

Produkcja i rozpylanie roztworów neutralizujących przykre zapachy w hali podczyszczalni ścieków Przedsiębiorstwa SUPERFISH

*Tadeusz Piecuch, Marek Sasinowski, Artur Nowak,
Janusz Dąbrowski, Grażyna Kościerzyńska-Siekan,
Joanna Dworaczyk, Wojciech Zaremba
Politechnika Koszalińska*

1. Wstęp

W Katedrze Techniki Wodno-Mułowej i Utylizacji Odpadów Politechniki Koszalińskiej opracowano i wdrożono technologie oczyszczania ścieków poprodukcyjnych, które to ścieki emitują nieprzyjemne zapachy (Przedsiębiorstwo SUPERFISH w Kukini koło Ustronia Morskiego, Przedsiębiorstwo „MK Cafe” Palarnia Kawy w Skibnie koło Koszalina), a jednocześnie nie uwzględniono likwidacji z tych ścieków nieprzyjemnych zapachów, to spowodowało, że w zespole prof. T. Piecucha postanowiono podjąć temat produkcji aromatów oraz likwidacji nieprzyjemnych zapachów przy wykorzystaniu olejków zapachowych.

Celem głównym prowadzonych prac badawczych było otrzymanie roztworów neutralizujących przykre zapachy pochodne ścieków i osadów technologicznych, budowane na wywarze z płatków róży, liści mięty, skórek pomarańczy. Przeprowadzono również wstępną ocenę skuteczności neutralizacji przykrych zapachów za pomocą otrzymanych roztworów neutralizujących z ww. roślin, opartą o doświadczenie neutralizacji zapachu w hali technologicznej Przedsiębiorstwa SUPERFISH w Kukini koło Ustronia Morskiego.

2. Metody otrzymywania olejków eterycznych

Olejkami eterycznymi nazywa się przeważnie ciekłe i wonne mieszaniny organicznych związków chemicznych, wydzielane z roślin lub części roślin głównie za pomocą destylacji z parą wodną.

W skład każdego olejku eterycznego wchodzi co najmniej kilkanaście składników – związków chemicznych, należących przeważnie do grupy terpenów, tj. połączeń hydroaromatycznych, i do grupy związków alifatycznych o długich łańcuchach węglowych, nazywanych również terpenami alifatycznymi. Właściwe terpeny nie odznaczają się zazwyczaj bardziej wybitnymi cechami organoleptycznymi. Najbardziej cennymi i charakterystycznymi składnikami większości olejków eterycznych są przeważnie połączenia tlenowe: estry, alkohole alifatyczne lub terpenowe, aldehydy, ketony, tlenki i laktony [7, 11].

Olejki eteryczne pozyskuje się z różnych fragmentów roślin głównie na trzy sposoby: przez destylację z parą wodną, która jest najbardziej popularną metodą otrzymywania olejków oraz ekstrakcję rozpuszczalnikami organicznymi i wytlączanie [4].

2.1. Destylacja z parą wodną

Olejki eteryczne otrzymywane są w większości za pomocą destylacji z parą wodną. Stosowana jest ona przy produkcji olejków słabo rozpuszczalnych w wodzie, których składniki w obecności pary wodnej nie ulegają praktycznie rozkładowi. Ważne jest również, aby w temperaturze około 100°C ubytek części składników rozpuszczalnych w wodzie, nie wpływał w zasadniczy sposób na jakość olejku. Zaletą metody destylacji z parą wodną jest stosunkowo mało skomplikowana aparatura, nie wymagająca wysoko kwalifikowanej obsługi i zachowywania specjalnych środków ostrożności [7].

Olejki eteryczne zawarte są w różnych fragmentach roślin: w kwiatach, liściach, łodygach, owocach, nasionach, korzeniach i kłączach. Surowce zawierające olejki eteryczne poddawane są przerobowi w stanie świeżym lub wysuszonym. Suszenie surowców prowadzi do pewnych strat w zawartości olejku, niemniej jednak przerób suchego surowca przynosi poważne korzyści, jak możliwość zapewnienia produkcji w sposób ciągły przez cały rok.

Otrzymanie odpowiedniej jakości olejku uwarunkowane jest jego czystością. W związku z tym, fragmenty roślin, z których otrzymuje się olejki, powinny być pozbawione wszelkich zanieczyszczeń (części zbutwiałych, spleśniałych), które powodują pozyskanie olejków gorszej jakości [1].

Destylację olejków eterycznych z parą wodną przeprowadza się w aparatach destylacyjnych. Zasadniczymi częściami aparatury destylacyjnej są: destylator, chłodnica i odbieralnik olejku.

W przemyśle stosowane są dwa zasadnicze sposoby prowadzenia destylacji z parą wodną: destylacja z parą wodną wytwarzaną w aparacie destylacyjnym przez ogrzewanie gazami spalinowymi lub węzownicą parową oraz destylacja z parą wodną wytwarzaną poza aparatem destylacyjnym. Źródłem pary jest wówczas kocioł parowy, a para wprowadzona jest do aparatu bezprzepornowo [5].

2.2. Ekstrakcja rozpuszczalnikami organicznymi

Pierwsze laboratoryjne próby ekstrakcji olejków za pomocą lotnych rozpuszczalników przeprowadził Robiquet w roku 1835. Użył do tego celu eteru. W ślad za nim zastosowano do ekstrakcji olejków szereg innych rozpuszczalników [7].

Mimo znacznej liczby rozpuszczalników, jakimi obecnie się dysponuje, tylko kilka z nich spełnia wymogi rozpuszczalników idealnych.

Rozpuszczalnik do ekstrakcji olejków powinien być tani, powinien wrzeć w możliwie niskiej temperaturze, (a więc ulegać łatwemu oddestylowaniu po ukończonej ekstrakcji i regenerowaniu), powinien łatwo rozpuszczać składniki wonne ekstrahowanego surowca, ale nie wchodzić z nimi w reakcje. Również nie powinien być trujący ani łatwopalny. Ciepło parowania rozpuszczalnika musi być możliwie niskie, ponieważ jednym z zasadniczych kryteriów otrzymania produktu wonnego wysokiej jakości jest skrócenie czasu ogrzewania do minimum.

W praktyce do otrzymywania olejków stosuje się takie rozpuszczalniki jak: eter naftowy, aceton, metanol i etanol.

2.3. Wytłaczanie

Metoda ta jest stosowana wyłącznie do otrzymywania olejków cytrusowych, tj. cytrynowego, pomarańczowego, grejpfrutowego, limetowego i bergamotowego. Olejki cytrusowe destylowane z parą wodną zawsze ustępują jakością olejkom wytłaczanym.

We Włoszech, Hiszpanii i w Afryce Północnej do wytwarzania olejków cytrusowych stosuje się nieskomplikowane urządzenia mechaniczne. Natomiast w Stanach Zjednoczonych – w Kalifornii i na Florydzie – są czynne duże, całkowicie zmechanizowane zakłady, przerabiające cytryny, pomarańcze i grejpferty równocześnie na sok pitny i olejek. Trzeba jednak stwierdzić, że olejki te pod względem jakości ustępują miejsca olejkom otrzymywanym metodami prostymi. Przyczyną tego jest to, że w niektórych urządzeniach olejek jest wydzielany wraz z sokiem, który rozpuszcza część najbardziej wartościowych składników olejku [7].

3. Zastosowanie olejków eterycznych

Olejki eteryczne mają bardzo skomplikowany skład chemiczny i w wielu przypadkach stanowią mieszaninę ponad 300 różnych substancji. Dlatego też ubogie składnikowo olejki syntetyczne nie mogą z nimi konkurować.

Olejki eteryczne mają szerokie zastosowanie w przemyśle perfumeryjno-kosmetycznym. Pomimo ogromnego rozwoju przemysłu chemicznego w produkcji olejków syntetycznych, to ze względu na jakość, naturalne produkty wciąż mają szersze zastosowanie.

Olejki eteryczne stosuje się również w przemyśle cukierniczym. Są one składnikami wielu wyrobów cukierniczych.

Olejki eteryczne znalazły także zastosowanie w lecznictwie. Odpowiednio dobrane i zastosowane olejki eteryczne wywierają korzystny wpływ na zdrowie fizyczne i psychiczne. Mogą być podstawowym środkiem leczniczym w stanach długotrwałego przygnębienia, rozdrażnienia, stresu i przemęczenia. Olejki eteryczne są stosowane jako podstawowy lub wspomagający środek w leczeniu wielu schorzeń. Zaletą stosowania olejków w lecznictwie jest to, że można je stosować w połączeniu z innymi środkami farmakologicznymi.

W związku z coraz większym zanieczyszczeniem środowiska przez ciągle rozwijający się przemysł, olejki eteryczne znalazły również zastosowanie do neutralizacji zapachów i zmniejszenia ich uciążliwości.

Techniki kompensacji zapachu są wykorzystywane od ponad czterdziestu lat w takich gałęziach gospodarki, jak oczyszczalnie ścieków, składowiska odpadów, papiernie, przetwórnictwo ryb i odpadów rybnych, zakłady mięsne i tłuszczowe. Obszar zastosowań stopniowo powiększa się, w miarę opracowywania nowych preparatów kompensujących zapach [6].

4. Dezodoryzacja

Ograniczanie emisji zapachowo uciążliwych zanieczyszczeń polega na:

- zapobieganiu emisji odorantów,
- dezodoryzacji gazów odlotowych [12].

Zapobieganie emisji powinno być uwzględniane już na etapie wyboru nowych technologii i projektowania urządzeń. W przypadku istniejących zakładów należy wykorzystać wszelkie możliwości modyfikacji technologii.

W wielu sytuacjach efektywne zmniejszenie emisji osiąga się przez przestrzeganie przepisów ogólnotechnicznych i sanitarnych.

Dezodoryzacja gazów może polegać m. in. na:

- usuwaniu zanieczyszczeń uciążliwych zapachowo (często występujących w ilościach śladowych obok dominujących zanieczyszczeń),

- przekształcaniu zanieczyszczeń zapachowo uciążliwych w substancje bezwonne lub substancje charakteryzujące się wysokimi progami węchowej wyczuwalności,
- wprowadzeniu domieszek, zmieniających charakter zapachu lub zmniejszających jego intensywność (środki maskujące i neutralizujące).

Metody dezodoryzacji gazów odlotowych różnią się od standardowych metod oczyszczania gazów. Ich celem nie musi być usunięcie wszystkich zanieczyszczeń (nie wszystkie są odorantami) [8].

Wśród metod dezodoryzacji wyróżniamy takie metody jak:

- absorpcja,
- adsorpcja,
- spalanie termiczne i katalityczne,
- biologiczne oczyszczanie gazów,
- neutralizacja zapachu.

Wybór najbardziej skutecznej metody dezodoryzacji jest trudny. Polega zwykle na przeglądzie piśmiennictwa dotyczącego efektywności różnych technik stosowanych w zakładach o podobnym profilu. W przypadku braku takich danych można poszukiwać odpowiednich rozwiązań, kierując się informacjami o natężeniu emisji zanieczyszczeń oraz o charakterze emitowanych gazów.

Określając przypuszczalny skład gazów, zakłada się zwykle, że podobieństwo zapachu jest związane z obecnością podobnych związków dominujących zapachowo. Dzięki temu podobne techniki dezodoryzacji mogą być wykorzystywane w różnych gałęziach przemysłu niezależnie od tego, jakie zanieczyszczenia dominują ilościowo.

Najczęściej przykry zapach gazów jest związany z obecnością takich związków, jak:

- związki nieorganiczne: siarkowodór, fluorowodór, arsenowodór, fosforowodór, amoniak, ditlenek siarki, tlenki azotu,
- związki organiczne: tole, sulfidy i disulfidy, aminy, kwasy karboksylowe, aldehydy i ketony.

5. Badania własne

5.1. Wybór metody

W niniejszej pracy zastosowano metodę destylacji z parą wodną w celu próby uzyskania olejków eterycznych z materiału roślinnego.

Wybór tej metody nie jest obojętny dla analizowanego materiału roślinnego. Stosowana jest ona przy uzyskiwaniu olejków słabo rozpuszczalnych

w wodzie, a ewentualna strata składników rozpuszczalnych nie wpływa w zasadniczy sposób na jakość olejku. Metoda ta charakteryzuje się nieskomplikowaną aparaturą, jak i stosunkowo niskimi kosztami prowadzenia procesu w porównaniu do innych sposobów pozyskiwania olejków.

5.2. Stosowane odczynniki

Woda destylowana podgrzewana do 100°C w celu uzyskania pary wodnej, która z kolei jest nośnikiem wydzielonego olejku eterycznego z materiału roślinnego.

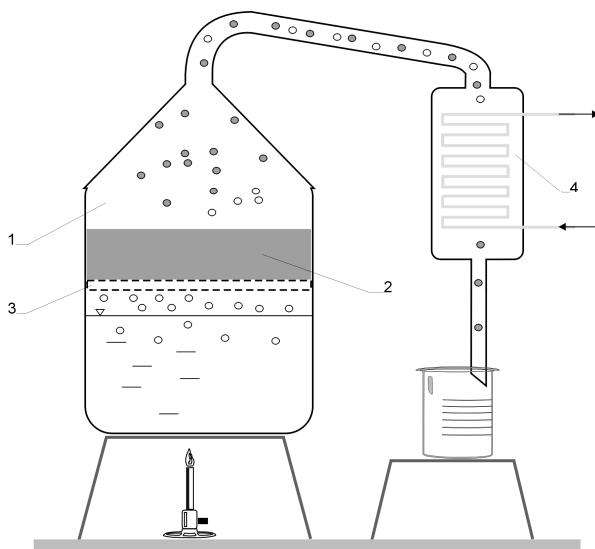
5.3. Aparatura

Aparat do produkcji olejków eterycznych otrzymywanych z płatków róży oraz liści mięty przedstawiono na rysunku 1. Składa się on z trzech podstawowych części; destylatora, chłodnicy i odbieralnika. Destylator jest ustawiony na źródle ciepła, wewnątrz którego znajduje się sito (3) służące do utrzymania materiału roślinnego (2) nad powierzchnią podgrzewanej cieczy. Przykryty jest stożkową pokrywą (1) z uszczelnieniem hydraulicznym. Górny króciec pokrywy połączony jest szlifem z chłodnicą (4), w której następuje chłodzenie i skraplanie mieszaniny pary wodnej i oparów olejków eterycznych (które są zazwyczaj nierozpuszczalne w wodzie i pływają po jej powierzchni).

Do produkcji olejków eterycznych otrzymywanych ze skórek pomarańczy posłużyła aparatura przedstawiona na rysunku 2. Kolba (1), służy do wytwarzania pary wodnej nasyconej. Następnie, przy pomocy szklanej rurki, para jest wprowadzana do naczynia (2), z właściwą mieszaniną destylowaną. W dalszym etapie, destylat skrapla się w chłodnicy z wodą (3) i odprowadzany jest do odbieralnika (4), w którym oddzielona od olejku woda, zlewana jest do naczynia (5).

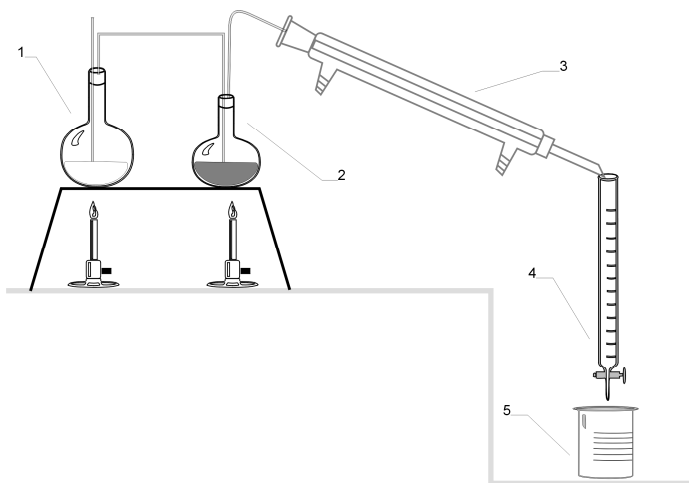
W badaniach wykorzystano sprzęt niezbędny do analiz i pomiarów:

- pH-metr,
- termometr, do kontrolowania i utrzymywania odpowiedniej temperatury podczas procesu destylacji z parą wodną,
- łąźnię wodną, do uzyskania suchej pozostałości badanej próbki,
- wagę analityczną, do dokładnego odczytu wagi suchej pozostałości analizowanej próbki,
- wagę techniczną, do wykonania naważki surowca.



Rys. 1. Schemat stanowiska doświadczalnego do produkcji kondensatów zapachowych z róży i mięty (objaśnienia w tekście)

Fig. 1. Diagram of experimental stand for aromatic condensates from rose and mint production



Rys. 2. Schemat stanowiska doświadczalnego do produkcji kondensatów zapachowych z pomarańczy (objaśnienia w tekście)

Fig. 2. Diagram of experimental stand for aromatic condensates from orange production

5.4. Badane substraty

Duży wpływ na wybór użytych roślin do badań miała ich dostępność.

Mentha piperita (mięta pieprzowa) jest to bylina z rodziny Labiatae (Wargowych), która powszechnie uprawiana jest w Europie i Ameryce Północnej. W Polsce hodowana jest od wielu lat. Rozmnaża się wegetatywnie po ścięciu, głównie z rozłogów. Materiał można zbierać w okresie wiosenno – jesiennym. Jednak najlepszą wydajność olejków otrzymuje się ze zbiorów po kwitnieniu, ponieważ w okresie kwitnienia zwiększa się zawartość jednego ze składników olejku eterycznego – mentofuranu, co pogarsza zapach surowca [10].

Drugim materiałem użytym do badań były płatki róż ogrodowych oraz róż dzikich. *Rosa canina* (róża dzika) jest kolczastym krzewem, występującym w Europie, na Syberii oraz w Ameryce Północnej i w Meksyku. W Polsce rośnie pospolicie w zaroślach, na brzegach lasów, w pobliżu domostw oraz na miedzach i nieużytkach. Materiał można zbierać w miesiącach lipcu i sierpniu.

Surowiec z mięty i róż na potrzeby badań został zebrany w miesiącach letnich: lipcu i sierpniu 2004 roku, z prywatnych ogrodów oraz prywatnego ogródka działkowego. Zarówno mięta, jak i krzewy róż rosną w dobrze nasłonecznionym miejscu. Ponadto surowiec pochodzi od zdrowych oraz zadbanych bylin i krzewów, pozbawionych wszelkich chorób. Dlatego też można powiedzieć, że materiał użyty do badań był prawdopodobnie dobrej jakości.

Trzecim, ostatnim materiałem wykorzystanym do badań był owoc z rodziny cytrusów - pomarańcza. Uprawiana jest ona głównie we Włoszech i Hiszpanii. Stanowi surowiec do produkcji dżemów, marmolad, likierów (curaçao, cointreau) i nalewek alkoholowych. Olejki eteryczne mogą być otrzymywane z kwiatów, liści oraz jaskrawopomarańczowej skórki. W Polsce, ze względu na warunki klimatyczne nie jest ona uprawiana. Dlatego też, do badań posłużyły skórki z pomarańczy zakupionych w sklepie.

Założeniem było wykonanie badań na świeżym substracie, bowiem suszenie według literatury fachowej, prowadzi do pewnych strat w zawartości olejków eterycznych [9].

5.5. Metodyka badań

Badania wykonano według następującej procedury:

1. Posortowanie zebranych roślin w celu uzyskania jak najlepszego surowca roślinnego do badań – eliminacja suchych, zwiędniętych, zbutwiałych, spleśniałych i zaatakowanych przez szkodniki roślin.
2. Rozdrobnienie materiału roślinnego w celu zwiększenia powierzchni styku z parą wodną, jak również lepszej penetracji pary wodnej do wnętrza roślin. Czynność ta ułatwia również w znacznym stopniu przygotowanie odpowiedniej naważki, a także załadowanie i rozładowanie destylatora surowcem.

3. Sporządzenie odpowiedniej naważki surowca do wykonania próbki. Z uwagi na ograniczoną ilość posortowanego substratu, spełniającego założenia punktu pierwszego, objętość substratu, jak i małą objętość destylatora określono dla wszystkich analizowanych materiałów następujące naważki: 50, 100 i 200 g/dm³.
4. Dla płatków róży oraz liści mięty - zasypanie odważonego materiału roślinnego na sito destylatora, po wcześniejszym dodaniu 4 dm³ wody destylowanej. Na podstawie przeprowadzonych kilku prób określono, że jest to niezbędna ilość wody potrzebna do wytworzenia pary wodnej podczas czterogodzinnej destylacji. Natomiast dla skórek pomarańczy – rozdrobnienie przy użyciu miksera odważonego surowca – w tym przypadku skórek, i umieszczenie ich w kolbie (2), dodaniu 1,5 dm³ wody destylowanej do kolby (1). Na podstawie przeprowadzonych kilku prób określono, że jest to niezbędna ilość wody potrzebna do wytworzenia pary wodnej podczas dwugodzinnej destylacji (rysunek 2).
5. Szczelne skręcenie destylatora w celu utrzymania w jego wnętrzu żądanej temperatury i wyeliminowania strat mieszaniny pary wodnej z olejkim eterycznym.
6. Powolne podgrzewanie destylatora do temperatury 101°C (wywołanie wrzenia wody) w celu uzyskania pary wodnej.
7. Destylacja z parą wodną na odważonym materiale roślinnym w temperaturze 101°C w określonym w punkcie 4 czasie (w analizach wstępnych ustalono, optymalny czas ekstrakcji olejku z badanego materiału roślinnego).
8. Pozostawienie otrzymanego ekstraktu na 24 h w celu wyraźnego rozdzielenia olejku z mieszaniny.
9. Usunięcie zbędnej wody zgromadzonej w dolnej części separatora w celu wyodrębnienia surowego olejku.
10. Filtracja surowego olejku na bibułowym sączku w celu wyeliminowania zanieczyszczeń (barwników, parafin, wosków roślinnych, żywic, tłuszczów, związków pektynowych).
11. Pomiar pH, ocena zapachu (metodą organoleptyczną przez pięć osób), suchej pozostałości.
12. Powtórzenie badania z dwukrotnie większą naważką surowca.
13. Wykonanie kolejnej serii badań z zastosowaniem materiału roślinnego innego surowca.

5.6. Intensywność zapachu

W celu określenia, czy otrzymana metodą destylacji z parą wodną substancja posiada właściwości aromatyczne, niezbędnym było stworzenie systemu sprawdzania i porównywania badanej substancji względem ustalonego wzorca. Jako punkt wyjściowy określono wzorzec, czyli substancję, która nie wydzielala żadnego zapachu podczas badań. Posłużono się tu wodą destylowaną. Określono umownie pięciostopniową skalę intensywności zapachu (tabela 1), gdzie

najniższy stopień skali „0” oznacza brak zapachu (w naszym wypadku jest to wzorzec), 1 stopień to słaby zapach, kolejne to; średnio wyczuwalny zapach, intensywny zapach i bardzo intensywny zapach.

Stopień skali	Skala intensywności zapachu
0	Bez zapachu
1	Słaby zapach
2	Średnio wyczuwalny zapach
3	Intensywny zapach
4	Bardzo intensywny zapach

Tabela 1. Pięciostopniowa skala intensywności zapachu określona przez zespół badawczy

Table 1. Five degree scale of fragrance intensity defined by experimental team

5.7. Opis i analiza wyników przeprowadzonych badań

5.7.1. Analiza organoleptyczna

Percepcja zapachu każdego człowieka jest inna. Dla zniwelowania subiektywnego odbioru intensywności zapachu poszczególnych próbek otrzymanych substancji powołano pięcioosobowy zespół i wykonano ocenę zapachu, gdzie wynikiem badań jest średnia arytmetyczna z wyników indywidualnych. Osoby biorące udział w ocenie intensywności zapachu badanych próbek otrzymały umownie numerację I, II, III, IV oraz V. Zadaniem każdego z pięciu oceniających było wydanie opinii według „skali zapachowej” o intensywności zapachu dla poszczególnych próbek. Wywiad został przeprowadzony pojedynczo z każdym badającym zapach w osobnym pomieszczeniu w celu wyeliminowania ewentualnej pomyłki związanej z zasugerowaniem stopnia intensywności zapachu przez inną osobę. Określono zapachy dla czterech próbek ekstraktów z płatków róży, liści mięty oraz skórek pomarańczy. Każdorazowo uwzględniono próbkę wzorcową. Badanie powtórzono trzykrotnie dla podniesienia wiarygodności ocen w piętnastominutowych odstępach czasu w celu wyeliminowania pomyłki związanej z możliwą chwilową utratą właściwej percepcji powonienia. Podczas doświadczenia temperatura otoczenia była stała i wynosiła 23°C. Wszystkie wyniki zestawiono w tabeli 2.

Badania organoleptyczne uzyskanych ekstraktów jednoznacznie wykazały ich właściwości aromatyczne. Zgodnie z przewidywaniami w zależności od wielkości naważki surowca uzyskano ekstrakty charakteryzujące się różną intensywnością zapachu.

Tabela 2. Ocena intensywności zapachu próbek ekstraktu z róży, mięty i pomarańczy– trzykrotne badanie przez 5 osób.

Table 2. Rose, mint and orange extract samples fragrance intensity assessment – three tests by each by all members of team

Osoba	Naważka	Róża					Mięta					Pomarańcza				
		0	1	2	3	4	0	1	2	3	4	0	1	2	3	4
Osoba 1	Naważka 0	x					x					x				
		x					x					x				
		x					x					x				
Osoba 2		x					x					x				
		x					x					x				
		x					x					x				
Osoba 3		x					x					x				
		x					x					x				
		x					x					x				
Osoba 4		x					x					x				
		x					x					x				
		x					x					x				
Osoba 5		x					x					x				
		x					x					x				
		x					x					x				
Osoba 1		x					x					x				
		x					x					x				
			x				x						x			
Osoba 2			x				x						x			
		x					x					x				
		x					x					x				
Osoba 3		x					x						x			
			x				x					x				
				x			x						x			
Osoba 4			x				x						x			
		x					x					x				
		x					x					x				
Osoba 5			x				x						x			
			x				x						x			
			x				x						x			

Tabela 2. cd.
Table 2. cont.

Osoba	Naważka	Róża					Mięta					Pomarańcza				
		0	1	2	3	4	0	1	2	3	4	0	1	2	3	4
Osoba 1	Naważka 2			x				x					x			
				x					x				x			
				x					x					x		
Osoba 2				x				x					x			
			x						x					x		
Osoba 3					x				x					x		
					x					x			x			
Osoba 4			x					x						x		
				x					x				x			
Osoba 5				x					x					x		
		x					x						x			
Osoba 1	Naważka 3					x				x					x	
					x				x						x	
Osoba 2					x				x					x		
					x					x					x	
Osoba 3					x				x		x					x
						x				x					x	
Osoba 4				x						x					x	
					x						x				x	
Osoba 5					x						x					x
						x						x				x
			x							x				x		

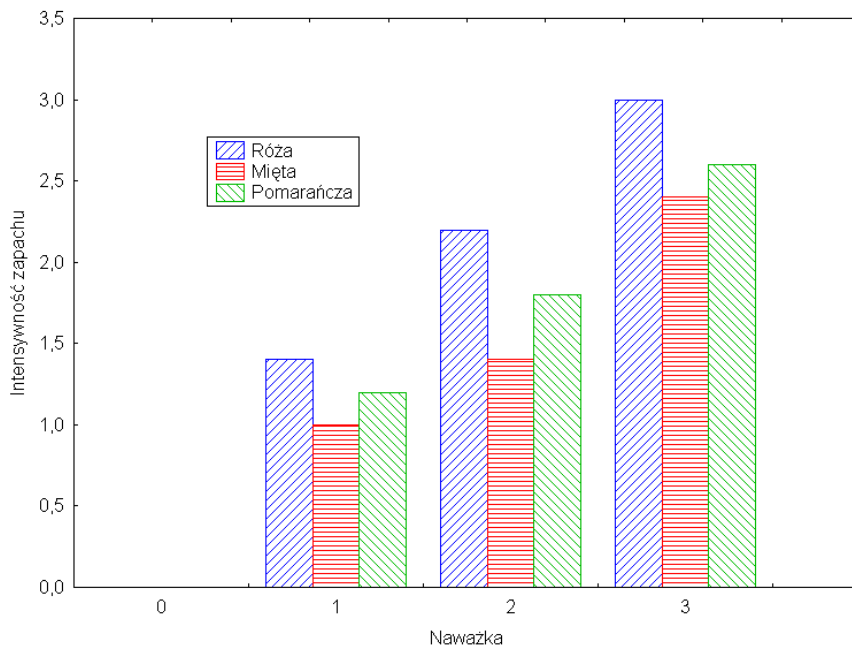
Ekstrakty ze wszystkich badanych materiałów roślinnych, wytworzone z najmniejszych naważek surowca wykazują według zespołu badawczego w pięciostopniowej skali „słaby zapach”, dwukrotne zwiększenie naważki surowca dało wyraźnie średnio wyczuwalny zapach wywaru z róży oraz pomarańczy. Natomiast w przypadku wywaru z mięty, wykazano raczej słabą intensywność zapachu. Trzykrotne zwiększenie naważki surowca spowodowało, że wszystkie uczestniczące w badaniu osoby, wskazały na „intensywny” zapach w odniesieniu do wywaru z róży. Dla wywaru z mięty, większość osób wskazała na „średnio wyczuwalny” zapach. Natomiast w przypadku pomarańczy większość wskazań była na „intensywny” zapach. Tak więc opinia osób biorących udział w ocenie intensywności zapachu z wywarów poszczególnych roślin, wskazuje że najbardziej intensywnym zapachem charakteryzuje się wywar z płatków róży, następnie pomarańcza, a na końcu sklasyfikowano wywar z liści mięty.

Na podstawie uzyskanych informacji o intensywności zapachu poszczególnych próbek ekstraktów (tabela 3) można wnioskować, że w zależności od wielkości naważki surowca użytego w doświadczeniu zmienia się stężenie substancji aromatycznych zawartych w otrzymanych próbkach. Krzywe intensywności zapachu (rysunek 3) jednoznacznie wykazują, że intensywność zapachowa ekstraktów wszystkich materiałów roślinnych wziętych do badań, zwiększa się wraz ze zwiększeniem naważek użytych do badań surowców.

Tabela 3. Intensywność zapachu poszczególnych próbek ekstraktu z róży, mięty i pomarańczy po uśrednieniu wyników badań

Table 3. Rose, mint and orange extract samples fragrance intensity after averaging of test results

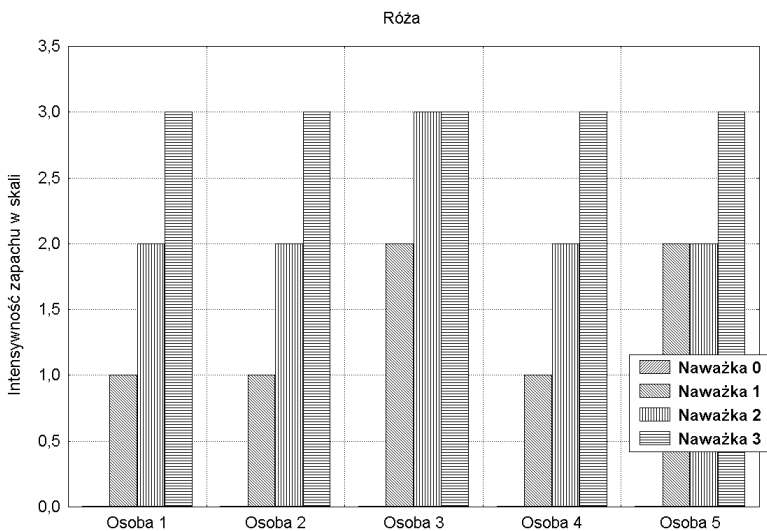
Naważka	Intensywność zapachu w 5-stopniowej skali														
	Róża					Mięta					Pomarańcza				
	Os. I	Os. II	Os. III	Os. IV	Os. V	Os. I	Os. II	Os. III	Os. IV	Os. V	Os. I	Os. II	Os. III	Os. IV	Os. V
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1	1	1	2	1	2	1	1	1	1	1	1	1	2	1	1
2	2	2	3	2	2	2	1	2	1	1	1	2	2	2	2
3	3	3	3	3	3	3	2	2	2	3	3	2	3	2	3



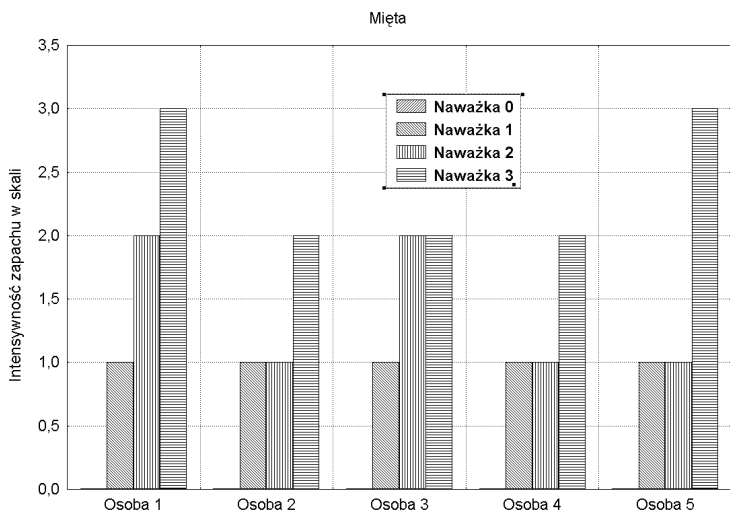
Rys. 3. Wykres intensywności zapachu po uśrednieniu wyników z tabeli 3

Fig. 3. Fragrance intensity plot after averaging results in table 3

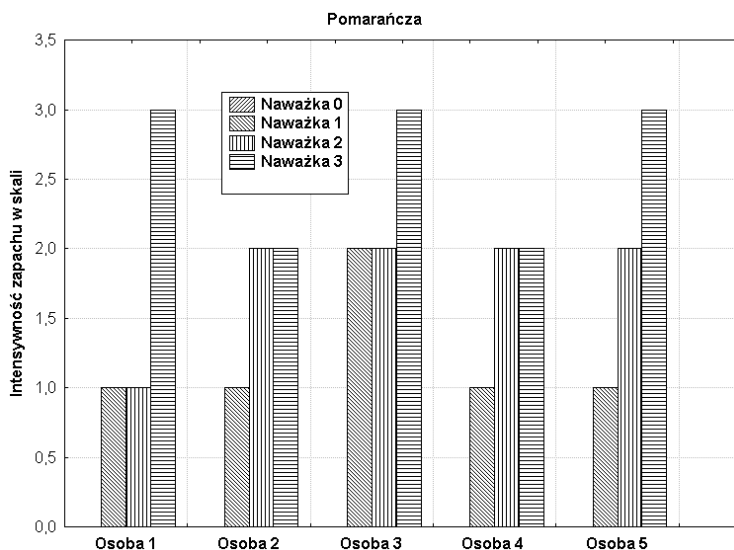
Na rys.3 przedstawiono zestawienie uśrednionych wyników trzykrotnych ocen intensywności zapachu z poszczególnych ekstraktów, wykonanych przez wszystkie biorące w doświadczeniu osoby. Oceniający bezbłędnie wskazali próbki wzorcowe, jednoznacznie wskazano również intensywność zapachu ekstraktu z mięty jako próbki „1” oraz ekstraktu z róży jako próbki „3”. Dla pozostałych próbek wskazania były nieco rozbieżne. Zauważyć jednak należy, że dwie osoby (oznaczone numerami II i IV) z pośród całej pięcioosobowej grupy, dokonały identycznych wskazań intensywności zapachu dla wszystkich ekstraktów o różnych naważkach. Istnieje więc duże prawdopodobieństwo, że wskazania intensywności zapachu tych właśnie osób są najbardziej trafne. Na rysunkach 4 a, b, c przedstawiono wyniki percepcji zapachu wszystkich osób biorących udział w doświadczeniu, uwzględniając rodzaj badanego substratu..



Rys. 4a. Wykres percepcji zapachu pięciu osób dla ekstraktów z róży
Fig. 4a. Plot of fragrance perception of five people for rose extracts



Rys. 4b. Wykres percepcji zapachu pięciu osób dla kolejno podanych ekstraktów z mięty
Fig. 4b. Plot of fragrance perception of five people for mint extracts



Rys. 4c. Wykres percepcji zapachu pięciu osób dla kolejno podanych ekstraktów z pomarańczy

Fig. 4c. Plot of fragrance perception of five people for orange extracts

5.7.2. Analiza chemiczna

Zespół badawczy uzależnił rodzaj wykonanych analiz chemicznych od wyposażenia laboratorium i dostępności sprzętu pomiarowego. Na podstawie obowiązującej metodyki opisanej w literaturze [3], dla otrzymanych ekstraktów wykonano następujące oznaczenia:

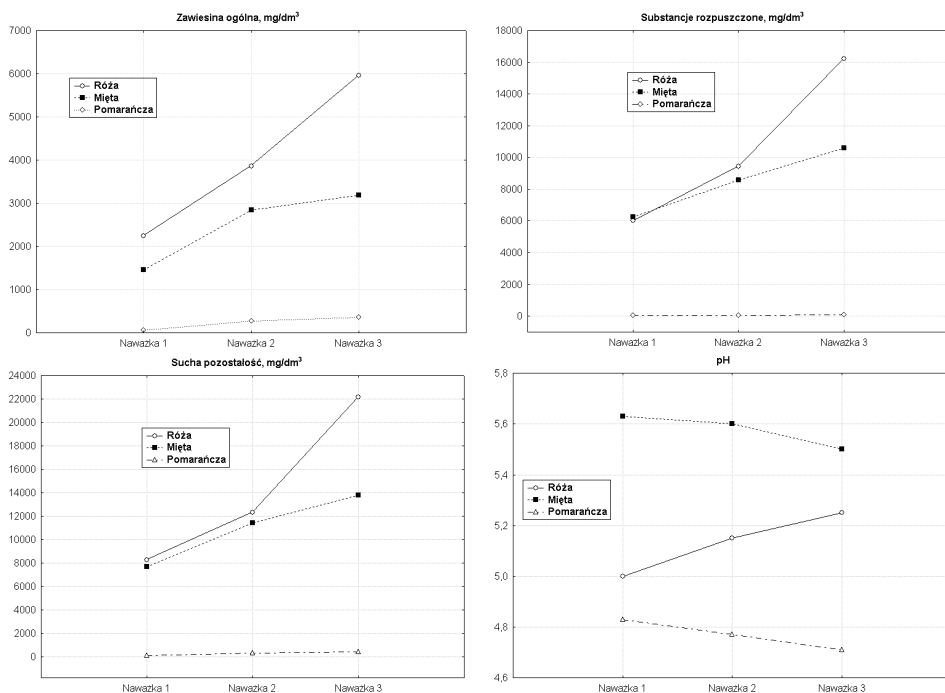
- zawiesin ogólnych metodą wagową bezpośrednią,
- substancji rozpuszczonych (przesączalnych),
- suchej pozostałości, jako sumy zawiesiny ogólnej i substancji rozpuszczonych ,
- pomiaru pH.

Uzyskane wyniki analizy chemicznej zestawiono w (tabeli 4) oraz przedstawiono graficznie na (rysunek 5).

Tabela 4. Wyniki analiz chemicznych wykonanych na wywarach z róży, mięty i pomarańczy

Table 4. Results of chemical analysis of rose, mint and orange decoctions

Naważka	Zawiesina ogólna (mg/dm ³)	Substancje rozpuszczone (mg/dm ³)	Sucha pozostałość (mg/dm ³)	pH
Róża				
1	2248	6000	8248	5,00
2	3856	9442	12298	5,15
3	5962	16202	22164	5,25
Mięta				
1	1462	6236	7698	5,63
2	2844	8594	11438	5,60
3	3182	10612	13794	5,50
Pomarańcza				
1	52	32	84	4,83
2	268	52	320	4,77
3	352	72	424	4,71



Rys. 5. Wyniki analiz chemicznych wykonanych na wywarach z róży, mięty i pomarańczy
Fig. 5. Chemical analysis results of rose, mint and orange decoctions

Analizując powyższe wyniki należy zaznaczyć, że niewielkie objętości kolb, zastosowane w aparaturze do wytwarzania wywaru z pomarańczy (rysunek 2), dały w efekcie niewielką ilość produktu końcowego destylacji. Ilość uzyskanego olejku eterycznego oszacowano na około 4 cm^3 dla naważki 50 g/dm^3 oraz około 14 cm^3 dla naważki 200 g/dm^3 . Z tego też względu do analizy chemicznej, posłużył cały uzyskany z destylacji wywar, tzn. nie oddzielono od niego wody.

6. Neutralizacja przykrego zapachu w hali zakładu przetwórstwa ryb SUPERFISH

6.1. Lokalizacja próby

Celem sprawdzenia efektywności działania otrzymanych roztworów zapachowych postanowiono rozpylić określoną dawkę każdego z nich na hali podczyszczania ścieków poprodukcyjnych z przetworni ryb SUPERFISH, zlokalizowanej w Kukini koło Ustronia Morskiego. Źródłem uciążliwych zapachów są więc zawieszinowe ścieki poprodukcyjne zebrane w zbiorniku buforowym oraz pochodzące z kolejnych procesach, takich jak flotacja, sedymentacja z koagulacją, sorpcja oraz sedymentacja w osadniku radialnym. [2] W związku z niewielką ilością uzyskanych ekstraktów zapachowych, tj. po 100 cm^3 , postanowiono poddać badaniu wydzieloną część hali o kubaturze 28 m^3 (o wymiarach $2 \times 14 \times 2 \text{ m}$). Ustalono, że organoleptyczny pomiar intensywności zapachu poszczególnych próbek będzie prowadzony w dwóch strefach: w pierwszej – w odległości 60 cm od miejsca rozpylania substancji oraz w drugiej – usytuowanej 120 cm od odstojników Dorra nr III i V (rysunek 6).



Rys. 6. Osadniki typu Dorra nr III i V w hali podczyszczania ścieków firmy SUPERFISH – strefa prowadzonych badań

Fig. 6. Dorr type settlers no. III and V in wastewater pretreatment plant in SUPERFISH Company – experimental zone



Rys. 7. Zraszac ręczny typu „KWAZAR”
o pojemności 1 dm³

Fig. 7. Hand sprinkler “KWAZAR” – 1 dm³
of capacity

6.2. Metodyka przeprowadzonej próby neutralizacji przykrego zapachu

Otrzymane ekstrakty zapachowe o poszczególnych stężeniach rozcieńczono spirytusem do objętości 250 cm³ w celu zwiększenia objętości próbki niezbędnej do skutecznego użycia ręcznego zraszacza typu KWAZAR o pojemności 1 dm³ – rysunek 7.

Próbie realizowano wg następującego scenariusza:

- określenie miejsca i kubatury części hali poddanej neutralizacji,
- intensywne rozpylanie określonej ilości roztworu neutralizującego o najmniejszym stężeniu po wytyczonej powierzchni hali,
- badanie intensywności zapachu rozpylonego ekstraktu roślinnego oraz czasu neutralizacji przykrego zapachu ryb przez pięcioosobowy zespół,
- powtórzenie badania z roztworem o dwukrotnie większym stężeniu po piętnastominutowej przerwie w celu uzyskania właściwej percepcji zapachu przez zespół badawczy,
- powtórzenie badania z roztworem o trzykrotnym stężeniu po kolejnej piętnastominutowej przerwie,
- wykonanie drugiej serii badań z roztworami zapachowymi wykonanymi z innego materiału roślinnego przy zachowaniu tej samej metodyki.

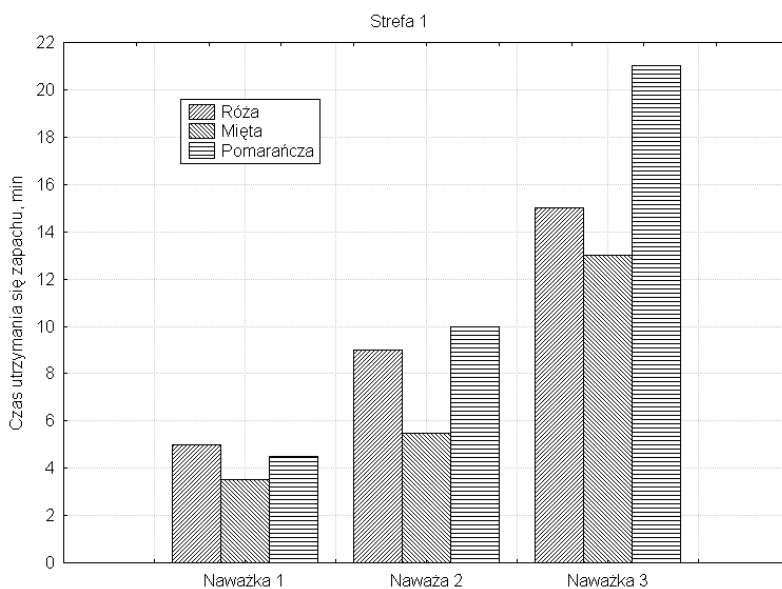
6.3. Analiza wyników przeprowadzonej dezodoryzacji

Badania polegały na zmierzeniu czasu utrzymującego się zapachu rozpylonej substancji przez zespół badawczy w dwóch strefach. Należy podkreślić, że czas rozpylania każdej z próbek zapachowych wynosił około 45 s. i nie był wliczony do czasu utrzymywania się zapachu. Zespół ustalił, że czas powrotu do pierwotnego przykrego zapachu stanowi dwukrotność czasu utrzymywania się rozpylonej substancji – tabela 5 oraz rysunki 8 i 9.

Tabela 5. Zestawienie czasów utrzymywania się zapachu w strefach w zależności od stężenia otrzymanego ekstraktu z róży i mięty

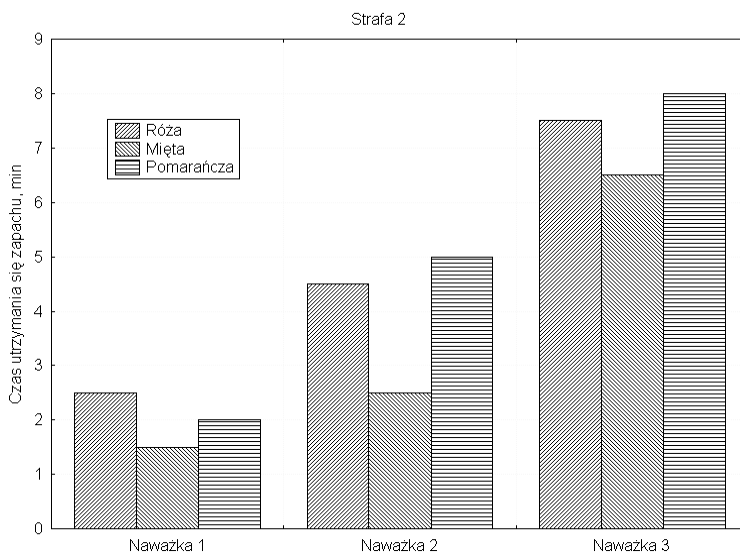
Table 5. Breakdown of fragrances duration in zones depending on concentration of gained extract from rose, mint and orange

Naważka	Ilość surowca (g/dm ³)	Czas utrzymywania się zapachu [min]	
		Strefa 1	Strefa 2
Róża			
1	50	5	2,5
2	100	9	4,5
3	200	15	7,5
Mięta			
1	50	3,5	1,5
2	100	5,5	2,5
3	200	13	6,5
Pomarańcza			
1	50	4,5	2
2	100	10	5
3	200	21	8



Rys. 8. Czas utrzymywania się zapachu ekstraktu z róży, mięty oraz pomarańczy w strefie 60 cm od miejsca rozpylenia substancji zapachowej

Fig. 8. Fragrance of rose, mint and orange extract duration in zone 60 cm from spraying spot of aromatic substance



Rys. 9. Czas utrzymywania się zapachu ekstraktu z róży, mięty oraz pomarańczy w strefie 120 cm od miejsca rozpylenia substancji zapachowej

Fig. 9. Fragrance of rose, mint and orange extract duration in zone 120 cm from spraying spot of aromatic substance

8. Wnioski

- W wyniku przeprowadzonej destylacji z parą wodną substratów uzyskanych z róży, mięty i pomarańczy, powstały ekstrakty charakteryzujące się właściwościami aromatycznymi.
- Otrzymane ekstrakty, zależnie od wielkości nawązki substratu użytego do destylacji, różniły się intensywnością zapachu.
- Największe stężenie substancji aromatycznych (intensywny zapach) w ekstrakcie, uzyskano dla największych nawązek substratu użytego do procesu destylacji.
- Ekstrakty o największym stężeniu substancji rozpuszczonych charakteryzują się intensywnym zapachem.
- Badania przeprowadzone na hali podczyszczania ścieków firmy SUPER-FISH wykazały skuteczność otrzymanych substancji zapachowych w neutralizacji przykrych zapachów.
- Długość czasu neutralizacji jest uzależniona od wielkości nawązki surowca użytego do otrzymania ekstraktu zapachowego.
- Wzrost stężenia ekstraktu wydłuża czas skutecznej dezodoryzacji.

- Najlepsze właściwości dezodoryzujące wykazał ekstrakt z pomarańczy, natomiast najgorsze - ekstrakt z mięty.
- Skuteczność dezodoryzacji maleje wraz ze wzrostem odległości od miejsca rozpylenia substancji neutralizujących przykry zapach.

Literatura

1. **Bandrowski J., Troniewski L.:** *Destylacja i rektyfikacja*. Skrypty uczelniane nr 1954, Politechnika Śląska, Gliwice 1996.
2. **Dąbrowski T.:** *Oczyszczanie ścieków z zakładu przetwórstwa ryb* Praca doktorska. Promotor prof. dr hab. inż. Tadeusz Piecuch. Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Środowiska. Warszawa 2004.
3. **Hermanowicz W., Dojlido J., Dożańska W., Koziarowski B., Zerbe J.:** *Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków*. Wydawnictwo Arkady 1999.
4. <http://www.imm.org.pl/bird/prod.htm>: Pozyskiwanie olejków eterycznych.
5. <http://www.imm.org.pl/bird/prod.htm>: Produkcja olejków.
6. <http://www.wizaz.pl/aromaterapia.html>: Olejki eteryczne – co to jest?
7. **Kilimek R.:** *Olejki eteryczne*. Wydawnictwo Przemysłu Lekkiego i Spożywczego, Warszawa 1957.
8. **Kośmider J., Mazur-Chrzanowska B., Wyszyński B.:** *Odory*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2002.
9. **Kuropka J.:** *Oczyszczanie gazów – Laboratorium*. Politechnika Wrocławska.
10. **Ożarowski A., Jaroniewski W.:** *Rośliny lecznicze i ich praktyczne zastosowanie*.
11. *Swoiste substancje roślin uprawnych*. Wydawnictwo Arkady.
12. **Walus J., Tatoj P., Palica M., Chmiel K.:** *Zalety i wady ozonowania w fazie gazowej*. Rocznik Ochrony Środowiska Tom 3, Rok 2001.

Production and Spraying Solutions Neutralizing Unpleasant Smells in the Wastewater Pretreatment Plant in SUPERFISH Company

Abstract

Obtaining solutions neutralizing unpleasant smells from wastewater and technological deposits using rose petals, mint leaves, skins for orange was a main purpose of carried out research work. Also preliminary assessment of the effectiveness of neutralization of unpleasant smells using solutions obtained from given plants, based on experiments on smell in wastewater pretreatment plant in the SUPERFISH Company in Kukinia by Ustronie Morskie, Poland.

The method of distillation with steam was applied in this work for the purpose of obtaining essential oils from plant material.

Choice of this method is important to analysed plant material. It is applied at getting poorly water-soluble oils and the possible loss of soluble elements does not influence the quality of oil. This method is characterized by uncomplicated apparatus, as well as relatively low costs of carrying the process in comparing to other methods of obtaining oils.

Apparatus for production of essential oils obtained from rose petals and mint leaves is presented in fig. 1.

Apparatus for production of essential oils obtained from orange skins is presented in fig. 2.

In order to determine if substance obtained using method of distillation with steam has aromatic properties, it was essential to create the system of testing and comparing studied substance against established standard. As a starting point standard substance was established, i.e. substance which gave no smell off during examinations. Distilled water was used here as a standard. Next five degree scale of smell intensity was determined contractually (table 1), where lowest degree of the scale "0" means the lack of the smell (standard), 1 is a weak smell, next: average perceptible smell, intense smell and very intense smell.

In order to examine effectiveness of action of obtained aromatic solutions it was decided to spray the determined dose of each of them in the pretreatment plant of wastewater from a SUPERFISH fish- plant

Examinations consisted in measuring the time of the fragrance duration of sprayed substance by the research team in two zones.

It is possible to present the following conclusions on the base of analysis of examinations carried out:

- As a result of distillation with the steam of substrates from rose, mint and orange, extracts characterized by aromatic properties were obtained.
- Obtained extracts, depending on the amount of substrate used for distillation, differed in intensity of the fragrance.
- Biggest concentration of aromatic substances (intense fragrance) in extract, were obtained for biggest amount of substrate used for the process of distillation.
- Extracts with biggest concentration of dissolved substances are characterized by an intense fragrance.
- Examinations carried out in the SUPERFISH wastewater pretreatment plant showed the effectiveness of obtained aromatic substances in the neutralization of unpleasant smells.
- The neutralization duration depends on the amount of substrate used for obtaining aromatic extract.
- The increase of extract concentration is lengthening duration of effective dezodorization.

Research carried out in the wastewater pretreatment plant of SUPERFISH company showed good effectiveness of used fragrance substances in neutralization of unpleasant smells.