

Edward Piorunek, Stefan Satora, Paweł Satora

ODCIEKI Z KWASZENIA KAPUSTY JAKO CZYNNIK ZAGROŻENIA ŚRODOWISKA PRZYRODNICZEGO

BRINES FROM SAUERKRAUT FERMENTATION AS A THREAT FOR THE ENVIRONMENT

Streszczenie

Celem badań było określenie stężeń niektórych wybranych zanieczyszczeń zawartych w ściekach powstałych przy kwaszenia kapusty zwanych odciekami, które odprowadzane są z gospodarstw producentów kapusty kwaszonej zlokalizowanych na terenie gminy Charsznica w województwie małopolskim. Badaniami objęto próbki ścieków surowych powstałych podczas kwaszenia kapusty pobranych u trzech największych producentów. Analizie poddano parametry będące substancjami i wskaźnikami zanieczyszczającymi, takie jak: BZT₅, ChZT, odczyn pH, zawiesina ogólna oraz stężenia jonów chlorkowych, azotu azotanowego i amonowego. Uzyskane wyniki poddano szczegółowej analizie oraz porównano je z wartościami dopuszczalnymi zawartymi w obowiązujących normach dotyczących odprowadzenia ścieków do wód i ziemi. Wskazują one na kilkuset-krotne przekroczenia wartości dopuszczalnych BZT₅, ChZT i stężeń chlorków w odprowadzanych odciekach z kwaszenia kapusty oraz kilku i kilkudziesięciokrotne przekroczenia w zakresie stężeń NH₄⁺ i NO₃⁻ oraz wielkości zawiesiny i odczynu pH. Odcieki z kwaszenia kapusty powstałe u producentów z gminy Charsznica w województwie małopolskim nie można bezpośrednio poddawać metodom oczyszczania biologicznego, lecz należałoby je uprzednio rozcieńczyć i dopiero wtedy poddać neutralizacji.

Słowa kluczowe: odcieki z kwaszenia kapusty, substancje zanieczyszczające

Summary

The aim of this study was to evaluate the concentration of selected contaminants in sewers produced during sauerkraut fermentation. The samples were collected in three farms located in the Charsznica district (Malopolska province), from biggest producers of sauerkraut on this area. During the experiments BOD₅, COD, pH, total suspended matter as well as the concentration of chloride, nitrate and ammonium ions were determined. The obtained results were submitted a detailed analysis and were compared with the standard values which are valid for sewers drained to the waters and ground. Allowed limits of BOD₅, COD and chloride concentration were exceeded several hundred times in analysed brines after fermentation, it was also found that the samples were characterized by over several or dozen times higher levels of NH₄⁺ i NO₃⁻ ions, total suspended matter and pH compare to standard values. Brines obtained after sauerkraut fermentation in the Charsznica district (Malopolska province) cannot be directly treated using biological methods, but should be earlier diluted and then neutralized.

Key words: brines after sauerkraut fermentation, contaminants

WSTĘP

Kapusta jest najpopularniejszym warzywem gruntowym w naszym kraju. Średnie spożycie na 1 mieszkańca wynosi rocznie około 40 kg, z czego 20% spożywa się w postaci kapusty kwaszonej. W Stanach Zjednoczonych i w wielu krajach europejskich spożycie kapusty wzrasta, z uwagi na występowanie w niej związków przeciwdziałających nowotworom przewodu pokarmowego [Kusznierewicz i in. 2007]. W Polsce kwasi się kapustę w dużych ilościach sposobem domowym lub w warunkach przemysłowych. Rocznie produkuje się w Polsce około 2000 tyś. ton kapusty kwaszonej ton co stanowi ok. 32% ogólnej produkcji warzyw [Chudzik 2007]. W stanie świeżym kapusta jest cennym źródłem m.in. błonnika pokarmowego, soli mineralnych (głównie potasu – 225-285 mg·100g⁻¹) i witaminy C. Zawartość kwasu askorbinowego w liściach wynosi 25-50 mg w 100 g, a w głębach do 100 mg [Gajewski i Radzanowska 2004]. Około połowy suchej masy (3,5-4,5%) przypada w kapuście na cukry ulegające fermentacji, w wyniku której tworzy się ok. 1,4-2,0% kwasów organicznych (głównie ok. 1,1% racemicznego kwasu mlekowego, ok. 0,3% octowego, a także mniejsze ilości bursztynowego i mrówkowego), a ponadto 0,2-0,5% etanolu oraz duże ilości gazów (CO₂ i H₂) [Satora i Tuszyński 2006].

Z bilansu produkcyjnego kapusty kwaszonej, około 50% jej zawartości jest spożywana, natomiast pozostałe 50 %stanowią odpady stałe i płynne [Hang 2004]. Części płynne dostają się do ścieków, a części stałe są z reguły wykorzystywane rolniczo. Na ścieki przypadają zasadniczo soki fermentacyjne z kadzi fermentacyjnych. Dalsze wysoko obciążone ścieki przypadają na wody popłuczne tak przy opróżnianiu kadzi jak też ich płukania. Mało obciążone ścieki

powstają na stanowisku przyjmowania kapusty białej, na stanowisku usuwania głąbów, kontroli i szatkowania. Właściwe ścieki z kwaszarni kapusty powstają z resztek płynnych produktów takich jak świeża zalewa, woda spod kapusty, jak też ze strat przy pakowaniu. Ścieki zawierają przede wszystkim kwas mlekowy, sól kuchenną, węglowodany (cukry), związki białkowe oraz cząstki nierozpuszczalne. W ciągu dwóch godzin po poszatkowaniu kapusty białej i jej nasoleniu tworzy się świeża zalewa (odciek) nie stanowiący wartości odżywczej. Z tego też powodu tworzy się pierwszy, organicznie wysoko skoncentrowany ściek w procesie produkcji kapusty kwaszonej, który trzeba oczyścić. Są kwaszarnie, które odprowadzają zalewę fermentacyjną (zakis) od razu, inne pozwalają na ciągły wyciek zakisu. Stąd ilość ścieków z kwaszarni jest uzależniona od stosowanej technologii. Powstające z węglowodanów i białek roślinnych związki (połączenia) siarkowe dają się łatwo w procesie redukcji przetworzyć na siarkowodór i inne lekkie lotne organiczne związki siarkowe. Charakterystykę podstawowych odpadów po produkcji kwaszonej kapusty przedstawia tabela 1.

Tabela 1. Charakterystyka odpadów powstałych przy kwaszeniu kapusty [Hang 2004]

Table 1. Characteristic of wates produced after sauerkraut fermentation [Hang 2004]

Źródło	Odczyn pH	ChZT	BZT ₅	Kwas mlekowy	NaCl	Azot całkowity	Fosfor całkowity
Zalewa świeża	5,2	17730	11100	926	36800	555	106
Zalewa fermentacyjna	3,5	28960	24300	18600	28600	1090	189

W Polsce tego rodzaju zanieczyszczenia są przeważnie wywożone na pola, gdzie są wylewane bezpośrednio do gleby. Czasami gromadzone są w szambach i mieszane ze ściekami bytowo-gospodarczymi, a tym samym rozcieńczane, następnie zawożone są do oczyszczalni, gdzie są poddawane dalszemu rozcieńczeniu i neutralizacji.

W ostatnich latach, z uwagi na konieczność dostosowywania się w różnych dziedzinach gospodarki, do struktur Unii Europejskiej, pojawił się problem dostosowania prawodawstwa i technologii dotyczących gospodarki wodno – ściekowej do wymagań unijnych. Są to w szczególności problemy dotyczące emisji zanieczyszczeń zawartych w ściekach, sposobów ich usuwania z terenów zurbanizowanych oraz oczyszczania ścieków.

W krajach Unii Europejskiej procesy wodno-ściekowe uregulowane są Dyrektywą 91/271/ EEC z 1991 roku. Ustalono w niej, że ścieki miejskie powinny być poddane oczyszczaniu drugiego stopnia, zdefiniowanemu jako oczyszczanie w procesie biologicznym z końcową sedymentacją. Podstawowymi wskaźnikami zanieczyszczeń w tej Dyrektywie określającymi jakość ścieków oczyszczonych są BZT₅ i zawiesina ogólna. W odniesieniu do ścieków odprowadzanych do wód wrażliwych na eutrofizację dodatkowo ustalone są wymaga-

nia dotyczące dopuszczalnych zawartości fosforu ogólnego i azotu ogólnego. Najlepszym zobrazowaniem różnic w wielkości poszczególnych wskaźników zanieczyszczenia ścieków odprowadzanych do odbiornika po oczyszczeniu, zawartych w Dyrektywie 91/271/EEC Unii i standardów ustalonych w przepisach polskich [Rozporządzenie 2006], przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Porównanie dopuszczalnych wartości substancji zanieczyszczających
Table 2. The comparison of contaminant limits in sewers

Wskaźniki zanieczyszczenia ścieków	Dopuszczalne wartości ($\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$) według	
	Dyrektywy 91/271/EEC	polskiego Rozporządzenia z 2006 roku
Chlorki	-	1000
Odczyn pH	-	6,5-9,0
ChZT	-	125
BZT ₅	25	25
Zawiesina ogólna	35 lub 60	35
Azot azotanowy	10 lub 15	30
Azot amonowy	-	10
Fosfor ogólny	12 lub 22	1,5

Celem badań było określenie wielkości oraz stężenia niektórych wybranych zanieczyszczeń zawartych w ściekach z kwaszenia kapusty zwanych odciekami, które odprowadzane są z gospodarstw produkujących kapustę kwaszoną zlokalizowanych na terenie gminy Charsznica w województwie małopolskim. Badaniami objęto próbki zalewy fermentacyjnej powstałe po zakończeniu procesu kwaszenia kapusty pobranej u trzech wybranych producentów w okresie od I-go kwartału 2005 do II-go kwartał 2006 r. Analizie poddano parametry będące wskaźnikami zanieczyszczającymi, jak: BZT₅, ChZT, odczyn pH, zawiesina ogólna oraz stężenia jonów chlorkowych, azotu amonowego, azotanowego i azotynowego.

CHARAKTERYSTYKA OBIEKTÓW I WYTWÓRCÓW KAPUSTY

Badania obejmowały odcieki z terenów Charsznicy w powiecie miechowskim. Gmina Charsznica jest regionem, znanym przede wszystkim z dużej ilości produkcji warzyw, w tym kapusty. Jest znana z przedsiębiorczości i stale rozbudowującej się infrastruktury technicznej.

Charsznica leży w północnej części województwa małopolskiego. ogólna powierzchnia gminy -7828 ha. Liczy około 8,2 tys. mieszkańców. Na terenie gminy produkuje się rocznie ok. 80 tysięcy ton kapusty. W ostatnich latach znana jako „Kapuściana stolica Polski”. Na takie miano złożyły się zarówno bogata tradycja uprawy tego „zielonego złota” jak i znaczny obszar jego uprawy. Teren

Gminy Charsznica jest typowo rolniczy. Użytki rolne zajmują ponad 80% powierzchni gminy. Dominuje uprawa kapusty do 2500 ha. Rocznie uprawianą kapustę przeznacza się: na rynek, do przechowalni ok. 10 000 ton oraz do kwaszenia około 170 000 ton. Największy areał stanowią kapusty przeznaczone do kwaszenia. Zbierana kapusta jest kwaszona naturalnymi metodami, bez użycia konserwantów i ulepszczy, a jedynie z niewielkim dodatkiem soli. Surowcem wykorzystywanym do produkcji charsznickej kapusty kwaszonej jest kapusta biała głowiasta (*Brassica oler*, *convar capitata var. alba*), wyhodowana w gospodarstwach miejscowych rolników, u których jest również kwaszona. Przygotowanie surowca do kwaszenia kapusty, (czyli uprawa kapusty białej głowiastej), nie zmieniło się od lat, począwszy od przygotowania rozsady, jej pielęgnacji, a skończywszy na technologii ręcznego zbioru. Charszniccka kapusta kwaszona docierała nie tylko do sąsiednich województw, ale również poza granice kraju. Międzynarodową sławę zdobyła w Czechosłowacji, byłym Związku Radzieckim, NRD i innych krajach. Kapusta wymaga gleb zasobnych w substancje odżywcze i nie zakwaszonych. Niski odczyn pH sprzyja powstaniu kiły kapuścianej, a gdy odczyn pH gleby jest poniżej 6,5 należy ją odkwaszać wapnem. Odmiany wczesne można uprawiać na glebach lekkich i zasobnych w próchnicę, odmiany późne wymagają gleb cięższych.

ZAKRES BADAŃ I METODYKA BADAŃ

Spośród producentów kapusty w gminie Charsznica do systematycznych badań wytypowano trzech, którzy produkowali najwięcej kapusty oraz – siłą rzeczy - powstających w związku z tą produkcją, odcieków. Przeprowadzono wstępną charakterystykę najważniejszych występujących stężeń substancji zanieczyszczających w odciekach pochodzących od jednego z producentów.

Analizy chemiczne prób odcieków z kapusty wykonywało Laboratorium Wydziału Inżynierii Środowiska Uniwersytetu Rolniczego w Krakowie. Biologiczne zapotrzebowanie tlenu (BZT₅) oznaczano metodą rozcieńczeń, chemiczne zapotrzebowanie tlenu (ChZT) metodą dwuchromianową, a stężenia chlorków określano metodą argentometryczną. Azot azotanowy i amonowy oznaczony został metodą kolorymetrii przepływowej. Zawiesinę ogólną oznaczono metodą wagową bezpośrednią. Odczyn pH określono bezpośrednio w terenie metodą elektrometryczną przy wykorzystaniu pehametru z elektrodą szklaną i kalomelową [Dojlido 1999].

WYNIKI I ANALIZA BADAŃ

Łącznie w badanym sezonie, trwający od listopada do kwietnia następnego roku przerobiono w badanych gospodarstwach ok. 500 T kapusty przy której kiseniu powstaje około 100,0 m³ odcieków.

Przedstawione w opracowaniu wyniki badań są wstępnymi i związane są one z analizami chemicznymi prób odcieków pobranych od producentów w okresie: I, II i IV kwartału 2005 – do II kwartału 2006 r. Wyniki przeprowadzonych badań pozwoliły na szczegółowe rozpoznanie i określenie ładunków zanieczyszczeń zawartych w solankach odprowadzanych w procesie produkcji kapusty kwaszonej białej najczęściej do gleby i porównanie ich z normami obowiązującymi aktualnie w naszym kraju, a także w Unii Europejskiej. Znajomość tych problemów jest bardzo istotna dla gospodarki wodno-ściekowej w rolnictwie a szczególnie przy zapobieganiu degradacji środowiska rolniczego, co ma ścisły związek z wielkością plonów, nie tylko na badanym obszarze ale również w skali całego kraju. Wyniki z badań przeprowadzonych na odciekach z kwaszenia kapusty przedstawiono w tabeli 3.

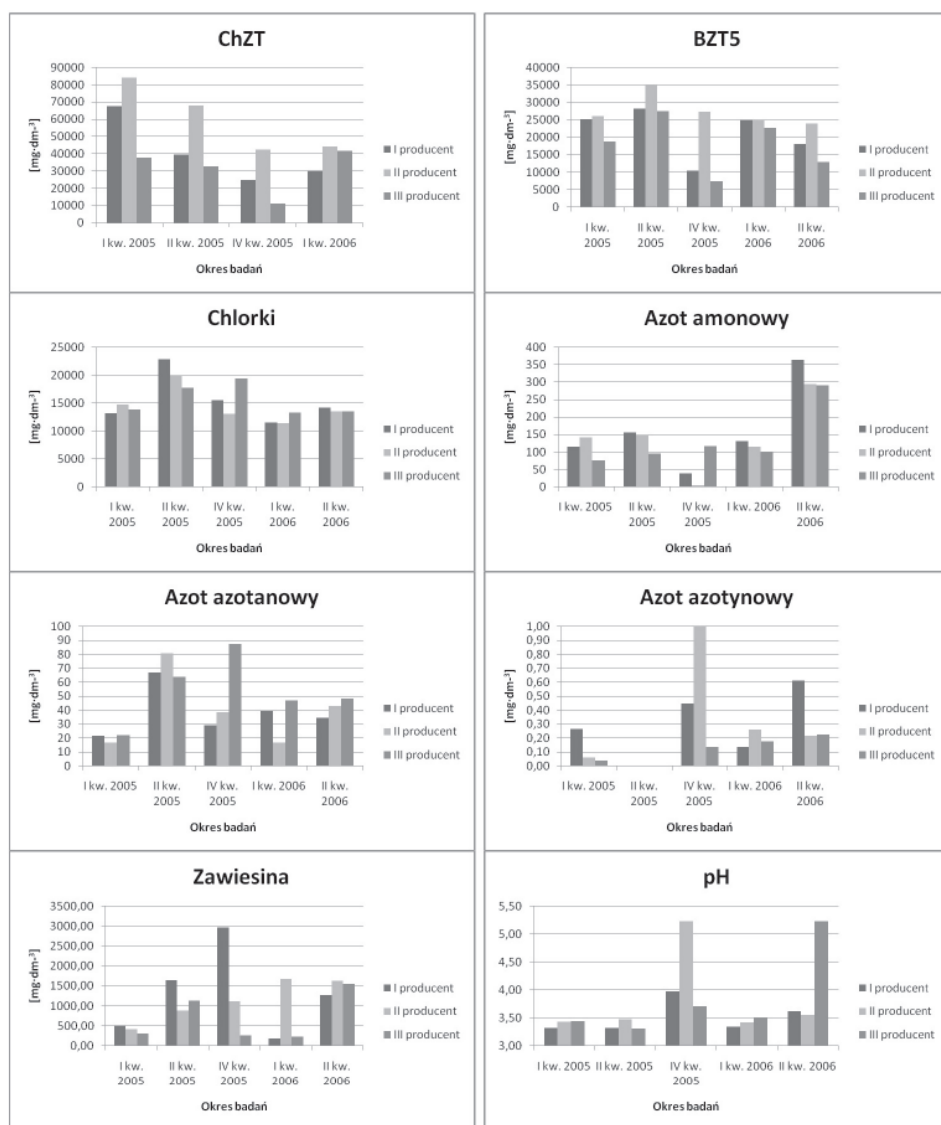
Tabela 3. Zestawienie wyników badań substancji zanieczyszczających w odciekach z kapusty kwaszonej

Table 3. The results chat of selected contaminants in sauerkraut brines

Lp.	Data pomiaru		ChZT	BZT ₅	Chlorki	Azot amonowy	Azot azotanowy	Azot azotynowy	Zawiesina ogólna	Odczyn
	Rok	Kwartał								
Gospodarstwo 1										
1	2005	I	67757	25127	13187	114,6	21,7	0,26	509	3,32
2		II	39554	28250	22800	156,3	66,9		1643	3,32
3		IV	24701	10500	15475	37,9	29,2	0,45	2968	3,97
4	2006	I	30056	25000	11505	131,4	39,6	0,14	178	3,35
5		II		18000	14170	364,3	34,4	0,61	1270	3,62
6	Średnia		40517	21375	15427	160,9	38,4	0,37	1314	3,52
Gospodarstwo 2										
7	2005	I	84267	26047	14767	142,3	16,6	0,06	408	3,43
8		II	67880	35167	19867	146,7	80,6		885	3,47
9		IV	42550	27250	13045	4,2	38,7	11,2	1113	5,24
10	2006	I	44192	24750	11370	115,5	16,8	0,26	1668	3,42
11		II		24000	13530	295,0	42,8	0,22	1627	3,56
12	Średnia		59722	27443	14517	140,7	39,1	2,94	1140	3,82
Gospodarstwo 3										
13	2005	I	37788	18746	13860	75,6	21,9	0,04	301	3,44
14		II	32662	27500	17790	95,0	63,8		1136	3,31
15		IV	11298	7500	19380	116,2	87,2	0,14	258	3,71
16	2006	I	41731	22667	13257	99,0	47,0	0,18	223	3,49
17		II		13000	13575	291,7	48,2	0,23	1551	5,23
18	Średnia		30870	17882	15572	135,5	53,6	0,14	694	3,84
19	Średnia ogólna		43703	22233,6	15171,9	145,7	43,7	0,2	1049,2	3,7

Odcieki z kwaszenia kapusty poddano takim chemicznym jak: oznaczenie.

BZT₅, ChZT, zawiesiny ogólnej i odczynu pH oraz określono stężenia chlorków, azotu azotanowego i amonowego.



Rysunek 1. Wykresy zmienności substancji zanieczyszczających występujących w latach 2005-2006 w analizowanych odciekach z kapusty kwaszonej z trzech różnych gospodarstw

Figure 1. Diagram of contaminants variability in the 2005-2006 years in analysed sauerkraut brines from three different farms

Zestawione wyniki badań wskazują na bardzo duże średnie wartości tak ChZT i BZT₅, jak i stężeń chlorków w poszczególnych kwartałach badanych lat. Wahają się one odpowiednio w zakresie 11298-84267, 7500-35167 i 11370-22800 mg dm³.

Najwyższe wartości tak ChZT jak i BZT₅, wystąpiły w gospodarstwie 2 odpowiednio w I i II kwartale 2005 r., natomiast stężenia chlorków w gospodarstwie 1 w II kwartale 2005. Najniższe wartości ChZT i BZT₅ wystąpiły w gospodarstwie 3 w IV kwartale 2005 r., a chlorków w gospodarstwie 2 w I kwartale 2006 r. (tab.3, ryc.1). Różnice pomiędzy wartościami maksymalnymi i minimalnymi są dość duże. Najmniejsza wynosząca 11430 mg dm³ związana jest z chlorkami, a najwyższa 72969 mg dm³ z ChZT. W przypadku BZT₅ różnica wynosi 27667 mg dm³. Średnie wartości ChZT ustalone dla wszystkich badanych gospodarstw przekraczają wartości dopuszczalne dla ścieków [Rozporządzenie 2006] odprowadzanych do wód i gruntu o 43688 mg dm³, BZT₅ o 22207 mg dm³ a chlorków o 14172 mg dm³. Zawiesina ogólna waha się w badanym okresie od 178 (I kwartał 2006 r. gospodarstwo 1) do 2968 mg. dm³ (II kwartał 2005 r. gospodarstwo 1), odczyn pH odcieków od 3,3 do 5,2 będąc bardzo kwaśnym, stężenia azotu azotanowego od 16,6 do 87,2 mg. dm³, a amonowego od 4,2 do 364,3 mg. dm³. Najwyższa wartość zawiesiny wystąpiła w IV kwartale 2005 r., w gospodarstwie 1, odczyn pH w IV kwartale 2005 r. w gospodarstwie 2, azotu azotanowego w IV kwartale 2005., w gospodarstwie 3, a amonowego w II kwartale 2006 r., w gospodarstwie 1.

W stosunku do granicznych wartości dopuszczalnych obowiązującymi normami [Rozporządzenie 2006] w ściekach zrzucanych do wód i gruntu, odczyn pH wód był zawsze bardzo zaniżony, zawiesina zawsze zawyżona w stosunku do średniej prawie o 1000,0 mg. dm³, także azot amonowy prawie o 140,0 mg-dm³, a azot azotanowy niewiele bo o 13,7 (tab. 2).

Analiza przeprowadzonych badań w porównaniu do innych badań, wykonanych w innych ośrodkach naukowych na świecie [Hang 2004] (tab. 1) wskazuje, iż uzyskane wyniki w zakresie średnich wartości CHZT otrzymano znacznie zawyżone (o 50,8%), BZT₅ nieco niższe (o 8,5%) a stężenia chlorków znacznie niższe (o 88,3%).

PODSUMOWANIE

Duże przekroczenia oznaczonych w opracowaniu parametrów odcieków z kwaszenia kapusty w stosunku do obowiązujących przepisów normowych, wynikających z przepisów europejskich [Dyrektywa 1991] i polskich [Rozporządzenie 2006] wskazują na konieczność ich uzdatniania przed wprowadzeniem ich do gruntu lub kanalizacji. Procesy oczyszczania tego rodzaju ścieków są bardzo kosztowne i z tego też powodu niechętnie są przyjmowane do oczyszczalni. Dlatego też rolnicy „użytkują” je po swojemu, wylewając na pola, czym

powodują degradację środowiska i zanieczyszczenie wód podziemnych. Z tego też powodu, chcąc rozwiązać problem, trzeba znaleźć sposób ich neutralizacji, tak, aby koszty ich oczyszczania nie przewyższały kosztów wyprodukowanej kwaszonej kapusty.

Prawie wszystkie średnie wartości otrzymanych wyników wskaźników zanieczyszczeń ChZT, BZT₅, chlorków, azotu amonowego, azotu azotanowego, zawiesiny oraz odczynu pH są zawyżone w stosunku do obowiązujących przepisów dotyczących ścieków zrzucanych do wód i ziemi. Chlorki o ponad 1400%, BZT₅ prawie o 9000%, ChZT o ponad 17000%, zawiesina o 290%, NH₄ o 135%, NO₃ o 47% a odczyn pH zaniżony o 76%. (zbyt kwaśny). Odcieki z kwaszenia kapusty w gminie Charsznica województwie małopolskim nie można więc bezpośrednio poddawać metodom oczyszczania biologicznego, lecz należałoby je uprzednio rozcieńczyć i potem poddać neutralizacji. Badania odcieków z kwaszenia kapusty są niezbędne z uwagi na duży ich wpływ na otaczające środowisko tak przyrody ożywionej jak i nieożywionej.

Po ustaleniu odpowiedniej technologii oczyszczania odcieki te powinny bezwzględnie być kierowane na oczyszczalnię ścieków, gdzie muszą być neutralizowane i oczyszczone.

BIBLIOGRAFIA

- Chudzik A. 2007. *Produkcja wybranych gatunków warzyw gruntowych w Polsce w latach 1996–2005*. Annales Universitatis Mariae Curie – Skłodowska Lublin – Polonia, 17, 74-80.
- Dojlido J. 1999. *Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków*. Arkady Warszawa.
- Dyrektywa Rady Europy 91/271/EEC dotycząca oczyszczania ścieków komunalnych*, Dziennik Urzędowy EC z 1991r., L135.40, (17.12.1991).
- Gajewski M., Radzanowska J. 2004. *Skład chemiczny i jakość sensoryczna kapusty głowiastej w zależności od jej odmiany i dawki azotu stosowanej w nawożeniu mineralnym* - Żywność. Nauka. Technologia. Jakość, 2 (39), 108 – 120.
- Hang Y.D. 2004. Sauerkraut. W „Handbook of Food and Beverage Fermentation Technology (Food Science and Technology, Vol. 134)”, CRC Press.
- Kusznierewicz B., Piasek A., Lewandowska J., Śmiechowska A., Bartoszek A. 2007 – „Właściwości przeciwnowotworowe kapusty białej” - Żywność. Nauka. Technologia. Jakość, 6 (55), 20 – 34.
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 24 lipca 2006 r. „w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego” (Dz. U.nr 137, poz. 984).

Dr hab. inż. Stefan Satora prof. UR
Katedra Inżynierii Sanitarnej i Gospodarki Wodnej UR
Al. Mickiewicza 24/28, 31-120 Kraków
e-mail: rmsatora@cyf-kr.edu.pl

Dr inż. Paweł Satora
Katedra Technologii Fermentacji i Mikrobiologii Technicznej UR
Ul. Balicka 122, 30-149 Kraków
e-mail: p.satora@ur.krakow.pl

Mgr inż. Edward Piorunek
Pracownia Komputerowa Inżynierii Środowiska
Al. Mickiewicza 24/28, 31-120 Kraków
e-mail: e.piorunek@ur.krakow.pl

Recenzent: *Prof. dr hab. inż. Jacek Motyka*