

**Доочистка питьевой воды для производства
восстановленных молочных продуктов**

© 2007. Н.В. Сапина, О.И. Дзювина
Филиал Сибирского федерального университета

В данной работе приведены результаты оценки применимости сорбционной очистки для обеспечения качества питьевой воды. Представлены данные по изучению равновесия, кинетики, сорбции и оптимизации параметров сорбционного фильтра. Проведена товароведная экспертиза подготовленной питьевой воды и молочных продуктов, изготовленных на её основе.

In spite of not having food value, water is a component of many products. It is the water out of house hold - potable water supply that is used in most cases nowadays. The imperfection of water treatment system results in having different pollutants in water including phenol and chloroform. In this article it is given the assessment of sorption cleaning (clearing) applicability providing potable water quality. Besides there are the data on balance research, option kinetic and the optimization of sorption filter parameters as well as commodity expert examination of prepared potable water and dairy produce made on its basis.

Проблема обеспечения населения безопасными и полноценными продуктами питания приобретает всё большую социальную значимость. В производстве многих пищевых продуктов используется вода, являющаяся одной из составных частей многих из них, в том числе и молочных продуктов. Анализ результатов лабораторных исследований показал, что санитарно-гигиеническое состояние многих поверхностных источников водоснабжения остается нестабильным. К приоритетным загрязняющим веществам (табл. 1), превышающим предельно

допустимые концентрации (ПДК), относятся фенолы и нефтепродукты [1].

Наличие в речной воде органических веществ естественного и искусственного происхождения приводит к тому, что при обеззараживании её хлорсодержащими реагентами образуются летучие галогенорганические соединения (ГОС), в том числе хлороформ [2 – 5]. Проведено исследование изменения содержания хлороформа по месяцам в водопроводной воде, которое в зависимости от времени года носит скачкообразный характер (рис.1). Подоб-

Таблица 1

Основные загрязняющие вещества бассейнов рек России

№ п/п	Наименование бассейна реки	Загрязняющие вещества
1	Дон	Легкоокисляемые органические вещества (до 2,8 ПДК), нитритный азот (до 7,8 ПДК), соединения меди (2,8 ПДК), нефтепродукты (1,7 ПДК), соединения железа (2,1 ПДК)
2	Волга	Нефтепродукты, соединения меди, железа, цинка, фенолы, легкоокисляемые органические вещества
3	Ока	Аммонийный азот, фенолы, нефтепродукты, медь, железо
4	Москва	Фенол (32 ПДК), нефтепродукты (49 ПДК), соединения меди, железа
5	Урал	Соединения меди (17-119 ПДК), цинка (3-17 ПДК), легкоокисляемые органические вещества (3 ПДК)
6	Томь	Фенол (18-20 ПДК), соединения железа, меди
7	Обь	Нефтепродукты (8 ПДК), фенолы (25 ПДК), взвешенные вещества соединения азота, меди (56 ПДК), фосфора и марганца (до 56 ПДК)
8	Енисей	Соединения марганца, меди, железа, цинка, нефтепродукты, фенолы, цианиды и роданиды
9	Амур	Медь, цинк, фенолы
10	Ангара	Фенол (до 16 ПДК), сероводород (50 ПДК и более), взвешенные вещества (до 54 ПДК), формальдегид (до 12 ПДК), нефтепродукты (до 13 ПДК)

ная зависимость связана с таянием снегов, паводком, проливными дождями в летний период, что периодически увеличивает поступление органических соединений в реку, а после хлорирования приводит к росту содержания хлорорганических соединений. Причём содержание ГОС в пробах в этот период выше в 2-2,5 раза, чем в зимний период.

Присутствие органических веществ в воде негативно сказывается на здоровье человека: приводит к нарушению работы желудочно-кишечного тракта, центральной нервной системы, болезням почек и печени. В связи с этим такая вода не может быть использована для питьевых целей, тем более в производстве молочных продуктов.

Среди многообразия методов очистки вод от органических соединений (экстракция, щелочной гидролиз, парофазное окисление и др.) [6, 7] наиболее эффективным для доочистки питьевой воды является адсорбционный метод. Основными аспектами разработки сорбционной технологии является исследование равновесия, кинетики и динамики сорбционного процесса, а также выбор эффективного метода регенерации.

Целью исследовательской работы является оценка применимости сорбционной очистки для обеспечения качества питьевой воды и молочных продуктов, приготовленных на её основе. Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- изучалось равновесие адсорбции хлороформа и фенола в водных растворах при их совместном присутствии;
- определялась лимитирующая стадия массопереноса и рассчитывались коэффициенты массопереноса;
- проводился расчёт выходных кривых, проверялась применимость модели

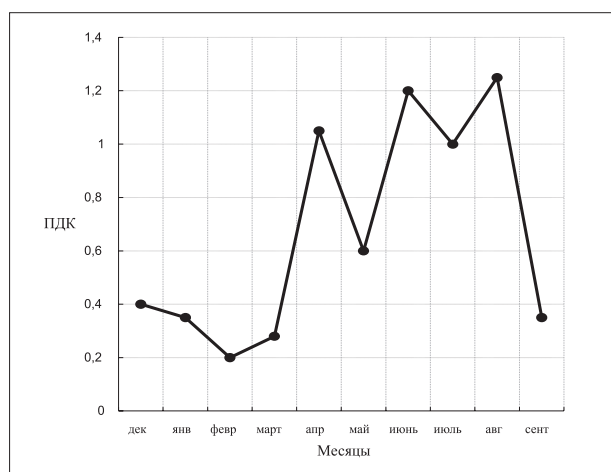


Рис. 1. Изменение содержания хлороформа в пробах по месяцам в водопроводной воде г. Кемерово

расчёта сопоставлением с экспериментальными данными по исследованию динамики сорбции;

- осуществлялась товароведная оценка очищенной питьевой воды и молочных продуктов, приготовленных на её основе.

Экспериментальное изучение динамики адсорбции является трудоёмким, длительным процессом и предполагает:

- последовательный подбор параметров (типа сорбента, длины неподвижного слоя, скорости потока и др.);
- получение экспериментальных выходных кривых, зависящих от одной варьируемой переменной (например, скорости потока раствора) при фиксированных значениях остальных.

Расчёт параметров динамики, осуществлённый методом математического моделирования на основе теоретических зависимостей, описывающих массоперенос, значительно сокращает объём экспериментальных исследований и позволяет оптимизировать параметры адсорбционного фильтра и режим очистки. Для расчёта адсорбционных параметров, коэффициентов внешнего массопереноса и выходных кривых динамики процесса очистки используются уравнения Дубинина – Радупшкевича (1), (2), Клаузиуса – Клапейрона (3), уравнение методики Марутовского (4) и уравнение материального баланса (5) [8-11]:

$$\lg a = \lg a_{\infty} - 2,303 \frac{R^2 T^2}{E^2} \left(\lg \frac{C_s}{C_p} \right)^2, \quad (1)$$

$$W_o = a V_m, \quad (2)$$

$$Q = R \cdot \left(\frac{\partial(\ln C_o)}{\partial(1/T)} \right)_a, \quad (3)$$

$$\beta_n = \frac{tg\alpha}{T} = \frac{tg\alpha}{V_s/V_p + k}, \quad (4)$$

$$\tau = \frac{a}{v C_o} \cdot \left\{ L - \frac{v}{\beta_n} \cdot \left[\frac{1}{p} \ln \left(\frac{C_o}{C_r} - 1 \right) + \ln \frac{C_o}{C_r} - 1 \right] \right\}, \quad (5)$$

где C_s и C_p – концентрации насыщенного и равновесного растворов, ммоль/дм³; T – температура, °; R – универсальная газовая постоянная; E – характеристическая энергия, Дж; a_{∞} – величина предельной адсорбции, ммоль/г; C_o – концентрация хлороформа в водном растворе до адсорбции; V_m – мольные объёмы жидкостей соответственно; W – объём адсорбционного пространства, дм³/кг; V_s – суммарный объём массы сорбента, см³; V_p – объём раствора, контактирующего с адсорбентом, см³; k – константа, обратная константе Генри; $tg\alpha$ – тангенс угла наклона прямолинейного участ-

ка кинетической кривой; τ – время работы слоя длиной L до появления проскоковой концентрации сорбируемого вещества C_τ ; a – содержание вещества в неподвижной фазе, равновесное с C_0 , ммоль/кг; $p=C/C_{0,5}$; $C_{0,5}$ – содержание поглощаемого вещества в потоке, равновесное с количеством вещества, равным половине a_∞ ; v – средняя скорость потока, м/ч; β_n – коэффициент внешнего массопереноса.

В качестве объектов исследования выбран активный уголь марки СКД-515, физико-химические характеристики которого представлены в таблице 2, хлороформ и фенол в таблице 3. Для определения концентраций хлороформа и фенола использованы стандартные методики [12, 13].

Таблица 2
Физико-химические свойства активного угля СКД-515

Наименование показателя	Значение
Насыпная плотность, г/дм ³	526
Прочность, %	75
Массовая доля общей золы, %	3,1
pH водной вытяжки	7,6
Суммарный объем пор, см ³ /г	0,7-1,0
Объем пор, см ³ /г	
Микро-	0,11
Мезо-	0,28
Макро-	0,33
Адсорбционная активность по йоду, % (в зерне)	56
Форма гранул	цилиндр

Сопоставление экспериментальных изотерм адсорбции фенола и хлороформа активным углем СКД-515 (рис. 2) показало, что из смеси каждый компонент адсорбируется слабее, чем из индивидуального водного раствора. Причем адсорбция хлороформа выше, чем адсорбция фенола, что, вероятно, связано, во-первых, с его меньшей растворимостью в воде (табл. 3), во-вторых, по размеру молекулы фенола больше, чем у хлороформа, поэтому часть микропор, меньших по размеру, будет для фенола недоступна. Уменьшение суммарной адсорбции компонентов при адсорбции их из смеси объясняется конкуренцией молекул этих веществ при вытеснении молекул воды из пор угля.

Величины адсорбционного объема W (табл. 4) позволяют предположить, что сорбция фенола и хлороформа при совместном присутствии подчиняется объемному механизму заполнения микропор. Значения характеристической энергии свидетельствуют о том, что сорбция фенола и хлороформа при совместном присутствии идет в основном в микропорах адсорбента. Значения теплот адсорбции служат подтверждением физической природы взаимодействия фенола и хлороформа с поверхностью углеродного сорбента.

Для разработки сорбционной технологии и расчёта параметров очистки необходимо определить стадию массопереноса, контролирующую скорость процесса адсорбции фенола и хлороформа при их совместном присутствии из водных растворов.

Исследование кинетики адсорбции фенола и хлороформа (совместно) из водных растворов проведено из ограниченного объема при постоянном перемешивании для соотношения концентраций хлороформ : фенол=1:3 (рис. 3).

Начальный участок прямолинеен при адсорбции хлороформа в течение первых 110 с, для фенола – 650 с. Это свидетельствует о том, что процесс адсорбции этих веществ при их совместном присутствии из водных растворов лимитируется внешним массопереносом. Последующее отклонение от прямолинейной зависимости указывает, что со временем на скорость процесса адсорбции все большее влияние оказывает внутренняя диффузия. Коэффициенты внешнего массопереноса в системе АУ – вода – хлороформ – фенол составляют 0,0053 С⁻¹ для хлороформа и 0,0036 С⁻¹ для фенола.

Расчёт выходных кривых проведен по уравнению (5) с использованием адсорбционных констант, кинетических данных (рис. 4). Расхождение теоретических и экспериментальных кривых на участке проскока веществ в фильтрат не превышает 12%, что можно объяснить погрешностью экспериментальных определений. Установлено, что время работы колонны до проскока в фильтрат фенола меньше, чем хлороформа, следовательно контроль за работой адсорбционной колонны необходимо вести, определяя концентрацию фенола в очищаемой воде.

В результате моделирования получены зависимости времени работы адсорбционного

Таблица 3

Физические свойства фенола и хлороформа

Наименование вещества	T _{пл} °С	T _{кип} °С	Плотность, г/см ³	Растворимость в воде, г/дм ³
Фенол	43	181,2	1,072	93
Хлороформ	-63,6	61,26	1,498	8,20

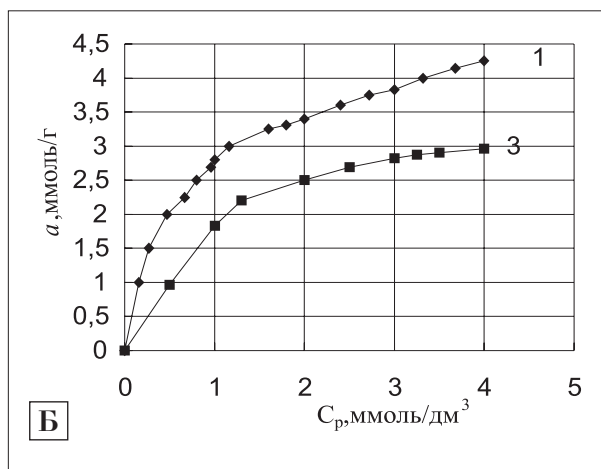
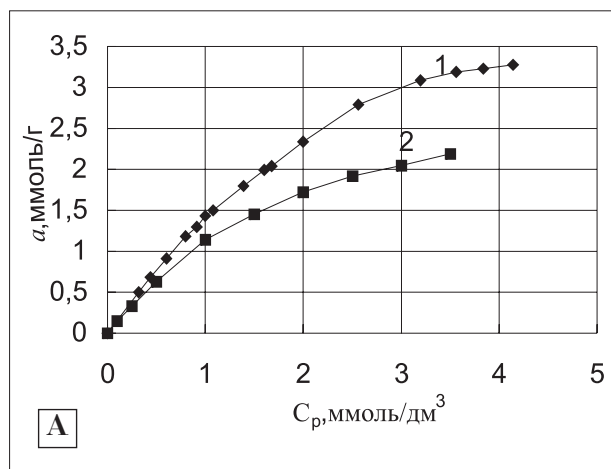


Рис. 2. Изотермы адсорбции фенола (А) и хлороформа (Б) на АУ СКД-515: 1 – индивидуальный компонент; 2 – для фенола в присутствии хлороформа; 3 – для хлороформа в присутствии фенола

фильтра при различных параметрах фильтрующего слоя и режимах динамики сорбции (табл. 5). Анализ представленных данных показал, что время работы фильтра изменится от 0,5 до 3 лет в зависимости от режима фильтрования и высоты слоя загрузки. Как для водоподготовки, так и для доочистки воды на пищевых предприятиях может быть рекомендован фильтр, имеющий следующие параметры: высота слоя загрузки фильтра – 2 м, диаметр фильтра – 1 м. При этом в зависимости от требуемого количества воды скорость фильтрования можно изменять в пределах 2-8 м/ч.

Составной частью товароведной оценки питьевой воды [14-16] и пищевых продуктов являются органолептические, физико-химические и показатели безопасности химического состава (таблицы 6-9). Органолептическую оценку запаха, привкуса и цветности питьевой воды, очищенной по традиционной и предлагаемой технологии, проводили согласно ГОСТ 3351-74. Оценку запаха и привкуса питьевой воды проводили по 5-балльной, цветности – по 70-балльной системе. Оценку органолептических показателей восстановленного молока и сливок проводили по 15-балльной системе, оценивали консистенцию, внешний вид, вкус и запах. Периодичность исследования проб по органолептическим показателям составляла один раз в неделю в течение одного года.

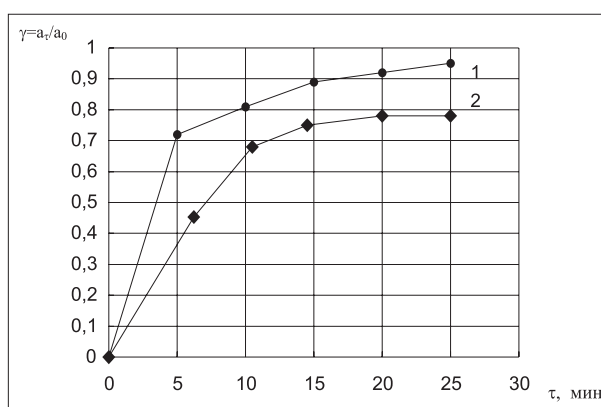


Рис. 3. Кинетические кривые сорбции хлороформа (1) и фенола (2) из водных растворов при совместном присутствии.

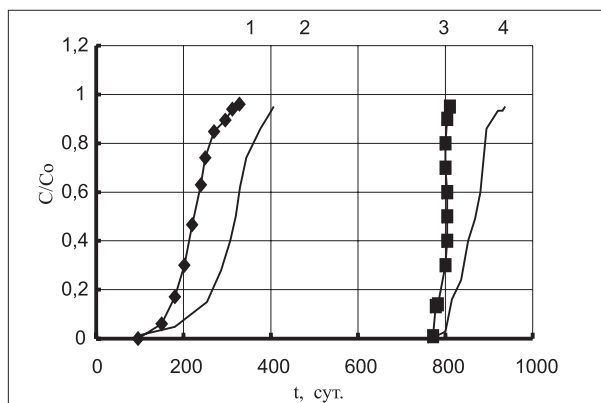


Рис. 4. Экспериментальные (2,4) и теоретические (1,3) выходные кривые адсорбции фенола (1, 2) и хлороформа (3, 4) при совместном присутствии на активном угле СКД-515: V=2 м/ч, L=2 м

Таблица 4

Параметры адсорбции систем фенол-хлороформ-вода-АУ СКД-515 из водных растворов, исследуемые активными углями в статических условиях

Извлекаемое вещество	a_{∞} , ммоль/г	E_0 , кДж/моль	W , дм ³ /кг	Q , кДж/моль
Фенол	2,63	12,42	0,2475	11,55
Хлороформ	5,47	9,61	0,4367	12,48

Таблица 5

Параметры адсорбционной колонны

Скорость фильтрации V, м/ч	Длина слоя, м	Время работы до проскока, сут.	Время работы колонны до насыщения, сут.	Коэффициент защитного действия
2	1	441	807	65236
2	2	623,8	1048,8	65236
5	1	289,6	596,6	46597
5	2	415,3	772,15	46597
8	1	181,4	435,8	32618
8	2	265	461	32618

Таблица 6

Органолептические показатели питьевой воды

Показатели	Единицы измерения	Норма по СанПиН 2.1.4.1074-01, не более	Показатели качества питьевых вод, очищенных по технологии			
			Традиционной			С использованием сорбционной доочистки
			Февраль	Апрель	Август	Февраль-август
Запах при 20°C	Баллы	2	1	3	2	0
Привкус	Баллы	2	0	0	0	0
Цветность	Градусы	20	7	12	10	0

Примечание: шкала оценки запаха и привкуса, баллы: 0 – нет; 1 – очень слабая; 2 – слабая; 3 – заметная; 4 – отчетливая; 5 – очень сильная; цветности: 0-70

Из полученных данных следует, что органолептические показатели питьевой воды, очищенной по технологии с использованием сорбционной доочистки, соответствуют нормативам СанПиН 2.1.4.1074-01 и имеют высокий потребительский уровень. В питьевой воде, очищенной по традиционной технологии, отмечено ухудшение органолептических свойств, наблюдалось изменение запаха и цветности, особенно сильное в апреле.

Из данных таблицы 7 следует, что молоко, приготовленное на воде, очищенной по традиционной технологии, в апреле и августе получило низкие результаты при оценке вкуса и запаха (3,0 и 4,0 балла в апреле и августе соответственно). Остальные органолептические показатели остаются в норме.

Качество восстановленного молока, полученного на воде, очищенной по предлагаемой технологии, остается на высоком уровне: все образцы получили высшие результаты при оценке консистенции (5,0 баллов), внешнего вида (2,0 балла), при оценке вкуса и запаха (5,0 баллов), а также цвета (3,0 балла). В таблице 8 представлены результаты органолептической оценки восстановленных сливок (10%).

Установлено, что все образцы восстановленных сливок, произведенных на воде, очищенной по традиционной и предлагаемой технологии, получили высокий балл при оценке консистенции (5,0 баллов), внешнего вида (2,0 балла), вкуса и запаха (5,0 баллов), а также цвета (3,0 балла). Только в апреле восстановленные сливки, полученные на воде, очищенной по традиционной

Таблица 7

Органолептические показатели молока, восстановленного на питьевой воде

Органолептические показатели	Шкала оценки	Показатели качества молока, приготовленного на воде, очищенной по технологии			
		Традиционной			Предлагаемой
		Февраль	Апрель	Август	Февраль-август
Консистенция, баллы	5-1	5	5	5	5
Внешний вид, баллы	2-1	2	2	2	2
Вкус и запах, баллы	5-1	5	3	4	5
Цвет, баллы	3-1	3	3	3	3
Общий балл	15	15	13	14	15

Таблица 8

Органолептические показатели сливок, восстановленных на питьевой воде

Органолептические показатели	Шкала оценки	Показатели качества сливок, приготовленных на воде, очищенной по технологии			
		Традиционной			Предлагаемой
		Февраль	Апрель	Август	Февраль-август
Консистенция, баллы	5-1	5	5	5	5
Внешний вид, баллы	2-1	2	2	2	2
Вкус и запах, баллы	5-1	5	4	5	5
Цвет, баллы	3-1	3	3	3	3
Общий балл	15	15	14	15	15

технологии, имеют небольшое отклонение от нормы по органолептическим показателям.

Результаты систематических исследований по показателям безопасности химического состава показали сезонное снижение потребительских свойств питьевой воды, подготовленной по традиционной технологии. Так, в августе и апреле наблюдается существенное увеличение содержания фенола и хлороформа выше допустимого уровня (ДУ) (табл. 9). Следовательно несоответствия по данным показателям питьевой воды приведут к загрязнению молочных продуктов опасными веществами. В воде, прошедшей сорбционную доочистку, хлороформ и фенол не обнаружены.

В результате исследований физико-химических показателей восстановленных молочных продуктов установлено, что присутствие хлороформа и фенола в воде, очищенной по традиционной технологии, не влияет на содержание лактозы, жира, белка, минеральных и сухих веществ, а также СОМО (сухой обезжиренный молочный остаток). Все показатели остаются на уровне контроля.

Проведённые исследования позволяют сделать вывод о том, что по совокупности показателей, характеризующих качество молочных продуктов (органолептических, физико-химических), наилучшими потребительскими свойствами обладали восстановленные молоко и

сливки, приготовленные на воде, очищенной с использованием технологии сорбционной доочистки. Следует отметить, что с повышением содержания органических веществ в молочных продуктах появляется лекарственный запах, более ощутимый в молоке, при этом содержание фенола и хлороформа в изучаемых интервалах концентраций практически не влияет на физико-химические показатели восстановленных молочных продуктов. Однако, учитывая возможное ухудшение органолептических свойств продуктов и токсичное действие фенола на организм человека, канцерогенное – хлороформа, воду, используемую для приготовления восстановленных молочных продуктов, необходимо подвергать дополнительной очистке по разработанной технологии, что позволит получить высококачественные продукты питания.

Литература

1. Мазаев В.Г., Шлепнина Г.Г., Мандрыгин В.И. Качество питьевой воды. М.: Колос, 1999. 300 с.
2. Гончарук В.В., Потапченко Н.Г. Современное состояние проблемы обеззараживания воды //Химия и технология воды. 1998. №2. С. 190-218.
3. Ахмадиев Р.Я., Гимедеев М.М. Гигиенические проблемы, связанные с присутствием в питьевой воде галогенсодержащих соединений //Казанский медицинский журнал. 1992. №2. С. 148-158.
4. Журавлев П.В., Алешня В.В., Шелякина Г.В. Влияние условий водоподготовки на онкозаболеваемость населения //Гигиена и санитария. 2000. №6. С. 28-30.

Таблица 9

Показатели безопасности химического состава питьевой воды, подготовленной по традиционной и предлагаемой технологии

Показатели	Нормы СанПиН 2.1.4.1074-01	Содержание фенола/хлороформа в воде (в ПДК) после ее очистки (фактически)			
		Традиционной			С использованием сорбционной доочистки
		Февраль	Апрель	Август	Февраль-август
Фенол (max)	0,001 мг/дм ³	1,5 ПДК	6 ПДК	3 ПДК	Не обнаружено
Хлороформ (max)	0,200 мг/дм ³	0,5 ПДК	3 ПДК	1,2 ПДК	Не обнаружено

5. Новиков С.М., Румянцев Г.И., Жолданов З.И. Проблема оценки канцерогенного риска воздействия химических загрязнений окружающей среды // Гигиена и санитария. 1998. №1. С. 29-34.
6. Зеленская Л.А., Беспмятников Г.П. Очистка воды от хлорметанов // Химия и технология воды. 1986. № 6. С. 43-46.
7. Кульский Л.А., Гороновский И.Т., Когановский А.М., Шевченко М.А. Справочник по свойствам и методам анализа и очистки воды. Киев.: Наукова думка, 1980. 205 с.
8. Крюченкова Н. Г., Кузнецова Т.А., Бородулина М.В. Определение удельной поверхности макропористых адсорбентов по данным об адсорбции из растворов // Журн. физ. хим. 2001. № 7. С. 1333-1334
9. Антонюк Н.Г., Марутовский Р.М., Рода И.Г. Равновесие при адсорбции смеси органических веществ из водных растворов активными углями // Химия и технология воды. 1990. № 12. С. 1059-1070.
10. Лопаткин А.А. Теоретические основы физической адсорбции. М.: МГУ, 1983. 344 с.
11. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. 2-е изд. перераб и доп. М.: Химия, 1984. 592 с.: ил.
12. Хромченко Я.Л. Газохроматографическое определение летучих галогенорганических соединений в воде // Химия и технология воды. 1987. № 5. С. 422-438.
13. Лурье Ю.Ю. Унифицированные методы анализа вод. М.: Химия, 1973. 376 с.
14. Позняковский В.М. Гигиенические основы питания и экспертизы продовольственных товаров. Учебник. Новосибирск: Изд-во Новосиб. ун-та, 1998. 432 с.
15. Шидловская В.П. Органолептические свойства молока и молочных продуктов. Справочник. М.: Колос, 2000. 280 с.
16. Гигиенические требования безопасности и пищевой ценности пищевых продуктов. Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы. СанПиН.2.3.2.1078-01. М., 2002.

УДК 50.502

Технологическая концепция экологического паспорта природопользователя

© 2007. И.В. Панов, Л.Л. Журавлёва

ФГУ Научно исследовательский институт промышленной экологии

В работе предлагается новая концепция экологического паспорта предприятия взамен существующей (ГОСТ Р 17.0.0.06-2000) и рассматриваются технологические аспекты её практического применения в качестве интегрирующего и аналитического инструмента в системе экологического управления предприятием, а также для решения региональных задач экологического контроля, сравнительного анализа и управления.

In the work the new concept of the ecological passport of the enterprise instead of existing (Standard P 17.0.0.06-2000) is offered and technological aspects of its practical application are considered as the integrating and analytical tool in system of ecological management, and also for the decision of regional problems of the ecological control, the comparative analysis and management.

Термин **экологический паспорт** (далее **экопаспорт**) получил широкое распространение. Экологической паспортизации подвергаются такие объекты, как квартира, дом, детский сад, технологическое оборудование, предприятие, район. Нами экопаспорт рассматривается в контексте проблем экологического контроля и управления предприятием, а также в связи с общественностью, не исключая применения нашего подхода к экологической паспортизации объектов самого различного масштаба.

В работе отражена новая концепция экопаспорта взамен старой, которая сложилась с выходом двух стандартов [1, 2], из которых первый был обязателен для предприятий, а второй

является действующим документом, имеющим рекомендательный характер [3].

Экопаспорт природопользователя (как и любого его инфраструктурного объекта) должен иметь характеристики, которые предлагается обозначить терминами: **макротехнология, компактность, иерархия, детализация, открытость, территория, добровольность, автоматизация, бумажный документ, электронный документ, качество, интеграция, технология.**

Одна из важных особенностей предложенной концепции экопаспорта состоит в том, что её неотъемлемой частью является оригинальная компьютерная методика, позволяющая настраивать экопаспорт на первичный учёт, а также