тест на оксидазну активність. Результатом проведеного тесту є позитивна реакція Ерліха (зафіксовано зміну кольору зразка з малинового забарвлення на фіолетове), що свідчить про наявність ферменту оксидази. Виходячи з даних дослідження, з'ясовано, що фармацевтичні препарати Лактобактерин-Біофарма та Біфідумбактерин-Біофарма недостатньо активно впливають на зменшення титру *E.coli* «B» в досліджених зразках молока в порівнянні з заквасками Біфівіт, Симбілакт, Стрептосан. В останніх спостерігається майже 100%-ве пригнічення росту бактерій групи кишкової палички.

Висновки. 1. Проведеними дослідженнями доведено ефективність використання бактеріальних заквасок різного типу відносно покращення якісних характеристик сировини та готового продукту з використанням пробіотиків від різних виробників задля підвищення лікувально-профілактичної дії готового продукту.

2. Виходячи з результатів дослідів щодо визначення оксидазної активності, з'ясовано, що фармацевтичні препарати Лактобактерин-Біофарма та Біфідумбактерин-Біофарма недостатньо ефективно впливають на зменшення титру *E.coli* „B” в досліджених зразках молока в порівнянні з заквасками Біфівіт, Симбілакт, Стрептосан. В останніх спостерігається майже 100%-ве подавлення росту бактерій групи кишкової палички.

3. На основі результатів досліджень розроблено рекомендації щодо застосування пробіотиків торгівельної марки VIVO в рецептурах приготування сирів з підвищеними лікувально-профілактичними властивостями.

ЛІТЕРАТУРА

1. Досягнення молодих вчених у вирішенні актуальних проблем м'ясної та молочної галузей, присвяченої 50-річчю Технологічного інституту молока та м'яса, 20 жовтня 2010 року. – К., ТІММ, 2009. – 187с.
2. І.В.Сирохман. Товарознавство харчових продуктів функціонального призначення. [Електронний ресурс]: навч. посіб. / І.В.Сирохман, В.М.Завгородня. – К.: Центр учбової літератури, 2009. – 68 с., http://ebooktime.net/book_74.html.
3. Свириденко Ю.Я. Экологические и экономические аспекты переработки молочной сыворотки / Ю.Я.Свириденко, Э.Ф.Кравченко, О.А.Яковлева // Сыроделие и маслоделие. –2006. – 404 с.
4. Экспертиза молока и молочных продуктов. Качество и безопасность: уч.-справ. пос. / Дунченко Н.И., Храмцов А.Г., Макеева И.А. [и др.]. – Сибирское университетское изд-во, 2007. – 477с.
5. Вода питьевая. Методы санитарно-бактериологического анализа: ГОСТ 18963-73. – [Чинний від 1974-07-01]. – К.-М.: Стандартиформ, 2008. – 21с.

Надійшла до редколегії 02.06.2014.

Дніпродзержинський державний технічний університет

ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ПОКАЗНИКІВ СИРОВИНИ ТА ГОТОВОГО ПРОДУКТУ З МЕТОЮ ВДОСКОНАЛЕННЯ РЕЦЕПТУРИ ПРИГОТУВАННЯ КОЗЯЧОГО СИЧУЖНОГО СИРУ СУЛУГУНІ З ПІДВИЩЕНИМИ ЛІКУВАЛЬНО-ДІЄТОЛОГІЧНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ

Вступ. На сьогоднішній день кризова ситуація в Україні надзвичайно ускладнює і гальмує науково-технічний прогрес в молочній галузі. Погіршили цю ситуацію психологічна неготовність виробників і переробників знайти між собою спільну мову, наростаюча експансія імпортової продукції, хаотичне створення численних малих підприємств.

Ринок збуту харчових продуктів буде постійно змінюватися. Незважаючи на постійну появу нових молочних продуктів, ринок харчового молока в цілому залишиться колишнім або незначно знизиться.

В останні роки спостерігається все зростаючий інтерес до кисломолочних продуктів, що містять мікроорганізми – пробіотики (біфідобактерії, лактобактерії, ацидофільні молочнокислі палички та ін.), які є представниками нормальної кишкової мікрофлори людини. Але, незважаючи на це, якість молочної продукції залишає бажати кращого.

Необхідно відмітити, що більш широке використання одержав розсільний сир (сулугуні, Грузія), який не тільки стимулює секрецію травних соків, але й підсилює виділення жовчі. Традиційно сулугуні роблять із овечого або буйволиного молока. Однак останнім часом пильну увагу вчені починають приділяти козячому молоку як сировині для виробництва кисломолочних продуктів дитячого харчування. В технології виробництва такого сиру існує багато окремих технологічних моментів, які впливають на якість та корисність продукту, тому на сьогодні дуже важливим є вдосконалення рецептури приготування сулугуні з метою надання йому лікувальних властивостей, направлених на профілактику сучасних захворювань – дисбактеріозу кишечника та алергії [1].

Метою роботи є проведення фізико-хімічних досліджень сичужного сиру сулугуні щодо придатності використання у харчуванні дітей і дорослих.

Постановка задачі. Щоб дати повну оцінку фізико-хімічним властивостям сичужного сиру сулугуні, що збагачений мікроорганізмами шляхом додаткового внесення до сировини заквасок, необхідно провести ряд досліджень, а саме:

- визначення органолептичних показників молока;
- визначення рН молока;
- визначення жирності;
- визначення цукру;
- визначення щільності;
- визначення сухого залишку;
- визначення білку.

Результати роботи. *Матеріали та методи дослідження.* Для збагачення сичужного сиру сулугуні використано закваски торгівельної марки VIVO державного підприємства бактеріальних заквасок Технологічного інституту молока та м'яса (ТІММ, м. Київ): Біфівіт, Симбілакт, Стрептосан та фармпрепарати Лактобактерин-Біофарма та Біфідумбактерин-Біофарма, які складаються з комплексу біфідо-, лакто-, пропіоновокислих та оцтовокислих бактерій. Задля оцінки якісних характеристик сиру сулугуні в роботі проведено фізико-хімічні дослідження сировини.

Визначення органолептичних показників молока. Колір молока визначають у скляному циліндрі, переглядаючи його у відбитому світлі. При визначенні запаху холодне молоко підігривають у колбі або пробірці до температури 25-30°C. У холодному молоці запах розпізнається гірше. Для визначення смаку молоко злегка підігривають. Потім беруть ковток молока в рот і обполіскують ним ротову порожнину до кореня язика. Консистенцію молока визначають при повільному переливанні молока з однієї ємності (циліндра, мензурки та ін.) в іншу. Домішки в молоці пластівців або згустків вказують на захворювання молочної залози. Наявність слизу в молоці свідчить про присутність молочнокислих стрептококів та лактобацил.

Визначення рН молока. У молоці визначають титровану і активну кислотність. Активна кислотність визначається концентрацією вільних іонів водню і виражається водневим показником - від'ємний логарифм концентрації вільних іонів водню, що знаходяться в розчині, виражається в одиницях рН. У свіжому молоці рН = 6,68. Активна кислотність визначається потенціометричним методом на рН-метрі. Титрована кислотність вимірюється в градусах Тернера (°Т). Відповідно до ГОСТ 3624-67 титрована кислотність показує кількість кубічних сантиметрів децинормального (0,1 N) розчину лугу, що пішов на нейтралізацію 100 см³ молока або 100 г продукту з подвійним об'ємом дистильованої води в присутності індикатора фенолфталеїну. Момент закінчення титрування - це поява слабо-рожевого забарвлення, яке не зникає протягом 1 хвилини. Титрована кислотність свіжовидоєного молока становить 16-18°Т, допустиме значення для нормального молока - 15,99-20,99°Т [2].

Визначення жирності. Метод заснований на виділенні жиру з молока і молочних продуктів під дією концентрованої сірчаної кислоти і ізоамілового спирту з наступним центрифугуванням і вимірі обсягу жиру, що виділився в градуйовану частину жироміра. В чистий молочний жиромір наливають 10 см³ сірчаної кислоти (щільністю 1,81-1,82 г/см³) та обережно, щоб рідини не змішувалися, додають піпеткою 10,77 см³ молока, приклавши кінчик піпетки до стінки горлечка жироміра під кутом (рівень молока у піпетці встановлюють по нижній точці меніска). Потім у жиромір додають 1 см³ ізоамілового спирту. Жиромір ставлять пробкою вниз на 5 хв. у водяну баню при температурі 65°C. Вийнявши з бані, жиромір вставляють у патрони (склянки) центрифуги робочою частиною до центру. Закривши кришку центрифуги, жиромір центрифугують 5 хв. зі швидкістю обертання не менше 1000 об/хв. Потім кожен жиромір виймають з центрифуги і рухом гумової пробки регулюють стовпчик жиру в жиромірі так, щоб він знаходився в трубці зі шкалою. Відцентрифугований жиромір направляють до водяної бані з температурою води 65°C. Через 5 хв. жиромір виймають з водяної бані і швидко роблять відлік жиру [3].

Визначення цукру. Масову концентрацію розчину тіосульфату натрію встановлюють наступним чином: у конічну колбу місткістю 500-750 см³ з притертою пробкою вносять 1-2 г йодистого калію, розчиняють його в 2-3 см³ води, додають 5 см³ соляної кислоти, розбавленої 1:5, 20 см³ 0,1 н розчину біхромату калію. Закривши колбу пробкою, вміст ретельно перемішують, дають розчину постояти 5 хв., після чого титрують розчином тіосульфату (масову концентрацію якого встановлюють), доливаючи його з бюретки поступово, весь час перемішуючи рідину. Коли коричневий колір розчину перейде в жовтувато-зелений, в колбу додають 1 см³ 1%-вого розчину крохмалю і для більш чіткого визначення закінчення титрування 250-300 см³ води. Титрування продовжують, доливаючи тіосульфат натрію по краплях до різкого переходу кольору розчину від синього до світло-зеленого, обумовленого іонами тривалентного хрому. Наважку продукту масою 5 г переносять до склянки місткістю 100 см³. У склянку з продуктом додають 25 см³ води; вміст склянки ретельно розтирають оплавленою скляною паличкою і кількісно переносять в мірну колбу місткістю 250 см³. Вміст склянки змивають

кілька разів водою з температурою 20°C, кількість якої не перевищує половини обсягу колби. Потім у колбу додають 5 см³ розчину Фелінга № 1 і 2 см³ 1 н. розчину гідроокису натрію, вміст колби добре перемішують і залишають настоюватися протягом 5 хв. Перші порції фільтрату об'ємом 25-30 см³ відкидають. Визначення редукуючої здатності фільтрату до інверсії проводять в об'ємі фільтрату 25 см³. Підготовлену порцію переносять піпеткою в конічну колбу з притертою пробкою місткістю 250 см³. В колбу піпеткою доливають 25 см³ 0,1 н. розчину йоду при безперервному помішуванні, 37,5 см³ 0,1 н розчину гідроокису натрію. Потім колбу закривають притертою пробкою і залишають відстоюватися в темному місці. Через 20 хв. в колбу доливають 8 см³ 0,5 н. розчину соляної кислоти і титрують 0,1 н. розчином сірчаноокислого натрію. Після переходу кольору титрованого розчину з бурого в жовтуватий в колбу додають 1 см³ 1%-вого розчину крохмалю і титрування продовжують до зникнення синього забарвлення. Після титрування записують кількість сірчаноокислого натрію, витраченого на титрування йоду, що виділився [4].

Визначення щільності. Щільність заготовленого козячого молока, пастеризованого і стерилізованого, визначають при температурі 20°C. Пробу об'ємом 0,25 або 0,50 дм³ ретельно перемішують і обережно, щоб уникнути утворення піни, переливають по стінці в сухий циліндр. Сухий і чистий ареометр опускають повільно в досліджувану пробу, занурюючи його до тих пір, поки до передбачуваної відмітки ареометричної шкали не залишиться 3-4 мм, потім залишають його у вільно плаваючому стані. Перший відлік показань щільності проводять візуально зі шкали ареометра через 3 хв. після встановлення його в нерухомому положенні. Після цього ареометр обережно піднімають на висоту до рівня баласту в ньому і знову опускають, залишаючи його у вільно плаваючому стані. Після встановлення його в нерухомому стані проводять другий відлік показань щільності [5].

Визначення сухого залишку. Аналітичний метод визначення вмісту сухих речовин в молоці базується на випарюванні води із 10 г молока. Для цього використовують металеву або фарфорову плоскодонну чашку з прожареним піском та скляною паличкою при висушуванні їх в печі (температура 200 ° С). Прожарений посуд доводять до постійної маси, зважуючи на лабораторних терезах. В підготовлену чашку вливають 10 г молока, для чого її ставлять на терези і по краплях вливають туди молоко. Підготовлену пробу висушують в сушильній шафі або духовці при температурі 100-105 ° С до постійної ваги. Від ваги з навіскою віднімають масу пустої чашки та отримане число множать на 10. Отриманий результат – це є вміст сухих речовин в молоці у відсотках.

Розрахунковий метод. Визначити вміст сухих речовин в молоці можна за наступною формулою:

$$C = ((4,8Ж + a) / 4) + 0,5\%,$$

де С – вміст сухих речовин, %;

Ж – вміст жиру, %;

а – щільність, що виражена в показниках лактоденсиметра з поправкою на температуру.

Визначення білку. У колбу К'ельдаля поміщають декілька скляних бусинок або шматочків фарфору, 10 г сірчаноокислого калію, 0,04 г сірчаноокислої міді. Визначають масу пустої бюкси, після чого вносять до нього 5 см³ молока та зважують знову. Аліквоту молока переносять до колби К'ельдаля, повторно зважують і за різницею маси бюкси з молоком і пустої бюкси визначають точну масу проби молока. В колбу додають 20 см³ концентрованої сірчаної кислоти, змиваючи нею краплі молока зі стінок колби К'ельдаля. У колбу вставляють скляну грушу і кип'ятять у витяжній шафі спочатку на слабкому вогні (через азбестову сітку), а потім на сильнішому до повного посвітління розчину. Після охолодження додають 150 см³ дистильованої води, шматочки прожа-

реної пемзи, перемішують і ставлять на відгонку аміаку в апараті К'ельдаля. У приймальну колбу відміряють 50 см³ 4%-го розчину борної кислоти, додають індикатор Таширо, перемішують і з'єднують з холодильником і гумовою пробкою. З іншого боку холодильник з'єднують за допомогою крапельловлювача з колбою К'ельдаля, в пробку якої вставлена ділильна лійка. Після встановлення апарата через ділильну лійку в колбу К'ельдаля вводять 80 см³ розчину гідроокису натрію і проводять перегонку аміаку, який виділяється під час нагрівання, не менше ніж 20 хвилин. Після перегонки дистилат титрують розчином соляної кислоти до переходу зеленого кольору в сірий (надлишок кислоти дає фіолетовий колір). Паралельно проводять контрольний аналіз з використанням 5 см³ дистильованої води замість молока (для кожної серії визначення білка та за умови заміни реактивів).

За результатами визначення органолептичних показників молока встановлено: зовнішній вигляд – однорідна рідина білого кольору зі злегка жовтуватим відтінком. Запах молока – специфічний. Смак молока – приємний, злегка солодкуватий. Консистенція молока однорідна.

Визначення рН молока. Аналізуючи заквашені зразки молока, маємо: молоко з закваскою Біфідумбактерин-Біофарма рН=5,7; Лактобактерин-Біофарма рН=5,6; Біфівіт рН=5,5; Стрептосан рН=5,3; Симбілакт рН=5,1 (найкращий результат).

Встановлено жирність козячого молока – 4,4%. Вміст жиру в сулугуні із козячого молока на суху речовину – 30%.

Вміст лактози в козячому молоці складає 4,5%.

Щільність козячого молока становить 1033 кг/м³.

Сухий залишок молока складає 13,7%

Вміст білка в козячому молоці відповідає 3,3%.

Висновки.

1. Досліджено фізико-хімічні властивості сировини, а саме козячого молока для приготування сичужного сиру сулугуні.

2. За результатами досліджень встановлено повну відповідність обраної сировини – козячого молока – задля приготування дієтологічного продукту збагаченого пробіотиками.

3. Визначено, що основні фізико-хімічні показники якості готового продукту, такі як жирність, вміст білку, цукру, рН, а також сухого залишку задовольняють у повній мірі вимогам щодо обрання сировини.

4. Рекомендовано використовувати у якості осаджувача казеїну ферментного препарат пепсину з подальшим введенням пробіотиків.

ЛІТЕРАТУРА

1. І.В.Сирохман. Товарознавство харчових продуктів функціонального призначення [Електронний ресурс]: навч. посіб. / І.В.Сирохман, В.М.Завгородня // К.: Центр учбової літератури, 2009. – 68с. – http://ebooktime.net/book_74.html.
2. Титриметрические методы определения кислотности: ГОСТ 3624-92. – [Чинний від 1994-01-01]. – К. - М.: Изд-во стандартов. – 29с. (Межгосударственный стандарт).
3. Молоко и молочные продукты. Методы определения жира: ГОСТ 5867-69. – [Чинний від 1997-07-01]. – К. - М.: Стандартиформ. – 13с.
4. Молочные продукты. Методы определения сахара: ГОСТ 3628-78. – [Чинний від 1979-07-01]. – К. - М.: Стандартиформ. – 74с. (Межгосударственный стандарт).
5. Молоко и молочные продукты. Методы определения плотности: ГОСТ 3625-84. – [Чинний від 1985-07-01]. – К. - М.: Стандартиформ. – 14с. (Межгосударственный стандарт).

Надійшла до редколегії 02.06.2014.

Дніпродзержинський державний технічний університет

**РОЗРОБКА ЗАХОДІВ ЩОДО ПОЛІПШЕННЯ ЕКОЛОГІЧНОГО СТАНУ
ДНІПРОДЗЕРЖИНСЬКА – НАГАЛЬНА НЕОБХІДНІСТЬ СЬОГОДЕННЯ**

Вступ. Стан атмосферного повітря Дніпродзержинська потребує пильної уваги, враховуючи небезпечну екологічну ситуацію, що склалась на сьогоднішній день у результаті тривалого антропогенного впливу: інтенсивної діяльності підприємств, значних викидів від автомобільного транспорту. Важливість формування бази даних для розробки заходів щодо поліпшення екологічного стану міста Дніпродзержинськ є очевидною.

Техногенні геохімічні перетворення атмосфери та забруднення повітря – одна з найактуальніших проблем міста Дніпродзержинськ. На відносно невеликій території знаходиться 62 промислових підприємства різних галузей промисловості: металургійної, хімічної, коксохімічної, машинобудівної, енергетичної та інших, які розташовані навколо та в центральній частині міста. Промислові підприємства півколом оточують без санітарно-захисних зон правобережну частину міста, при будь-якому напрямку вітру викиди промислових підприємств потрапляють у приземний шар атмосфери житлових масивів.

У структурі промислового виробництва міста переважає металургія і обробка металу (67%), хімічна галузь (18%), виробництво коксу (5%), машинобудування (2%), виробництво будматеріалів, електроенергетики, деревообробна, харчова, легка і інші галузі промисловості [1].

Хімічний склад шкідливих викидів в атмосферу міста Дніпродзержинськ наведено на рис.1.

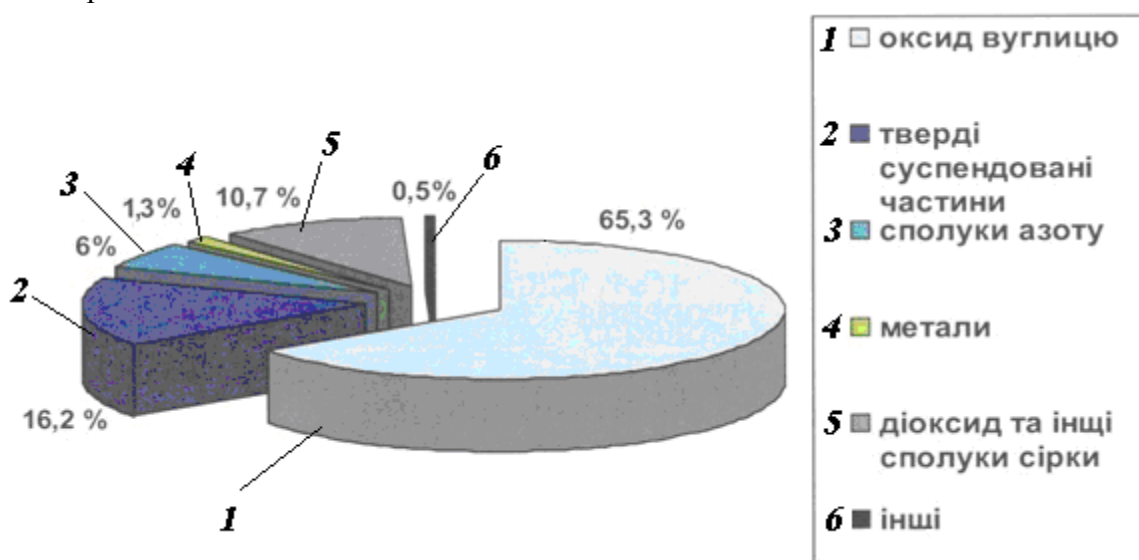


Рисунок 1 – Хімічний склад шкідливих викидів в атмосферу міста Дніпродзержинськ

Реалізація програми створення комплексного екологічного моніторингу потребує формування надійної автоматизованої системи контролю за викидами із збільшен-

ням постів спостереження в районах розміщення підприємств – основних забруднювачів атмосферного повітря.

Моніторинг стану забруднення атмосферного повітря мережею спостережень гідрометеорологічних організацій здійснюється в 53 містах України, зокрема в усіх обласних центрах [2]. Чітко налагоджена система екологічного моніторингу дає не тільки загальне уявлення про особливості сучасного екологічного стану та використання природних ресурсів, але являється основою забезпечення екологічної безпеки, основою розвитку основних напрямків державної політики у галузі охорони довкілля.

З 2011 року реалізується програма „Створення комплексного екологічного моніторингу міста Дніпродзержинськ, селищ Таромське та Сухачівка”. Упровадження автоматизованої сучасної системи дозволить чітко відстежувати і аналізувати викиди підприємств в атмосферу для забезпечення швидкого реагування у разі погіршення ситуації.

У рамках Регіональної екологічної програми поставлено завдання до 2015 року скоротити на 30% обсяг шкідливих викидів у навколишнє середовище. Основний акцент зроблено на 25 великих підприємств, переважно гірничо-металургійного комплексу та енергетики, сумарний викид яких в навколишнє середовище становить 97%. Шість з цих 25-ти підприємств знаходяться в Дніпродзержинську: „ДМК ім. Держинського”, „ДніпроАзот”, „Баглійкокс”, „Дніпродзержинський коксохімічний завод”, КВП ДМР „Дніпродзержинськводоканал”.

Постановка задачі. Необхідно проаналізувати стан забруднення атмосферного повітря міста Дніпродзержинськ та відстежити динаміку забруднення повітря шкідливими речовинами за останні роки з метою підготовки бази даних для розробки заходів щодо поліпшення екологічного стану міста; в ході обробки статистичних даних проаналізувати валові викиди забруднюючих речовин від стаціонарних джерел за період 1990-2012 роки; відстежити динаміку змін концентрацій основних шкідливих речовин у повітрі за період 2006-2013 років, використовуючи дані, отримані у Дніпродзержинській лабораторії по спостереженню за забрудненням атмосферного повітря (ЛСЗА).

Результати роботи. Зібрані матеріали по викидах забруднюючих речовин в атмосферу повітря від стаціонарних джерел у місті Дніпродзержинськ за період з 1990 по 2012 роки представлені на рис.2. Видно, що з 1990 до 1995 років спостерігається значне зменшення викидів в повітря, а в подальшому йде поступове їх зміння у бік збільшення або зменшення. Так, у 2010 році загальний обсяг викидів забруднюючих речовин в атмосферне повітря становив 108,4 тис. тон, що на 2% менше у порівнянні з 2009 роком; у 2011 році цей показник збільшився до 124,7 тис. тон; у 2012 році обсяг викидів понизився до 116,4 тис. тон.

Значне зменшення викидів шкідливих речовин в атмосферне повітря Дніпродзержинська за період 1990-1996 років пояснюється чисельним зменшенням кількості діючих промислових підприємств, більшість з яких так і не відновили свою діяльність, помітним скороченням випуску промислової продукції, в першу чергу металургійних та хімічних підприємств.

Викиди забруднюючих речовин Дніпродзержинська становили 13,99% в 2009 р., 11,63% в 2010 р., 13,12% в 2011 р. та 12,1% в 2012 році від загального обсягу викидів по Дніпропетровській області [3].

За даними державної служби статистики, згідно звіту за 2012 рік, у Дніпропетровській області викидається 290,3 кг за рік на одну особу шкідливих речовин в атмосферу, причому викиди металів складають 5 кг на особу, викиди речовин у вигляді суспендованих часток – 38,2 кг, оксиду азоту – 1,8 кг, діоксиду азоту – 18,0 кг, аміаку – 0,4 кг, діоксиду сірки – 77,1 кг, оксиду вуглецю – 108,0 кг, неметанові леткі сполуки – 0,9 кг; метан – 39,6 кг; діоксид вуглецю – 10432,1 кг.

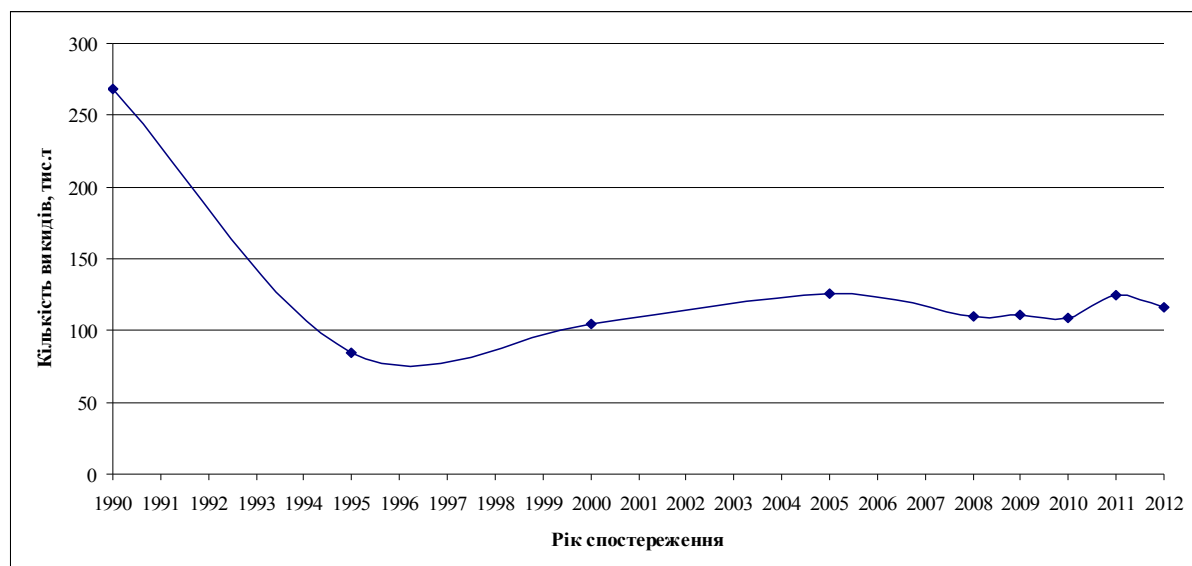


Рисунок 2 – Валові викиди забруднюючих речовин в атмосферу від стаціонарних джерел у місті Дніпродзержинськ

За даними 1992-2012 років Мінприроди визначило, що Дніпродзержинськ займає друге місце серед найбільш забруднених промислових міст центрального регіону України [4]. Індекс забруднення атмосфери за даними центральної геофізичної обсерваторії складає 19,4, що класифікується як дуже високий [5].

На сьогоднішній день у Дніпродзержинську контролюється вміст у повітрі дев'яти речовин: пилу, діоксиду сірки, оксиду вуглецю, діоксиду азоту, оксиду азоту, сірководню, фенолу, аміаку і формальдегіду.

Аналіз даних по вмісту окремих забруднюючих речовин в повітрі Дніпродзержинська за період 2006-2013 роки показав, що середньодобові концентрації шести з дев'яти шкідливих речовин, які контролюються у місті (спостереження здійснюється на чотирьох постах), перевищували гранично допустимі (табл. 1).

Таблиця 1 – Результати аналізу вмісту шкідливих речовин у повітрі (середньодобові концентрації)

| Середньодобові концентрації речовин у повітрі міста, мг/м ³ | Роки | | | | | | | |
|--|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | 2006 | 2007 | 2008 | 2009 | 2010 | 2011 | 2012 | 2013 |
| Діоксид сірки (ГДК=0,05 мг/м ³) | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 |
| Діоксид азоту (ГДК=0,04 мг/м ³) | 0,07 | 0,07 | 0,07 | 0,07 | 0,07 | 0,07 | 0,07 | 0,07 |
| Окис азоту (ГДК=0,06 мг/м ³) | 0,03 | 0,03 | 0,03 | 0,03 | 0,04 | 0,04 | 0,03 | 0,03 |
| Сірководень (ГДК=0,008 мг/м ³) | 0 | 0 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0 | 0,01 |
| Фенол (ГДК=0,003 мг/м ³) | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 |
| Аміак (ГДК=0,04 мг/м ³) | 0,06 | 0,07 | 0,07 | 0,06 | 0,06 | 0,06 | 0,05 | 0,06 |
| Формальдегід (ГДК=0,012 мг/м ³) | 0,02 | 0,02 | 0,02 | 0,01 | 0,03 | 0,01 | 0,01 | 0,01 |
| Пил (ГДК=0,15 мг/м ³) | 0,18 | 0,23 | 0,27 | 0,19 | 0,19 | 0,18 | 0,33 | 0,4 |
| Оксид вуглецю (ГДК=20, мг/м ³) | 1,92 | 2 | 2,08 | 2,33 | 2,08 | 2 | 2,67 | 3,08 |

Так, середньодобові концентрації речовин другого класу небезпеки перевищували ГДК: діоксид азоту – у 1,75 рази, сірководень – у 1,25 рази, фенол – у 3,33 рази, формальдегід – у 0,83-2,5 рази; речовин третього класу: пил – у 1,2-2,2 рази; речовин четвертого класу: аміак – у 1,25-1,75 рази. Середньодобові концентрації діоксиду сірки, оксиду азоту і оксиду вуглецю не перевищували ГДК.

Максимально разові концентрації (табл.2) перевищували ГДК по семи з дев'ятьох речовин, що контролюються: діоксид азоту – у 3,25-5,25 разів, сірководень – у 1,25 рази, фенол – у 3,33-10,0 разів, формальдегід – у 1,67-4,17 рази; пил – у 3,87-18,2 разів, оксид азоту – у 1,17-1,33 рази; аміак – у 2,5-4,25 рази. Максимально разові концентрації діоксиду сірки та оксиду вуглецю за період 2006-2013 років не перевищували ГДК.

Таблиця 2 – Результати аналізу вмісту шкідливих речовин у повітрі (максимально разові концентрації)

| Максимально разові концентрації речовин у повітрі міста, мг/м ³ | Роки | | | | | | | |
|--|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | 2006 | 2007 | 2008 | 2009 | 2010 | 2011 | 2012 | 2013 |
| Діоксид сірки (ГДК=0,05 мг/м ³) | 0,04 | 0,02 | 0,02 | 0,02 | 0,02 | 0,02 | 0,01 | 0,02 |
| Діоксид азоту (ГДК=0,04 мг/м ³) | 0,21 | 0,16 | 0,21 | 0,14 | 0,16 | 0,15 | 0,14 | 0,13 |
| Оксид азоту (ГДК=0,06 мг/м ³) | 0,07 | 0,07 | 0,08 | 0,06 | 0,08 | 0,08 | 0,06 | 0,06 |
| Сірководень (ГДК=0,008 мг/м ³) | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 |
| Фенол (ГДК=0,003 мг/м ³) | 0,02 | 0,01 | 0,01 | 0,02 | 0,01 | 0,03 | 0,01 | 0,01 |
| Аміак (ГДК=0,04 мг/м ³) | 0,17 | 0,16 | 0,2 | 0,15 | 0,12 | 0,13 | 0,1 | 0,11 |
| Формальдегід (ГДК=0,012 мг/м ³) | 0,03 | 0,03 | 0,03 | 0,02 | 0,05 | 0,02 | 0,02 | 0,02 |
| Пил (ГДК=0,15 мг/м ³) | 0,91 | 0,99 | 2,73 | 0,58 | 0,61 | 0,69 | 0,93 | 1,01 |
| Оксид вуглецю (ГДК=20 мг/м ³) | 5,67 | 3,92 | 4,17 | 4,42 | 3,58 | 3,75 | 4,17 | 4,65 |

Висновки. 1. Показано, що сумарні викиди в атмосферне повітря міста Дніпро-дзержинськ від промислових підприємств та транспорту значно скоротились, починаючи з 1990 року, що пов'язано із значним скороченням продукції, яка випускалась на підприємствах хімічної і металургійної промисловості.

2. Відмічено, що в атмосферному повітрі концентрації деяких шкідливих речовин перевищують гранично допустимі, а саме: пил, аміак, сірководень, діоксид азоту, фенол.

3. У рамках Регіональної екологічної програми поставлено завдання до 2015 року значно скоротити обсяг шкідливих викидів у навколишнє середовище. Але для реалізації усієї програми потрібний чіткий надійний контроль за джерелами викидів та відповідальність всіх юридичних осіб, структур, щоб забезпечувати якісний стан навколишнього середовища міста. Необхідно вивчати основні фактори (сезони року, підприємства, транспорт і ін.), що впливають на стан атмосферного повітря у містах, та шляхи їх зменшення.

ЛІТЕРАТУРА

1. Методичний посібник щодо оформлення документів для отримання дозволів на викиди забруднюючих речовин для підприємств, установ, організацій та громадян-

- ських суб'єктів підприємницької діяльності: за станом на 2002 р. / Офіц. вид. – Донецьк.: Інформаційно-аналітичний центр ВАТ „УкрНТЕК”, 2002. – 42с.
2. Веб-сайт Міністерства екології та природних ресурсів: www.menr.gov.ua.
 3. Веб-сайт Головного управління статистики: www.dneprstat.gov.ua
 4. Журнал «Екологія підприємства» №9, сентябрь 2003г – ООО «Медиа-Про».
 5. Степановский А.С. Прикладная экология: охрана окружающей среды: учеб. для студентов вузов по экологическим специальностям / А.С.Степановский. – М.: Юнит, 2003. – 752с.

Надійшла до редколегії 19.02.2014.

УДК 628.218 (031)

ГУЛЯЄВ В.М., д.т.н., професор
КОРНІЄНКО І.М., к.т.н, доцент
БОНДАРЕНКО С.С., бакалавр

Дніпродзержинський державний технічний університет

ОЦІНКА ВПЛИВУ ГІДРОБІОЛОГІЧНОГО СТАНУ БІОЦЕНОЗУ ЛОКАЛЬНИХ ОЧИСНИХ СПОРУД ПАТ „ДНІПРОАЗОТ” НА ЯКІСНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ БІОХІМІЧНОГО ОЧИЩЕННЯ (НА ПРИКЛАДІ М. ДНІПРОДЗЕРЖИНСЬКА)

Вступ. Вода – найцінніший природний ресурс. Вона відіграє виняткову роль у процесах обміну речовин, що становлять основу життя. Величезне значення вода має в промисловому і сільськогосподарському виробництві. Зростання міст, бурхливий розвиток промисловості, інтенсифікація сільського господарства, значне розширення площ зрошуваних земель, поліпшення культурно-побутових умов і ряд інших чинників все більше ускладнюють проблеми забезпечення якісною водою.

Потреби у воді величезні і щорічно зростають. Щорічна витрата води на земній кулі за всіма видами водопостачання складає 3300-3500 км³. Дефіцит прісної води вже зараз стає світовою проблемою. Все більш зростаючі потреби промисловості і сільськогосподарства у воді примушують всі країни, вчених світу шукати різноманітні засоби для вирішення цієї проблеми.

На сучасному етапі визначаються такі напрями раціонального використання водних ресурсів: більш повне використання і розширене відтворення ресурсів прісних вод; розробка нових технологічних процесів, що дозволяють запобігти забрудненню водоймищ шляхом впровадження якісних методів очищення стічних вод. Під забрудненням водних ресурсів розуміють будь-які зміни фізичних, хімічних і біологічних властивостей води у водоймищах у зв'язку із скиданням у них рідких, твердих і газоподібних речовин, які заподіюють або можуть створити незручності, роблячи воду даних водоймищ небезпечною для використання, завдаючи збитку народному господарству, здоров'ю та безпеці населення. Основними джерелами забруднення і засмічення водойм є недостатньо очищені стічні води промислових і комунальних підприємств, великих тваринницьких комплексів, відходи виробництва при розробці рудних копалин; води шахт, рудників, при обробці і сплаві лісоматеріалів; скиди водного і залізничного транспорту; відходи первинної обробки льону, пестициди і т.д. Забруднюючі речовини, потрапляючи в природні водоймища, призводять до якісних змін води, які в основному виявляються в зміні її фізичних властивостей, зокрема, поява неприємних запахів, присмаків, у зміні хімічного складу води, зокрема, поява в ній шкідливих речовин; в наявності плаваючих речовин на поверхні води і відкладанні їх на дні водойм [1-7]. Доведено згубний вплив підвищених концентрацій біогенних елементів в стічних водах при

скиданні в поверхневі водойми. Стічні води є найсильнішими стимуляторами росту водної рослинності, яка в період бурхливого цвітіння і відмирання призводить до вторинного забруднення водойм і різкого зниження концентрації розчиненого кисню [8, 9].

Місто Дніпродзержинськ є промисловим об'єктом. У ньому зосереджені хімічні підприємства, металургійний комплекс. На кожному підприємстві передбачені локальні очисні споруди для попереднього очищення стічних вод перед скиданням на міські очисні споруди. На жаль, всі системи очищення спроектовані в 1970-1980 роках і на сьогоднішній день є морально застарілими.

Постановка задачі. На сьогоднішній день перспективним підходом щодо захисту водних об'єктів від забруднюючих речовин вважають розробку заходів, які спрямовані на підвищення ефективності очищення стічних вод, спираючись на біотехнологічні підходи.

Метою даної роботи є дослідження стану локальних очисних споруд біохімічного очищення ПАТ „ДніпроАзот” з подальшою розробкою рекомендацій з удосконалення їх роботи.

У ході досліджень встановлено, що стічні води ПАТ „ДніпроАзот” не відповідають встановленим нормативам щодо інгредієнтів: азоту амонійного, нітритного, нітратного і зважених речовин, що підтверджує актуальність даного завдання.

Результати роботи. Очисні споруди хімічного підприємства ПАТ „ДніпроАзот” являють собою класичний комплекс біохімічного очищення стічних вод: нітрифікатори, денітрифікатори і вторинні відстійники.

Якість очищеної води на очисних спорудах ПАТ „ДніпроАзот” характеризується невідповідністю контрольних показників встановленим нормам щодо азоту амонійного, нітратного, нітритного, а також зважених речовин. У результаті скидання промислових стічних вод ПАТ „ДніпроАзот” невідповідної якості до міських очисних споруд відбувається погіршення стану біоценозу очисних споруд „Міськводоканалу”.

У результаті дослідження умов і режиму роботи очисних споруд зафіксовано біообростання стінок очисних споруд. У ході гідробіологічної оцінки активного мулу (табл.1) і вилучених біообростань зафіксовано масовий розвиток нитчастих бактерій, синьо-зелених, зелених водоростей, також черв'яків Nematoda. Цей факт свідчить про застійні процеси та вторинне забруднення очищених стічних вод біогенними елементами в результаті їх біорозкладання.

Таблиця 1 – Видове різноманіття гідробіонтів-сапробіонтів в денітрифікаторі

| № | Видове різноманіття гідробіонтів-сапробіонтів | Частка одного виду, екземпляри | Сапробність, S | Частота зустрічання, H |
|----|---|--------------------------------|----------------|------------------------|
| 1 | Euglypha | 10 | O - 1 | 5 |
| 2 | Centropixis | 15 | O - 1 | 5 |
| 3 | Bodo | 3 | I - 5 | 2 |
| 4 | Colpoda | 2 | P - 4 | 2 |
| 5 | Aspidisca turida | 8 | B - 2 | 4 |
| 6 | Litonotus | 1 | P - 4 | 1 |
| 7 | Epistilis | 6 | O - 1 | 3 |
| 8 | Tokophria | 1 | A - 3 | 1 |
| 9 | Nematoda | 1 | P - 4 | 2 |
| 10 | Oligocheta | 4 | P - 4 | 3 |
| 11 | Clodothrix | 6 | P - 4 | 7 |
| 12 | Vorticella companula | 1 | P - 4 | 1 |
| 13 | Stilonichia | 1 | B - 2 | 1 |
| 14 | Pamfagus | 1 | B - 2 | 1 |

Визначення видового різноманіття біоценозу очисних споруд проводили шляхом мікроскопії взятих зразків з привласненням ступеня сапробності, яка характерна для кожного виду, який зустрічається. У літературних джерелах запропоновано привласнювати міру сапробності з метою визначення стану біоценозу і його здатності до подальшого очищення стічних вод.

Результати гідробіологічної оцінки, представлені в табл.1, 2, свідчать про незадовільний стан біоценозу вторинного відстійника. Присутність таких видів гідробіонтів-сапробіонтів, як Clodothrix, Nematoda, Colpoda характерна для незадовільно проведеного процесу розподілу відпрацьованого мулу від очищеної стічної води. Цей чинник можна пояснити збільшенням часу відстоювання по відношенню до оптимально встановленого значення. Цей факт підтверджується значним збільшенням числа нитчастих, присутність яких призводить до масового спухання мулу і, як наслідок, збільшення концентрацій завислих речовин в очищених стічних водах.

Таблиця 2 – Видове різноманіття гідробіонтів-сапробіонтів у вторинному відстійнику

| № | Видове різноманіття гідробіонтів-сапробіонтів | Частка одного виду, екземпляри | Сапробність, S | Частота зустрічання, Н |
|----|---|--------------------------------|----------------|------------------------|
| 1 | Euglypha | 1 | P - 4 | 1 |
| 2 | Centropixis | 1 | O - 1 | 1 |
| 3 | Bodo | 21 | I - 5 | 7 |
| 4 | Colpoda | 10 | P - 4 | 5 |
| 5 | Aspidisca turida | 2 | B - 2 | 2 |
| 6 | Litonotus | 10 | P - 4 | 5 |
| 7 | Epistilis | 2 | O - 1 | 2 |
| 8 | Tokophria | 1 | A - 3 | 1 |
| 9 | Nematoda | 10 | P - 4 | 5 |
| 10 | Oligocheta | 10 | P - 4 | 5 |
| 11 | Clodothrix | 26 | P - 4 | 7 |

Ступінь забруднення води мікробами, органічними і неорганічними сполуками прийнято оцінювати за умовно прийнятим ступенем сапробності. Якісний склад гідробіонтів визначається співвідношенням їх до певної зони сапробності.

Існує 5 груп сапробіонтів, що характеризують стан біоценозу відносно окислювально-відновних процесів (за класифікацією Григор'єва):

- олігосапробіонти (O) – організми, масова кількість яких зустрічається в достатньо очищеній воді;
- ксеносапробіонти (K) – організми, які характеризують високий ступінь чистоти води (наприклад, горні річки);
- мезосапробіонти (A) – організми, які проживають в умовах інтенсивного енергетичного самоочищення водоймищ помірного ступеня забруднення;
- мезосапробіонти (B) – організми, які проживають в умовах інтенсивного процесу мінералізації, викликаного присутністю високих концентрацій забруднюючих речовин;
- полісапробіонти (P) – організми, що розвиваються в дуже забруднених, бідних киснем і багатих органічними сполуками водами.

Аналіз представлених даних показав, що якісний і кількісний склад гідробіонтів-сапробіонтів денітрифікатора і вторинного відстійника істотно відрізняються. У вторинному відстійнику встановлено збільшення чисельності та видової різноманітності гідробіонтів, характерних для забруднених вод зі зниженим вмістом розчиненого кисню і високих концентрацій біогенних елементів, особливо азотної групи.

Висновки. Встановлено низький ступінь очистки стічних вод на локальних очисних спорудах ПАТ „ДніпроАзот” за аналітичними показниками: азот амонійних, ніт-

рити та нітрати, а також зважені речовини. Визначено порушення технології відстоювання стічних вод у вторинному відстійнику, що призвело до інтенсифікації процесу біообростання стінок споруд. Доведено, що інтенсивне біообростання споруд призвело до вторинного забруднення очищених стічних вод, про що свідчить підвищення концентрації біогенних елементів у 2-2,5 рази. Шляхом гідробіологічної оцінки якісних характеристик мулу встановлено збільшення чисельності гідробіонтів-полісапробіонтів.

ЛІТЕРАТУРА

1. Любченко О.А. Микробная нитрификация и очистка воды / Любченко О.А., Могилович Н.Ф., Гвоздяк П.И. // Химия и технология воды. – 1996. – № 1. – С.98-107.
2. Stewart W.D. Liberation of extracellular nitrogen by two nitrogen – fixing algae / Stewart W.D. // Natur. – 1963. – № 20. – P.1020-1022.
3. Барашков Г.К. Сравнительная биохимия водорослей / Барашков Г.К. – М.: Пищевая промышленность, 1972. – 335с.
4. Сиренко Л.А. Суточная вертикальная миграция *Microcystis Aeruginosa* Kutz. Emend. Elenk и ее влияние на содержание азотистых компонентов в клетках / Сиренко Л.А., Кокыца П.Н. // Гидробиологический журнал. – 1981. – № 2. – С.50-58.
5. Басс Я.И. Поступление аллохтонных органических веществ и биогенных элементов в Днепровские водохранилища / Басс Я.И., Сипченко П.В. // Гидробиологический журнал. – 1990. – № 2. – С.79-83.
6. Смирнова Н.Н. Роль водных растений в круговороте органических веществ в водоеме / Смирнова Н.Н. // Гидробиологический журнал. – 1981. – № 1. – С.100.
7. Реконструкция и интенсификация работы очистных сооружений / [Воронов Ю.В., Соломеев К.П., Ивчатов А.Л. и др.]. – М.: Стройиздат, 1990. – 222с.
8. Васенко А.Г. Методика идентификации, оценки и приоритизации «горячих точек» в бассейне Днепра / Васенко А.Г. – К: ПолиграфКонсалтинг, 2004. – 118с.
9. Петраков І.Ю. Дотримання вимог санітарного законодавства у забезпеченні населення держави доброякісною питною водою / Петраков І.Ю. // Актуальні питання якості води в Україні: наук.-практ. сем., 2004 р.: матеріали семінару. – К: Державний комітет України з питань технічного регулювання та споживчої політики, 2004. – С.4-22.

Надійшла до редколегії 03.02.2014.

УДК 628.1

ІВАНЧЕНКО А.В., к.т.н., доцент

Дніпродзержинський державний технічний університет

УТИЛІЗАЦІЯ РІДКИХ ВІДХОДІВ ВИРОБНИЦТВА АМІАКУ

Вступ. Утилізація рідких відходів виробництва неорганічних речовин є важливим і актуальним питанням, що потребує наукового вирішення [1]. Адже при проектуванні водного господарства промислового об'єкта екологічно спрямованою є замкнута схема промислового водопостачання без скидів стічних вод у водойми. Такий підхід не тільки захистить водойми від забруднень, а і знизить витрати природних ресурсів.

У виробництві аміаку вода використовується для охолодження газу в закритих теплообмінних апаратах і для очистки газів від вуглекислоти. Задля отримання пом'якшеної води для таких технологічних цілей використовують метод фільтрування через катіонообмінні матеріали, які мають назву катіоніти. Для одержання пом'якшеної води з оптимальною лужністю використовують змішане H^+ - Na^+ катіонування, при якому видаляються іони Ca^{2+} та Mg^{2+} . Регенерація катіонітів після того, як в результаті обміну вони перейдуть в Ca^{2+} і Mg^{2+} форму, здійснюється розчинами сульфатної кисло-

ти. В результаті даних процесів при регенерації катіонітів у стічних водах, які являються високомінералізованими рідкими відходами, накопичуються солі кальцію та магнію (в основному сульфати), що зумовлюють постійну жорсткість зливної води.

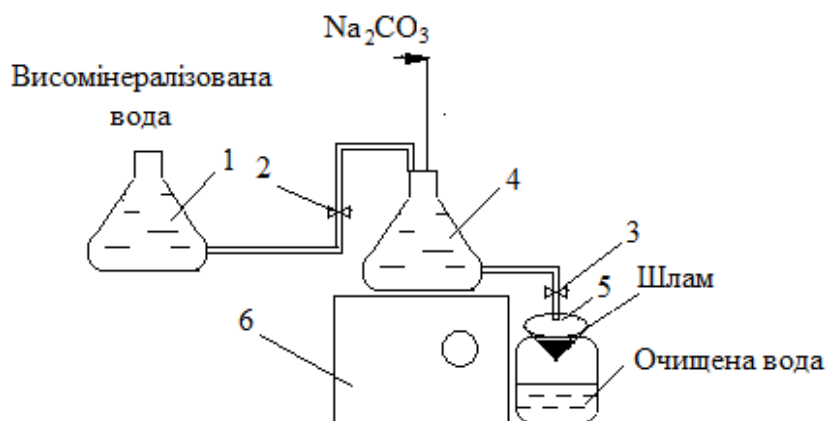
Постановка задачі. Поставлено задачу дослідити процес реагентної обробки високомінералізованої стічної води відділення водопідготовки виробництва аміаку із природного газу з метою доведення її якості до екологічно безпечного скиду.

Результати роботи. Для вирішення поставленої задачі обрано содовий метод пом'якшення води. Якість нечищених високомінералізованих стічних вод, які утворюються у відділенні водопідготовки виробництва аміаку, представлено у табл. 1.

Таблиця 1 – Якість нечищених високомінералізованих стічних вод, які утворюються у відділенні водопідготовки виробництва аміаку

| Склад стічних вод | рН | Лужність загальна, мг·екв/дм ³ | Сухий залишок, мг/дм ³ | Окислюваність перманганатна, мг/дм ³ | Вміст, мг/дм ³ | |
|-------------------|------|---|-----------------------------------|---|---------------------------|------------------|
| | | | | | Ca ²⁺ | Mg ²⁺ |
| 1 | 9,7 | 1,23 | 1377 | 39,0 | 74,0 | 10,9 |
| 2 | 10,5 | 1,34 | 1417 | 25,6 | 137,0 | 15,2 |
| 3 | 8,3 | 2,05 | 2281 | 48,6 | 152,0 | 43,8 |
| 4 | 8,3 | 2,16 | 2020 | 38,7 | 204,0 | 17,6 |
| 5 | 7,9 | 2,96 | 1795 | 55,7 | 270,0 | 36,5 |
| 6 | 8,0 | 2,97 | 1906 | 52,2 | 284,0 | 33,4 |

У літературних джерелах [2] наводяться дані, в яких представлено закономірності процесу очистки природних вод содовим методом, проте механізм обробки високомінералізованих рідких відходів виробництва аміаку залишається недослідженим. Схему лабораторної установки обробки високомінералізованої стічної води содовим методом представлено на рис. 1.



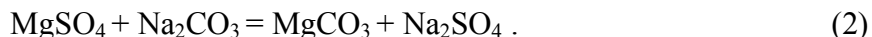
1 – емність; 2,3 – запірний вентиль; 4 – хімічний реактор реагентної обробки води; 5 – паперовий фільтр; 6 – магнітна мішалка

Рисунок 1 – Схема лабораторної установки обробки високомінералізованої стічної води содовим методом

Експеримент полягав в наступному. Кожну з шести проб (згідно із табл.1) високомінералізованої води з емності (1) подавали через запірний вентиль (2) у хімічний реактор (4) та обробляли содою визначеною дозою протягом двох годин, перемішуючи розчин магнітною мішалкою (6). Потім через запірний вентиль (3) оброблену воду пропускали через паперовий фільтр (5) і отримували таким чином пом'якшену очищену воду та шлам, який залишався на фільтрі у вигляді карбонатів кальцію та магнію. Через

кожні 0,5 години у пробах визначали вміст іонів Ca^{2+} та Mg^{2+} .

Хімізм процесу можливо охарактеризувати такими рівняннями реакції:



Залежність вмісту іонів Ca^{2+} та Mg^{2+} від дози соди, часу експерименту та вихідної концентрації у стічній воді представлено на рис.2 та 3. Причому, вихідна концентрація іонів Ca^{2+} відповідно становила: 1 – 74; 2 – 137; 3 – 152; 4 – 204; 5 – 270; 6-284 (рис.2) та іонів Mg^{2+} : 1 – 10,9; 2 – 15,2; 3 – 43,8; 4 – 17,6; 5 – 36,5; 6 – 33,4 (рис.3).

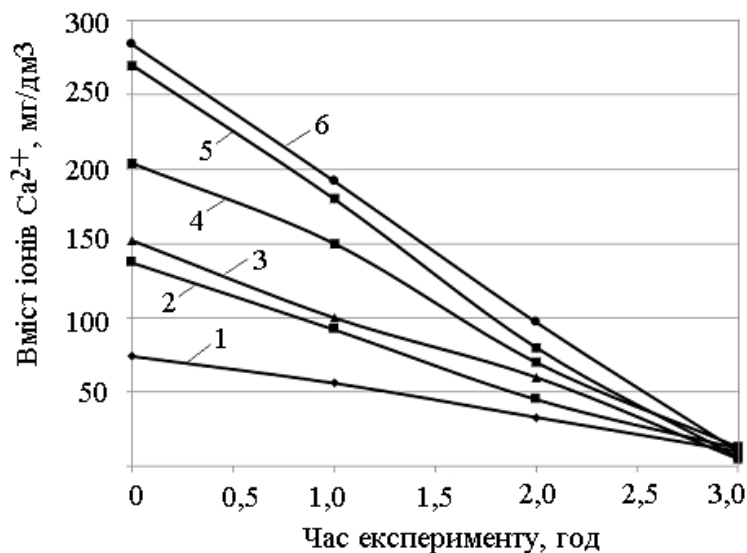


Рисунок 2 – Залежність вмісту іонів Ca^{2+} від часу експерименту та вихідної концентрації у стічній воді при дозі соди, моль/дм³: 1 – 0,0026; 2 – 0,0044; 3 – 0,0110; 4 – 0,0057; 5 – 0,0120; 6 – 0,0110

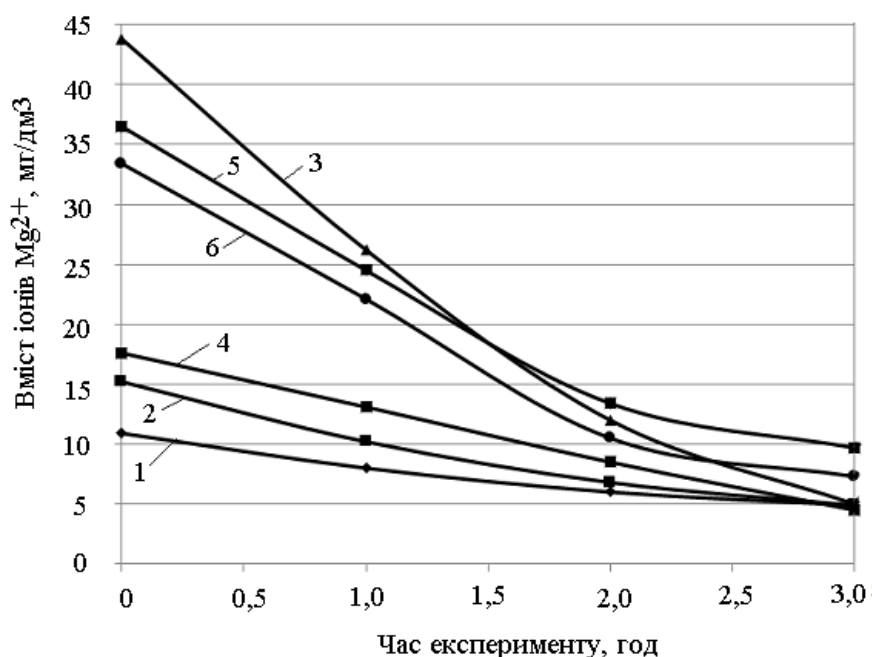


Рисунок 3 – Залежність вмісту іонів Mg^{2+} від часу експерименту та вихідної концентрації у стічній воді при дозі соди, моль/дм³: 1 – 0,0026; 2 – 0,0044; 3 – 0,0110; 4 – 0,0057; 5 – 0,0120; 6 – 0,0110

Якщо проаналізувати дані рис.2 та 3, то можна побачити, що, використовуючи содовий метод, можливо знизити постійну жорсткість до показників, які є близькими до нормативних даних якості води, що використовується в технологічних процесах, тобто до 2-7 мг·екв/дм³ [3, 4]. Постійна жорсткість у кожному зразку зливної води відповідно становить, мг·екв/дм³: 1 – 7,5; 2 – 8,45; 3 – 5; 4 – 8,75; 5 – 7,9; 6 – 8,75.

Доза соди (в моль/дм³), яка необхідна для зниження постійної жорсткості (J_p), що обумовлена наявністю сульфатів кальцію та магнію для всіх досліджених складів води, переважає розрахункову кількість і визначається за формулою [2]:

$$D_i = 53 \left(J_p + \frac{D}{E_k} + 1,5 \right), \quad (3)$$

де E_k – еквівалентна маса активної речовини, мг·екв/дм³;

D – величина, що залежить від кількості завислих речовин у вихідній воді, в моль/дм³ і може бути знайдена з виразу:

$$D = 3 \sqrt[3]{C}, \quad (4)$$

де C – кількість завислих речовин у вихідній воді (в перерахунку на суху речовину), моль/дм³.

В табл.2 наведено дози соди, розраховані за формулою (3) і підібрані експериментально.

Таблиця 2 – Дози соди і якість очищеної води

| № зразка зливної води | Доза соди Na ₂ CO ₃ , моль/дм ³ | | Якість очищеної води | | | |
|-----------------------|--|------------------|----------------------|---------------------------------|------------------|----------------|
| | Розрахункова | Експериментальна | рН | Вміст іонів, мг/дм ³ | | Обсяг шламу, % |
| | | | | Ca ²⁺ | Mg ²⁺ | |
| 1 | 0,0026 | 0,0026 | 9,7 | 10,1 | 4,9 | 2,2 |
| 2 | 0,0044 | 0,0044 | 10,5 | 12,0 | 4,9 | 4,0 |
| 3 | 0,0055 | 0,0110 | 8,3 | 5,0 | 5,0 | 3,6 |
| 4 | 0,0054 | 0,0057 | 8,3 | 13,0 | 4,5 | 2,1 |
| 5 | 0,0077 | 0,0120 | 7,9 | 6,1 | 9,7 | 3,0 |
| 6 | 0,0077 | 0,0110 | 8,0 | 10,2 | 7,3 | 1,6 |

Як свідчить табл. 2, практично для всіх досліджених зразків високомінералізованої води фактична доза соди переважає розрахункову. Особливо велика різниця спостерігається для води з підвищеною окиснюваністю (вмістом вуглецю) більше 45 мгО₂/дм³ за перманганатом (зразки води № 3, 5, 6). Також виявлено, що доза соди прямо пропорційно залежить від вмісту іонів магнію у вихідній воді про що свідчить рис.4.

Так, для складів води № 1, 2, 4, у яких вміст магнію менший, ніж 20 мг/дм³, спостерігається схожість розрахункової і експериментальної дози соди. Для складів води № 3, 5 найбільший вміст магнію – 36-48 мг/дм³, і різниця розрахункових та фактичних доз – максимальна. Для складу № 6 характерний збільшений вміст магнію й висока окислюваність. Для цієї води різниця дози соди розрахункової і експериментальної також максимальна.

Математична обробка одержаної закономірності дозволила вивести рівняння:

$$\Delta D_c = 0,43 C_2 - 2, \quad (5)$$

де ΔD_c – надлишкова кількість соди в порівнянні з розрахунковою, яка необхідна для пом'якшення зливної води, моль/дм³;

C_2 – концентрація іонів магнію, що міститься в зливній воді, мг/дм³.

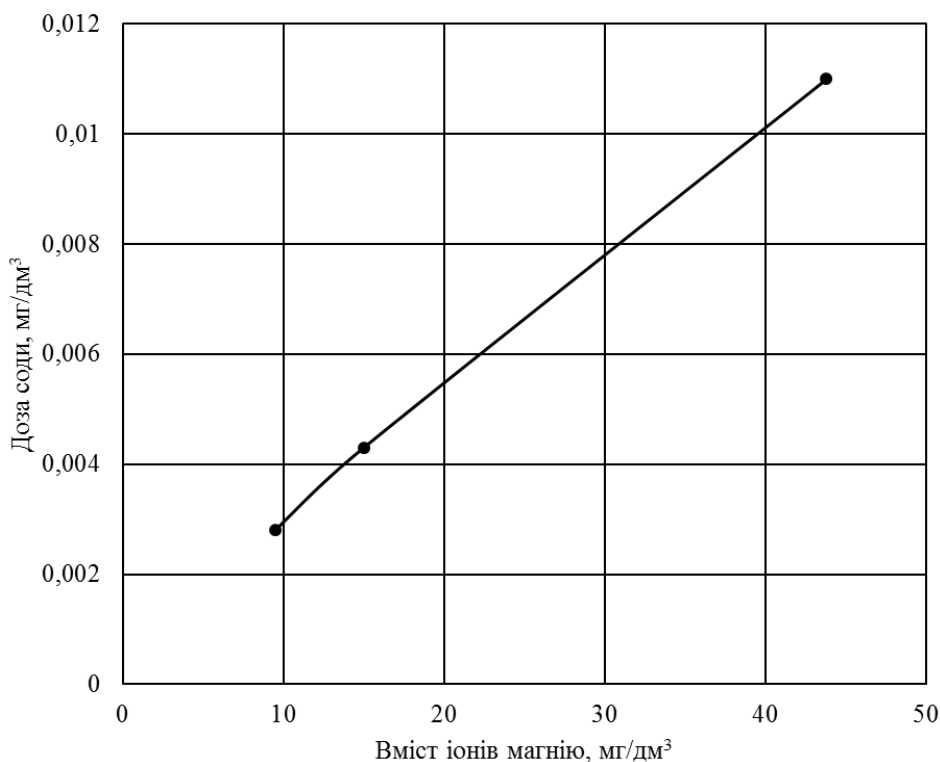


Рисунок 4 – Залежність дози соди від вмісту іонів магнію

Використовуючи формулу (5), можна у рівняння (3) внести поправку в сторону збільшення розрахункової кількості соди на величину ΔD_c . Рівняння (3) при цьому матиме наступний вигляд:

$$D_i = 53 \left(J_{\text{п}} + \frac{D}{E_{\text{к}}} + 0,43C_2 - 0,5 \right). \quad (6)$$

За даним виразом (6) можна розрахувати дозу соди, яка необхідна для пом'якшення зливної води із високим солевмістом.

Висновки. Отримано закономірності процесу утилізації високомінералізованої стічної води відділення водопідготовки виробництва аміаку содовим методом. Показано, що, використовуючи содовий метод обробки, можна знизити постійну жорсткість у зливній воді до 7,5-8,75 мг·екв/дм³. Експериментально виявлено, що доза соди залежить від вмісту іонів магнію у вихідній зливній воді, причому зі збільшенням концентрації іонів магнію доза соди збільшується. Виведено математичне рівняння для знаходження необхідної дози соди в залежності від якості вихідної високомінералізованої води.

ЛІТЕРАТУРА

1. Іванченко А.В. Дослідження технології очистки стічних вод ПАТ „ДніпроАзот” / А.В.Іванченко, О.О.Фішбейн, М.Д.Волошин // Збірник наукових праць Дніпродзержинського державного технічного університету (технічні науки). – Дніпродзержинськ: ДДТУ. – 2012. – № 1 (18). – С.195-197.
2. Лифшиц О.В. Справочник по водоподготовке котельных установок / Лифшиц О.В. – М: Энергия, 1976. – 283с.
3. Когановский А.М. Обратное водоснабжение промышленных предприятий / А.М.Когановский, В.Д.Семенюк. – К.: Будівельник, 1975. – 232с.
4. Кульский Л.А. Справочник по свойствам, методам анализа и очистки воды (в 2-х частях) / Л.А.Кульский, И.Г.Гороновский, А.М.Когановский. – К.: Наукова думка, 1980. – 1206с.

Надійшла до редколегії 30.06.2014.