

STRESZCZENIE

Ścieki przetwórstwa rybnego powstające w wyniku marynowania ryb charakteryzują się dużą zawartością składników mineralnych, głównie chlorku sodu oraz związków organicznych, w tym białek i produktów ich hydrolizy, tłuszczu, kwasu octowego oraz cząstek stałych (strzępków mięsa i skóry). Tak złożony skład chemiczny jest przyczyną wielu trudności napotykanych w procesie ich oczyszczania. Zastosowanie odpowiednich technologii oczyszczania może stanowić alternatywę dla ich kosztownej utylizacji.

Mając powyższe na uwadze przeprowadzono badania, których celem było wykazanie czy trzystopniowy system membranowy będzie efektywnym systemem oczyszczającym odpadowe kąpiele marynujące z przemysłu rybnego. Badania przeprowadzono w dwóch etapach. W pierwszym etapie przeprowadzono badania ultrafiltracyjne roztworu modelowego, odzwierciedlającego swoim składem przemysłową kąpiel marynującą. Skład roztworu modelowego: 4% chlorku sodu, 1% kwasu octowego, stężenie białka (BSA) - 1g/dm^3 , $\text{pH}=4,4$. Testy ultrafiltracyjne prowadzono z zastosowaniem membrany ceramicznej o cut-off 150 kDa przy zmiennym ciśnieniu transmembranowym wynoszącym 0,10, 0,15, 0,20 i 0,25 MPa. Badano wydajność i selektywność membrany oraz szereg oporów hydraulicznych. Wykazano, że wraz ze wzrostem ciśnienia transmembranowego rosła wydajność membrany. Stopień selektywności membrany wobec BSA był wysoki (retencja 98-100%). Największy całkowity opór hydrauliczny oraz opór związany z foulingiem odwracalnym występował przy $\text{TMP}=0,15\text{ MPa}$ (odpowiednio 23000 i $3500\text{ MPa}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^2/\text{m}^3$), natomiast w oporze całkowitym największy procentowy udział wykazywał opór związany z foulingiem nieodwracalnym.

W drugim etapie przeprowadzono badania separacyjne odpadowych kąpieli marynujących na trzystopniowym systemie oczyszczającym. System oczyszczający składał się z worka PP o porowatości $25\text{ }\mu\text{m}$ oraz kaskadowego systemu ultrafiltracyjnego złożonego kolejno z membran o cut-off 150 i 1 kDa. Surowiec do badań stanowiły 4 typy przemysłowych kąpieli marynujących, pozyskanych z przedsiębiorstw Kapitan Navi sp. z o.o. z siedzibą w Trzebiatowie oraz Dega S. A. z siedzibą w Sianowie (woj. zachodniopomorskie). Oznaczono skład jakościowy testowanych odpadowych kąpieli marynujących oraz roztworów uzyskanych ze wszystkich etapów procesu (filtrat worka PP, permeaty po membranach 150 i 1 kDa oraz retentaty po membranach 150 i 1 kDa). W tym celu oznaczano: zawartość kwasu octowego, chlorku sodu, białka, tłuszczu, suchej pozostałości i histaminy oraz wartości ChZT_{Cr} , BZT_5 , mętności i pH. Dokonano również oznaczeń mikrobiologicznych oraz analizy

rozkładu mas cząsteczkowych. Badano wydajność i selektywność membran ultrafiltracyjnych oraz opory hydrauliczne.

W odpadowych kąpielach marynujących wykazano wysokie koncentracje substancji mineralnych, wysoką zawartością materii organicznej (w tym histaminy) oraz zanieczyszczenie mikrobiologiczne. Testowany system oczyszczający powodował zróżnicowaną retencję oznaczanych wskaźników. Najniższą retencję wykazano dla kwasu octowego oraz chlorku sodu (poniżej 10%), a najwyższą dla tłuszczu i substancji powodujących mętność (retencja na poziomie 100%). Retencja substancji białkowych i produktów ich hydrolizy była na poziomie ok. 20% co wskazuje na transmisję produktów hydrolizy białka o niskich masach cząsteczkowych. Retencja histaminy nie przekraczała 70%. Całkowitą eliminację mikroflory odnotowano na stopniu ultrafiltracji z zastosowaniem membrany o cut-off 1 kDa.

Wydajność procesów ultrafiltracji odpadowych kąpeli marynujących przy zastosowaniu membran o cut-off 150 i 1 kDa malała w czasie. Całkowity opór hydrauliczny niższy był dla procesu UF z zastosowaniem membrany o cut-off 1 kDa niż dla membrany o cut-off 150 kDa. Wykazano, że głównym czynnikiem odpowiedzialnym za spadek wydajności procesu UF był opór hydrauliczny związany z foulingiem nieodwracalnym, który w oporze całkowitym w zależności od typu kąpeli marynującej stanowił od 30 do 70%.

Uzyskane wyniki badań pozwalają wnioskować, że testowany trzystopniowy proces oczyszczania odpadowych kąpeli marynujących z przetwórstwa ryb, złożony z worka PP o porowatości 25 μm oraz kaskadowego systemu ultrafiltracji z zastosowaniem kolejno membran o cut-off 150 i 1 kDa jest efektywnym procesem oczyszczającym, a uzyskany permeat może stanowić roztwór, który po uzupełnieniu w NaCl i CH_3COOH może być ponownie wprowadzony do procesu technologicznego. Ponadto monitorowanie mętności może być narzędziem kontrolnym CCP w systemie HACCP.

Arkadiusz Drost