

BIOTRANSFORMATION OF BREWING WASTE

Stotska O.

Senior Lecturer

Postgraduate Institute of the National

University of Food Technology

Kyiv, Ukraine

БІОТРАНСФОРМАЦІЯ ВІДХОДІВ ПИВОВАРНОГО ВИРОБНИЦТВА

Стоцька О.

старший викладач

Інститут післядипломної освіти Національного

Університету Харчових технологій

м. Київ, Україна,

orcid.org/0000-0002-5594-010X<https://doi.org/10.5281/zenodo.10009741>

Abstract

Brewery wastewater contains dissolved organic substances, therefore, for their highly efficient cleaning, it is necessary to use suitable and economically beneficial ecological technologies. Substances dissolved in water cannot be filtered or precipitated using coagulants, removed using flotation, etc. Some of the impurities can be removed by physical and chemical methods, but the main part of them is in the solution. Effective treatment of such wastes is possible only if biotechnological methods of treatment are used.

Анотація

Стічні води пивоварного виробництва мають у своєму складі розчинені органічні речовини, тому для їх високоефективного очищення необхідно застосування придатних та економічно вигідних екологічних технологій. Розчинені у воді речовини неможливо фільтрувати або осаджувати за допомогою коагулянтів, видаляти за допомогою флотації тощо. Деяку частину забруднень можна видаляти фізико-хімічними методами, але головна частина їх знаходиться в розчині. Ефективне очищення таких стоків можливе лише за умови застосування біотехнологічних способів очищення.

Keywords: brewing production, biotransformation, biotechnology, wastewater, methane fermentation, biogas, feed biomass.

Ключові слова: пивоварне виробництво, біотрансформація, біотехнологія, стічні води, метанове бродіння, біогаз, кормова біомаса

Актуальність досліджень. Харчова промисловість виступає з найважливіших ланок продовольчого комплексу України та відіграє провідну роль у вирішенні питань забезпечення населення якісними продуктами харчування та напоями в обсягах, які є достатніми для формування збалансованого раціону харчування людини. Більш за інші виробництва харчова промисловість тісно пов'язана з сільським господарством за рахунок використання у виробництві сировини рослинного та тваринного походження. Цим явищем обумовлено своєрідність розміщення підприємств, особливості характеру їх роботи та вплив на розвиток та екологічний стан інших галузей агропромислового комплексу. Невирішеними є екологічні проблеми підприємств пивоварної промисловості в галузі очищення стічних вод та переробки відходів, які не знайшли жодного застосування через специфіку свого біохімічного складу.

Джерелами водопостачання пивоварних заводів є відкриті водойми (ріки, озера) і підземні родовища (артезіанські і ґрунтові води).

Споживання води на пивоварних заводах у більшості випадків залежить від прийнятої технології, типу устаткування і схеми водопостачання. Найбільші витрати води спостерігаються в варильному цеху та в цеху охолодження суслу.

Забрудненість стічних вод пивоварного виробництва є дуже високою. Найбільш забрудненими є стоки що утворюються при мийці і замочуванні зерна, від мийки відпрацьованих дріжджів та в цеху миття обладнання. Ці води складають приблизно 27% від загальних стоків і характеризуються високим вмістом зважених речовин – 10 000 – 15 000 мг/л [8, с.514]. На пивоварних заводах стічні води зазвичай скидаються в загальний стік, а звідти потрапляють в міську каналізацію, чим завдають колосальну екологічну небезпеку для оточуючого середовища.

Глобальна екологічна криза та енергозабезпечення населення вимагає від світової спільноти науковців пошуку та впровадження нових способів видобутку альтернативних джерел енергії, яка не завдає шкоди оточуючому довкіллю та має значний економічний ефект.

Найбільш доцільним способом утилізації відходів є метод біотрансформації вторинних матеріальних ресурсів. В його основу покладено принцип застосування унікальної можливості мікроорганізмів трансформувати органічні речовини в корисні для людини продукти – біогаз та кормову мікробну біомасу. Для втілення на практиці таких принципів біодеструкції органічних речовин доцільним є застосування технології метанового бродіння.

Метанове зброджування передбачає являє собою біохімічний процес біотрансформації відходів з отриманням біогазу та кормової біомаси, збагаченої незамінними амінокислотами та вітамінами групи В.

Біогаз являє собою газоподібне паливо, концентрація метану в якому сягає 60-92% в залежності від типу сировини. З біогазу отримують біометан, який за своєю структурою не відрізняється від природного газу й надає можливість підприємству використовувати його для технологічних потреб.

Кормова біомаса, що утворюється в процесі метанового зброджування відходів, збагачена незамінними амінокислотами та має високий ступінь засвоюваності в організмі тварин. Її можна використовувати як добавку до основного раціону кормів.

Проблеми виробництва та енергопостачання мають спільний зв'язок з екологічними проблемами та охороною навколишнього середовища. Екологічна криза призводить до різких змін клімату та низької врожайності сільськогосподарської продукції; отримання неякісного насіння, що унеможливає його використання та спонукає до додаткових закупівель, використання великої кількості добрив для підживлення та захисту врожаю та відповідно, значно підвищує собівартість готової продукції.

Однією з найважливіших умов розвитку сучасних технологій харчової і переробної промисловості є створення безпечного екологічного виробництва шляхом використання безвідходних інноваційних технологій. Робота підприємств харчової і переробної промисловості пов'язана з виснаженням природних ресурсів та утворенням великої кількості відходів. Проблема полягає в тому, що в Україні практично не існує підприємств, що працюють за принципом безвідходних технологій, а проблема очищення стічних вод, що утворюються практично на кожному циклі виробництва, набула особливої гостроти.

Проблема переробки відходів пивоварного виробництва є надзвичайно актуальною, адже при виробництві пива утворюється велика кількість відходів: надлишкові пивні дріжджі, солодова дробина, солодові паростки, післяспиртова барда, зернові відходи, білковий відстій та велика кількість стічних вод з різним ступенем органічних забруднень [6, с.140]. Ці відходи містять комплекс поживних, мінеральних та біологічно активних речовин [2, с.270]. Провідними науковцями розроблено різноманітні технології утилізації вторинних матеріальних ресурсів пивоваріння: запропоновано спосіб використання надлишкових пивних дріжджів в яко-

сті корму худобі після процесу термолізу й опромінення ультрафіолетовими променями для накопичення вітаміну D₂ [4, с.426]. Існують рекомендації щодо використання солодової дробини для культивування продуцентів ферментів та кормових дріжджів [10, с.74]. Солодова дробина може використовуватися для підкормки худоби у нативному вигляді або у сушеній формі [7, с.6335]. Проте, аналіз таких кормів показує, що солодова дробина містить завелику кількість клітковини, що не засвоюється організмом тварин [8, с.515]. Плісняві гриби можуть розщеплювати клітковину та за рахунок цього синтезувати біологічно активні речовини [9, с.36]. В дробині містяться залишки білка, однак рослинний білок є неповноцінним за своїм амінокислотним складом та повністю не засвоюється організмом тварини [5, с.3104].

Найгірша ситуація на пивоварних заводах складається з білковим відстоєм. Цей вид відходу містить гіркі речовини та не може бути використаним для корму худобі в нативному вигляді. Відомі способи екстрагування гірких речовин з відстою [3, с.902], однак всі вони є дорогавартісними й тому не знайшли практичного використання. Найбільш доцільним способом утилізації такого типу відходів може бути застосування процесу біотрансформації.

Стоки, що утворюються при виробництві пива, мають високий ступінь забрудненості [1, с.12]. При замочуванні зерна частина органічних речовин переходить у розчин. В результаті багаторазового використання замочних вод, концентрація органічних речовин поступово збільшується та стічні води потрапляють у загальний стік, забруднення якого сягає критичних величин. Технологія очищення стічних вод пивоварної галузі практично відсутня.

У зв'язку з вищевикладеним актуальними є дослідження, спрямовані на виявлення закономірностей впливу параметрів метанового бродіння на очищення стічних вод пивоварного виробництва та отримання біогазу.

Для створення оптимальних параметрів проточного режиму культивування необхідним є дослідження періодичного процесу зброджування стічних вод. У виробничих умовах можливе зброджування тільки безперервним способом, коли співвідношення посівного матеріалу і культуральної рідини зворотне тому, що має місце у всіх інших мікробіологічних процесах.

З метою дослідження можливості впливу процесу метанової ферментації на деструкцію забрудників, що містяться у стічних водах, проведено дослідження періодичного процесу метанового бродіння.

Для повної біотрансформації забруднюючих речовин, що містяться в стічних водах, необхідні певні умови: оптимальне співвідношення активного мулу та органічних речовин. При цьому може бути досягнуто рівновагу між кількістю попередників метану та швидкістю перетворення їх у метан. Якщо вищезначені умови не виконуються, відбувається перетворення попередників метану в продукти неповного анаеробного окислення - нижчі

жирні кислоти. Спостерігається порушення процесу метанового бродіння й направити його знову в бік утворення метану є надзвичайно складним процесом.

Анаеробному зброджуванню підлягали стічні води загального стоку пивоварних підприємств з

величиною забруднення за хімічним споживанням кисню (ХСК) 2400 мгО₂/дм³.

Метанове зброджування стічних вод проводили при періодичному режиму культивування за температури 45 °С (табл.1).

Таблиця 1

Основні показники процесу метанового бродіння стічних вод пивоварного виробництва в періодичному режимі

Показники		ХСК, мгО ₂ /дм ³	ЛЖК, мг-екв/ дм ³	Молочна кислота, г/дм ³	pH	Об'єм біогазу, дм ³ /дм ³	Співвід. CH ₄ :CO ₂
Початкові		2400±5	0,7±0,02	2,75±0,2	6,2±0,001	-	-
Після посіву		2200±4,5	0,7±0,01	2,73±0,2	6,6±0,002	-	-
Тривалість бродіння, доба	1	2000±4,3	0,7±0,01	1,8±0,2	7,2±0,003	0,45±0,01	-
	2	-	-	-	7,2±0,002	1,5±0,05	-
	4	1500±3,3	2,44±0,11	3,64±0,2	7,6±0,002	2,9±0,02	82:18
	6	-	-	-	7,4±0,001	2,7±0,02	79:21
	8	1300±3,1	4,7±0,20	4,85±0,2	7,4±0,001	1,9±0,03	75:25
	10	-	-	-	7,2±0,002	1,5±0,02	-
	12	940±2,5	5,2±0,21	1,73±0,2	6,8±0,003	0,35±0,01	60:40
	14	-	-	-	7,0±0,001	0,1±0,005	-
	16	750±1,8	4,2±0,12	0,07±0,002	7,0±0,002	0,06±0,001	40:60

Процес метанової ферментації починався не відразу. Було зафіксовано незначне виділення метану в перші дві доби (табл. 1). Одночасно спостерігалось суттєве зниження рівня ХСК в початковий період – з (2400±5) мгО₂/дм³ до (2000±4,5) мгО₂/дм³. Цей процес відбувається за рахунок споживання органічних речовин, що містилися в стічних водах, а також інших речовин, які не враховувалися в дослідях (білків та вищих жирних кислот).

У пивоварному виробництві молочна кислота утворюється при процесі бродіння та дозрівання пива і в результаті розвитку мікроорганізмів у стічній воді. Присутність молочної кислоти є сприятливим фактором для повноцінного метанового бродіння, так як вона легко перетворюється в піровиноградну кислоту, яка є одним з попередників утворення метану.

Експериментально було визначено загальну кількість біогазу - 11,46 ± 0,001 дм³/дм³. При періодичному способі метанового бродіння упродовж 16 діб значення ХСК зменшується з 2400± 5 мгО₂/дм³ до 750±1,8 мгО₂/дм³, тобто загальний ступінь забрудненості зменшився на 69,75%.

Було проаналізовано основні показники метанового зброджування стоків (вміст ХСК, летких жирних кислот (ЛЖК) та молочної кислоти) (табл.1). Найінтенсивніше зниження вмісту рівня органічних речовин спостерігалось в перші 10 діб ферментації. Знижується вміст ХСК та молочної кислоти, а вміст ЛЖК підвищується. На 8-му добу культивування вміст молочної кислоти досягав максимального значення, а потім спостерігали зниження її кількості до 0,07±0,002 г/дм³. Це пояснюється результатами двох процесів перетворення молочної кислоти - утворення й споживання, оскільки вона є найкращим субстратом для живлення метаноутворюючих бактерій. Частина органічних речовин спочатку перетворюється в метан та молочну

кислоту з високим вмістом останньої, а потім набуває процес біотрансформації молочної кислоти в біогаз по мірі зменшення органічних речовин та зниження інтенсивності утворення молочної кислоти.

Молочна кислота є основним субстратом для живлення метаноутворюючих бактерій. Рівень ЛЖК зростає в процесі ферментації і досягав на 16 добу бродіння 4,2 ± 0,12 мг-екв/дм³.

Підвищення концентрації ЛЖК в культуральній рідині про те, що частина попередників метану, навіть при порівняно невисокій концентрації вмісту вуглеводів у зброджувальному середовищі, перетворюється в продукти напіврозпаду. Цей процес є свідченням нестійкості процесу метанової ферментації на середовищах з вуглеводами та існування високої вірогідності наряду протікання процесу в бік утворення кислот.

Леткі жирні кислоти утворюються в певній кількості навіть при встановленій оптимальній швидкості потоку середовища, що є гарантією забезпечення рівноваги між швидкістю утворення попередників метану та швидкістю їх перетворення у метан. Частина попередників – піровиноградна кислота та ацетил-КоА частково перетворюються в продукти неповного окислення – леткі жирні кислоти. Їх присутність визначає залишкове значення ХСК після закінчення процесу ферментації.

На основі проведеного метанового зброджування стічних вод в періодичному режимі було досягнуто зниження ХСК на 69,75% і складає 750±1,8 мгО₂/дм³. Це доводить ефективність його використання у відношенні очищення стічних вод пивоварної галузі.

Зниження значення ХСК відбувалося протягом 16 діб, після чого процес ферментації практично припинився, про що свідчить мізерна кількість газів, які виділялись (0,06±0,001 л/л).

Дослідження параметрів метанового зброджування стічних вод пивоварного виробництва при періодичному режимі культивування дозволяє встановити оптимальні параметри ферментації для їх очищення при безперервному процесі зброджування.

Висновки: застосування процесу періодичного метанового бродиння є доцільним методом для анаеробного очищення стічних вод пивоварного виробництва з високим ступенем забруднення. Час активної ферментації складає приблизно 16 діб з виділенням значної кількості біогазу з високим вмістом метану, який може бути використаний для технологічних потреб на підприємстві. Ступінь забрудненості стічних вод зменшується на 69,75%, що дозволяє використовувати параметри періодичного зброджування для відпрацювання режимів очищення стічних вод у безперервному режимі культивування.

Список літератури:

1. Апостолук С. О. Промислова екологія / С. О. Апостолук, В. С., Джигирей, І. А. Соколовський. – Київ: «Знання», 2012. – 430 с.
2. Pranas Baltrėnas, Alvydas Zagorskis, Antonas Misevičius, Jurij Matvejev, Pieter Kucheruk. Biogas and methane output experimental research in periodical bioreactor processing livestock manure and its mixtures // *Ciência e Técnica*. – 2015. –30, №2. – P. 267-280
3. Yenigün, O., & Demirel, B. (2013). Ammonia inhibition in anaerobic digestion: a review. *Process Biochemistry*, 48(5), 901-911.
4. Y. Yu, J. Kim, and S. Hwang, “Use of real-time PCR for group-specific quantification of acetoclastic methanogens in anaerobic processes: population dynamics and community structures,” *Biotechnology and Bioengineering*, vol. 93, no. 3, pp. 424–433, 2006.
5. Wu ST, Yu ST, Lin LP. Effect of culture conditions on docosahexaenoic acid production by *Schizochytrium* sp. S31. *Process Biochem*. 2015;40:3103–3108.
6. Walker, M., Iyer, K., Heaven, S., and Banks, C. J. (2011). “Ammonia removal in anaerobic digestion by biogas stripping: An evaluation of process alternatives using a first order rate model based on experimental findings”. *Chemical Engineering Journal*. 178(15), 138-145
7. Wang, W., An, C., Yao, Y., Meng, X., Gao, S. S. (2021). De novo biosynthesis and gram-level production of m-cresol in *Aspergillus nidulans*. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 105, 6333—6343. doi: 10.1007/s00253-021-11490-w.
8. Sötemann, S. W., Ristow, N. E., Wentzel, M. C., & Ekama, G. A. (2006). A steady state model for anaerobic digestion of sewage sludges. *Water SA*,31(4), 511- 528.
9. Rocha I.C. Effects of ultrasound on the performance improvement of wastewater microfiltration through a porous ceramic filter / I.C. Rocha, J. J. Marques; A. S. Silva // *Braz. J. Chem. Eng.* vol.26 , №.4, 2009.
10. Кучерук П.П. Дослідження кінетичних параметрів при періодичному метановому бродинні суміші гнойових відходів та силосу кукурудзи // *Відновл. енергетика*. - 2016. - №1. - С.73-78.