

Teresa KRZYŚKO-ŁUPICKA<sup>1</sup> i Katarzyna BŁASZCZYK<sup>1</sup>

## OCENA ŚCIEKÓW BROWARNIANYCH W WYBRANYCH PUNKTACH LINII TECHNOLOGICZNEJ

### THE ASSESSMENT OF BREWERY WASTEWATER FROM CHOSEN POINTS OF THE PRODUCTION LINE

**Abstrakt:** Źródłem ścieków browarnianych są: warzelnia, fermentownia, leżakownia, rozlewnia oraz miejsce mycia opakowań. W zależności od etapu produkcyjnego ścieki te cechują zróżnicowane parametry mikrobiologiczne i fizykochemiczne. Ze względu na dużą zawartość substancji organicznych mogą one stanowić pożywkę dla różnych grup mikroorganizmów. Celem badań była ocena mikrobiologiczna ścieków browarnianych w trzech różnych punktach linii technologicznej ze szczególnym uwzględnieniem obecności mikroorganizmów potencjalnie chorobotwórczych. Materiał badawczy stanowiły ścieki pobrane z komór zbierających ścieki 1 i 2 oraz kolektora przy wylocie do rzeki. Badania mikrobiologiczne obejmowały oznaczenia ogólnej liczby mikroorganizmów mezofilnych, psychrofilnych, proteolitycznych, drożdży i grzybów strzępkowych, bakterii grupy coli (metodą fermentacyjną probówkową) oraz mikroorganizmów potencjalnie chorobotwórczych. Oznaczenia fizykochemiczne wykonano z uśrednionych 24-godzinnych ścieków surowych i obejmowały oznaczenia: pH, BZT<sub>5</sub>, ChZT, utlenialności zawiesiny ogólnej, form azotu, fosforu ogólnego, chlorków i siarczanów. Najwyższy stopień zanieczyszczenia mikrobiologicznego cechował komorę 1, odbierającą ścieki z warzelnii, fermentowni, leżakowni i bytowo-gospodarcze, oraz kolektor wylotowy ścieków. Wysoka liczba mikroorganizmów mezofilnych i psychrofilnych wskazuje na dużą ilość łatwo przyswajalnej materii organicznej. Natomiast 10-krotnie wyższa liczebność bakterii mezofilnych spowodowana była podwyższoną temperaturą ścieków. Wysokie pH (9,85) sprzyjało procesom proteolizy, co potwierdza wysoka liczba mikroorganizmów proteolitycznych ( $4,2 \cdot 10^5$  jtk·cm<sup>-1</sup>). Wysoki udział azotu amonowego w azocie ogólnym wskazuje na zahamowanie procesów nityfikacji. Obecność w ściekach bakterii potencjalnie chorobotwórczych z rodziny Enterobacteriaceae i rodzajów *Pseudomonas*, *Staphylococcus*, *Streptococcus*, jak również wysokie miano coli wskazują, że surowe ścieki stwarzają zagrożenie zarówno dla pracowników, jak i środowiska.

**Słowa kluczowe:** ścieki browarniane, ocena mikrobiologiczna, analiza fizykochemiczna

### Wstęp

Prawie 58% ścieków powstających w produkcji napojów jest wytwarzanych w browarnictwie. Jednostkowe zużycie wody w browarze wynosi 400-1000 dm<sup>3</sup> na 0,1 m<sup>3</sup> piwa, a ilość wytworzonych ścieków jest równa ilości zużytej wody pomniejszonej o wodę zawartą w produkcie i straty (odparowanie, woda w odpadach). W trakcie produkcji na 0,1 m<sup>3</sup> wyprodukowanego piwa powstaje ok. 23 kg odpadów oraz 220-870 dm<sup>3</sup> ścieków [1, 2].

Surowe ścieki z browarów charakteryzują się wysokim stężeniem zanieczyszczeń organicznych (3-5 razy większym niż typowe ścieki komunalne) i zmiennym odczynem, dlatego oczyszczalnie ścieków należą do najtrudniejszych instalacji technologicznych w browarach.

Źródłami ścieków browarnianych są: warzelnia, fermentownia, leżakownia, rozlewnia oraz myjnia opakowań. Ogólne obciążenie ścieków wynosi 1,35 kg BZT<sub>5</sub>·0,1 m<sup>-3</sup> piwa, a zdecydowanie największy ładunek zanieczyszczeń (0,68 kg BZT<sub>5</sub>·0,1 m<sup>-3</sup> piwa) pochodzi

<sup>1</sup> Samodzielna Katedra Biotechnologii i Biologii Molekularnej, Uniwersytet Opolski, ul. kard. B. Kominka 6a, 45-035 Opole, tel. 77 401 60 57, email: teresak@uni.opole.pl

\* Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'15, Jarnołtówek, 14-16.10.2015

z fermentowni i leżakowni [2-4]. Właściwymi ściekami poprodukcyjnymi są stężone ścieki powstające przy otrzymywaniu brzezki w postaci odcieków z wysłodzin oraz tzw. stężone ścieki płuczkowe - po płukaniu i odciskaniu wytwarzanych w czasie fermentacji drożdży. Dodatkowo wytwarzane są duże ilości wód z płukania i mycia kadzi, biofermentorów, zbiorników, butelek, kegów, urządzeń, pomieszczeń produkcyjnych i magazynów oraz wody pochodzącej z kondensatów urządzeń chłodniczych (czasami słabo zaolejone) i okresowo popłuczyny z wymienników jonowych [1, 3, 5]. Największy ładunek zanieczyszczeń stanowią zanieczyszczenia stałe, takie jak: drożdże, osady z brzezki, ziemie filtracyjne oraz ekstrakt zawarty w brzezce i piwie, które jako odcieki trafiają do kanalizacji. Oprócz zanieczyszczeń organicznych ścieki te zawierają również roztwory środków myjąco-dezynfekujących, w szczególności wpływających na obniżenie lub podwyższenie odczynu (kwasy i ług sodowy), związki azotu i fosforu (kwas azotowy i fosforowy) [2].

W zależności od etapu produkcyjnego ścieki cechują zróżnicowane parametry mikrobiologiczne i fizykochemiczne. W celu uśrednienia obciążenia ścieków oraz ich neutralizacji (np. ścieki z butelkowni są silnie alkaliczne - pH ok. 11) zbierane są one w zbiornikach wyposażonych w urządzenia pomiarowe, rejestrujące i regulujące. W ściekach browarnianych ChZT wynosi 1000-4000 mg  $O_2 \cdot dm^{-3}$ , BZT<sub>5</sub> 70-1500 mg  $O_2 \cdot dm^{-3}$ , zawiesina ogólna 206-1387 mg  $dm^{-3}$ , pH 4,0-7,0, temperatura 13-29°C [6].

Ze względu na dużą zawartość substancji organicznych są one dobrym środowiskiem rozwoju różnych grup mikroorganizmów, w tym potencjalnie chorobotwórczych. Źródłem tych ostatnich mogą być przede wszystkim ścieki bytowo-gospodarcze [7-10]. Celem badań była ocena mikrobiologiczna ścieków browarnianych w trzech różnych punktach linii technologicznej ze szczególnym uwzględnieniem obecności mikroorganizmów potencjalnie chorobotwórczych.

## **Materiały i metody**

Materiał badawczy stanowiły ścieki pochodzące z browaru na terenie Opolszczyzny. Próbkę ścieków pobrano w trzech różnych punktach linii technologicznej:

1. komory odbierającej ścieki z warzelni, fermentowni, leżakowni i bytowo-gospodarcze,
2. komory odbierającej ścieki z rozlewni,
3. z kolektora wylotowego ścieków.

Ocenę składu ilościowo-jakościowego bakterii mezofilnych, psychrofilnych i proteolitycznych, drożdży, grzybów strzępkowych oraz mikroorganizmów potencjalnie chorobotwórczych przeprowadzono metodą hodowlaną (dziesięciokrotnych rozcieńczeń Kocha) na pożywkach:

- Agar odżywczy - bakterie mezofilne i psychrofilne
- Frazier - bakterie proteolityczne
- Sabouraud - grzyby strzępkowe i drożdże
- Hektoen, SS, Endo - bakterie rodziny Enterobacteriaceae
- Parker - *Staphylococcus* ssp.
- King B - Pseudomonaceae
- STV - *Enterococcus* ssp.

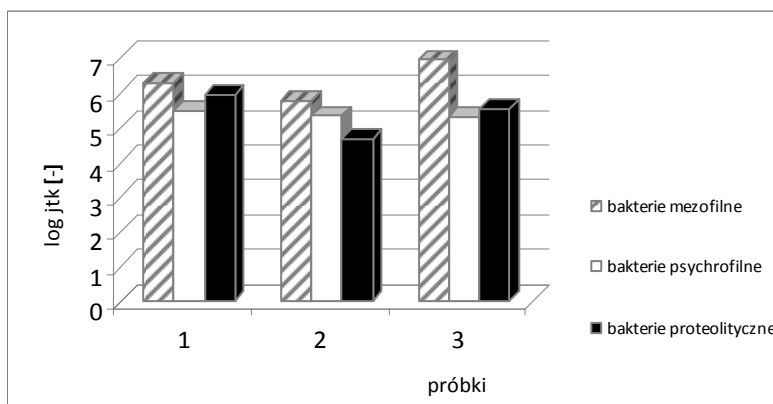
Hodowle bakterii mezofilnych oraz potencjalnie chorobotwórczych inkubowano 24-48 godzin w temperaturze 35°C, a bakterii psychrofilnych 48-72 godzin w temperaturze 20°C. Natomiast drożdże inkubowano w temperaturze 30°C przez 48 godzin, a grzyby strzępkowe 7 dób w temperaturze 25°C. Po inkubacji liczono wyrosłe kolonie, a wynik podano jako  $\lg \text{ jtk} \cdot \text{cm}^{-3}$ .

Oznaczenie miana coli wykonano metodą fermentacyjną dwuprobówkową w płynnym podłożu Ejkmanna. Próby inkubowano 24 godziny w temperaturze 37°C, a następnie wykonywano testy potwierdzające na podłożu Endo (PN-C-04615-05:1975). Najbardziej prawdopodobną liczbę bakterii (NLP)  $\cdot 100 \text{ cm}^{-3}$  wyznaczono według normy PN-ISO 7251:2006.

Analiza fizykochemiczna została wykonana z uśrednionych 24-godzinnych ścieków surowych i obejmowała oznaczenia pH, temperatury, zawartości różnych form azotu i fosforu ogólnego, zawiesiny ogólnej, BZT<sub>5</sub> i ChZT w próbkach homogenizowanych i sączonych.

### Analiza wyników

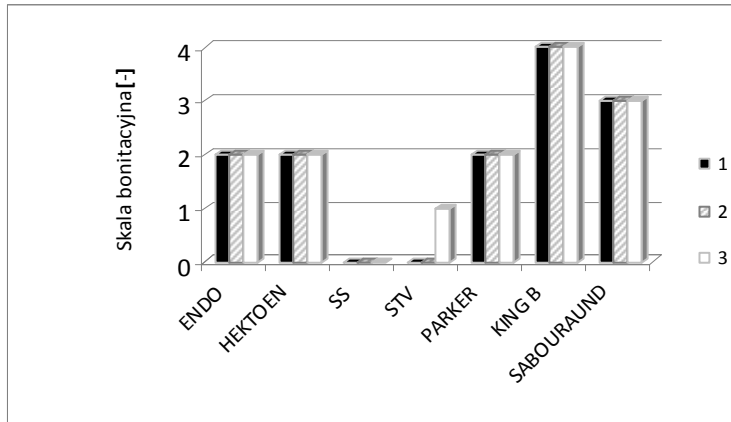
Miejsce poboru próbki wpływało w znaczny sposób na skład ilościowo-jakościowy mikroorganizmów obecnych w ściekach. We wszystkich badanych próbkach stwierdzono wysoką liczebność bakterii mezo- i psychrofilnych oraz proteolitycznych, co wskazuje na obecność w ściekach dużej ilości łatwo przyswajalnej materii organicznej. Natomiast 10-krotnie (w próbkach 1 i 2) i 20-krotnie (w próbce 3) większa liczebność bakterii mezofilnych świadczy o podwyższonej temperaturze ścieków (rys. 1). Z kolei wysoka liczba mikroorganizmów proteolitycznych (średnio  $4,2 \cdot 10^5 \text{ jtk} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) wskazuje na, sprzyjającą proteolizie, alkaliczność ścieków.



Rys. 1. Ogólna liczba bakterii mezofilnych, psychrofilnych i proteolitycznych w ściekach z: warzelnii, fermentowni, leżakowni i bytowo-gospodarczych (1), rozlewni (2), kolektora wylotowego ścieków (3)

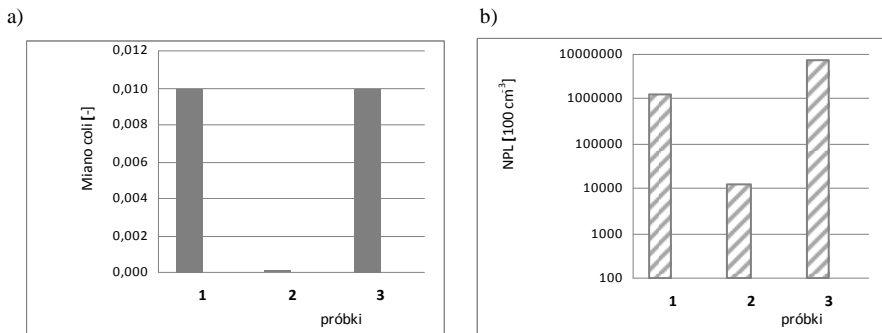
Fig. 1. The total number of mesophilic, psychrophilic and proteolytic bacteria in wastewater from: brewhouse, fermentation room, lagering room and utility room (1), bottlers (2), outlet manifold of wastewater (3)

W ściekach stwierdzono obecność bakterii potencjalnie chorobotwórczych z rodziny Enterobacteriaceae (z wyjątkiem rodzajów *Salmonella* i *Shigella*), Pseudomonaceae oraz rodzajów *Staphylococcus* i *Streptococcus* (rys. 2). We wszystkich badanych próbkach występowały drożdże, zaś nie stwierdzono obecności grzybów strzępkowych.



Rys. 2. Skład populacji bakterii potencjalnie chorobotwórczych i drożdży w: komorze ścieków z warzelnii, fermentowni, leżakowni i bytowo-gospodarczych (1), komorze ścieków z rozlewni (2), kolektorze wylotowym ścieków (3). Skala bonitacyjna: 0 - brak wzrostu, 1 - pojedyncze kolonie, 2 - słaby wzrost, 3 - intensywny wzrost, 4 - kolonie niepoliczalne

Fig. 2. The population composition of potentially pathogenic bacteria and yeast in the wastewater chamber from the brewhouse, fermentation room, lagering room and utility room (1), chamber of sewage from the bottling plant (2); outlet manifold of wastewater (3). The grading scale: 0 - no growth, 1 - single colonies, 2 - weak growth, 3 - intensive growth, 4 - colonies uncountable



Rys. 3. Miano coli (a) i NPL (b) w badanych ściekach z: warzelnii, fermentowni, leżakowni i bytowo-gospodarczych (1), rozlewni (2), kolektora wylotowego ścieków (3)

Fig. 3. The total count of coliforms (a) and NPL (b) in the examined wastewater from: brewhouse, fermentation room, lagering room and utility room (1), bottling plant (2), outlet manifold of wastewater (3)

Także w próbkach ścieków z komory 1 i kolektora spływu ścieków (3) najbardziej prawdopodobna liczba bakterii (NPL) była znacznie wyższa niż w próbce

z komory 2, także miano coli wskazuje na silne zanieczyszczenie kałowe ścieków z komór 1 i 3 (rys. 3).

Wielu autorów także wykazało, że największy ładunek zanieczyszczeń pochodzi z fermentowni i leżakowni [2-4].

Uzyskane wyniki badań mikrobiologicznych potwierdzają parametry fizykochemiczne badanych ścieków browarnianych przedstawione w tabeli 1. Wskazują one, że wartości temperatury, pH, ChZT, BZT<sub>5</sub> i zawiesiny ogólnej były wyższe od podawanych w literaturze [6, 10, 11], a spowodowane są najprawdopodobniej obecnością w ściekach odpadów poprodukcyjnych (cukrów, rozpuszczalnej skrobi i etanolu). Z kolei stosunek ChZT/BZT<sub>5</sub> wynosi 1,71 i mieści się w granicach przyjętych dla tego rodzaju ścieków (1,5-1,8) [3] i wskazuje na podatność na biodegradację i szybki rozwój mikroflory. Ścieki te wyróżnia niska zawartość związków fosforowych i azotowych. Wysoki udział azotu amonowego w azocie ogólnym wskazuje na zahamowanie procesów nityfikacji. Natomiast brak występowania grzybów w tych ściekach jest spowodowany ich alkalicznością.

Analiza fizykochemiczna ścieków browarnianych

Tabela 1

Physicochemical analysis of brewery wastewater

Table 1

	Rodzaj próbki	Wartość	Jednostka miary
<b>Temperatura</b>	surowa	23	[°C]
<b>pH</b>	surowa	9,85	[-]
<b>BZT<sub>5</sub></b>	homogenizowana	3800	[mg O <sub>2</sub> ·dm <sup>-3</sup> ]
	sączona	2750	[mg O <sub>2</sub> ·dm <sup>-3</sup> ]
<b>ChZT</b>	homogenizowana	6500	[mg O <sub>2</sub> ·dm <sup>-3</sup> ]
	sączona	5050	[mg O <sub>2</sub> ·dm <sup>-3</sup> ]
<b>Zawiesina ogólna</b>	surowa	1491	[mg·dm <sup>-3</sup> ]
<b>Azot amonowy</b>	surowa	2,8	[mg N <sub>NH<sub>4</sub></sub> ·dm <sup>-3</sup> ]
<b>Azot azotanowy</b>	surowa	0,97	[mg N <sub>NO<sub>3</sub></sub> ·dm <sup>-3</sup> ]
<b>Azot azotynowy</b>	surowa	0,94	[mg N <sub>NO<sub>2</sub></sub> ·dm <sup>-3</sup> ]
<b>Azot ogólny Kjeldhala</b>	homogenizowana	13,2	[mg N·dm <sup>-3</sup> ]
	sączona	5,6	[mg N·dm <sup>-3</sup> ]
<b>Azot ogólny</b>	homogenizowana	15,1	[mg N·dm <sup>-3</sup> ]
	sączona	7,6	[g N·dm <sup>-3</sup> ]
<b>Fosfor ogólny</b>	homogenizowana	38	[g P·dm <sup>-3</sup> ]
	sączona	20,8	[g P·dm <sup>-3</sup> ]
<b>Chlorki</b>	surowa	190	[mg·dm <sup>-3</sup> ]
<b>Siarczany</b>	surowa	58	[mg·dm <sup>-3</sup> ]

## Wnioski

Badane ścieki browarniane, niezależnie od miejsca powstawania w ciągu technologicznym, są bogate w związki organiczne i pierwiastki biogenne, a ich alkaliczność i podwyższona temperatura stymulują rozwój zarówno bakterii saprofitycznych, jak i potencjalnie chorobotwórczych. Występująca niejednorodność mikrobiologiczna ścieków związana jest z procesami technologicznymi, w których powstają. Najwyższy stopień zanieczyszczeń mikrobiologicznych cechował komorę odbierającą ścieki z wazelni, fermentowni, leżakowni i ścieki bytowo-gospodarcze oraz kolektor wylotowy ścieków. Obecność bakterii potencjalnie chorobotwórczych z rodziny Enterobacteriaceae i rodzajów

*Pseudomonas*, *Staphylococcus*, *Streptococcus*, jak również wysokie miano coli wskazują, że surowe ścieki stwarzają zagrożenie dla pracowników i środowiska. Znalazienie właściwego rozwiązania oczyszczania ścieków dla konkretnego zakładu jest zadaniem kompleksowym, wymagającym opracowania i realizacji wieloletniej strategii gospodarki ściekowej.

## Literatura

- [1] Steinhoff-Wrzeźniewska A, Strzelczyk M, Czyżyk F. Gospodarka materiałowo-odpadowa w przemyśle piwowarskim. *Nauka Przyr Technol.* 2011;5(4):47-53. [https://www.researchgate.net/publication/272488180\\_GOSPODARKA\\_MATERIALOWO-ODPADOWA\\_W\\_PRZEMYSLE\\_PIWOWARSKIM](https://www.researchgate.net/publication/272488180_GOSPODARKA_MATERIALOWO-ODPADOWA_W_PRZEMYSLE_PIWOWARSKIM) MATERIAL\_AND\_WASTE\_MANAGEMENT\_IN\_BREWING\_INDUSTRY.
- [2] Związek Pracodawców Przemysłu Piwowarskiego w Polsce „Browary Polskie”. Najlepsze dostępne techniki (BAT) wytyczne dla przemysłu piwowarskiego. Wskazówki do wydawania pozwoleń zintegrowanych w Polsce. Ministerstwo Środowiska, 2005. [http://www.ekoportal.gov.pl/fileadmin/Ekoportal/Pozwolenia\\_zintegrowane/poradniki\\_brnzowe/10.\\_Najlepsze\\_Dostepne\\_Techniki\\_BAT\\_wytyczne\\_dla\\_przemyslu\\_piwowarskiego\\_-\\_opracowanie\\_z\\_inicjatywy\\_Zwiazku\\_Przemyslu\\_Piwowarskiego\\_w\\_Polsce\\_-\\_Browary\\_Polskie.pdf](http://www.ekoportal.gov.pl/fileadmin/Ekoportal/Pozwolenia_zintegrowane/poradniki_brnzowe/10._Najlepsze_Dostepne_Techniki_BAT_wytyczne_dla_przemyslu_piwowarskiego_-_opracowanie_z_inicjatywy_Zwiazku_Przemyslu_Piwowarskiego_w_Polsce_-_Browary_Polskie.pdf).
- [3] Lewis MJ, Young TW. *Piwowarstwo*. Warszawa: Wyd Nauk PWN; 2001.
- [4] Strzelczyk M, Steinhoff-Wrzeźniewska A. Indicators of water absorbability and quantity of wastewater formed in selected branches of food industry. *Pol J Chem Technol.* 2010;12(4):6-10. DOI: 10.2478/v10026-010-0040-z.
- [5] Adrjanowicz E, Janczar M, Pietkiewicz J. Charakterystyki i kierunki zagospodarowania odpadów w słodowniach. *Przemysł Ferment Owoc-Warzywny.* 2000;44(10):20-21.
- [6] Janczukowicz W, Mielcarek A, Rodziewicz J, Ostrowska K, Józwiak T, Kłodowska I, et al. Charakterystyka jakościowa ścieków powstających w browarach i słodowniach. *Rocz Ochr Środ.* 2013;l(15):729-748. [http://ros.edu.pl/images/roczniki/2013/pp\\_2013\\_049.pdf](http://ros.edu.pl/images/roczniki/2013/pp_2013_049.pdf).
- [7] Długosz J, Gawdzik J. Ocena skuteczności funkcjonowania oczyszczalni ścieków w Barczy (woj. świętokrzyskie). *Proc ECOpole.* 2013;7(1):311-317. DOI: 10.2429/proc.2013.7(1)042.
- [8] Błaszczuk K, Krzyško-Łupicka T. Microbial diversity of sewage sludge. *Proc ECOpole.* 2013;7(2):461-466. DOI: 10.2429/proc.2013.7(2)059.
- [9] Błaszczuk K, Krzyško-Łupicka T. Microbiological and physico-chemical composition of sewage sludge derived from the food industry. *Chem Didact Ecol Metrol.* 2013;18(1-2):89-95. DOI: 10.2478/cdem-2013-0021.
- [10] Bartiewicz B, Umiejewska K. *Ścieki przemysłowe*. Warszawa: Wyd Nauk PWN; 2010.
- [11] Sikora J, Żabnicka K. Ilość wytworzonego biogazu podczas fermentacji beztlenowej w zależności od wysokości CHZT w ściekach surowych wybranego browaru. *Infrastrukt Ekol Terenów Wiejskich.* 2015;l(1):153-161. DOI: 10.14597/infraeco.2015.1.1.013.

## THE ASSESSMENT OF BREWERY WASTEWATER FROM CHOSEN POINTS OF THE PRODUCTION LINE

Chair of Biotechnology and Molecular Biology, University of Opole

**Abstract:** The sources of brewery wastewater are: brewhouse, fermentation room, lagering room, bottling plant and packaging washing place. Depending on the stage of the production the sewage are characterized by varying microbiological and physico-chemical parameters. Due to the high content of organic matter it may provide a medium for different microorganisms groups. The aim of the study was to evaluate the microbiological content of brewery wastewater at three different points of the production line, with particular emphasis on the presence of potentially pathogenic microorganisms. The research material was collected from the chambers with sewage 1 and 2 and from the collector at the outlet into the river. Microbiological testing included the designation of the total number of mesophilic, psychrophilic, proteolytic microorganisms, yeast and filamentous fungi, coliforms using the fermentation tubes method and potentially pathogenic microorganisms. Physical and chemical designations were

made of 24-hour average raw sewage and included: pH, BOD<sub>5</sub>, COD, oxidisability of total suspended solids, forms of nitrogen, total phosphorus, chloride and sulphates. The highest level of microbial contamination was found in chamber 1, receiving wastewater from the brewhouse, fermentation room, lagering room, utility room and the outlet collector. The high number of mesophilic and psychrophilic microorganisms indicates a large amount of easily digestible organic matter. However, the 10-times higher number of mesophilic bacteria was caused by the increased temperature of wastewater. High pH (9.85) favored the process of proteolysis, which is confirmed by the high number of proteolytic microorganisms ( $4.2 \cdot 10^5$  cfu·cm<sup>-1</sup>). The high contribution of ammonium nitrogen in the nitrogen generally indicates the inhibition of nitrification. The presence in the wastewater potentially pathogenic bacteria of the *Enterobacteriaceae* family and the genera *Pseudomonas*, *Staphylococcus*, *Streptococcus*, as well as high coliform count show, that raw sewage pose a threat to both workers and the environment.

**Keywords:** brewery wastewater, microbiological assessment, physicochemical analysis