

Ewa Łobos-Moysa, Mariusz Dudziak, Michał Bodzek

USUWANIE WYŻSZYCH KWASÓW TŁUSZCZOWYCH (C16:0 – C18:2) PODCZAS BIODEGRADACJI ŚCIEKÓW

Streszczenie. Obecność wyższych kwasów tłuszczowych (WKT) w ściekach może być związana z doprowadzeniem ścieków przemysłowych, jak i komunalnych. W pierwszym przypadku głównym źródłem tych kwasów są ścieki z przemysłu spożywczego (tłuszczowego, mięsnego), a także w mniejszym stopniu kosmetycznego. W przypadku ścieków komunalnych źródłem są gospodarstwa domowe oraz zakłady gastronomiczne.

W badaniach nad usuwaniem WKT ze ścieków metodą biologiczną zastosowano modelowe ścieki składające się z pożywki organiczno-mineralnej oraz oleju rzepakowego. Kwasy te pochodziły z bulionu wzbogaconego, który jest wyciągiem mięsnym oraz oleju roślinnego. Proces biodegradacji prowadzono w 3l bioreaktorach sekwencyjnych w zakresie niskich obciążeń osadu czynnego ładunkiem zanieczyszczeń. Efektywność procesu określono na podstawie ubytku kwasów: palmitynowego (C:16:0), stearynowego (C18:0) oraz oleinowego (C18:1), linolowego (C18:2). W pierwszych godzinach procesu największe zmiany w zawartości poszczególnych kwasów stwierdzono w palmitynowym i stearynowym oraz całkowite usunięcie linolowego. Natomiast zawartość kwasu oleinowego ulegała ciągłym wahaniom.

Słowa kluczowe: oleje jadalne, kwasy tłuszczowe, oczyszczanie ścieków, metoda osadu czynnego, warunki tlenowe.

WPROWADZENIE

Oleje roślinne są mieszaniną trójglicerydów czyli estrów glicerolu i wyższych kwasów tłuszczowych, ponadto zawierają fitosterole, alkohole alifatyczne, węglowodory, witaminy E i K. Zawartość kwasów tłuszczowych (rodzaj i wzajemny stosunek) jest charakterystyczna dla danego rodzaju oleju i zależy od gatunku i pochodzenia rośliny oleistej oraz sposobu otrzymywania (tłoczony na zimno, rafinowany). Najpopularniejszymi kwasami występującymi w olejach są: palmitynowy (C:16:0) i stearynowy (C18:0) oraz oleinowy (C18:1), linolowy (C18:2) i linolenowy (C18:3) (Tabela 1) [2, 14].

Ewa ŁOBOS-MOYSA, Mariusz DUDZIAK, Michał BODZEK – Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Instytut Inżynierii Wody i Ścieków

Tabela 1. Skład podstawowych kwasów tłuszczowych [%] w wybranych olejach roślinnych
Table 1. The composition of fatty acids [%] in chosen vegetable oils

olej/kwas tt.	palmitynowy C16:0	stearynowy C18:0	oleinowy C18:1	linolowy C18:2	linolenowy C18:3
rzepakowy	3,9 - 4,6	1,7 - 1,9	60 - 67,9	15,1 - 18,6	5,7 - 9,7
słonecznikowy	2,4 - 8,3	1,8 - 3,8	23,5 - 33,1	53,4 - 65,3	0,2 - 2,6
oliwa	9,9 - 12,7	2,6 - 3,2	74,3 - 79,6	4,3 - 10	0,3 - 0,8

Oleje i tłuszcze będąc jedną z trzech głównych grup produktów spożywczych pojawiają się w ściekach komunalnych, stanowiąc do 25 % wskaźnika ChZT [10, 11, 13].

Podczas mechaniczno-biologicznego oczyszczania ścieków komunalnych i przemysłowych zawierających oleje i tłuszcze obserwuje się szereg negatywnych zjawisk. W części mechanicznej następuje zarastanie krat oraz koryt i ścian poszczególnych urządzeń co wiąże się z późniejszym nieprzyjemnym zapachem.

W części biologicznej, oprócz podobnych zjawisk, dochodzi również do zachwiania procesu oczyszczania ścieków na skutek oblepiana kłaczek osadu czynnego [3]. Uniemożliwia to dostarczenie organizmom odpowiedniej ilości tlenu [7]. Zmniejsza stopień wymiany na granicy faz: substrat, produkt, tlen [3]. Niezależnie od warunków prowadzenia procesu warstewka ta jest odpowiedzialna również za flotację i wymywanie biomasy z osadnika wtórnego [3, 7].

Problemy z biodegradacją zaolejonych ścieków mogą być związane z właściwościami inhibicyjnymi niektórych składników ścieków np. długołańcuchowych kwasów tłuszczowych oraz produktów ich biodegradacji. W przypadku ścieków komunalnych najczęściej oznaczane są kwasy: palmitynowy i oleinowy [5, 6, 11]. Również powstające w wyniku biodegradacji wyższe kwasy tłuszczowe, zwłaszcza nienasycone, mogą hamować przebieg dalszych procesów oczyszczania [8, 9, 13]. W przypadku ścieków przemysłowych problemy dodatkowo związane są z wysoką toksycznością fenoli [1, 4, 12].

Celem badań było określenie stopnia usunięcia wyższych kwasów tłuszczowych (C16:0 – C18:2) podczas oczyszczania modelowych ścieków metodą osadu czynnego w warunkach tlenowych. Wyższe kwasy tłuszczowe zawarte w tych ściekach pochodziły zarówno od związków organicznych modelowych ścieków tj. bulionu wzbogaconego, jak i zanieczyszczenia specyficznego tj. oleju rzepakowego.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Modelowe ścieki

Modelowe ścieków zawierały związki organiczne oraz makro i mikro elementy. Pod względem składu odpowiadały ściekom komunalnym. Jako specyficzny składnik ścieków zastosowano powszechnie dostępny w sklepach produkt spożywczy – olej rzepakowy, który wprowadzano w postaci emulsji. Emulsję olejową przygotowywano w płuczce ultradźwiękowej firmy InterSonic IS 5,5. Jej trwałość zbadana na podstawie zmiany OWO wynosiła do 24 godzin.

Metodyka badań

Badania prowadzono metodą osadu czynnego w warunkach tlenowych w układzie porcjowym. Komory osadu czynnego stanowiły szklane cylindryczne bioreaktory o objętości 3 l. Do bioreaktorów wprowadzano ścieki surowe, osad czynny i doprowadzano napowietrzanie przy użyciu pomp akwariowych. Pełne wymieszanie zawartości bioreaktorów, a tym samym dobry kontakt mikroorganizmów ze ściekami uzyskano stosując mieszadła magnetyczne. W trakcie badań proces kilkakrotnie przerywano (po 2 i 6 godzinie oraz po 24 i 72 godzinach), następowała sedimentacja osadu czynnego, a z komór pobierano próbki do analiz chemicznych. Następnie włączano ponownie napowietrzanie i mieszanie. Stosując taki sam stosunek objętościowy surowych ścieków i osadu czynnego, ale różne stężenia osadu czynnego, uzyskano różne jego obciążenia (od 0,13 do 0,17 gBZT₅/g_{smo} · d).

Osad czynny pochodził z komunalnej oczyszczalni ścieków znajdującej się na terenie Śląska. Kłaczki osadu były średniej wielkości, barwy brunatno-zielonej.

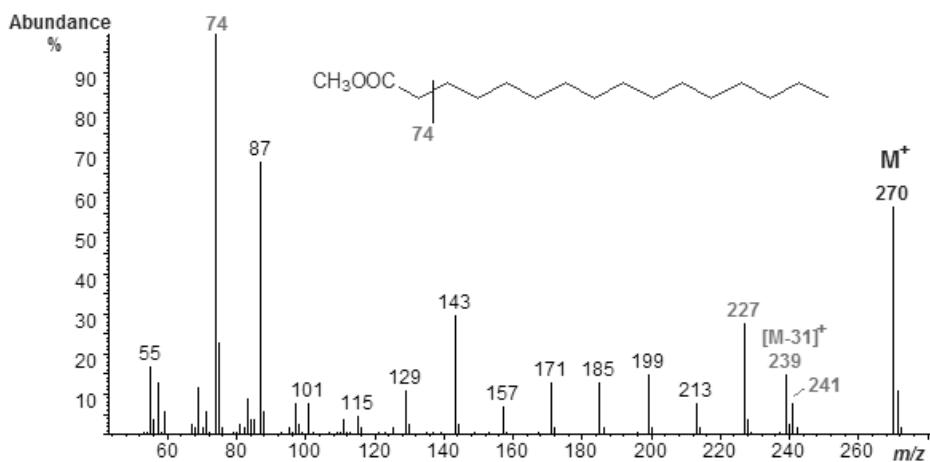
Tabela 2. Zawartość wyższych kwasów tłuszczowych w ściekach surowych i oczyszczonych
Table 2. Fatty acids concentrations in raw and treated wastewaters

czas procesu [h]	nasycone [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$]		nienasycone [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$]	
	palmitynowy	stearynowy	oleinowy	linolowy
ścieki surowe	158,1 – 175,8	69,8 – 69,9	39,3 – 75	0 – 14,1
2	52,7 – 128,2	24,5 – 66,3	19,5 – 43,6	0
6	50,2 – 77,3	26,9 – 49,1	26 – 29,9	0
24	42,5 – 53,6	12,6 – 34,3	27 – 56,8	0
72	34,4	17,9	20,7	0

Efektywność procesu biodegradacji ścieków zawierających zanieczyszczenia tłuszczowe oceniono na podstawie ubytku kwasów: palmitynowego (C:16:0), stearynowego (C18:0) oraz oleinowego (C18:1), linolowego (C18:2). Stopień usunięcia wybranych kwasów określono poprzez przeprowadzenie szeregu analiz w ściekach surowych i oczyszczonych (próby wirowane) tj. analizy jakościowo-ilościowej zanieczyszczeń specyficznych oraz oznaczenie podstawowych wskaźników zanieczyszczenia ścieków: ChZT i BZT₅.

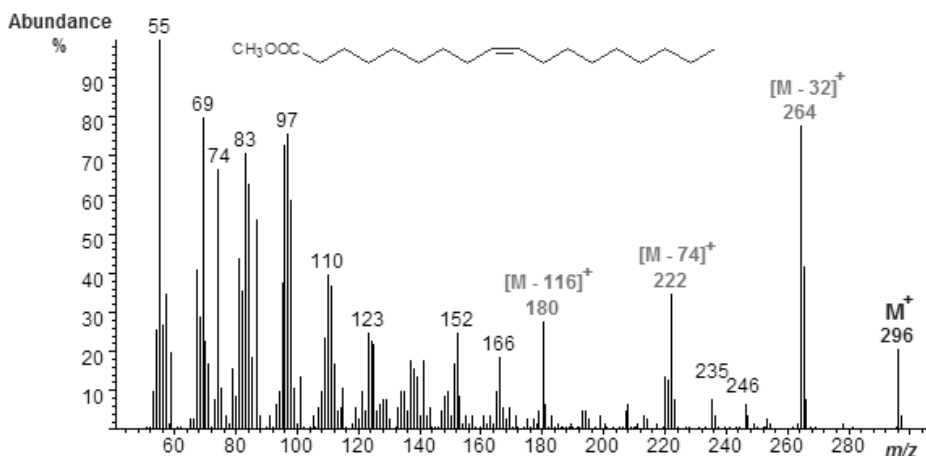
Kwasy tłuszczowe w środowisku wodnym oznaczono stosując do ich wydzielenia metodę ekstrakcji, natomiast do analizy jakościowo-ilościowej ekstraktu analizę GC-MS. W badaniach wykorzystano system analityczny Saturn 2100 T firmy Varian, w skład którego wchodził kapilarny chromatograf gazowy GC sprzężony *online* ze spektrometrem mas typu ion trap. Chromatograf wyposażono w kapilarną kolumnę chromatograficzną SLBTM-5ms o wymiarach 30 m×0,25 mm i grubości fazy stacjonarnej 0,25 μm firmy Varian. Jako gaz nośny zastosowano hel (5 N). Temperatura pułapki jonowej i źródła jonów wynosiła 200 °C. Badane związki oznaczono po ich wcześniejszym upochodnieniu, które miało na celu zwiększenie czułości

analizy. Mikrozanieczyszczenia wyekstrahowano z próbki wodnej o objętości 10 cm^3 i $\text{pH}=1$ chlorkiem metylenu (w stosunku 1:10), po wcześniejszej estryfikacji roztworem metanolu w obecności BF_3 jako katalizatora reakcji. Ekstrakt analizowano w zakresie temperatury pieca chromatograficznego od 80°C do 280°C (temp. dawkownika 280°C). Analizę ilościową prowadzono rejestrując jony w zakresie $m/z=40\div 400$. Przy doborze metodyki oznaczania i wydzielenia wyższych kwasów tłuszczowych zastosowano wzorce formy Sigma-Aldrich. Na rysunkach 1 i 2 przedstawiono widma masowe kwasu nasyconego – palmitynowego oraz nienasyconego – oleinowego po upochodnieniu.



Rys. 1. Widma masowe kwasu palmitynowego (po upochodnieniu)

Fig. 1. Mass spectrum palmitate acid



Rys. 2. Widma masowe kwasu oleinowego (po upochodnieniu)

Fig. 2. Mass spectrum oleic acid

Sumaryczną zawartość związków organicznych oznaczano jako COD i BOD. Pomiar ChZT wykonano metodą dwuchromianową z dwugodzinnym czasem przebywania próbki w reaktorze w temperaturze 148°C, przy użyciu odczynników i Spektrofotometru NOVA 400 firmy Merck. Oznaczenie BZT₅ wykonano metodą manometryczną, przy użyciu buteleczek Oxi Top firmy WTW.

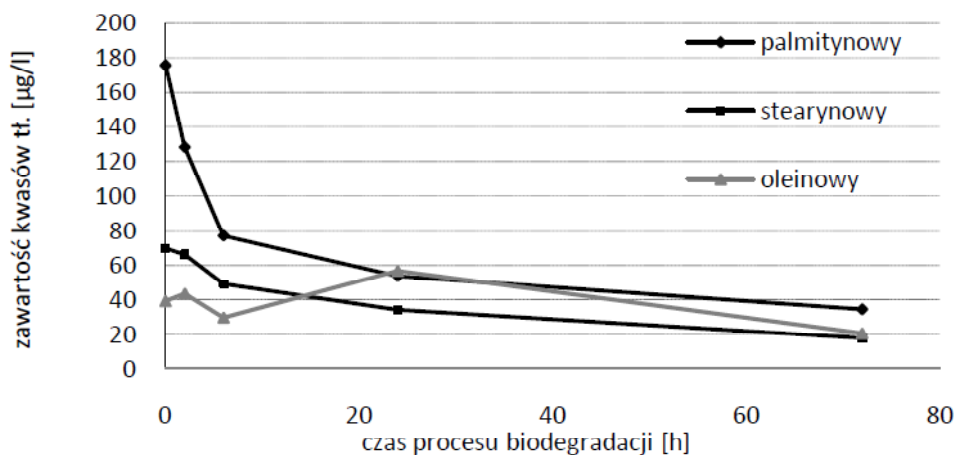
Parametry fizyczne: temperatura, pH i stężenie tlenu mierzono przy użyciu zestawu firmy Elmetron z elektrodami pomiarowymi. Suchą masę osadu czynnego oznaczano metodą wagową w temperaturze 105°C.

WYNIKI I OMÓWIENIE

Opracowana procedura analityczna umożliwiła rozdział i identyfikację 4 kwasów tłuszczowych oraz ich ilościowe oznaczenie w próbce wodnej w zakresie stężeń od 0 do 176 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ w zależności od badanego związku. Wykonywane oznaczenia charakteryzowały się wysokim stopniem odzysku analitów oraz zadawalającą precyzją oznaczeń. Kwasy palmitynowy i oleinowy wybrano do badań ze względu na to iż są kwasami tłuszczowymi najczęściej oznaczanymi w ściekach komunalnych [5, 6, 11]. Wszystkie badane kwasy występują w produktach spożywczych w dużych ilościach, będą więc pojawiać się również w ściekach.

Zawartość poszczególnych badanych kwasów tłuszczowych w ściekach surowych oraz w kolejnych godzinach procesu biodegradacji przy obciążeniu osadu czynnego ładunkiem zanieczyszczeń oznaczanych jako BZT₅ równym 0,17 $\text{gBZT}_5/\text{g}_{\text{sno}} \cdot \text{d}$ przedstawiono na rysunku 3. Zakresy zawartości dla obciążeń od 0,13 do 0,17 $\text{gBZT}_5/\text{g}_{\text{sno}} \cdot \text{d}$ podano w tabeli 2. Największe zmiany w zawartości poszczególnych kwasów w pierwszych godzinach procesu stwierdzono dla kwasu palmitynowego i stearynowego, a całkowite usunięcie dla linolowego. Natomiast zawartość kwasu oleinowego ulegała ciągłym wahaniom w pierwszej dobie procesu, tj. obserwowano np. wzrost zawartości tego kwasu z 39,3 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ do 43,6 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$, następnie spadek do 29,8 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ i ponowny wzrost do 56,8 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ w 24 godzinie (Rysunek 3).

Pod względem efektywności procesu usuwania zanieczyszczeń ze ścieków, największy (100%) oraz najszybszy (już po drugiej godzinie) ubytek stwierdzono odnośnie kwasu linolowego (Tabela 3). Wolniej, ale również z dużą skutecznością proces zachodził dla kwasów palmitynowego i stearynowego, tj. w trzeciej dobie trwania procesu stwierdzono usunięcie kwasu palmitynowego >80,4% oraz stearynowego > 74,3%.



Rys. 3. Zawartość kwasów tłuszczowych [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$] w ściekach surowych i oczyszczonych w kolejnych godzinach procesu biodegradacji ($0,17 \text{ gBZT}_5/\text{g}_{\text{sno}} \cdot \text{d}$)

Fig. 3. Fatty acids concentrations [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$] in raw and treated wastewaters during biodegradation ($0,17 \text{ gBOD}/\text{g}_{\text{TS}} \cdot \text{d}$)

Tabela 3. Stopień usunięcia wyższych kwasów tłuszczowych ze ścieków w poszczególnych godzinach procesu

Table 3. Removal of fatty acids from wastewaters during biodegradation

czas procesu [h]	nasycone [%]		nienasycone [%]	
	palmitynowy	stearynowy	oleinowy	linolowy
2	27,1 – 66,6	4,9 – 65	74,1 – (+10,9)	100
6	56,1 – 68,3	29,6 – 61,6	24,1 – 65,3	100
24	69,5 – 73,1	50,8 – 81,9	64,1 – (+44,5)	100
72	>80,4	>74,3	>47,3	100

WNIOSKI

Kwasy tłuszczowe zawarte w produktach spożywczych pojawiają się w ściekach zarówno w formie nie zmienionej, jak i zmienionej np. po termicznej obróbce. Najczęściej występującymi w olejach roślinnych wyższymi kwasami tłuszczowymi są: palmitynowy (C;16:0) i stearynowy (C18:0) oraz oleinowy (C18:1), linolowy (C18:2) i linolenowy (C18:3). Śledząc stopień ich usuwania podczas biodegradacji modelowych ścieków z domieszką oleju metodą osadu czynnego w warunkach tlenowych stwierdzono różną efektywność. Najszybciej i ze 100 % skutecznością został usunięty kwas linolowy. Wolniej, ale również z dużą skutecznością kwasy nasycone: palmitynowy i stearynowy. Natomiast w przypadku kwasu oleinowego we wszystkich cyklach obserwowano zarówno jego przyrost, jak i ubytek.

PODZIĘKOWANIE

Praca naukowa została sfinansowana ze środków przeznaczonych na naukę w latach 2010–2012 jako projekt badawczy nr N523 5535 38.

BIBLIOGRAFIA

1. Adel Awad, Hana Salman, Yung-Tse Hung, 2004, Olive oil waste treatment, in Handbook of Industrial and Hazardous Wastes Treatment, Eds. Lawrence K. Wang, Yung-Tse Hung, Howard H. Lo, Constantine Yapijakis, New York, Marcel Dekker.
2. Balakos M.W., Hernandez E.E., 1997, Catalyst characteristics and performance in edible oil hydrogenation, *Catalysis Today*, 35, 415-425.
3. Cammarota M.C., Freire D.M.G., 2006, A review on hydrolytic enzymes in the treatment of wastewater with high oil and grease content. *Bioresource Technology*, 97, 2195-2210.
4. Ehaliotis C., Papadopoulou K., Kotsou M., Mari I., Balis C., 1999, Adaptation and population dynamics of *Azotobacter vinelandii* during aerobic biological treatment of olive-mill wastewater. *FEMS Microbiological Ecology*, 30, 301-311.
5. Fernandez M.P., Ikononou M.G., Buchanan I., 2007, An assessment of estrogenic organic contaminants in Canadian wastewaters, *Science of the Total Environment*, 373, 250-269.
6. Gonzalez Casado A., Alonso Hernandez E.J., Vilchez J.L., 1998, Determination of fatty acids (C8-C22) in urban wastewater by GC-MS, *Wat. Res.*, 32, 10, 3168-3172.
7. Jeganathan J., Bassi A., Nakhla G., 2006, Pretreatment on high oil and grease pet food industrial wastewaters using immobilized lipase hydrolyzation. *J. of Hazardous Materials*, 137, 121-128.
8. Lalman, J.A., Bagley D.M., 2000, Anaerobic degradation and inhibitory effects of linoleic acid. *Water Research*, 34, 4220-4228.
9. Lalman, J.A., Bagley D.M., 2001, Anaerobic degradation and inhibitory effects of oleic and stearic acids. *Water Research*, 35: 2975-2983.
10. Lefebvre X., Paul E., Mauret M., Baptiste P., Capdeville B., 1998, Kinetic characterization of saponified domestic lipid residues aerobic biodegradation, *Wastewater Research*, 32, 3031-3038.
11. Man-hong Huang, Yong-mei Li, Guo-wei Gu, 2010, Chemical composition of organic matters in domestic wastewater, *Desalination*, 262, 36-42.
12. Martinez-Garcia G., Johnson A.C., Bachmann R.T., Williams C.J., Burgoyne A., Edyvean R.G.J., 2007, Two-stage biological treatment of olive mill wastewater with whey as co-substrate. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 59, 273-282.
13. Saatci Y, Arslan E L, Konar V, 2003. Removal of total lipids and fatty acids from sunflower oil factory effluent by UASB reactor. *Bioresource Technology*, 87, 269-272.
14. Wroniak M., Ramotowska J., Matuszewska M., Obiedziński M., 2006, Możliwość zastosowania oznaczenia izomerów trans kwasów tłuszczowych i 3,5-stigmastadienu do badania autentyczności olejów tłoczonych na zimno, *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 47, 2, 365-373.

REMOVAL FATTY ACIDS (C16:0 – C18:2) DURING WASTEWATERS BIODEGRADATION

Abstract. The presence of High Fatty Acids (HFA) in wastewaters can be connected with the supply of both, industrial and municipal wastewaters. In the first case, the main source of those acids are wastewaters from grocery industry (fatty and meat industry) and, in a smaller extent, cosmetic industry. In case of municipal wastewaters, the source of HFA are households and gastronomic facilities.

Simulated wastewaters composed from organic-mineral broth and rape oil were used in the study of the removal of HFA from wastewater via biological treatment. The source of HFA was the enriched bullion, which comprised of the meat extract and plant oil. The biodegradation process was carried out in 31 sequential bioreactors under low activated sludge load conditions. The effectiveness of the treatment was established by the decrease of concentration of following acid: palmitic acid (C16:0) stearic acid (C18:0), oleic acid (C18:1) and linoleic acid (C18:2). The greatest change in concentration of investigated acids in the first several hours of the process run were observed for palmitic and stearic acids together with the total removal of linoleic acid. The concentration of oleic acid was constantly fluctuating.

Keywords: edible oil, fatty acids, wastewater treatment, activated sludge method, aerobic condition.