

Effectiveness of coagulants in removing selected microbiological and physicochemical contaminants from fruit and vegetable industry wastewater

Skuteczność koagulantów w usuwaniu wybranych zanieczyszczeń mikrobiologicznych i fizykochemicznych ze ścieków z przemysłu owocowo-warzywnego

DOI: 10.15199/62.2024.7.7

Wastewater from the fruit and vegetable industry was treated by coagulation, using variable doses of Al PAX 18 and Fe PIX 113 coagulants (2–10 mL/L) and neutralized with a 10% soln. of lime milk. The PAX 18 was more effective in removing microbiol. contaminants in the entire range of doses used. No enterococci or *Escherichia coli* were detected, and the total no. of microorganisms was reduced by more than 99%. The COD value was reduced by a max. of 67% using an Al coagulant (dose 2 mL/L) and by 72% using an Fe coagulant (dose 6 mL/L). The color of the treated sewage was reduced from 88 to 97%, and the turbidity was almost completely reduced (< 1 NTU).

Keywords: wastewater, coagulants, microbiological contamination, COD, turbidity

Przedstawiono wyniki badań oczyszczania ścieków z przemysłu owocowo-warzywnego metodą koagulacji, za pomocą zmiennych dawek koagulantów: glinowego PAX 18 i żelazowego PIX 113 (2–10 mL/L), oraz neutralizacji 10-proc. roztworem mleka wapiennego. Koagulant glinowy PAX 18 był bardziej skuteczny w usuwaniu zanieczyszczeń mikrobiologicznych. W oczyszczonych frakcjach ciekłych w całym zakresie stosowanych dawek nie stwierdzono obecności enterokoków i bakterii *Escherichia coli*, a ogólna liczba mikroorganizmów została obniżona o ponad 99%. Wartość ChZT została maksymalnie obniżona o 67% za pomocą koagulantu glinowego (dawka 2 mL/L) oraz o 72% za pomocą koagulantu żelazowego (dawka 6 mL/L). Barwę oczyszczonych ścieków obniżono o 88–97%, a mętność niemalże całkowicie (< 1 NTU).

Słowa kluczowe: ścieki, koagulanty, zanieczyszczenia mikrobiologiczne, ChZT, mętność

Przetwórstwo owoców i warzyw na świecie stale rośnie ze względu na wzrost liczby ludności, przyjmowanie przez konsumentów zdrowszych wzorców odżywiania się oraz postęp w zarządzaniu łańcuchem dostaw i procesami produkcyjnymi¹⁾. W przemyśle owocowo-warzywnym zużywa się duże ilości wody, co prowadzi do wytwarzania ścieków. W kraju łączna ilość ścieków waha się w zakresie 16–19 hm³, w zależności od roku, a z przerobu 1 t owoców i warzyw może powstać 5–20 m³ ścieków²⁾. Całkowite zużycie wody do różnych celów może różnić się znacznie w poszczególnych miesiącach w zależności od takich czynników, jak pora

roku, wielkość przerobu, rodzaj i jakość surowca, rodzaj produkcji i stosowana technologia^{3, 4)}. Duże ilości wody wykorzystuje się do usuwania zanieczyszczeń z przetworzonego surowca, do czyszczenia, płukania i chłodzenia przetworzonych warzyw i owoców, a także do czyszczenia różnych powierzchni w zakładach przetwórczych³⁾. Mycie podstawowe, mycie i płukanie zużywają odpowiednio 18, 53 i 17% całkowitej ilości wody⁵⁾. Na różnych etapach wykorzystywane są wody o różnej jakości, jednakże do końcowego czyszczenia/płukania wymagane jest użycie wody najwyższej jakości, spełniającej standardy wody pitnej^{6, 7)}.



Prof. dr hab. inż. Agnieszka MAKARA (ORCID: 0000-0001-7468-0270) w roku 2007 ukończyła studia na Wydziale Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej. W 2012 r. uzyskała stopień doktora na tym samym wydziale, a w 2018 r. stopień doktora habilitowanego nauk technicznych w dyscyplinie technologia chemiczna w Zachodniopomorskim Uniwersytecie Technologicznym w Szczecinie. W 2024 r. otrzymała tytuł profesora nauk inżynieryjno-technicznych w dyscyplinie inżynieria środowiska, górnictwo i energetyka. Pracuje w Katedrze Technologii Chemicznej i Analityki Środowiskowej na Wydziale Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej. Specjalność – technologia chemiczna nieorganiczna, biotechnologia środowiska i inżynieria środowiska.



Inż. Dominika KMIECIK w roku 2024 ukończyła studia I stopnia na kierunku biotechnologia na Wydziale Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej. Obecnie realizuje studia II stopnia na tym samym wydziale na kierunku biotechnologia przemysłowa. Specjalność – biotechnologia przemysłowa i w ochronie środowiska.

*** Adres do korespondencji:**

Katedra Technologii Chemicznej i Analityki Środowiskowej, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki, ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków, tel.: (12) 628-27-78, e-mail: agnieszka.makara@pk.edu.pl

Ścieki pochodzące z przemysłu owocowo-warzywnego są trudne do scharakteryzowania ze względu na zmienny skład zależny od przerabianego surowca, stosowanego procesu technologicznego, pory roku, a także procesów mycia i dezynfekcji linii produkcyjnych^{8, 9}. W tego typu ściekach występują zanieczyszczenia w postaci stałej, koloidalnej i rozpuszczonej, które są przenoszone z owoców i warzyw podczas różnych etapów przetwarzania⁹. Głównymi zanieczyszczeniami ścieków z przemysłu spożywczego są mikroorganizmy, biodegradowalny materiał organiczny, substancje odkażające, nawozy, pestycydy, metale, składniki odżywcze, a także różne materiały organiczne i nieorganiczne¹⁰. Ścieki z przetwarzania owoców i warzyw charakteryzują się dużą zawartością substancji organicznych (zarówno rozpuszczalnych, jak i cząstek stałych), a ich wartości biologicznego zapotrzebowania na tlen (BZT₅) i chemicznego zapotrzebowania na tlen (ChZT) mogą zmieniać się w zakresach odpowiednio 500–6100 mg O₂/L i 806–7732 mg O₂/L¹¹. W porównaniu z innymi ściekami przemysłowymi, wysoka wartość ChZT wynika z obecności różnych substancji bioaktywnych, takich jak białka, polisacharydy, flawonoidy, pigmenty, polifenole i błonnik pokarmowy^{10, 12, 13}. Dane literaturowe przedstawiające wyniki analiz próbek ścieków surowych pobranych z zakładu produkującego głównie soki przecierowe z owoców i warzyw oraz mrożonki wykazały, że średniomiesięczne stężenia azotu ogólnego i fosforu ogólnego mogą zmieniać się w zakresach odpowiednio 42,6–84 mg/L oraz 9,9–19,3 mg/L, a ilość zawiesiny ogólnej może wynosić 253–933 mg/L⁹.

W ściekach z procesów przetwórczych owoców i warzyw występuje zróżnicowana mikroflora. Na zanieczyszczenia mikrobiologiczne świeżych owoców i warzyw może wpływać wiele czynników, takich jak stosowanie w ich uprawie obornika jako nawozu, zanieczyszczona woda rolnicza, sprzęt do zbiorów, praktyki higieniczne pracowników na polu, w pakowni i zakładzie przetwórczym, oraz obecność dzikich zwierząt na polach i w pakowniach¹⁴. W składzie mikroflory surowych owoców i warzyw dominują bakterie powodujące ich psucie, drożdże i pleśnie, ale udokumentowano także obecność bakterii chorobotwórczych, pasożytów i wirusów mogących powodować zakażenia u ludzi^{15–18}. Flora bakteryjna owoców i warzyw może obejmować bakterie pospolite, często izolowane z gleby, wody i roślinności, takie jak *Bacillus* spp., *Enterobacter* spp., *Klebsiella* spp.,

Rahnella aquatilis i *Serratia* spp. oraz bakterie potencjalnie chorobotwórcze, w tym *Shigella*, *Salmonella*, *E. coli* O157:H7, *Bacillus cereus*, *Listeria monocytogenes*, *Yersinia enterocolitica* i *Campylobacter* spp. oraz *Clostridium botulinum*^{15, 19, 20}. Woda do nawadniania i nawozy obornikowe często znajdują się na szczycie listy źródeł patogenów na polu, ale istotne znaczenie mają także ptaki wędrowne oraz dzikie zwierzęta, które są nosicielami *Salmonelli*, *Campylobacter* i innych ludzkich patogenów bakteryjnych^{14, 21}. Toksynotwórczy *Staphylococcus aureus* można zaszczepiać na powierzchni owoców podczas dystrybucji i obchodzenia się z nimi^{19, 20}. Zanieczyszczenie świeżych owoców i warzyw wirusami jest najprawdopodobniej skutkiem skażenia przez pracowników podczas zbiorów, a nie wynikiem stosowania zanieczyszczonej wody i nawozów¹⁴.

Ścieki stanowią rosnące globalne wyzwanie dla bezpieczeństwa wodnego i szacuje się, że ponad 80% ścieków na świecie trafia do środowiska bez oczyszczania, co zanieczyszcza je i marnuje zasoby odnawialne²². Istnieje wiele różnych metod oczyszczania ścieków, które charakteryzują się różną skutecznością pod względem usuwania składników rozpuszczalnych i nierozpuszczalnych. Ponadto stopień, w jakim ścieki muszą zostać oczyszczone, zależy od końcowego zastosowania lub ponownego wprowadzenia do procesu²³. W procesach oczyszczania ścieków z przetwórstwa spożywczego można stosować wiele metod oczyszczania obejmujących²⁴: fotokatalizę²⁵, koagulację^{26–29}, metody pogłębionego utleniania (AOP), takie jak reakcja Fentona^{30–32}, utlenianie elektrochemiczne^{33, 34}, ozonowanie^{35, 36}, oczyszczanie biologiczne beztlenowe³⁷ lub biologiczne tlenowe³⁸ oraz łączone oczyszczanie układu beztlenowego/tlenowego³⁹, fitoremediację⁴⁰ i adsorpcję^{41, 42}. Najpopularniejszymi sposobami oczyszczania ścieków z przemysłu owocowo-warzywnego są metody biologiczne obejmujące metody tlenowe i beztlenowe (fermentacja). W dużych zakładach, gdzie produkcja odbywa się w sposób ciągły, stosuje się złoża biologiczne i osad czynny, natomiast w mniejszych zakładach przy produkcji sezonowej stosuje się oczyszczalnie hydrobotaniczne⁸. W Grecji zakłady przemysłowe przetwarzające owoce i warzywa oczyszczają ścieki w oczyszczalni ścieków znajdującej się na terenie zakładu. Najczęściej stosuje się metodę biologicznego oczyszczania osadem czynnym, a oczyszczone ścieki w większości przypadków poddaje się chlorowaniu przed ich odprowadzeniem. W niektórych zakładach przed etapem biologicznego oczyszczania ścieki poddawane są procesowi flotacji rozpuszczonym powietrzem (DAF), a końcowe etapy oczyszczania obejmują drugi proces DAF i dezynfekcję¹.

W pracy przedstawiono wyniki badań oczyszczania ścieków z przemysłu owocowo-warzywnego za pomocą koagulacji, stosując koagulant żelazowy PIX 113 i glinowy PAX 18, oraz neutralizacji roztworem mleka wapiennego. Określono wpływ zastosowanej metody oczyszczania na wybrane parametry mikrobiologiczne (ogólna liczba



Prof. dr hab. inż. Zygmunt KOWALSKI (ORCID: 0000-0003-2884-710X) w roku 1969 ukończył studia na Wydziale Matematyki, Fizyki i Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego. W 1978 r. uzyskał stopień doktora nauk technicznych na Wydziale Chemii i Fizyki Technicznej Wojskowej Akademii Technicznej w Warszawie, a w 1992 r. stopień doktora habilitowanego na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej. W 2001 r. uzyskał tytuł profesora nauk technicznych na Politechnice Wrocławskiej. Od 2004 r. do 2016 r. był profesorem zwyczajnym Politechniki Krakowskiej im. Tadeusza Kościuszki, w latach 2008–2016 dziekanem Wydziału Inżynierii i Technologii Chemicznej tej uczelni. Obecnie pracuje w Instytucie Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN w Krakowie. Specjalność – technologia związków nieorganicznych i inżynieria środowiska.

mikroorganizmów, liczba bakterii *Escherichia coli* i enterokoków) i fizykochemiczne (ChZT, mętność, barwa, pH) oczyszczanego ścieku.

Część doświadczalna

Surowce

W badaniach stosowano ściek pobrany w zakładzie zajmującym się przetwórstwem owoców i warzyw (woj. małopolskie). Ściek charakteryzował się następującymi parametrami mikrobiologicznymi: ogólna liczba mikroorganizmów $3,95 \cdot 10^6$ jtk/mL, liczba bakterii *Escherichia coli* 10 jtk/mL, liczba bakterii z rodzaju *Enterococcus* $2,29 \cdot 10^4$ jtk/mL. Parametry fizykochemiczne oczyszczanego ścieku były następujące: ChZT 3107 mg O_2/L , mętność 253 NTU, barwa rzeczywista 1686 mg Pt/L i pH 3,64. W procesie oczyszczania ścieku zastosowano dwa koagulanty, PIX 113 i PAX 18, pochodzące z firmy Kemipol sp. z o.o. Według kart charakterystyki koagulant żelazowy PIX 113 zawierał 50–35% siarczynu(VI) żelaza(III), 1,5–0,1% siarczynu(VI) żelaza(II) oraz < 0,25% siarczynu(VI) manganu⁴³⁾, natomiast koagulant PAX 18 był wodnym roztworem chlorku poliglinu 36–39%⁴⁴⁾. Neutralizację ścieków prowadzono 10-proc. roztworem mleka wapiennego, do sporządzenia którego zastosowano tlenek wapnia (cz.d.a.), Chempur. W oznaczeniach mikrobiologicznych stosowano następujące podłoża mikrobiologiczne: agar standardowy do liczenia drobnoustrojów (PCA), podłoże TBX, podłoże Slanetza i Bartleya, zakupione w firmie BTL sp. z o. o. Zakład Peptonów i Enzymów.

Metodyka badań

Proces oczyszczania ścieku z przemysłu owocowo-warzywnego prowadzono metodą koagulacji za pomocą koagulantów żelazowego PIX 113 i glinowego PAX 18. Do zlewek odmierzano cylindrem 100 mL ścieku po czym za pomocą dozownika strzykawkowego Minilab 201 dozowano odpowiednie ilości koagulantów, wynoszące: 200, 400, 600, 800 oraz 1000 μL . Koagulację prowadzono, mieszając zawartość za pomocą mieszadła magnetycznego przez 15 min przy prędkości obrotowej 500 rpm. Następnie prowadzono neutralizację 10-proc. roztworem mleka wapiennego do uzyskania pH zawiesiny w przedziale 7,5–8,5. Zawiesinę ścieku po koagulacji i neutralizacji rozdzielano metodą filtracji (sączenie) na frakcję stałą oraz frakcje ciekłe, które były przedmiotem analiz mikrobiologicznych i fizykochemicznych.

Do oznaczenia ogólnej liczby mikroorganizmów stosowano agar standardowy do liczenia drobnoustrojów (PCA), który po posiewie inkubowano w temp. $36^\circ C \pm 2^\circ C$ przez 48 h, wg normy⁴⁵⁾. Podłoże wybiórcze TBX zastosowano

Table 1. Process parameters and results of microbiological and physicochemical analyzes of fruit and vegetable industry wastewater treated with PIX 113 coagulant

Tabela 1. Parametry procesu i wyniki analiz mikrobiologicznych i fizykochemicznych ścieków z przemysłu owocowo-warzywnego oczyszczanych koagulantem żelazowym PIX 113

Surowiec/parametr	Numer próbki				
	1	2	3	4	5
PIX 113, mL/L	2	4	6	8	10
10-proc. roztwór mleka wapiennego, g/L	10,33	16,44	32,98	36,75	46,65
pH oczyszczanej zawiesiny ścieku przed neutralizacją	3,09	2,46	2,37	2,30	2,24
pH zawiesiny ścieku po neutralizacji (przed sączeniem)	8,22	7,60	7,44	7,33	7,40
Parametry mikrobiologiczne oczyszczonego ścieku					
Ogólna liczba mikroorganizmów w $36^\circ C \pm 2^\circ C$ po 48 h, jtk/mL	$5,5 \cdot 10^5$	$1,55 \cdot 10^5$	$8,50 \cdot 10^4$	$6,2 \cdot 10^4$	$2,05 \cdot 10^4$
Liczba bakterii <i>Escherichia coli</i> , jtk/mL	0	0	0	0	0
Liczba bakterii z rodzaju <i>Enterococcus</i> , jtk/mL	$2,46 \cdot 10^3$	$2,42 \cdot 10^3$	0	0	0
Parametry fizykochemiczne oczyszczonego ścieku					
ChZT, mg O_2/L	1685	1579	876	989	1092
Stopień redukcji ChZT, %	46	49	72	68	65
Barwa, mg Pt/L	204	141	71	49	45
Stopień redukcji barwy, %	88	92	96	97	97
Mętność, NTU	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
pH	7,63	7,61	7,45	7,43	7,50
Temperatura, $^\circ C$	19,9	20,2	19,8	20,1	20,2

do bezpośredniego oznaczania liczby komórek *Escherichia coli*. Inkubację prowadzono w temp. $44^\circ C$ przez 24 h, po czym przeprowadzano obserwacje i zliczano niebieskozielone kolonie bakterii *Escherichia coli*^{46, 47)}. Bakterie z rodzaju *Enterococcus* (paciorkowce kałowe) oznaczono metodą płytkową na podłożu Slanetza i Bartleya (inkubacja przez 48 h w temp. $37^\circ C$), na którym oznaczane mikroorganizmy przyjmują barwę od różowej do buraczkowej⁴⁷⁾.

Wartości ChZT oznaczano metodą dichromianową wg normy⁴⁸⁾, prowadząc mineralizację próbek w mineralizatorze M9 firmy WSL. Mętność oznaczano przy długości fali $\lambda = 860$ nm, wg normy⁴⁹⁾, stosując spektrofotometr Nanocolor UV/VIS firmy Macherey-Nagel z wbudowanym nefelometrem. Pomiary barwy w skali platynowo-kobaltowej przeprowadzono za pomocą spektrofotometru Nanocolor UV/VIS przy długości fali $\lambda = 436$ nm, wg normy⁵⁰⁾. Wartość pH mierzono pehametrem Mettler Toledo Seven Easy S20-K.

Wyniki badań i ich omówienie

W tabelach 1 i 2 zamieszczono parametry oczyszczania ścieku z przemysłu owocowo-warzywnego oraz wyniki analiz mikrobiologicznych i fizykochemicznych oczyszczonych frakcji ciekłych. Analizując parametry procesu oczyszczania za pomocą koagulantu żelazowego PIX 113 (tabela 1), można zauważyć, że zwiększenie dawek koagulantu powodowało coraz większe obniżenie wartości pH

Table 2. Process parameters and results of microbiological and physicochemical analyzes of fruit and vegetable industry wastewater treated with PAX 18 coagulant

Tabela 2. Parametry procesu i wyniki analiz mikrobiologicznych i fizykochemicznych ścieków z przemysłu owocowo-warzywnego oczyszczanych koagulantem glinowym PAX 18

Surowiec/parametr	Numer próbki				
	1	2	3	4	5
PAX 18, mL/L	2	4	6	8	10
10-proc. roztwór mleka wapiennego, g/L	11,99	18,41	27,17	31,48	38,66
pH oczyszczanej zawiesiny ścieku przed neutralizacją	3,52	3,35	3,34	3,47	3,51
pH zawiesiny ścieku po neutralizacji (przed sączeniem)	7,70	7,63	8,02	7,77	7,78
Parametry mikrobiologiczne oczyszczonego ścieku					
Ogólna liczba mikroorganizmów w 36°C±2°C po 48 h, jtk/mL	2,3·10 ³	1,35·10 ³	1,25·10 ³	6,7·10 ³	5,0·10 ³
Liczba bakterii <i>Escherichia coli</i> , jtk/mL	0	0	0	0	0
Liczba bakterii z rodzaju <i>Enterococcus</i> , jtk/mL	0	0	0	0	0
Parametry fizykochemiczne oczyszczonego ścieku					
ChZT, mg O ₂ /L	1019	1098	1190	1227	1399
Stopień redukcji ChZT, %	67	65	62	61	55
Barwa, mg Pt/L	185	65	61	51	51
Stopień redukcji barwy, %	89	96	96	97	97
Mętność, NTU	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
pH	7,47	7,41	7,55	7,46	7,56
Temperatura, °C	19,9	20,0	20,2	19,9	19,8

oczyszczanej zawiesiny (pH 3,09–2,24), co w konsekwencji prowadziło do coraz większego zużycia 10-proc. roztworu mleka wapiennego w etapie neutralizacji (10,33–46,65 g) i wytworzenia dużych ilości osadów wodorotlenku żelaza(III). W przypadku zastosowania koagulantu glinowego PAX 18 (tabela 2) wartości pH oczyszczanej zawiesiny ścieku mieściły się w zakresie 3,34–3,52, a ilość zużytego mleka wapiennego zmieniała się w zakresie 12–39 g. Po procesie koagulacji, neutralizacji oraz filtracji otrzymanych zawiesin wartości pH oczyszczonych frakcji ciekłych w obu seriach badań, czyli po oczyszczeniu koagulantem PIX 113 i PAX 18, przyjmowały wartości z przedziału 7,41–7,63.

Zastosowanie koagulacji do oczyszczania ścieku z przemysłu owocowo-warzywnego oraz etapu neutralizacji wyraźnie wpłynęło na obniżenie oznaczanych parametrów mikrobiologicznych lub nawet usunięcie niektórych mikroorganizmów z oczyszczonych frakcji ciekłych. Oczyszczanie za pomocą koagulantu żelazowego PIX 113 pozwoliło zmniejszyć ogólną liczbę mikroorganizmów w 86–99,5%, przy czym ich ilość malała wraz ze wzrostem dawki koagulantu (2–10 mL/L) i w oczyszczonych próbkach ścieków mieściła się w zakresie 5,5·10⁵–2,05·10⁴ jtk/mL. Koagulant glinowy PAX 18 zmniejszył ogólną liczbę mikroorganizmów w oczyszczonych frakcjach ciekłych powyżej 99% (1,25·10³–6,7·10³ jtk/mL), w całym zakresie stosowanych dawek. Analizy mikrobiologiczne w kierunku oznaczenia bakterii *Escherichia coli* w próbkach ścieków po oczyszczeniu koagulantem PIX 113 i PAX 18 nie wykazały jej obecności. W tym przypadku trudno jest ocenić skuteczność stosowanych koagulantów w usuwaniu bakterii

Escherichia coli ze ścieków, ponieważ jej ilość w surowym ścieku była na bardzo niskim poziomie i wynosiła 10 jtk/mL. Użyte koagulanty wykazywały większe różnice w usuwaniu paciorkowców kałowych ze ścieku. Oczyszczanie prowadzone z udziałem koagulantu PIX 113 pozwoliło na całkowite usunięcie enterokoków w zakresie dawek 6–10 mL/L, natomiast przy mniejszych dawkach (2–4 mL/L) stopień usunięcia bakterii z rodzaju *Enterococcus* wynosił 89%. Koagulant glinowy PAX 18 umożliwił całkowite usunięcie paciorkowców kałowych z oczyszczonych frakcji ciekłych bez względu na zastosowaną dawkę.

Podsumowując skuteczność użytych koagulantów w usuwaniu zanieczyszczeń mikrobiologicznych ze ścieków z przemysłu owocowo-warzywnego, stwierdzono, że koagulant glinowy PAX 18 jest bardziej skuteczny w usuwaniu tego typu zanieczyszczeń niż koagulant żelazowy PIX 113. Koagulant glinowy w większym stopniu zmniejszył całkowitą

liczbę mikroorganizmów oraz całkowicie wyeliminował obecność bakterii *Escherichia coli* i paciorkowców kałowych. PAX 18 wg karty charakterystyki może być także stosowany nie tylko do oczyszczania ścieków komunalnych i przemysłowych, ale także do zwalczania bakterii nitkowatych w osadzie czynnym⁴⁴). Koagulant glinowy PAX 18 należy do koagulantów wstępnie zhydrolizowanych, które zawierają więcej spolimeryzowanych form glinu o dużym dodatnim ładunku, w porównaniu z koagulantami niezhydrolizowanymi. Chlorki poliglinu charakteryzują się zwiększoną zasadowością, powodując mniejsze zużycie naturalnej zasadowości wody, a także w mniejszym stopniu obniżają jej pH w porównaniu z siarczanem(VI) glinu i żelaza. Obecność większej ilości polikationowych produktów wstępnej hydrolizy i ich spolimeryzowanie umożliwiają skuteczniejszą neutralizację koloidalnych i rozpuszczonych zanieczyszczeń⁵¹). W wyniku zastosowania koagulantów żelazowych powstaje wodorotlenek żelaza, który bierze także udział w procesie koagulacji. Skuteczność koagulantów żelazowych opiera się na ich zdolności do tworzenia wieloładunkowych kompleksów, których formę można kontrolować za pomocą pH roztworu⁵²).

Analizując skuteczność koagulantów w usuwaniu wybranych zanieczyszczeń fizykochemicznych oczyszczanego ścieku, stwierdzono, że stosowane koagulanty PIX 113 i PAX 18 w jednakowym stopniu usuwają zanieczyszczenia nadające mętność ściekom. W całym zakresie stosowanych dawek obu koagulantów uzyskano wartości mętności poniżej 1 NTU. Koagulanty żelazowy i glinowy bardzo skutecznie usuwały też zanieczyszczenia nadające barwę ściekom,

a stopień obniżenia barwy wzrastał wraz ze zwiększeniem dawki koagulantu. W zakresie dawek 8–10 mL/L uzyskano najwyższy stopień obniżenia barwy dla obu koagulantów, wynoszący 97%. Przy niższych dawkach bardziej skuteczny był koagulant PAX 18, który obniżył barwę o 96% przy dawce 4 mL/L. Należy również zaznaczyć, że istotny wpływ na barwę oczyszczonych próbek ścieków miał etap neutralizacji mlekiem wapiennym, ponieważ bez tego etapu intensywność barwy próbek ścieków oczyszczanych koagulantem PIX 113 wzrastałaby wraz ze zwiększaniem dawką żelaza. Największe różnice w działaniu koagulantów stwierdzono na podstawie oznaczenia parametru ChZT. Wartości ChZT próbek ścieków oczyszczonych koagulantem PIX 113 wykazywały tendencję malejącą wraz ze wzrastającą dawką koagulantu i mieściły się w przedziale 1685–876 mg O₂/L. Najniższy stopień obniżenia wartości ChZT wynoszący 46% uzyskano przy najmniejszej dawce koagulantu żelazowego 2 mL/L, natomiast najwyższy 72% przy dawce 6 mL/L. W przypadku koagulantu glinowego tendencja zmian wartości ChZT była odmienna niż przy stosowaniu koagulantu żelazowego, ponieważ ChZT zwiększało się wraz ze zwiększaniem dawki. W próbkach ścieków oczyszczonych koagulantem PAX 18 wartości ChZT zmieniały się w zakresie 1019–1399 mg O₂/L, a ich stopień redukcji był w zakresie 67–55%. W procesie oczyszczania koagulantami bardzo ważny jest więc dobór koagulantów oraz ich odpowiedniej dawki albo jej korygowanie, ponieważ dodanie zbyt dużej ilości koagulantu ma negatywne skutki i powoduje zmianę znaku potencjału elektrokinetycznego i w konsekwencji koagulacja przestaje zachodzić⁵²).

Systemy oczyszczania ścieków pochodzących z przemysłu spożywczego są bardzo różne w zależności od charakterystyki fizykochemicznej i biologicznej ścieków oraz końcowego miejsca ich przeznaczenia. Wytwarzane w przemyśle spożywczym oraz konkretnie w sektorze przetwórstwa owoców i warzyw ścieki wymagają odpowiedniego oczyszczenia, zanim zostaną wykorzystane lub odprowadzone z zakładu, a ich ponowne wykorzystanie odgrywa ważną rolę z punktu widzenia ekonomicznego oraz środowiskowego. Jednak wykorzystanie ścieków surowych lub po oczyszczeniu wymaga podjęcia krytycznych analiz pod kątem wymagań do konkretnych zastosowań oraz bardzo dobrej znajomości parametrów mikrobiologicznych i fizykochemicznych ścieków. Coraz więcej zakładów przemysłowych, mając na uwadze korzyści gospodarki o obiegu zamkniętym i konieczność zmniejszenia wpływu na środowisko, podejmuje się wprowadzenia właściwych strategii dążących do odzyskiwania zasobów i ograniczenia stopnia wykorzystania surowców jako najskuteczniejszego podejścia środowiskowego do rozwiązania problemu odpadów^{53–56}).

Podsumowanie

Ścieki z przemysłu owocowo-warzywnego charakteryzują się zmiennym składem, dlatego dobór metod ich oczyszczania uzależniony jest od wielu czynników. Wybór

najlepszego sposobu oczyszczania powinien uwzględniać wartości zanieczyszczeń w ściekach oraz poziom pożądanego ich usuwania, koszty zakładu, jakość oczyszczonych ścieków i ich miejsce docelowe.

Badania oczyszczania ścieków z przemysłu owocowo-warzywnego metodą koagulacji wykazały, że koagulant glinowy PAX 18 jest bardziej skuteczny w usuwaniu zanieczyszczeń mikrobiologicznych (ogólna liczba mikroorganizmów, obecność paciorkowców kałowych) w porównaniu z koagulantem żelazowym PIX 113. Stosowane koagulanty wykazały bardzo zbliżoną tendencję w usuwaniu barwy i mętności ścieków, które zostały obniżone maksymalnie o 97% i 100%. Wartości ChZT próbek ścieków obniżono maksymalnie o 72% przy użyciu koagulantu żelazowego (dawka 6 mL/L) oraz maksymalnie o 65% przy użyciu koagulantu glinowego (2 mL/L).

Otrzymano: 11-06-2024

LITERATURA

- [1] K. Valta, P. Damala, V. Panaretou, E. Orli, K. Moustakas, M. Loizidou, *Waste Biomass Valor.* 2017, **8**, 1629.
- [2] M. Puchlik, J. Struk-Sokołowska, E. Wołejko, U. Wydro, [w:] *Interdyscyplinarne zagadnienia w inżynierii i ochronie środowiska* (red. M. Kutylowska, A. Trusz-Zdybek, J. Wiśniewski), Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, t. 7, Wrocław 2016.
- [3] H. Ölmez, *Stewart Postharvest Rev.* 2013, **9**, 1.
- [4] M. Lehto, I. Sipilä, L. Alakukku, H.R. Kymäläinen, *Agr. Food Sci.* 2014, **23**, 246.
- [5] L. Manzocco, A. Ignat, M. Anese, F. Bot, S. Calligaris, F. Valoppi, M.C. Nicoli, *Trends Food Sci. Technol.* 2015, **46**, 286.
- [6] G. Mundi, R.G. Zytner, K. Warriner, H. Bonakdari, B. Gharabaghi, *Water* 2021, **13**, 2485.
- [7] M.I. Gil, M.V. Selma, F. López-Gálvez, A. Allende, *Int. J. Food Microbiol.* 2009, **134**, 37.
- [8] A. Nawirska, *Agro Przem.* 2007, **3**, 65.
- [9] M. Puchlik, K. Kosińska, J. Smyk, *Inż. Ekol.* 2016, **48**, 181.
- [10] M. Barbera, G. Gurnari, *Wastewater treatment and reuse in the food industry*, Springer, Cham 2018.
- [11] M. Puchlik, K. Ignatowicz, *E3S Web of Conf.* 2017, **22**, 00139.
- [12] A.S. Cassini, I.C. Tessaro, L.D.F. Marczak, C. Pertile, *J. Clean. Prod.* 2010, **18**, nr 3, 260.
- [13] H. Chen, H. Zhang, J. Tian, J. Shi, R.J. Linhardt, T.D.X. Ye, S. Chen, *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.* 2019, **18**, 1388.
- [14] K.R. Matthews, *Microbiology of fresh produce*, Wiley, 2005.
- [15] L.R. Beuchat, *Microbes Infect.* 2002, **4**, 413.
- [16] G.A. Francis, C. Thomas, D. O'Beirne, *Int. J. Food. Sci. Technol.* 1994, **34**, 1.
- [17] B.M. Lund, A.L. Snowdon, [w:] *The microbiological safety and quality of food* (red. B.M. Lund, T.C. Baird-Parker, G.W. Gould), t. 1, Aspen Publ., Gaithersburg, USA 2000, 738.
- [18] C. Nguyen-the, F. Carlin, [w:] *The microbiological safety and quality of food* (red. B.M. Lund, T.C. Baird-Parker, G.W. Gould), t. 1, Aspen Publ., Gaithersburg, USA 2000, 620.
- [19] G.S. Johannessen, S. Loncarevic, H. Kruse, *Int. J. Food Microbiol.* 2002, **77**, 199.
- [20] A. Kalia, R.P. Gupta, [w:] *Handbook of fruits and fruit processing* (red. N.K. Sinha, J.S. Sidhu, J. Barta, J.S.B. Wu, M.P. Cano), John Wiley & Sons, 2012.
- [21] H. Kruse, A.M. Kirkemo, K. Handeland, *Emerg. Infect. Dis.* 2004, **10**, 2067.
- [22] M. Piesse, *Global water supply and demand trends point towards rising water insecurity. Strategic analysis paper*, 2020.
- [23] A. Makara, Z. Kowalski, I. Sówka, *Desalination Water Treat.* 2016, **57**, nr 3, 1543.
- [24] D.O. Aderibigbe, A.R.A. Giwa, I.A. Bello, *Imam J. Appl. Sci.* 2017, **2**, 27.
- [25] C. Bustillo-Lecompte, M. Mehrvar, E. Quiñones-Bolaños, *J. Geosci. Environ. Prot.* 2016, **4**, 175.
- [26] A. Makara, Z. Kowalski, A. Saeid, *Open Chem.* 2015, **13**, nr 1, 1275.
- [27] A. Makara, Z. Kowalski, *Przem. Chem.* 2023, **102**, nr 4, 390.
- [28] Z. Kowalski, A. Makara, K. Fela, *Przem. Chem.* 2016, **95**, nr 10, 1876.

- [29] K.A. Parmar, S. Prajapati, R. Patell, Y. Dabhi, *ARPN J. Eng. Appl. Sci.* 2011, **6**, 42.
- [30] A. Makara, Z. Kowalski, A. Generowicz, M. Mala, *Przem. Chem.* 2023, **102**, nr 9, 934.
- [31] M. Tokumura, A. Ohta, H.T. Znad, Y. Kawase, *Water Res.* 2006, **40**, nr 20, 3775.
- [32] A. Makara, Z. Kowalski, P. Radomski, P. Olczak, *Pol. J. Chem. Technol.* 2022, **24**, nr 4, 51.
- [33] G. Roa-Morales, E. Campos-Medina, J. Aguilera-Cotero, B. Bilyeu, C. Barrera-Díaz, *Sep. Purif. Technol.* 2007, **54**, nr 1, 124.
- [34] F. Hanafi, O. Assobhei, M. Mountadar, *J. Hazard. Mater.* 2010, **174**, nr 1–3, 807.
- [35] M. Coca, M. Peña, G. González, *Chemosphere* 2005, **60**, 1408.
- [36] P.C. Sangave, P.R. Gogate, A.B. Pandit, *Chemosphere* 2007, **68**, 32.
- [37] E. Debik, T. Coskun, *Bioresour. Technol.* 2009, **100**, nr 11, 2777.
- [38] J. Rivas, A.R. Prazeres, F. Carvalho, *J. Agric. Food Chem.* 2011, **59**, nr 6, 2511.
- [39] J.C. Frigon, J. Breton, T. Bruneau, R. Moletta, S.R. Guiot, *Bioresour. Technol.* 2009, **100**, nr 18, 4156.
- [40] N.A. Noukeu, I. Gouado, R.J. Priso, D. Ndong, V.D. Taffouo, S.D. Dibong, G.E. Ekodeck, *Water Res. Ind.* 2016, **16**, 1.
- [41] S.J. Kulkarni, S.V. Patil, Y.P. Bhalerao, *Int. J. Chem. Eng. Appl.* 2011, **2**, nr 6, 434.
- [42] M.M. Lakdawala, Y.S. Patel, *Chem. J.* 2015, **1**, nr 4, 139.
- [43] Karta charakterystyki, Kemira PIX 113, Kemipol sp. z o.o., Police.
- [44] Karta charakterystyki, PAX 18 – wodny roztwór chlorku poliglinu, Kemipol sp. z o.o., Police.
- [45] PN-EN ISO 6222:2004, *Jakość wody. Oznaczanie ilościowe mikroorganizmów zdolnych do wzrostu. Określanie ogólnej liczby kolonii metodą posiewu na agarze odżywczym.*
- [46] PN-ISO 16649-2:2004, *Mikrobiologia żywności i pasz. Horyzontalna metoda oznaczania liczby beta-glukuronidazo-dodatnich Escherichia coli.*
- [47] Rejestr wyrobów BTL, Wydane i udostępnione przez firmę BTL sp. z o.o. Zakład Peptonów i Enzymów z Łodzi.
- [48] PN-ISO 6060:2006, *Jakość wody. Oznaczanie chemicznego zapotrzebowania tlenu.*
- [49] PN-EN ISO 7027-1:2016-09, *Jakość wody. Oznaczanie mętności. Cz. 1. Metody ilościowe.*
- [50] PN-EN ISO 7887:2012, *Jakość wody. Badanie i oznaczanie barwy.*
- [51] I. Krupińska, *Zesz. Nauk. Uniw. Zielonogórskiego, Inż. Środowiska* 2011, nr 141, 126.
- [52] A. Anielak, *Chemiczne i fizykochemiczne oczyszczanie ścieków*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2002.
- [53] Z. Kowalski, A. Makara, M. Banach, M. Kowalski, *Przem. Chem.* 2010, **89**, nr 4, 434.
- [54] Z. Kowalski, A. Generowicz, A. Makara, *Przem. Chem.* 2012, **91**, nr 5, 811.
- [55] H. Stokłosa, Z. Kowalski, A. Makara, *Przem. Chem.* 2019, **98**, nr 5, 709.
- [56] Z. Kowalski, A. Generowicz, A. Makara, J. Kulczycka, *Environ. Prot. Eng.* 2015, **41**, nr 4, 167.

W ramach programu Ministerstwa Edukacji i Nauki
Rozwój czasopism naukowych
 czasopismo
ochrona przed korozją
 realizuje projekt RCN/SN/0650/2021/1²

40 punktów MEiN
 Journal Impact Factor: **0,2**

Serdecznie zapraszamy autorów do nadsyłania artykułów z obszaru korozji i ochrony przed korozją. Zakwalifikowane do druku prace zostaną bezpłatnie przetłumaczone na język angielski. Zapewniamy szybki termin publikacji.

Czasopismo „Ochrona przed Korozją” publikuje artykuły naukowe w Otwartym Dostępie:

<https://www.sigma-not.pl/czasopisma-40-ochrona-przed-korozja.html>
<https://ochronapredkorozja.pl/>