

## CHARAKTERYSTYKA ODCIEKU PO KOAGULACJI BIAŁKA POZYSKIWANEGO W TOKU KAMPANII KROCHMALNICZEJ

Zbyszko Lubiewski <sup>1</sup>, Hanna Śmigielka <sup>2</sup>, Grażyna Lewandowicz <sup>1</sup>,  
Włodzimierz Balcerek <sup>3</sup>

<sup>1</sup> Katedra Biotechnologii i Mikrobiologii Żywności,

Akademia Rolnicza im. A. Cieszkowskiego w Poznaniu

<sup>2</sup> Katedra Chemii Produktów Naturalnych, Akademia Ekonomiczna w Poznaniu

<sup>3</sup> Wielkopolskie Przedsiębiorstwo Przemysłu Ziemniaczanego w Luboniu

### Wstęp

Przemysł ziemniaczany jest jednym z największych producentów ścieków w branży spożywczej. Ścieki te charakteryzują się wysokim ładunkiem substancji organicznych i biogennych oraz kampanijnością wytwarzania, co stwarza ogromne trudności w ich zagospodarowaniu. Podstawowym źródłem obciążenia ścieków przemysłu skrobiowego jest woda sokowa, która w skali Europy jest generowana w ilości dwóch milionów ton rocznie [ZWJNBERG i in. 2002]. Ścieki w przemyśle ziemniaczanym powstają także w procesach mycia, obierania i transportu hydraulicznego, jednak ta część zawiera głównie łatwo usuwalne zanieczyszczenia mechaniczne. Woda sokowa zawiera około 5% suchej substancji, w tym ponad 4% substancji organicznej, z czego białko surowe stanowi ok. 2%, węglowodany 0,5–0,8%, tłuszcz ok. 0,2%. Pozostałe substancje organiczne to zawiesina błonnikowa oraz drobne ziarenka skrobi – łącznie około 0,15%. Składniki mineralne stanowią około 1% składu wód sokowych, z czego większość stanowi potas (ok. 0,6%) oraz fosfor (ok. 0,3%) [NOWOTNY 1972]. Chemiczne zapotrzebowanie tlenu wód sokowych wynosi nie mniej niż 20000 mg O<sub>2</sub>·dm<sup>3</sup> [ZWJNBERG i in. 2002]. W polskim przemyśle ziemniaczanym w celu obniżenia obciążenia ścieków związkami azotowymi przeprowadza się proces koagulacji białka ziemniaczanego. Polega on na zakwaszeniu wody sokowej do pH ok. 5, a następnie ogrzaniu jej do 105–120°C na czas nie dłuższy niż 10 min i schłodzeniu do 90–98°C, przy utrzymanym nadciśnieniu w granicach 1·10<sup>5</sup>–3·10<sup>5</sup> Pa [MĘŻYŃSKI i in. 1985]. Tak otrzymany koagulat poddaje się rozprężaniu a następnie odwirowaniu oraz suszeniu. Proces ten jest stosowany również w zakładach ziemniaczanych na terenie Holandii i Niemiec, z wykorzystaniem różnych modyfikacji, np. zastosowaniem filtracji membranowej przed etapem koagulacji białka [OOSTEN 1976; MEUSER, SMOLNIK 1976; MEINDERSMA 1980]. Niestety, w ten sposób otrzymane białko ziemniaczane, ze względu na gorzki smak i wysoką zawartość soli, nadaje się tylko do celów paszowych [ZWJNBERG i in. 2002]. Na terenie Austrii w zakładach ziemniaczanych

czanych pracuje instalacja zatężania wód sokowych, które po wysuszeniu są stosowane jako dodatek do pasz, jednak ze względu na duże zużycie energii proces ten nie jest wystarczająco konkurencyjny ekonomicznie [TEGGE 2004].

W procesach koagulacji białka ziemniaczanego stopień redukcji związków azotowych nie przekracza 50%, co w świetle obowiązujących przepisów ochrony środowiska jest wysoce niewystarczające. Limity obciążenia ścieków, jakie mogą być odprowadzane przez zakłady ziemniaczane wynoszą: BZT<sub>5</sub> – 30 mg·dm<sup>-3</sup>, ChZT – 125 mg·dm<sup>-3</sup> i N og. –30 mg·dm<sup>-3</sup> [ROZPORZĄDZENIE MŚ 2004]. Podjęto szereg prób rozwiązania problemu redukcji ładunku (ilości substancji zanieczyszczających) ścieków pochodzących z przemysłu ziemniaczanego i skrobiowego przez opracowanie metod biotechnologicznych: poprzez produkcję białka paszowego [MISHRA i in. 2004; JIN i in. 1998], produkcję biogazu w drodze procesu beztlenowego [ZOUTBERG, EKER 1999; BARAMPOUTI i in. 2005; RINTALA, LEPISTÖ 1997; KALYUZHNYY i in. 1998], lub zastosowanie połączonych procesów przeróbki aerobowej i anaerobowej [HADJIVASSILIS 1997]. Opracowania te dotyczą jednak głównie ścieków generowanych podczas produkcji frytek lub chipsów i nie nadają się do bezpośredniego przeniesienia ich do warunków panujących w zakładach produkujących skrobię z ziemniaków.

Szczególne miejsce wśród proponowanych metod redukcji ładunku ścieków przemysłu ziemniaczanego zajmuje technologia opracowana w toku europejskiego programu badawczego QLK3-1999-00004 realizowanego w ramach V Programu Ramowego [NOWAK i in. 2002]. Technologia polega na zastosowaniu mieszanych kultur bakterii termofilnych wyizolowanych ze ścieków przemysłu owocowo-warzywnego, browarniczego lub ziemniaczanego. Proces przebiega bez wytwarzania biomasy mikroorganizmów, z dużą wydajnością, a efektywność redukcji chemicznego zapotrzebowania tlenu wynosi 44–72%. Niestety towarzyszy temu niezadowalająca redukcja ilości pierwiastków biogennych: azotu 7,8–19,3% i fosforu 5,3–26,2%. Ponieważ badania były prowadzone z zastosowaniem ścieków pochodzących z Wielkopolskiego Przedsiębiorstwa Przemysłu Ziemniaczanego w Luboniu możliwe byłoby bezpośrednie wdrożenie jej wyników do praktyki produkcyjnej. Barierą okazała się jednak niska redukcja zawartości związków biogennych w ściekach, co stwarza konieczność opracowania alternatywnych, efektywnych metod ich usuwania.

Celem pracy była fizykochemiczna charakterystyka odcieku po koagulacji białka ziemniaczanego pozyskiwanego w trakcie trwania kampanii, oraz wstępna ocena możliwości jego ewentualnego zagospodarowania.

## Materiały i metody

Materiał badawczy stanowił odciek po koagulacji białka ziemniaczanego pobierany w listopadzie 2005 r. w Wielkopolskim Przedsiębiorstwie Przemysłu Ziemniaczanego w Luboniu.

Zawartość suchej substancji oznaczano metodą suszarkową zgodnie z normą ISO 1666. Zawartość białka oznaczano metodą Kjeldahla zgodnie z normą ISO 5378, spalając badane próbki w temperaturze 420°C w piecu Digeston (Tecator, Kanada), następnie destylując otrzymaną próbkę w aparacie Kjeldack (Tecator, Kanada). Zawartość popiołu oznaczano zgodnie z normą ISO 3593.

Zawartość metali oznaczano metodą absorpcji płomieniowej, przy pomocy

spektrometru absorpcji atomowej (AAS) Varian 800, przy długościach fal: dla miedzi  $\lambda = 324,8$  nm, cynku  $\lambda = 213,9$  nm, ołowiu  $\lambda = 217,0$  nm, kadmu  $\lambda = 228,8$  nm oraz wapnia  $\lambda = 422,7$  nm. Przed pomiarem próby mineralizowano metodą moką, przy pomocy stężonego  $\text{HNO}_3$ , w piecu mikrofalowym CEM 2000.

Rozkład mas cząsteczkowych substancji białkowych wykonano metodą GPC, przy użyciu aparatu ÄKTA eksplorer firmy Unicorn. Badaną próbkę ścieków rozpuszczano w 0,05 molowym buforze fosforanowym o  $\text{pH} = 7$ , sączono przez filtr Millipore  $0,45 \mu\text{m}$  i nastrzykiwano do zestawu kolumn. Zestaw tworzyły trzy kolumny HiPrep 16/10 SP FF; 16/10 CM FF oraz HiPrep 26/60 Sephacryl S-100 High Resolution. Układ pracował w temperaturze pokojowej, przy szybkości przepływu  $1 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$ . Zestaw wzorców stanowił aspartam ( $M = 200$ ), lizozym ( $M = 14000$ ) i albumina wołowa ( $M = 66000$ ).

## Wyniki i dyskusja

Przedstawione w tabeli 1 dane dotyczące charakterystyki fizykochemicznej odcieku po koagulacji białka ziemniaczanego wytworzonego w Wielkopolskim Przedsiębiorstwie Przemysłu Ziemniaczanego w Luboniu (zakład produkcyjny w Stawie), podczas kampanii jesiennej 2005 roku, są generalnie nieco wyższe niż dotychczas cytowane w literaturze NOWAK i in. [2002]. Dotyczy to w szczególności zawartości suchej substancji, która w badanych próbach wahała się w granicach 3,2–4,3% (w pracy NOWAK i in. [2002] – 2,9–3,7) oraz białka, które występowało w ilości 1,29–1,57% (w pracy NOWAK i in. [2002] – 0,93–1,3%). Mniej istotne różnice dotyczyły wartości  $\text{pH}$ , które zawierało się w przedziale 4,4–5,4 (w pracy 4,6–5,9), oraz zawartości popiołu, która generalnie utrzymywała się w miarę na stałym poziomie 1,1–1,2% (w pracy 0,6–1,1) [NOWAK i in. 2002]. Tak poważne różnice, w podstawowej charakterystyce fizykochemicznej mogą wydawać się zaskakujące z uwagi na fakt, iż zarówno w naszej pracy jak i w pracy NOWAK i in. [2002] badano odciek wytwarzany w Wielkopolskim Przedsiębiorstwie Przemysłu Ziemniaczanego. Materiał badany przez zespół eksperymentatorów Nowaka był pobierany w toku kampanii 2000 roku w zakładzie produkcyjnym w Luboniu, natomiast materiał analizowany przez nasz zespół stanowił odciek pobierany w toku kampanii 2005 roku z zakładu produkcyjnego w Stawie. Instalacja do odzysku białka ziemniaczanego pracująca w zakładzie produkcyjnym w Stawie powstała po przeniesieniu, rozebranej po zakończeniu kampanii 2004 roku, instalacji z zakładu produkcyjnego w Luboniu. Kampania 2005 roku była więc pierwszą, niejako rozruchową kampanią instalacji pracującej odtąd w zakładzie produkcyjnym w Stawie. Jedną z przyczyn zaobserwowanych różnic było z całą pewnością nicustabilizowanie procesu koagulacji białka, wynikające przede wszystkim ze zmiany siedziby. Relatywnie wysokie zawartości białka w odcieku po koagulacji mogą wydawać się zaskakujące również, ze względu na fakt, iż w świetle danych literaturowych po procesie przebiegającym z wydajnością ok. 50%, zawartość białka powinna spaść od wartości 1,8–2,0% charakterystycznej dla wody sokowej do wartości w granicach 0,9–1,0% [NOWOTNY 1972; ZWIJNENBERG i in. 2002]. Cytowane w literaturze dane dotyczące zawartości frakcji białkowej w wodach sokowych, w świetle analiz wykonywanych w toku produkcji w Wielkopolskim Przedsiębiorstwie Przemysłu Ziemniaczanego, są w znacznym stopniu nieaktual-

ne. Dostarczane do krochmalni ziemniaki odznaczają się nie tylko wyższą skrobiowością, ale również wyższą zawartością białka – do 2,2%, a w skrajnych przypadkach nawet do 2,4%. Zatem przy założeniu efektywności koagulacji na poziomie 50% zawartość białka w odcieku może sięgać 1,1–1,2%. Jakikolwiek zakłócenia w przebiegu procesu technologicznego przyczyniają się do obniżenia efektywności procesu do 40–45% i powodują dalsze zwiększenie zawartości białka do 1,4–1,5% (dane niepublikowane Wielkopolskiego Przedsiębiorstwa Przemysłu Ziemniaczanego w Luboniu).

Tabela 1; Table 1

Charakterystyka fizykochemiczna odcieku po koagulacji białka ziemniaczanego  
Physicochemical characteristics of supernatant liquid realted from heat-coagulation of potato protein

Lp. No	Data pobrania Date of sampling	Zawartość suchej substancji Dry mater content (%)	pH pH	Zawartość popiołu Ash content (%)	Zawartość białka Protein content (%)
1	09.11.2005	3,66	5,1	1,11	1,46
2	10.11.2005	3,80	5,2	1,15	1,52
3	11.11.2005	3,58	5,0	1,16	1,40
4	12.11.2005	3,21	4,9	1,26	1,57
5	13.11.2005	3,47	4,8	1,20	1,42
6	14.11.2005	3,76	4,4	1,19	1,56
7	15.11.2005	4,33	5,0	1,24	1,50
8	18.11.2005	3,78	5,3	1,11	1,29
9	19.11.2005	3,94	5,1	1,16	1,36
10	20.11.2005	3,35	5,4	1,13	1,45
11	21.11.2005	3,93	5,3	1,18	1,43
12	22.11.2005	3,55	5,1	1,21	1,35
13	23.11.2005	3,41	5,2	1,25	1,52

Podwyższonym zawartościom frakcji białkowej towarzyszą tylko nieco wyższe niż w pracy NOWAKA i in. [2002] zawartości popiołu. Znajdując to również odbicie w podwyższonych zawartościach wybranych kationów (tab. 2). Zawartość metali ciężkich w codziennie pobieranym odcieku była bardzo wysoka, a wartości te wykazywały dość duże zróżnicowanie w poszczególnych dniach trwania kampanii. Zawartość cynku średnio wynosiła 7,47 mg·dm<sup>-3</sup>, miedzi 1,44 mg·dm<sup>-3</sup>, ołowiu 4,72 mg·dm<sup>-3</sup>, a kadmu 0,39 mg·dm<sup>-3</sup>. Dopuszczalne zawartości tych metali w wodzie pitnej wynoszą odpowiednio: cynku – 3 mg·dm<sup>-3</sup>, miedzi 1 mg·dm<sup>-3</sup>, ołowiu 0,01 mg·dm<sup>-3</sup>, kadmu 0,003 mg·dm<sup>-3</sup> [ROZPORZĄDZENIE MZ 2000a]. W przypadku spożywczych produktów ziemniaczanych zawartość metali ciężkich nie powinna wynosić więcej niż: cynku – 30,0 mg·kg<sup>-1</sup>, ołowiu 0,30 mg·kg<sup>-1</sup>, kadmu 0,10 mg·kg<sup>-1</sup> [ROZPORZĄDZENIE MZ 2000b]. Zawartość metali ciężkich w ściekach z zakładów produkcyjnych jest również limitowana i zgodnie z ROZPORZĄDZENIEM MŚ [2004] dopuszczalne ilości wynoszą: cynku – 0,6 mg·dm<sup>-3</sup>, miedzi 0,5 mg·dm<sup>-3</sup>, ołowiu 0,5 mg·dm<sup>-3</sup>, kadmu 0,4 mg·dm<sup>-3</sup>. Analiza uzyskanych danych eksperymentalnych wykazuje, że zawartości metali ciężkich w odcieku przekraczają nie tylko wartości maksymalne dopuszczalne w produktach spożywczych, ale nawet dopuszczalne ilości w ściekach z zakładów produkcyjnych. Przekroczenie to jest śred-

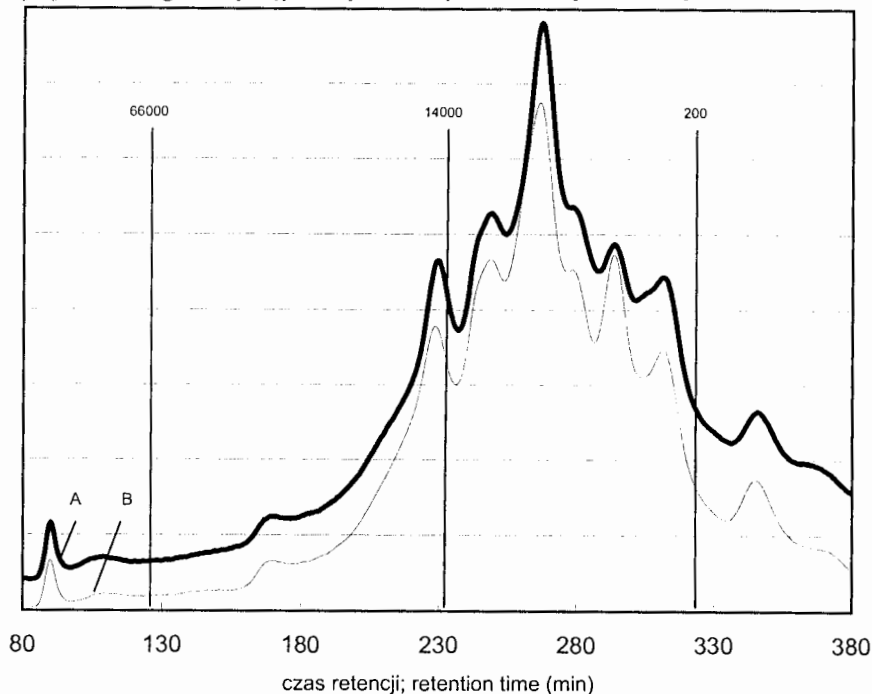
nio dwukrotne dla miedzi, pięciokrotne dla cynku i dziesięciokrotne dla ołowiu. W przypadku kadmu – zawartości w ściekach oscyływały wokół wartości dopuszczalnych w ściekach określonych ROZPORZĄDZENIEM MŚ [2004]. Zawartości szczególnie toksycznych pierwiastków, jakimi są ołów i kadm wielokrotnie przekraczają wartości dopuszczalne w wodzie pitnej i produktach spożywczych. W odniesieniu do cynku oraz miedzi dość wysokie zawartości w odcieku nie powodowały przekroczenia dopuszczalnych wartości w wodzie pitnej i produktach spożywczych, bądź też wiązały się z ich niewielkimi przekroczeniami. Wyższe o dwa rzędy wielkości, niż dla ołowiu i kadmu, dopuszczalne zawartości miedzi i cynku w wodzie pitnej i produktach spożywczych wiążą się z rolą fizjologiczną poszczególnych metali w organizmie człowieka. Miedź należy do mikroelementów niezbędnych dla zdrowia, uczestniczy w metabolizmie żelaza, a jej niedobory są odpowiedzialne za część przypadków anemii [ŚMIGIELSKA i in. 2005]. W świetle powyższych danych zaskoczenie mogą budzić niezwykle restrykcyjne przepisy odnośnie zawartości miedzi i cynku w ściekach produkcyjnych. Uzyskane dane eksperymentalne istotnie różnią się od uzyskanych przez NOWAK i in. [2002]. Obserwowane w kampanii 2005 r. zawartości metali ciężkich generalnie są znacznie wyższe, zanotowano natomiast niższe zawartości wapnia. Otwartym pozostaje, na obecnym etapie badań, pytanie o przyczynę tak silnego zanieczyszczenia odcieku metalami. Mogło się to wiązać z rozruchem instalacji po zmianie siedziby, ale nie można wykluczyć również ich pochodzenia z nawozów, gleby, czy też ze środków ochrony roślin. Rozstrzygnięcie powyższego problemu wymagałoby dalszych szczegółowych badań. Reasumując, tak wysoka zawartość metali ciężkich w badanym odcieku wyklucza ich spożywcze lub paszowe wykorzystanie, jak również świadczy o tym, że ścieki pochodzące z przemysłu ziemniaczanego stanowią poważne obciążenie dla środowiska, do którego są odprowadzane.

Tabela 2; Table 2

Zawartość wybranych jonów metali w odcieku po koagulacji białka ziemniaczanego  
Contents of selected metal ions in the supernatants resulted from after heat-coagulation of potato protein

Lp. No	Data pobrania Date of sampling	Zawartość Ca Ca content (mg·dm <sup>-3</sup> )	Zawartość Zn Zn content (mg·dm <sup>-3</sup> )	Zawartość Pb Pb content (mg·dm <sup>-3</sup> )	Zawartość Cd Cd content (mg·dm <sup>-3</sup> )	Zawartość Cu Cu content (mg·dm <sup>-3</sup> )
1	09.11.2005	37,67	8,48	3,65	0,36	1,73
2	10.11.2005	30,77	8,05	4,97	0,40	1,44
3	11.11.2005	38,64	5,70	4,99	0,35	1,30
4	12.11.2005	27,65	8,46	3,98	0,40	1,37
5	13.11.2005	42,22	7,07	4,97	0,40	1,64
6	14.11.2005	24,39	8,11	4,40	0,39	1,32
7	15.11.2005	28,22	6,83	4,74	0,45	1,55
8	18.11.2005	18,93	6,03	4,77	0,39	1,23
9	19.11.2005	33,18	6,80	4,89	0,44	1,22
10	20.11.2005	27,75	10,05	5,47	0,42	1,82
11	21.11.2005	32,33	6,23	5,43	0,39	1,38
12	22.11.2005	17,76	9,22	4,24	0,25	1,32
13	23.11.2005	22,07	6,06	4,80	0,39	1,46

Natywne białko ziemniaczane obecne w wodach sokowych charakteryzuje się średnią masą cząsteczkową na poziomie 50000 [ZWIJNENBERG i in. 2002]. W wyniku procesu koagulacji należy oczekiwać oddzielenia frakcji o najwyższej masie cząsteczkowej. Badania metodą chromatografii żelowej (rys. 1) potwierdziły tę hipotezę. Chromatogram przedstawiony na rysunku 1 wskazuje na obecność substancji o charakterze peptydowym o dość zróżnicowanej masie cząsteczkowej. Większość materiału badawczego ewaluowała pomiędzy 150 a 350 minutą pomiaru, co przy zastosowanych wzorcach pozwala na przybliżone oszacowanie mas cząsteczkowych poszczególnych frakcji. Jako pierwsze, w 89 minucie pomiaru, opuszczały kolumnę substancje o najwyższej masie cząsteczkowej (powyżej 66000) stanowiące niezdegradowaną frakcję białek doskonale rozpuszczalnych w wodzie. Kolejne piki zaobserwowano w 228, 248, 266, 294 i 311 minucie pomiaru. Głównemu pikowi (czas retencji 266 minut) można przypisać orientacyjną masę cząsteczkową 9000. Czas retencji najintensywniejszych pików wskazuje, że główną frakcję białkową odcieku stanowiły peptydy o masie cząsteczkowej mieszczącej się w granicach 2000–16000. Jako ostatnie, w 345 minucie pomiaru, wypływały z kolumny związki o najniższej masie cząsteczkowej, będące prawdopodobnie wolnymi aminokwasami. Porównanie rozkładu mas cząsteczkowych próbki odcieku z innej partii produkcyjnej (rys. 1) wskazuje na niewielkie zróżnicowanie frakcji białkowej, przy czym nie zaobserwowano istotnych różnic pomiędzy poszczególnymi próbkami. Piki odpowiadające poszczególnym frakcjom peptydowym występowały w 89, 229, 248, 267, 294, 312 i 346 minucie, czyli różnice czasu retencji, jeżeli w ogóle występowały to nie przekraczały 1 minuty.



Rys. 1. Rozkład mas cząsteczkowych frakcji białkowej zawartej w odcieku: A – pobranym 11.11.2005, B – pobranym 09.11.2005

Fig. 1. Molecular size distribution of protein fraction contained in the supernatant: A – collected 11.11.2005, B – collected 09.11.2005

Przedstawiona powyżej charakterystyka fizykochemiczna odcieku po koagulacji białka ziemniaczanego wskazuje na podstawowe, nadal nierozstrzygnięte, problemy związane z jego zagospodarowaniem, względnie utylizacją. Wysoki ładunek substancji biogennych wskazuje jednoznacznie na konieczność przeprowadzenia procesów redukujących ich emisję do środowiska. Potencjalnie najatrakcyjniejszym kierunkiem zagospodarowania wydaje się być przerób dla potrzeb technologii żywności. Niestety na przeszkodzie staje tu zbyt wysoka zawartość metali ciężkich, która wyklucza otrzymywanie gotowych produktów spożywczych np. hydrolizatów białkowych z zastosowaniem procesów enzymatycznych. Pewien sposób rozwiązania tego problemu proponują ZWIJNENBERG i in. [2002]. W celu usunięcia nadmiaru soli z soku ziemniaczanego autorzy zastosowali proces dializy poprzedzający klasyczną koagulację białka. Dzięki temu otrzymany produkt wykazywał znacznie korzystniejsze właściwości funkcjonalne, takie jak zdolność emulgująca, zdolność tworzenia piany czy stabilność termiczna. W ten sposób ulepszone białko ziemniaczane posiadało też lepsze właściwości organoleptyczne, dzięki czemu mogłoby konkurować z klasycznymi białkami emulgującymi takimi jak żółtko jaja czy hydrolizat sojowy [ZWIJNENBERG i in. 2002]. Zastosowanie procesu dializy do oczyszczania odcieku prawdopodobnie zredukowałoby w nim poziom zawartości metali ciężkich i uczyniłoby go surowcem przydatnym do produkcji spożywczej.

Obserwowany w ostatnich latach burzliwy rozwój technik membranowych, znajdujący swoje odzwierciedlenie w szerokim ich zastosowaniu w mleczarstwie, wskazuje na kolejny możliwy kierunek utylizacji odcieku po koagulacji białka ziemniaczanego [ZYDNEY 1998; REKTOR, VATAI 2004]. Efektywność klasycznych procesów membranowych może być ograniczona ze względu na relatywnie niskie wartości średniej masy cząsteczkowej peptydów, zbliżone do mas cząsteczkowych pozostałych frakcji organicznych. Nadzieję na rozwiązanie tego problemu stwarza proces ultrafiltracji w układzie micelarnym [BIELSKA, SZYMANOWSKI 2004]. Pomimo iż klasyczny proces ten stosuje się do usuwania substancji hydrofobowych, zastosowanie odpowiednio dobranego surfaktanta umożliwia zastosowanie ultrafiltracji wspomaganą z układów micelarnych do usuwania substancji relatywnie hydrofilowych jakimi są, np. barwniki organiczne [KORZYSTKA i in. 2005].

### Podsumowanie

Wysoka zawartość związków białkowych (1,4–1,5%), jak również substancji mineralnych (1,1–1,3%) w odcieku po koagulacji białka ziemniaczanego, w połączeniu z dużym ładunkiem metali ciężkich wskazuje na dużą uciążliwość, dla środowiska naturalnego, ścieków pochodzących z przemysłu ziemniaczanego oraz na konieczność ich zagospodarowania, bądź utylizacji. Stopień obciążenia odcieku, pomimo iż w niewielkim stopniu zmienia się w toku kampanii ziemniaczanej jest jednak uzależniony od jakości surowca i warunków technologicznych występujących w zakładzie produkcyjnym. Znaczna degradacja masy cząsteczkowej frakcji białkowej odcieku może utrudniać jej separację w klasycznych procesach membranowych, natomiast zbyt wysoka zawartość metali ciężkich przewyższająca znacznie dopuszczalne ilości ograniczone ROZPORZĄDZENIEM MZ [2000a, 200b] wyklucza bezpośrednie zastosowanie tego odpadu jako surowca do produkcji żywności. Najbardziej obiecującymi technologiami możliwymi do zastosowania w procesach zagospodarowywania lub utylizacji odcieku po koagulacji białka ziemniaczanego

wydają się być techniki membranowe, takie jak np. ultrafiltracja wspomagana z układów micelarnych.

### Literatura

- BARAMPOUTI E.M.P., MAI S.T., VLYSSIDES A.G. 2005.** *Dynamic model of biogas production in an UASB reactor for potato processing wastewater treatment.* Chem. Engineering J. 106: 53–58.
- BIELSKA M., SZYMANOWSKI J. 2004.** *Micellar enhanced ultrafiltration of nitrobenzene and 4-nitrophenol.* J. of Membrane Sciences 243: 273–281.
- HADJIVASSILIS I., GAJDOS S., VANCO D., NICOLAOU M. 1997.** *Treatment of wastewater from the potato chips and snacks manufacturing industry.* Water Sci. and Technol. 36: 329–335.
- JIN B., LEEUWEN H.J., PATEL B., DOELLE H.W., YU Q. 1999.** *Production of fungal protein and glucoamylase by Rhizopus oligosporus from starch processing wastewater* Process Bioch. 34: 59–65.
- KALYUZHNYI S., ESTRADA DE LOS SANTOS L., MARTINEZ J.R. 1998.** *Anaerobic treatment of raw and preclarified potato-maize wastewaters in a UASB reactor.* Bioresource Technol. 66: 195–199.
- KORZYSTKA B., SZYMANOWSKI J., PROCHASKA K. 2005.** *Cross-flow ultrafiltration of micellar solution containing of selected azo-dyes.* Proc. of the Membrane Science and Technology Conference of Visegrad Countries „PERMEA 2005”, WWW-P09.
- MEINDERSMA G.W. 1980.** *Application of membrane filtration in the potato starch industry.* Starch/Stärke: 329–334.
- MEUSER F., SMOLNIK H.D. 1976.** *Möglichkeiten des Einsatzes der Ultrafiltration und der reversiblen Osmose zur Gewinnung und Aufarbeitung löslicher Inhaltsstoffe aus Prozesswässern der Stärkeindustrie.* Die Stärke 28: 271–278.
- MEŻYŃSKI L., MACZYŃSKI M., URBANIAK G., KALISZAN Z., SZYMANKIEWICZ A., OTWOROWSKI M., KORONKIEWICZ J. 1985.** *Sposób odzyskiwania białka z soku ziemniaczanego.* Patent PL nr 126 333.
- MISHRA B.K., ARORA A., LATA A 2004.** *Optimisation of a biological process for treating potato chips industry wastewater using a mixed culture of Aspergillus foetidus and Aspergillus niger.* Bioresource Technol. 94: 9–12.
- NOWAK J., LASIK M., MISKIEWICZ T., CZARNECKI Z. 2002.** *Biodegradation of high temperature wastewater from potato starch industry,* w: *Waste management and the environment.* Almorza D., Brebbia C.A., Sales D., Popov V. (Eds). WIT PRESS Southampton, Boston, ISBN 1–85312-919-4.
- NOWOTNY F. 1972.** *Technologia przetwórstwa ziemniaczanego.* Wydawn. Nauk.-Techn., Warszawa: 655–663.
- OOSTEN B.J. 1976.** *Ultra filtration of potato juice results in high yield of protein.* Die Stärke 28: 135–137.
- REKTOR A., VATAI G. 2004.** *Membrane filtration of Mozzarella whey.* Desalination 162: 279–286.
- RINTALA J.A., LEPISTÖ S.S. 1997.** *Pilot-scale thermophilic anaerobic treatment of wastewaters from seasonal vegetable processing industry.* Water Sci. and Technol. 36: 279–285.



**ROZPORZĄDZENIE MŚ 2004.** Z dnia 8 lipca 2004 r. w sprawie warunków, jakie należy spełniać przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego. Dz. U. nr 168, poz. 1763.

**ROZPORZĄDZENIE MZ 2000a.** Z dnia 4 września 2000 r. w sprawie warunków, jakim powinna odpowiadać woda do picia i na potrzeby gospodarcze, woda w kąpieliskach, oraz zasad sprawowania kontroli jakości wody przez Organy Inspekcji Sanitarnej. Dz. U. nr 83, poz. 937.

**ROZPORZĄDZENIE MZ 2000b.** Z dnia 27 grudnia 2000 r. w sprawie wykazu dopuszczalnych ilości substancji dodatkowych i innych substancji obcych dodawanych do środków spożywczych lub używek, a także zanieczyszczeń, które mogą znajdować się w środkach spożywczych lub używkach. Dz. U. nr 9, poz. 72.

**ŚMIGIELSKA H., LEWANDOWICZ G., GAWEŃKI J. 2005.** Biopierwiastki w żywności. Przystawialność składników mineralnych. Przem. Spoż. 59(7): 28–32.

**TEGGE G. 2004.** Technische Stärkegewinnung Knollen und Wurzelstärken. Stärke und Stärkederivative. Behr's Verlag, Hamburg: 143–163.

**ZOUTBERG G.R., EKER Z. 1999.** Anaerobic treatment of potato processing wastewater. Water Sci. and Technol. 40: 297–304.

**ZWIJNENBERG H.J., KEMPERMAN A.J.B., BOERRIGTER M.E., LOTZ M., DIJKSTERHUIS J.F., POULSEN P.E., KLOPS G.-H. 2002.** Native protein recovery from potato fruit juice by ultrafiltration. Desalination 144: 331–334.

**ZYDNEY A.L. 1998.** Protein separation using membrane filtration: New opportunities for whey fractionation. Intern. Dairy J. 8: 243–250.

**Słowa kluczowe:** ścieki, przemysł ziemniaczany, białko, charakterystyka fizykochemiczna

### Streszczenie

Przemysł ziemniaczany wytwarza ogromne ilości ścieków, które ze względu na swoje obciążenie substancjami organicznymi i biogennymi oraz okresowość występowania są wyjątkowo trudne do zagospodarowania. Oczyszczanie ścieków przemysłu ziemniaczanego realizuje się poprzez koagulację białka ziemniaczanego, jednak proces ten pozwala na usunięcie jedynie 50% substancji azotowych.

Badaniom poddano próbki odcieku po koagulacji białka ziemniaczanego pobierane w Wielkopolskim Przedsiębiorstwie Przemysłu Ziemniaczanego w Luboniu k. Poznania w toku kampanii 2005 roku. W pobranych próbach oznaczano pH, zawartość suchej substancji, popiołu, białka oraz wybranych jonów metali. Oznaczono także rozkład mas cząsteczkowych substancji białkowych metodą GPC.

Stwierdzono, że odcieki po koagulacji białka ziemniaczanego charakteryzowały się relatywnie niewielkimi zmianami składu w toku trwania kampanii. Zawartość suchej substancji wahała się w granicach 3,2–4,3%, białka 1,3–1,4%, popiołu 1,1–1,3% oraz pH 4,5–5,0. Znaczna degradacja masy cząsteczkowej frakcji białkowej odcieku może utrudniać jej separację w klasycznych procesach membranowych, natomiast zbyt wysoka zawartość metali ciężkich przewyższająca znacznie dopuszczalne ilości ograniczone w Rozporządzeniem Ministra Zdrowia wyklucza bezpośrednie zastosowanie tego odpadu jako surowca do produkcji

żywności. Najbardziej obiecującymi technologiami możliwymi do zastosowania w procesach zagospodarowywania lub utylizacji odcieku po koagulacji białka ziemniaczanego wydają się być techniki membranowe, takie jak np. ultrafiltracji wspomagana z układów micelarnych.

PHYSICO-CHEMICAL CHARACTERISTICS  
OF SUPERNATANT LIQUID OBTAINED  
FROM HEAT-COAGULATION OF POTATO PROTEIN

Zbyszko Lubiewski<sup>1</sup>, Hanna Śmigielska<sup>2</sup>, Grażyna Lewandowicz<sup>1</sup>,  
Włodzimierz Balcerek<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Department of Biotechnology and Food Microbiology,  
Agricultural University, Poznań

<sup>2</sup> Department of Chemistry of Natural Products,  
University of Economics, Poznań

<sup>3</sup> Potato Processing Company WPPZ S.A., Luboń

Key words: wastewater, starch industry, protein, physicochemical characteristics

Summary

In potato industry there are generated huge amounts of wastewater which due to high concentration of organic and biodegradable components as well as periodic production are especially difficult to utilization. Heat-coagulation of potato protein is applied to recovering valuable organic substances from these wastes. However, the effectiveness of this process achieves only up to 50%.

The samples of supernatant liquid from heat-coagulation of potato protein were taken from Potato Processing Company WPPZ S.A. Luboń during potato processing period of 2005 year. Experimental material samples were examined for pH and the contents of dry matter, ash, protein and selected metal ions. Molecular size distributions of protein fractions were determined as well.

The supernatants resulted from heat-coagulation of potato protein revealed rather constant physicochemical characteristics during the period of potato processing period. The contents of dry matter ranged within 3.2–4.3%, protein within 1.3–1.4%, ash within 1.1–1.3%; pH varied from 4.5 to 5.3. Very high level of heavy metals excludes the use of supernatant as a raw material for food production. Relatively low molecular mass of the protein fraction could reduce the effectiveness of classical membrane separation process. Application of modern technologies such as the micellar enhanced ultrafiltration seems to be most promising.

Mgr inż. Zbyszko **Lubiewski**  
Katedra Biotechnologii i Mikrobiologii Żywności  
Akademia Rolnicza im. A. Cieszkowskiego  
ul. Wojska Polskiego 48  
60-627 POZNAŃ