

## Uciążliwość zapachowa zakładów utylizacji odpadów zwierzęcych<sup>1</sup>

*Janusz Ozonek, Marta Korniluk, Adam Piotrowicz  
Politechnika Lubelska*

### 1. Wstęp

Odorami nazywa się lotne związki chemiczne o niskim progu wyczuwalności, rejestrowane przez mózg jako nieprzyjemne. Zazwyczaj odory stanowią mieszaninę wielu związków chemicznych o charakterze odorotwórczym, zarówno nieorganicznych, takich jak siarkowodór, amoniak, dwutlenek siarki, tlenki azotu oraz związków organicznych m. in. amin, aldehydów, ketonów, merkaptanów [1]. Odczuwanie zapachu i wrażenie uciążliwości zależy głównie od rodzaju substancji złozonej, jej koncentracji i częstotliwości występowania w otoczeniu człowieka. Obecność odorów powoduje dyskomfort psychiczny, bóle głowy, brak apetytu, kłopoty z zasypianiem i oddychaniem, występowanie stanów podrażnienia nerwowego czy nawet stanów depresyjnych. Poza negatywnym wpływem na komfort psychiczny, poszczególne związki odorotwórcze mogą posiadać takie właściwości jak toksyczność, mutagenność czy kancerogenność [2].

Wyróżnić można dwie główne drogi pochodzenia złozonej gazów. Pierwsza z nich związana jest z naturalnymi procesami zachodzącymi w środowisku, takimi jak działalność wulkaniczna, rozkład materii organicznej czy emisja przez tereny bagniste. Druga natomiast dotyczy działalności człowieka w takich sektorach jak: rolnictwo (chów i hodowla bydła, trzody chlewnej, ptactwa domowego i zwierząt futerkowych), działalność produkcyjna (głównie przemysł spożywczy, farmaceutyczny, chemiczny, petrochemiczny, celulozowo-papierniczy, gumowy, tekstylny, hutniczy), handel, usługi, gastronomia (bary, restauracje, stołówki) oraz inne źródła, do których zaliczamy:

---

<sup>1</sup> Praca wykonana w ramach projektu nr PBZ-MENiN-5/2/2006

motoryzację, oczyszczalnie ścieków komunalnych, spalarnie i składowiska odpadów [2]. Problem odorów dotyczy większości zakładów przemysłowych, ale ich negatywny wpływ zależy od lokalizacji obiektu, składu odorów, ich stężenia, temperatury gazu czy wielkości i częstotliwości emisji. Charakterystykę źródeł emisji ze względu na skalę oddziaływania przedstawia tabela 1.

**Tabela 1.** Klasyfikacja różnych źródeł emisji odorów ze względu na skalę oddziaływania, OER – wskaźnik emisji odorów (ang. odour emission rate) [3]

**Table 1.** Classification of various odour emission sources by the scale of odour emission, OER (odour emission rate) [3]

Skala oddziaływania odorów	Źródło emisji odorów	OER (m <sup>3</sup> /min)	Zasięg wpływu (m)
duża	przemysł celulozowy i papierniczy, drzewny, zakłady przetwórstwa ryb	10 <sup>7</sup> ÷10 <sup>9</sup>	1000÷5000
średnia	fermy drobiu, trzody chlewnej, oczyszczalnie ścieków, zakłady przemysłu fotograficznego, samochodowego, chemicznego, odlewnie metali, fabryki tworzyw sztucznych, przemysł spożywczy, kompostownie	10 <sup>5</sup> ÷10 <sup>6</sup>	50÷1000
mała	restauracje, pralnie, sklepy zoologiczne, piekarnie, ciastkarnie, warsztaty samochodowe, punkty selektywnej zbiórki odpadów, szamba, toalety publiczne	< 10 <sup>4</sup>	5÷50

Na uciążliwość zapachową narażeni są głównie pracownicy oraz okoliczni mieszkańcy zakładów przemysłowych. W przypadku obiektów o dużej i średniej skali oddziaływania niezbędne jest podjęcie działań w kierunku poprawy bezpieczeństwa zapachowego w zakładzie i jego sąsiedztwie. Efektywnym narzędziem w ochronie środowiska naturalnego i środowiska pracy są odpowiednie przepisy prawne i konsekwentny sposób ich egzekwowania [3].

## 2. Charakterystyka procesów przetwórstwa odpadów zwierzęcych

Odpady pochodzące z produkcji zwierzęcej stanowią nawet do 50% masy surowca wejściowego i zwykle są transportowane do zakładów przetwórczych, takich jak: fabryki mączki kostnej, wytwórnie pasz czy karmy dla zwierząt [1].

W procesie przetwórstwa odpadów zwierzęcych martwa materia poddawana jest obróbce termicznej i odwodnieniu, co pozwala na uzyskanie uży-

tecznego i trwałego produktu handlowego w postaci np. mączki mięsno-kostnej. Głównym składnikiem zanieczyszczeń powietrza w tym procesie technologicznym są związki złownone, które uwalniają się z dostarczanego surowca oraz podczas jego obróbki [4]. Powstawanie odorów wiąże się z rozkładem składników przerabianego surowca, w tym głównie białka. Azot w grupach aminowych jest źródłem powstawania silnie odorotwórczych amin alifatycznych. Podczas rozkładu niektórych białek zawierających aminokwasy z grupami tiolowymi wydzielają się merkaptany. W gazach powstających podczas przeróbki odpadów zwierzęcych na mączkę występuje nawet kilkadziesiąt różnorodnych związków organicznych, takich jak: aldehydy, organiczne związki siarki, aminy alifatyczne, węglowodory alifatyczne i aromatyczne [1].

Stężenie odorów w pobliżu zakładów przetwórstwa odpadów zwierzęcych oraz związana z tym uciążliwość zapachowa tych obiektów zależy od organizacji procesu produkcji, wentylacji, jakości przerabianego surowca oraz wielu innych czynników [2]. W przypadku, kiedy przerabiany surowiec jest świeży, emisja odorów jest stosunkowo niska, aczkolwiek przy wyższych temperaturach powietrza w okresie letnim, surowiec szybciej ulega procesowi rozkładu.

Według Programu Restrukturyzacji i Modernizacji Przemysłu Utylizacyjnego, prowadzonego przez Komitet Integracji Europejskiej [5], standard technologiczny i sanitarny polskiego przemysłu utylizacyjnego jest nadal niski. Z ocen zakładów utylizacyjnych dokonanych przez powiatowych lekarzy weterynarii i zespołu Ministerstwa Rolnictwa i Rozwoju Wsi wynika, że tylko 33% z 67 zakładów utylizacyjnych w Polsce, po modernizacji i przebudowie będzie mogło osiągnąć standardy Unii Europejskiej. Kolejnych 57% prezentuje stan przeciętny, spełniający obecne wymagania, ale bez większych szans na dostosowanie się do standardów UE. Natomiast stan pozostałych 8 zakładów jest tak zły, że nie pozwala na ich dalsze funkcjonowanie. Włączenie polskiej gospodarki do obiegu jednolitego Rynku Europejskiego nakłada obowiązek przestrzegania wielu wymagań zawartych w międzynarodowych normach, dyrektywach i innych aktach prawnych [5].

Pierwszym działaniem zmierzającym do ograniczenia emisji odorów z omawianych zakładów przemysłowych powinno być usunięcie przyczyn ich powstawania, co może być osiągnięte poprzez zmianę lub modyfikację technologii produkcji. W przypadku, gdy tym sposobem nie da się osiągnąć wymaganych efektów, należy stosować techniki dezodoryzacji [6].

### 3. Metody dezodoryzacji gazów odlotowych

Odory w gazach odlotowych występują zazwyczaj w niewielkim stężeniu i najczęściej jako mieszanina różnorodnych związków organicznych i nieorganicznych a objętości gazów odlotowych są zazwyczaj dość duże. Z tego powodu stosowanie do dezodoryzacji klasycznych metod oczyszczania powietrza jest technicznie i ekonomicznie nieuzasadnione [7]. Substancje odorowe posiadają bardzo niski prób wyczuwalności, dlatego często w celu likwidacji problemu uciążliwości zapachowej konieczne jest wyeliminowanie substancji odorowej w 100%.

Wśród licznych metod oczyszczania gazów odlotowych w ostatnich latach obserwuje się intensywny rozwój metod biologicznych, a szczególnie biofiltracji. W metodzie tej, rozkład zanieczyszczeń zachodzi w wyniku działalności mikroorganizmów, zasiedlających materiał filtracyjny. Biofiltracja charakteryzuje się niskimi kosztami jednostkowymi i jest skuteczna w przypadku rozkładu prostych związków naturalnego pochodzenia: amoniaku, siarkowodoru [8], a jest często zawodna w przypadku mieszanin bardziej złożonych związków. Udokumentowane są przypadki skutecznego zastosowania biofiltracji do dezodoryzacji obiektów oczyszczalni ścieków czy kompostowni, w których głównym związkiem odorotwórczym jest amoniak [9, 10]. Oprócz wyżej wymienionych metod, szeroko reklamowane i zdobywające coraz więcej zwolenników są metody alternatywne, takie jak środki maskująco-dezaktywujące w postaci barier antyodorowych. Istotą takiego rozwiązania jest rozpylanie preparatów, które obniżają intensywność wydzielanego zapachu, zmieniają jego charakter na bardziej przyjemny albo zawierają molekuly neutralizujące, blokujące właściwości osmiczne cząsteczek odorowych [11].

Wybór optymalnego sposobu dezodoryzacji zależy od składu mieszaniny gazów odlotowych oraz wymaganego stopnia oczyszczenia. Wszystkie dostępne metody posiadają wady i zalety oraz są skuteczne i energooszczędne w ściśle określonym zakresie stężenia oraz strumienia objętości gazów odlotowych. Możliwość zastosowania określonej metody dezodoryzacji powinno się sprawdzić się w warunkach laboratoryjnych. Do celów projektowych konieczne są również badania pilotowe, umożliwiające określenie niektórych parametrów instalacji, w miejscu, gdzie zainstaluje się instalację właściwą i na gazach, które rzeczywiście będą poddawane dezodoryzacji. Na podstawie takich badań możliwe jest wskazanie optymalnych ekonomicznych i technicznych parametrów instalacji [4]. W praktyce bardzo często wybór optymalnej metody polega na analizie już istniejących rozwiązań w zakładach o podobnej specjalizacji.

Odory w zakładach utylizacji odpadów zwierzęcych stanowią mieszaninę wielu związków, których skład i stężenia są zmienne w czasie. W takim przypadku wiele stosowanych technik dezodoryzacji okazuje się niewystarczają-

jąco skutecznych. Metoda adsorpcji, ze względu na problem zużytego sorbentu, zanieczyszczonego ww. związkami nie znajduje zastosowania. Również metoda absorpcji w wodzie ze względu na powstawanie ścieków o agresywnym charakterze nie rozwiązuje problemu. Złożona budowa chemiczna i oddziaływanie toksyczne związków odorotwórczych na organizmy żywe ogranicza również zastosowanie metod biologicznych. Dla tego typu obiektów optymalnym rozwiązaniem mogą być metody utleniania, w których czynnikiem utleniającym jest tlen lub jego reaktywne formy, takie jak ozon, nadtlenek wodoru, rodniki hydroksylowe, czyli utleniacze o wysokich potencjałach utleniających [12]. Są to metody nieselektywne, które utleniają praktycznie wszystkie grupy związków organicznych i nieorganicznych do związków prostych, nie posiadających właściwości odorotwórczych.

Pewne nadzieje związane są z wykorzystaniem do dezodoryzacji gazów odlotowych z zakładu utylizacji odpadów zwierzęcych techniki plazmy niskotemperaturowej. W czasie badań laboratoryjnych uzyskano wysoki, nawet 99% stopień rozkładu niektórych związków odorotwórczych [13,14]. W metodzie tej osiągnięte rezultaty zależą w dużym stopniu od typu wyładowania, rodzaju i parametrów projektowych stosowanego reaktora oraz składu gazów odlotowych. W celu przewidzenia przebiegu zachodzących reakcji chemicznych oraz skuteczności metody konieczna jest identyfikacja związków odorotwórczych obecnych w gazach odlotowych.

#### **4. Materiał i metody**

Przedstawione w tej pracy badania miały na celu ustalenie składu związków odorotwórczych obecnych w powietrzu w Zakładzie Utylizacji Odpadów Zwierzęcych Jurluc k. Lubartowa.

Do poboru próbek powietrza wykorzystano worki próbnikowe Tedlar o pojemności 5 dm<sup>3</sup>. Do ekstrakcji próbek gazów odlotowych zastosowano metodę SPME czyli mikroekstrakcję do fazy stałej (ang. Solid Phase Microextraction), opartą na podziale między fazę ruchomą (gazową), a fazę stacjonarną umieszczoną na włóknie przyrządu do mikroekstrakcji. Wykorzystano włókna SPME firmy SUPELCO, pokryte 100 µm warstwą polidimetylosiloksanu PDMS.

Właściwą analizę wykonano z wykorzystaniem chromatografu gazowego sprężonego ze spektrometrem mas Trace Ultra – POLARIS Q, firmy Thermo Electron. Gazem stanowiącym fazę ruchomą był wysokiej czystości hel (99,9996%) o liniowej prędkości przepływu 40 cm/s. Czas sorpcji analitów na włóknie w temperaturze otoczenia wynosił 10 minut. Desorpcja analitów następowała w dozowniku chromatografu gazowego w temperaturze 250°C, w czasie 2 minut.

Warunki pracy chromatografu gazowego:

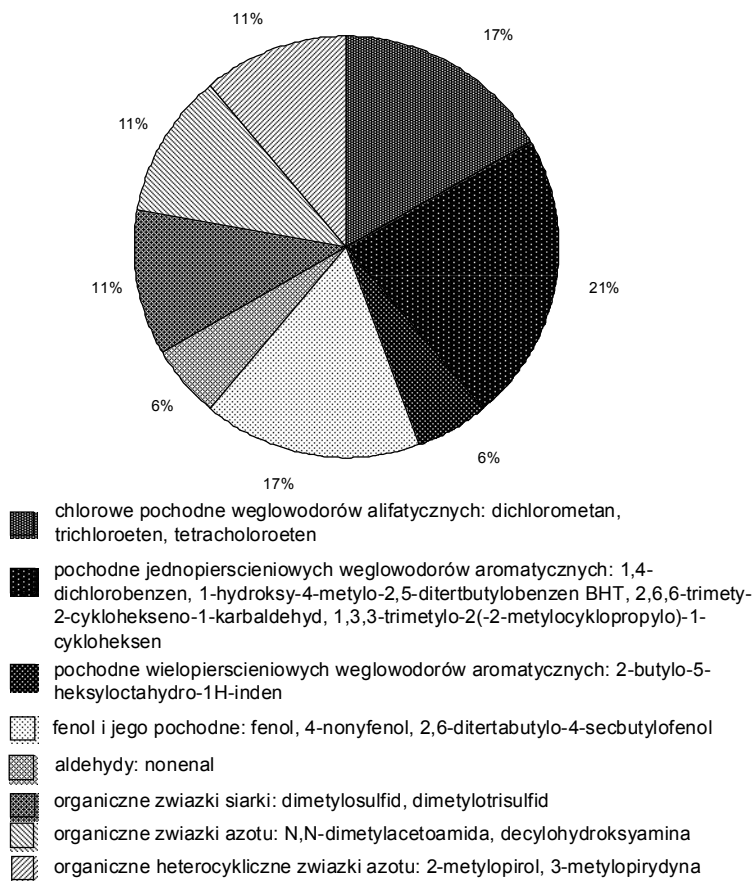
- kolumna RTx-5 MS Restek 60 m x 0,25 mm pokryta warstwą fazy stacjonarnej o grubości 0,25  $\mu\text{m}$ ,
- dozownik PTV pracujący w trybie stałotemperaturowym,
- program pracy chromatografu: 45°C (2 min) wzrost 5°/min do temperatury 270°C (10 min).

Warunki pracy spektrometru masowego:

- pompa turbomolekularna o wydajności 250 dm<sup>3</sup>/s,
- temperatura źródła: 250°C,
- temperatura linii transferowej 300°C,
- spektrometr masowy pracował w trybie Full Scan,
- akwizycja danych: Excalibur 2.2,
- biblioteka widm to NIST '05 & Wiley 8th Edition.

## 5. Wyniki i ich dyskusja

W trakcie analizy powietrza z zakładu utylizacji odpadów zwierzęcych zidentyfikowano 18 związków chemicznych. Zidentyfikowane związki odorowe należą do następujących grup chemicznych: pochodne węglowodorów alifatycznych i aromatycznych, fenole, aldehydy, organiczne związki azotu i siarki. Grupy zidentyfikowanych związków odorotwórczych przedstawia rys. 1. Większość substancji to lotne związki organiczne, które charakteryzują się wysoką prężnością pary (>0.52 mmHg) i niską temperaturą wrzenia. Część zidentyfikowanych związków wykazuje właściwości toksyczne, np. trichloroetan, tetrachloroetan, 1,4-dichlorobenzen, ksyleny, fenol oraz właściwości mutagenne np. 4-nonyfenol [15].



**Rys. 1.** Grupy zidentyfikowanych związków odorotwórczych w zakładzie utylizacji odpadów zwierzęcych

**Fig. 1.** Groups of identified odorous chemical compounds in animal waste utilization plant

## 6. Podsumowanie

W Polsce problem uciążliwości zapachowej nie został jeszcze rozwiązany od strony prawnej. W Ministerstwie Środowiska ciągle trwają prace nad ustawą o przeciwdziałaniu uciążliwości zapachowej. Konkretnie przepisy o randze ustawowej pozwolą na podejmowanie skutecznych działań zmierzających do ograniczania emisji substancji odorotwórczych i zobowiążą do budowy instalacji dezodoryzacyjnej w wielu zakładach przemysłowych. Dobór techniki dezodoryzacji należy przeprowadzić po zapoznaniu się z technologią konkretnego zakładu i w oparciu o badania składu gazów odlotowych.

Ze względu na niezadowalający standard technologiczny i sanitarny polskiego przemysłu utylizacyjnego niezwykle ważna jest współpraca nauki i przemysłu w tym zakresie pozwalająca na analizę możliwości wykorzystania konkretnej techniki dezodoryzacji w warunkach danego zakładu.

Identyfikacja składu gazów odlotowych emitowanych z zakładu utylizacji odpadów zwierzęcych jest początkowym etapem doboru odpowiedniej metody dezodoryzacji której skuteczność przyczyni się do rozwiązania problemu uciążliwości zapachowej.

## Literatura

1. **Rutkowski J., Kośmider J., Szklarczyk M.:** *Substancje odorotwórcze w środowisku*, Państwowa Inspekcja Ochrony Środowiska, Biblioteka Monitoringu Środowiska, Warszawa 1995.
2. **Makles Z., Galwas-Zakrzewska M.:** *Złowne gazy w środowisku pracy* Bezpieczeństwo Pracy 9, 12-16, 2005.
3. **Fukuyama J.:** *Odor pollution control for various odor emission sources in Japan*, East Asia Workshop on Odor Measurement and Control Review, Office of Odor, Noise and Vibration, Environmental Management Bureau, Ministry of the Environment, Government of Japan, 67-77, 2004.
4. **Bursa S., Stanisław-Lewicka M., Kicińska M., Kośmider J.:** *Dezodoryzacja gazów i ścieków część I: Dezodoryzacja na drodze ozonowania*, Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Szczecińskiej, Szczecin 1985.
5. <http://www.ukie.gov.pl> Urząd Komitetu Integracji Europejskiej.
6. **Warych J.:** *Oczyszczanie przemysłowych gazów odlotowych*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1994.
7. **Tatoj P.:** *Dezodoryzacja metodą ozonową w fazie gazowej*, Ochrona Powietrza i Problemy Odpadów, 36 (1), 33-35, 2002
8. **Higuchi T.:** *The trend of odor control techniques in Japan*, East Asia Workshop on Odor Measurement and Control Review, Office of Odor, Noise and Vibration, Environmental Management Bureau, Ministry of the Environment, Government of Japan, 87-93, 2004.
9. **Junga R., Sosiałuk M.:** *Oceny skuteczności dezodoryzacji. Redukcja stężenia zapachowego w biofiltrze*, Ochrona Powietrza i Problemy Odpadów, 41, 5, 130-142, 2007.
10. **Łagód G., Woś P., Komiluk M., Dyka M.:** *Sposoby pomiaru i metody ograniczania uciążliwości zapachowej oczyszczalni ścieków na przykładzie oczyszczalni ścieków miejskich „Hajdów” w Lublinie*, Міністерство Освіти І Науки України, Національний Університет Водного Господарства Та Природокористування. Вісник, Збірник наукових праць. Випуск 3(39) Частина 2, 174-181, 2007.
11. **Jagła J., Kwirąg K.:** *Zapach pod kontrolą. Studium przypadku*, Przemysł chemiczny, 86, 11, 1056-1058, 2007.



12. **Ferrell R.J., Gurnali L.:** *A review of oxidation technologies for removal of pollutants from flue gas streams*, International Association 16<sup>th</sup> World Congress Papers, International Ozone Association (IAO), Nevada, USA 1186-1214, 2003.
13. **Korniluk M., Piotrowicz A., Kwiatkowski M., Jaholkowski K., Ozonek J.:** *Reduction of odour nuisance from animal waste utilization plant by means of low temperature plasma*, Proceedings of ECOpole, Vol. 2, No 2, 2008.
14. **Czerwiński J., Ozonek J.:** Elimination of odours in off-gases from food production by means of ozone, Chemical Engineering Transaction, 15, 177-182. 2008.
15. <http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov> Baza danych związków chemicznych.

## **Odour Nuisance from Animal Waste Utilization Plant**

### **Abstract**

Arising odours pose a serious problem stemming from the operation of majority of industrial plants. Their negative influence on environment depends on the localization of the plant, composition of emitted odours, their concentration, gas temperature and also size and frequency of emission. Finding the solution to the problem of disagreeable odours is a very difficult task because of the lack of the formal restrictions regarding the emission of odorous substances and the unambiguous criteria of the determination of their nuisance.

Animal waste utilization plants are the source of many volatile, odour-producing compounds. In the utilization process a dead animal matter is subject to thermal processing and dewatering which allows for obtaining commercial product known as meat and bone meal. Odorous compounds are formed both as a result of releasing from the supplied material and during its processing.

Identification of odorous compounds present in effluent gases emitted from a plant is the first stage of the selection of the proper deodorization method. In this paper the chemical composition of particular odour forming compounds from Animal Waste Utilization Plant JURLUC near Lubartów was identified. The samples were taken with the use of 5 liter Tedlar bags. The extraction of the samples was made by the SPME method using SUPELCO fibers coated with 100 µm layer of PDMS. Sorption of the analytes lasted 10 min at room temperature. The analysis itself was carried out by means of Trace Ultra gas chromatograph coupled to Polaris Q mass spectrometer. Desorption took place in the injection port of the chromatograph at 250°C and lasted for 2 min.

During the analysis of the air from the plant 18 odour-producing compounds were identified which belong to the following chemical groups: aliphatic and aromatic hydrocarbon derivatives, phenols, aldehydes and finally nitrogen and sulphur organic compounds. Part of the identified compounds exhibits toxic properties (e.g. trichloroethane, tetrachloroethane, 1,4-dichlorobenzene, xylenes, phenol) or mutagenic properties (e.g. 4-nonylphenol).

